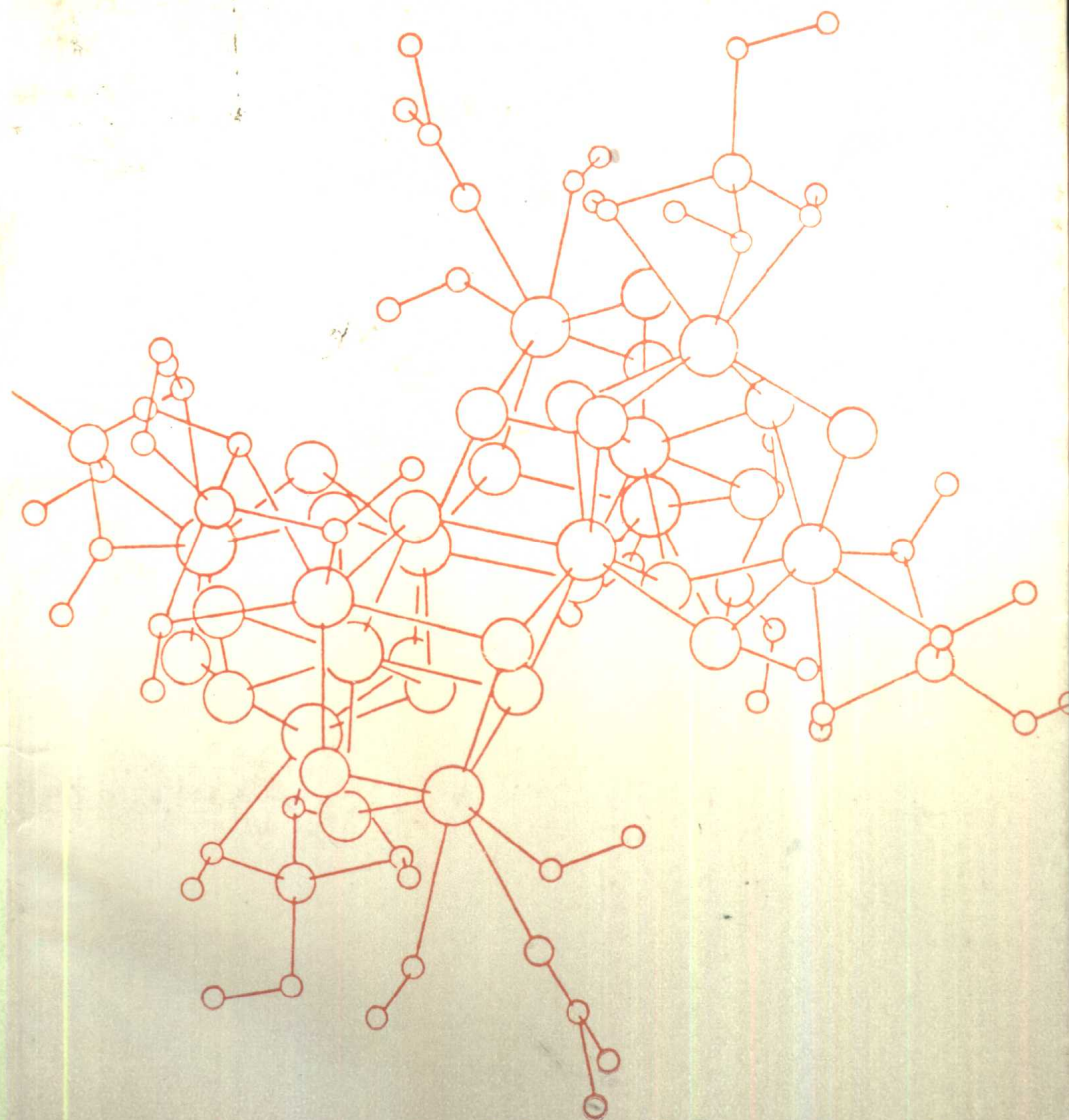




稀土催化剂与聚合

欧阳均 编著

吉林科学技术出版社

稀土催化剂与聚合

欧阳均 编著

吉林科学技术出版社

稀土催化与聚合

欧阳均 编著

责任编辑：吕广仁

封面设计：杨玉中

出版 吉林科学技术出版社 850 × 1168毫米32开本 8.25印张
插页 4 207,000字

1991年10月第1版 1991年10月第1次印刷

发行 吉林省新华书店 印数：1—500册 定价：4.10元

印刷 长春市第五印刷厂 ISBN 7-5384-0909-2/TD · 5

内 容 简 介

本书介绍以稀土为催化剂对烯烃（主要是共轭双烯）、炔烃与环氧烷烃的聚合与共聚。内容分9章：稀土催化剂类型概述，稀土催化剂的特性，稀土催化剂的结构，双烯的聚合，活性聚合与共聚，双烯的聚合动力学与聚合机理，单烯的聚合，炔烃的聚合，环氧烷烃的开环聚合。每章都是以研究成果为基础，数据可靠，文图结合，是一本由理论到应用的综合性学术著作。适合有关专业不同层次读者的需要。对高分子专业的教学、科研、生产以及有关专业的工作人员都有参考价值。对从事稀土化学与物理研究工作的科技人员也有一定的参考意义。

引 言

稀土在我国储量丰富，约占全世界总储量的80%。中国又是对稀土催化聚合开展研究工作最早的国家。自60年代以来，对稀土催化剂与聚合就进行了广泛的探索和研究，积累了大量的经验和信息，取得了较好的成果。

稀土在国民经济中有着非常广泛的用途。尤其在冶金、石油加工、陶瓷等方面更显得重要。但用作定向聚合催化剂则是比较特殊的。在合成橡胶工业中，过去对Ziegler-Natta催化剂只限于用IV-VIII族过渡金属，而没有用IIIB族过渡金属稀土。我们发现稀土催化剂不仅对丁二烯聚合定向效应高，而且对异戊二烯也能聚合成高顺式的聚合物。用稀土催化剂使丁二烯与异戊二烯共聚时，在共聚物中两种单体单位的微观结构也都是高顺式的。这种本领是过去常用作合成橡胶催化剂的钛、钴、镍、锂等所办不到的，这是稀土催化剂所特有的优点。这样，用同一种稀土催化剂，同一套聚合装置和相似的流程，既可生产出高顺式的顺丁橡胶，又可以生产出高顺式的异戊橡胶，还可以生产出高顺式的丁二烯-异戊二烯共聚橡胶。这在合成橡胶工业上是没有先例的。

稀土催化剂可聚合乙烯成超高分子量的聚乙烯，但对 α -烯烃的聚合催化活性低。

用稀土催化剂合成出的聚合物，一般分子量较高，支化度较少。在某种场合下这是它的优点，而在另一场合下又成了缺点，根据不同需要来选其所长，避其所短，是可行的。

稀土元素不同于钛、钴、镍等元素是前者含有f电子，而后者没有。f电子对催化剂的活性和定向效应的影响是复杂的，不

含 f 电子的 La 同样具有催化活性, 含 f 电子最多的 Lu 则没有活性。而含相等 f 电子数具半充满状态的 Eu 与 Gd 则前者没有活性, 而后者具有相当高的活性, 似乎 f 电子数与催化活性无关。但用不同稀土催化剂的聚合研究表明: 按原子序数, 亦即 f 电子数顺序排列, 则聚合活性表现为很有规律的变化。显然, 这表示 f 电子数是与催化活性密切相关的。Eu 与 Gd 的活性不同, 曾有人以 Eu 常还原成二价来解释。但后来的研究表明, 二价的 Nd^{2+} 离子也是有催化活性的。这说明稀土催化活性是由几种不同的因素综合影响所确定的, 不能以一简单的指标 f 电子数来判断。

最早研究的稀土催化剂是稀土氯化物二元催化剂, 但活性很低, 后用其它稀土盐的三元催化剂, 活性得到很大的提高。进一步研究在二元氯化稀土催化剂加入醇类等给电子剂, 或制成氯化稀土醇合物, 也可得到高活性的二元氯化稀土催化剂。

为提高催化剂的活性中心浓度, 后来研究又转向可溶性的均相稀土催化剂。但动力学的研究表明, 均相催化体系的活性中心数并不比非均相的高, 这可能由于分子结构的内部限制, 不能发挥潜在活性中心的有效作用。

从提高活性中心数的观点出发, 采用载体催化剂是一有效途径, 但实验表明, 迄今尚未选得无机载体, 用无机载体没有得到有效结果。用有机高分子作为稀土配合催化剂的载体则是新近所进行的研究, 已有一些结果。但跟预想的结果还相差很远。要想在活性上与经济上都得到有益的效果, 还须进行很多的研究工作, 但不管怎样这毕竟还是一条可行的途径。

稀土配合催化剂结构的研究最近取得一些新进展。从烷氧基钨催化体系分离得活性体的单晶, 并用 X-射线测得它的分子结构, 显示为多核铝钨双金属配合物的二聚体, 与过去所想像的 d -电子过渡金属催化剂结构大不相同。如能从不同稀土与不同催化体系中分离出更多的单晶, 则催化剂的结构问题和催化活性问题将能获得更多的准确信息。同时利用已知结构的活性体与单体直

接进行聚合研究，则定向聚合机理的研究将会别开生面，创立出直接从实验得出的可靠结论。

从测出的钹催化剂结构可以看到，大部分钹原子都为氯原子所缠绕，呈一种网袋形状，使稀土原子不能发挥应有的作用。如何改变这种状态便成为今后研究的重要课题。可能对一般 Ziegler-Natta 催化剂都存在这个问题。因为实验表明，不论是钛催化剂或稀土催化剂，它们的活性中心浓度都是很低的，不超过过渡金属的百分之几。

过去对稀土催化聚合的研究主要集中在烯烃，特别是双烯。从80年代初开始，以沈之荃教授为首的科学家们又转向炔的研究，已取得显著效果；最近对环氧烷烃的开环聚合的研究，也取得了有效结果。随着时间的推移与工作的扩展和深入，在稀土催化聚合领域中将会不断取得新的成果，为科研和生产作出贡献。

符 号 意 义

Ln 稀土元素或化合物，或混合物

Nd 元素钕或钕化合物，La、Pr 等类推

Al 烷基铝

AlH 氢化烷基铝 (AlR_2H)

Cl 含氯的烷基铝

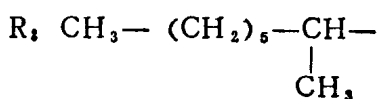
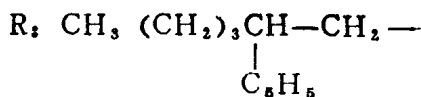
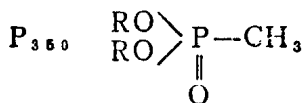
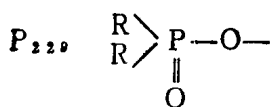
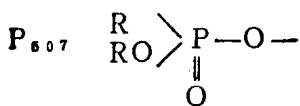
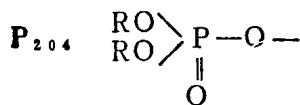
naph 环烷酸根

acac 乙酰基丙酮基

BA 苯甲酰基丙酮基

Cp 环戊二烯

TBP 三丁基磷酸酯



Hpsp 六氢吡啶

目 录

引 言	(1)
第 1 章 稀土催化剂类型概述	(1)
1.1 氯化稀土催化剂	(1)
1.2 羧酸稀土催化剂	(9)
1.3 磷(胂)酸稀土催化剂 ^[1, 13, 1, 14]	(13)
1.4 烷氧基稀土催化剂	(14)
1.5 载体稀土催化剂	(17)
1.6 其它类型的稀土催化剂	(19)
参考文献	(23)
第 2 章 稀土催化剂的特性	(26)
2.1 稀土催化剂的活性	(26)
2.2 稀土催化剂的定向效应	(37)
2.3 稀土催化剂的稳定性	(48)
参考文献	(53)
第 3 章 稀土催化剂的结构	(55)
3.1 概述	(55)
3.2 从合成的催化剂模型研究稀土催化剂结构	(67)
3.3 从合成稀土催化剂模型物研究稀土催化剂结构	(67)
参考文献	(71)
第 4 章 双烯的聚合	(73)
4.1 丁二烯的聚合	(73)
4.2 异戊二烯的聚合	(94)
4.3 戊二烯-1,3 的聚合	(102)
4.4 2,4-己二烯的聚合	(106)
参考文献	(106)
第 5 章 活性聚合与共聚合	(108)
5.1 丁二烯与异戊二烯(在环烷酸体系中)的“活性”聚合 ..	(108)

5.2	丁二烯在三异丙醇-三乙基铝-庚烷体系中的“活性”聚合	(111)
5.3	丁二烯与异戊二烯在环烷酸稀土体系中的共聚	(120)
5.4	丁二烯与异戊二烯在氯化稀土体系中的共聚	(124)
5.5	丁二烯与1,3-戊二烯的共聚	(134)
5.6	丁二烯与1,3-己二烯的共聚	(135)
5.7	乙烯与双烯在稀土催化下的共聚	(135)
	参考文献	(137)
第6章	双烯聚合动力学与聚合机理	(139)
6.1	稀土催化聚合的反应类型	(139)
6.2	活性中心数的测定	(139)
6.3	丁二烯的聚合	(141)
6.4	异戊二烯的聚合	(197)
6.5	1,3-戊二烯的聚合	(204)
6.6	稀土聚双烯活性链端的结构及聚合机理	(205)
	参考文献	(213)
第7章	单烯的聚合	(216)
7.1	乙烯的聚合	(216)
7.2	丙烯的聚合	(218)
	参考文献	(219)
第8章	炔烃的聚合	(221)
8.1	乙炔的聚合	(221)
8.2	苯基乙炔的聚合	(225)
8.3	端基炔烃的聚合	(228)
8.4	乙炔稀土催化聚合动力学与聚合机理 ^(8.8)	(231)
	参考文献	(236)
第9章	环氧烷烃的开环聚合	(238)
9.1	环氧乙烷的开环聚合	(238)
9.2	环氧丙烷的开环聚合	(243)
	参考文献	(246)
索引		(249)

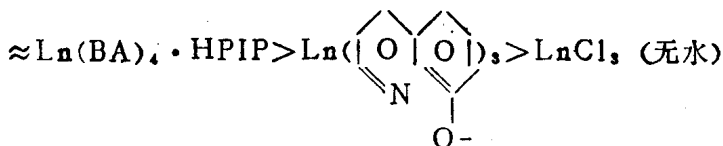
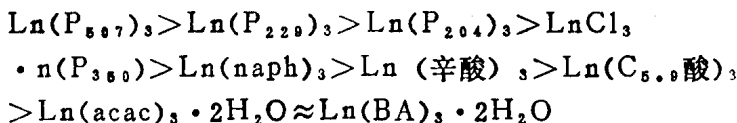
第一章 稀土催化剂类型概述

1.1 氯化稀土催化剂

杨继华等对这一催化剂作了较详细的研究，它可分为三类：
含O配合物

醇合物稀土催化剂^[1,1] $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{R}'\text{OH}-\text{AlR}_3$ 或 $\text{LnCl}_3-\text{R}'\text{OH}-\text{AlR}_3$ ，二元与三元体系的性质是一样的。

典型的 Ziegler-Natta 催化剂是 $\text{TiCl}_4-\text{AlR}_3$ ，或 $\text{TiCl}_3-\text{AlR}_2\text{Cl}$ 。但用氯化稀土与三烷基铝组合，并不能得到有明显活性的催化剂^[1,35]。研究结果表明，与稀土原子结合的阴离子的性质对催化活性影响很大，曾用不同配合体的同一稀土催化剂对异戊二烯的聚合，发现其活性顺序为^[1,2]：



在这里，无水氯化稀土的催化活性在这12种稀土催化剂中显得是最低的。在一次试验中却意外发现，加少量乙醇能大大提高氯化稀土的催化活性。进一步研究发现，不仅醇的添加量，而且醇的添加顺序都与催化活性有关（图1-1、表1-1）。

注：文中为题后参考文献序号，下同。

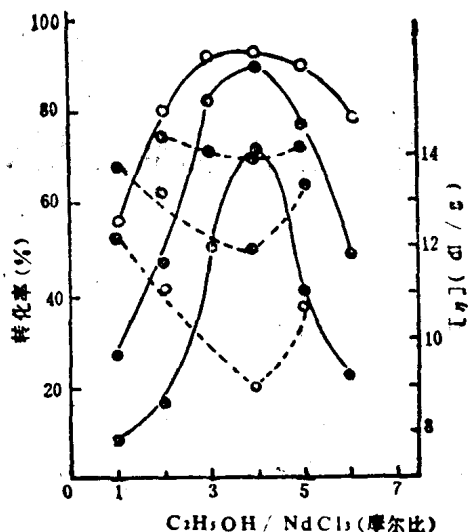


图1-1 乙醇添加量对双烯聚合的影响

——转化率；…… $[\eta]$ (下同)

试验条件：单体，丁二烯； $[M] = 10\text{g}/100\text{ml}$ ； $(i\text{-Bu})_3\text{Al}/\text{NdCl}_3$ ，
摩尔比=10； 50°C ，5h。

$\text{NdCl}_3/\text{单体} (\text{mol/g})$ ： $0 - 5 \times 10^{-6}$ ， $0 - 5 \times 10^{-6}$ ， $0 - 1.5 \times 10^{-6}$ 。

表1-1 添加乙醇的方式对二元体系活性的影响

催化体系	加醇方式	乙醇添加量 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{NdCl}_3$ ，摩尔比)	转化率
$\text{NdCl}_3 - (i\text{-Bu})_3\text{Al}$	聚合过程中加醇	0 ~ 8	0
$\text{NdCl}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - (i\text{-Bu})_3\text{Al}$	$\text{NdCl}_3 + (i\text{-Bu})_3\text{Al} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	6	0
	$(i\text{-Bu})_3\text{Al} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NdCl}_3$	6	0
	$\text{NdCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + (i\text{-Bu})_3\text{Al}$	6	7

试验条件：单体，异戊二烯； $[M] = 10\text{g}/100\text{ml}$ ， $\text{NdCl}_3/\text{单体} = 6 \times 10^{-6} \text{mol/g}$ ， $(i\text{-Bu})_3\text{Al}/\text{NdCl}_3$ ，摩尔比=26， 50°C ，5h。

这些数据表明，醇必须首先与氯化稀土按一定摩尔比结合成配合物而后再与烷基铝反应才显现活性。根据这一推断，在合成出结晶的 $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{NdCl}_3 \cdot 3i\text{-PrOH}$ 配合物后，的确显现出高活性，与外加醇的结果一致（表1-2、1-3）。

表1-2

二元陈化液的固体组成分析

陈化液配方 (mol)		固体组成 (mol 原子/mol)			
NdI_3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Nd	Cl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{Nd}:\text{Cl}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
1.55×10^{-4}	6.23×10^{-4}	1.35×10^{-4}	3.93×10^{-4}	4.3×10^{-4}	1.0:29:3.1

试验条件： NdCl_3 与乙醇溶液（按摩尔比 = 4 配制），在室温下振荡 10min，过滤。固体经干燥的汽油洗涤，室温下真空抽干进行分析。

表1-3 二元催化剂（醇合物）与三元催化剂（外加醇）对丁烯聚合的比较

催 化 体 系	转化率 (%)	丁二烯微观结构 (%)		
		顺1,4-	反1,4-	1,2-
$\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{Et}_3\text{Al}$	89	97.8	0.1	2.1
$\text{NdCl}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{EtAl}$	90	97.6	0.2	2.2
$\text{NdCl}_3 \cdot 3i\text{-PrOH} - \text{Et}_3\text{Al}$	92	96.7	2.7	0.6
$\text{NdCl}_3 - i\text{-PrOH} - \text{EtAl}$	82	96.2	2.6	1.2

试验条件： $\text{Nd}/\text{单体} = 2 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ ， $\text{Et}_3\text{Al}/\text{Nd}$ 摩尔比 = 20；三元体系（外加醇）的 ROH/NdCl_3 摩尔比 = 4， $[\text{丁二烯}] = 10 \text{ g}/100 \text{ ml}$ ， 50°C ，5h。

同样添加其它醇类，除不能与氯化稀土形成配合物的叔丁醇外，都能提高氯化稀土的活性（表1-4）。这说明不同种类的醇都同样对氯化稀土有提高活性的作用，在正确配制的条件下，氯化稀土的催化活性竟由活性顺序的末尾一跃而居首位（图1-2、表1-5）〔1.3〕。

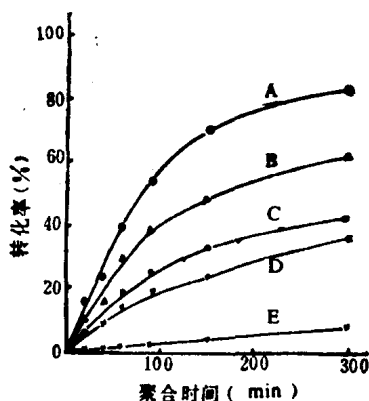


图1-2 几种稀土催化剂对异戊二烯聚合的活性

A— $\text{NdCl}_3\text{-EtOH-AlEt}_3$; B— $\text{Nd(P}_{607})_3\text{-Al(i-Bu)}_3\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$,
C— $\text{Nd(P}_{607})_3\text{-AlEt}_3\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$; D— $\text{Nd(naph)}_3\text{-Al(i-Bu)}_3\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$,
E— $\text{Nd(naph)}_3\text{-AlEt}_3\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$.

聚合条件: $\text{Nd/M} = 1.5 \times 10^{-2} (\text{mol/g})$; $\text{Al/Nd} = 25$ (摩尔比),

M = 异戊二烯; $[\text{M}] = 100 (\text{g/l})$; $\text{EtOH/Nd} = 4$ (摩尔比),

$\text{Cl/Nd} = 3$ (摩尔原子比); 温度: 50°C .

Al(i-Bu)_3 中含 $\text{Al(i-Bu)}_2\text{H}$ 20%.

表1-4 添加不同醇类对丁二烯聚合的影响

醇 类	转化率 (%)	$[\eta]$ (dl/g)	聚丁二烯微观结构 (%)			试验条件
			顺 1,4-	反 1,4-	1,2	
甲 醇	32	—				
乙 醇	88	10.9	97.8	1.7	0.5	
正丙醇	88	11.8				
正丁醇	88	10.4	97.3	2.3	0.4	1
正戊醇	88	12.7				
正己醇	82	10.7				
正辛醇	66	15.0				
正丁醇	88	10.4				
异丁醇	59	11.5	97.9	1.6	0.5	1
仲丁醇	35	12.1	97.8	1.6	0.6	
叔丁醇	0	—				

续表

醇 类	转化率 (%)	$[\eta]$ (dl/g)	聚丁二烯微观结构 (%)			试验条件
			顺 1,4-	反 1,4-	1,2	
乙 醇	87	11.5				2
环戊醇	86	10.0	98.2	1.4	0.4	
苯甲醇	72	10.0	97.7	1.8	0.5	
丙烯醇	40	—	97.6	1.9	0.5	
氯乙醇	32	11.8	98.0	1.7	0.3	

试验条件: $\text{NdCl}_3/\text{单体} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ (* 为 $10 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$),
 $\text{Et}_3\text{Al}/\text{NdCl}_3$ 摩尔比 = 15, $[\text{丁二烯}] = 10 \text{ g}/100 \text{ ml}$, 50°C , 5h.
 $\text{NdCl}_3/\text{单体} = 1.5 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$; 余同上。

表1-5

催 化 体 系	(mol)
$\text{NdCl}_3\text{-EtOH-Al}(i\text{-Bu})_3$	47.3
$\text{Nd}(\text{P}_{507})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl-Al}(i\text{-Bu})_3$	56.5
$\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{P}_{350}\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$	58.6
$\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl-Al}(i\text{-Bu})_3$	62.0
$\text{NdCl}_3\text{-EtOH-AlEt}_3$	45.2
$\text{Nd}(\text{P}_{507})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl-AlEt}_3$	63.3
$\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{P}_{350}\text{-AlEt}_3$	75.0
$\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl-AlEt}_3$	.

* 在实验条件下, 反应太慢, 不能测出。

聚合条件: $[\text{Nd}] = 1.9 \times 10^{-4} (\text{mol/l})$, $\text{Al}/\text{Nd} = 20$ (摩尔比)。
 $\text{EtOH}/\text{Nd} = 4$ (摩尔比), $\text{Cl}/\text{Nd} = 3$ (摩尔原子比)。 $[\text{M}] = 0.56 (\text{mol/l})$, 温度: $10 \sim 40^\circ\text{C}$ 。

醇为什么有这种活化作用? 众所周知, 过渡金属卤化物接受烷基金属 (如 AlR_3) 的烷基化作用, 形成金属—碳键是 Ziegler-Natta 催化剂产生活性中心的一个必要过程。如把典型的

Ziegler 催化剂 ($\text{TiCl}_4\text{-AlR}_3$) 与二元氯化稀土体系的 ($\text{LnCl}_3\text{-AlR}_3$) 相比较, 可发现 TiCl_4 的共价性较 LnCl_3 强。显然, LnCl_3 要比 TiCl_4 难于接受烷基化作用, 这可能就是 $\text{LnCl}_3\text{-AlR}_3$ 体系活性很低的原因之一。如加入醇生成 $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{ROH}$ 醇合物后, 由于醇分子中 $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{—}$ 的给电子性质将会降低稀土离子的正电性, 从而减弱 Ln-Cl 键的离子性, 同时引起晶格的变化, 使之有利于烷基化作用的发生, 导致活性的提高。后李振祥等^[1,4] 用INDO方法计算了氯化铈异丙醇配合物的电子结构, 计算结果指出, 醇配位后, 与 Nd-Cl 键对应的分子轨道能量升高, Nd-Cl 键级降低, Nd-Cl 键削弱, 有效地活化了 Nd-Cl 键, 有利于烷基化的进行。基于这种推论, 从而在以后陆续引导出一系列含 O、N 与 P 等给电子剂的高活性二元氯化稀土催化剂。

在氯化稀土醇合物催化体系中, 不同烷基铝对活性的影响如下:

$\text{AlEt}_3 > \text{Al}(i\text{-Bu})_3 > \text{HAl}(i\text{-Bu})_2 \gg \text{AlMe}_3 \text{ AlR}_2\text{Cl}$ 没有活性。

四氢呋喃氯化稀土催化剂^[1,5] 用四氢呋喃先与氯化稀土制成配合物 $\text{LnCl}_3 \cdot 2\text{THF}$, 然后再与三乙基铝组合, 在烃溶剂中

表 1-6 多种镧族元素在…体系中对双烯的聚合

Ln/单体 mol/g $\text{Ln} \times 10^6$	AlEt_3/Ln mol/mol	丁 二 烯				异戊二烯	
		转化率 (%)	$[\eta]$ dl/g	顺-1,4	转化率 (%)	$[\eta]$ dl/g	顺-1,4
Nd 3	20	85.0	8.7	97.7	88.5	4.3	95.3
	5	98.0	7.9				
Pr 3	20	69.5	8.9	97.9	84.5	4.6	94.5
	5	90.0	8.0				
Gd 3	20	54.0	9.0				
	5	65.5	8.4	97.2	51.5	4.4	96.5

试验条件: 聚合在 50°C 下, 庚烷中进行 5h, 开始单体浓度 10% (W/V)。

可使丁二烯或异戊二烯定向聚合成高顺-1,4含量的聚合物(表1-6、1-7), 顺式-1,4含量不受所用溶剂的影响。

表1-7 在多种烃溶剂中对双烯的聚合

Nd/单体 mol/g 溶 剂	Nd/AlEt ₃ mol/mol ×10 ⁶	丁 二 烯			异 戊 二 烯		
		转化率 (%)	[η] dl/g	顺-1,4	转化率 (%)	[η] dl/g	顺-1,4
庚 烷	3	83.5	9.7				
	5	98.0	8.0	97.9	89.0	4.7	94.9
环己烷	3	76.0	9.1				
	5	88.0	8.8	98.1	75.0	3.3	95.3
甲 苯	3	77.0	7.3				
	5	85.0	6.8	97.5	69.5	3.5	95.9

试验条件: 聚合在50℃时庚烷中进行5h, 开始单体浓度10% (W/V)。

二甲基亚砷氯化稀土催化剂^[1.6] 李玉良等将给电子能力更强的 S→O基团二甲基亚砷与氯化稀土生成配合物 LnCl₃·4DMSO, 然后再与烷基铝组合, 可获得催化活性更高的氯化稀土体系, 而仍保留有很高的定向效应。聚丁二烯的顺-1,4链节含量可达99%, 其最佳助催化剂为氢化二异丁基铝(表1-8), 二苯基亚砷氯化稀土(NdCl₃·6DPSO)的催化活性远低于二甲基亚砷(图1-3、1-4)。

表1-8 在AlR₃/NdCl₃·4DMSO体系下丁二烯的聚合

烷 基 铝	Al/Nd(mol/ mol)	转化率 (%)	[η] (dl/g)	微观结构 (%)		
				顺式-1,4	反式-1,4	-1,2
Al (C ₂ H ₅) ₃	80	30	11.2	99.5	1.1	0.4
Al (i-C ₂ H ₅) ₃	20	54	8.7	99.0	0.6	0.4
Al(i-C ₂ H ₅) ₂ H	20	90	9.7	99.0	0.5	0.5

实验条件: Nd/单体 (mol/g = 1 × 10⁻⁶, 溶剂己烷, 聚合温度50℃, 聚合时间5h。