

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 23/00

C08K 3/34

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01123574.8

[43] 公开日 2002 年 1 月 9 日

[11] 公开号 CN 1330101A

[22] 申请日 2001.8.3 [21] 申请号 01123574.8  
[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号  
[72] 发明人 张学全 杨 凤 赵海超

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司  
代理人 曹桂珍

权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 蒙脱土 - 四氯化钛催化剂及其聚烯烃/蒙脱土复合材料的制备方法

[57] 摘要

本发明属于蒙脱土 - 四氯化钛催化剂及其聚烯烃/蒙脱土复合材料的制备方法,提出的催化体系组成为: 1) 层状硅酸盐黏土蒙脱土; 2) 镁化合物, 3) 能使镁化合物溶解的醇类化合物, 4) 四氯化钛  $TiCl_4$ ; 5) 给电子试剂, 聚合采用饱和烷烃或环烷烃为溶剂, 所得纳米复合材料的抗张强度为 32 - 50MPa, 维卡耐热温度为 131 - 220℃。本发明提供的催化体系可用于制备聚乙烯、聚丙烯等烯烃聚合物及其共聚物的纳米复合材料, 适用于淤浆、气相和本体聚合工艺。催化剂成本低, 容易实现工业生产。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种蒙脱土-四氯化钛催化剂及其聚烯烃/蒙脱土复合材料的制备方法, 其特征在于催化体系组成为: 1) 层状硅酸盐黏土蒙脱土; 2) 镁化合物,  $MgCl_2$ ,  $Mg(OR)_2$  和  $MgR_2$ , R 是 1-4 个碳的烷基; 3) 能使镁化合物溶解的醇类化合物, 具体是 1-4 碳的脂肪醇; 4) 四氯化钛  $TiCl_4$ ; 5) 给电子试剂是芳香酯类和芳香基的烷氧基硅烷化合物;

催化剂的制备工艺及聚合反应条件如下:

1) 将镁化合物溶解于脂肪醇, 配制成浓度为 0.1g-10g/100ml 的透明, 稳定的溶液; 使用给电子试剂, 则按  $[Mg]/[给电子试剂]$  摩尔比为 1:1-1000:1 加入给电子试剂;

2) 按加入量为 0.01-10g 蒙脱土/毫摩尔 mmol 镁化合物的比例, 将蒙脱土加入镁化合物脂肪醇溶液中, 并搅拌;

3) 过滤除去过量的脂肪醇, 然后减压除去残留的脂肪醇, 或用化学方法解醇, 用 1-10mmol/g 固体的烷基铝化合物进行解醇反应;

4) 向反应体系中加入四氯化钛  $TiCl_4$ ,  $[Ti]/[Mg]=1/10-1000/1$  摩尔比, 并搅拌;

5) 将反应体系过滤, 固体粉末用惰性溶剂洗涤至洗出液中无过渡金属离子检出为止, 干燥后待用;

催化体系使用化学式为  $AlR_nCl_{3-n}$  的烷基铝化合物作为助催化剂, 或解醇试剂, R 是 2-4 碳的烷基, n 是整数 2 或 3;

在淤浆聚合条件下, 采用饱和烷烃或环烷烃为溶剂,  $[Al]/[Ti]$  摩尔比为 3-300, 聚合温度为  $-30\sim 90^\circ C$ ; 在制备聚丙烯纳米复合材料时, 催化剂组分须含有内给电子试剂和/或外给电子试剂; 制备聚乙烯纳米复合材料时, 可选择

使用或不使用给电子试剂。

2. 如权利要求1所述的蒙脱土-四氯化钛催化剂及其聚烯烃/蒙脱土复合材料的制备方法，其特征在于催化体系组成中镁化合物为 $MgCl_2$ ， $Mg(OR)_2$ 和 $MgR_2$ ，R是1-4个碳的烷基。

3. 如权利要求1所述的蒙脱土-四氯化钛催化剂及其聚烯烃/蒙脱土复合材料的制备方法，其特征在于催化体系组成中能使镁化合物溶解的醇类化合物，是1-4碳的脂肪醇。

4. 如权利要求1所述的蒙脱土-四氯化钛催化剂及其聚烯烃/蒙脱土复合材料的制备方法，其特征在于醇类化合物1-4碳的脂肪醇为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丙醇、异丁醇。

5. 如权利要求1所述的蒙脱土-四氯化钛催化剂及其聚烯烃/蒙脱土复合材料的制备方法，其特征在于催化体系组成中给电子试剂的芳香酯类为苯甲酸乙酯，苯甲酸丁酯，邻苯二甲酸二乙酯，邻苯二甲酸二丁酯。

6. 如权利要求1所述的蒙脱土-四氯化钛催化剂及其聚烯烃/蒙脱土复合材料的制备方法，其特征在于催化体系组成中给电子试剂的芳香基的烷氧基硅烷化合物为二苯基二甲氧基硅烷，三苯基甲氧基硅烷。

7. 如权利要求1所述的蒙脱土-四氯化钛催化剂及其聚烯烃/蒙脱土复合材料的制备方法，其特征在于催化剂的制备采用过滤除去过量的脂肪醇，然后减压除去残留的脂肪醇。

8. 如权利要求1所述的蒙脱土-四氯化钛催化剂及其聚烯烃/蒙脱土复合材料的制备方法，其特征在于催化剂的制备采用化学方法解醇。

9. 如权利要求1所述的蒙脱土-四氯化钛催化剂及其聚烯烃/蒙脱土复合材料的制备方法，其特征在于催化体系使用化学式为 $AlR_nCl_{3-n}$ 的烷基铝化合物作为助催化剂。

10. 如权利要求1所述的蒙脱土-四氯化钛催化剂及其聚烯烃/蒙脱土复合材料的制备方法，其特征在于催化体系使用化学式为 $AlR_nCl_{3-n}$ 的烷基铝化合物作为解醇试剂。

# 说 明 书

---

## 蒙脱土-四氯化钛催化剂及其聚烯烃/蒙脱土复合材料的制备方法

### 技术领域：

本发明属于蒙脱土-四氯化钛催化剂及其聚烯烃/蒙脱土复合材料的制备方法。

### 背景技术：

近年来，有机-无机纳米复合材料引起了人们的广泛注意。尤其是有机高分子聚合物与无机层状硅酸盐黏土矿物的纳米复合材料因其优异的性能更成为研究热点。与相应的纯聚合物相比，含少量（<5wt%）层状硅酸盐黏土的聚合物黏土纳米复合材料具有高强度，高模量，高耐热性，良好的阻隔性能和阻燃性能以及更好的尺寸稳定性，而且基本上不增加材料的比重。

聚烯烃是产量最大，应用最广的一类聚合物。聚烯烃纳米复合材料在聚烯烃的高性能化以及提高聚烯烃的应用范围和应用档次方面具有重要意义。由于层状硅酸盐黏土，如蒙脱土等，具有很强的亲水性，因此，相对于极性聚合物，非极性聚烯烃更难与黏土形成纳米复合材料。

WO 99/47589 公开一种原位聚合制备聚烯烃纳米复合材料的方法，所得聚乙烯纳米复合材料同时具有高拉伸强度和模量。该方法采用如下步骤：1) 层状硅酸盐黏土先用水分散，然后采用冻干的方法去除水分，以降低黏土的极性，2) 所得黏土用大量的甲基铝氧烷（MAO）处理，然后洗去过量的 MAO，3) MAO 处理后的黏土在庚烷溶剂中加入茂金属催化剂，3) 乙烯聚合。该方法有如下缺点：1) 冻干法处理黏土使成本增加，而且费时，2) 耗费大量昂贵的 MAO， $[MAO]/[Ti]$  摩尔比为1000~>3000，3) 茂金属催化剂的活性大大降低。

发明内容:

本发明的目的是提供一种蒙脱土-四氯化钛催化剂及其聚烯烃/蒙脱土复合材料的制备方法。本方法是将 Ziegler-Natta 催化剂载入层状硅酸盐黏土层间, 直接烯烃聚合合成聚烯烃纳米复合材料。

本发明提出的催化体系组成为: 1) 层状硅酸盐黏土, 具体是蒙脱土; 2) 镁化合物, 具体是  $MgCl_2$ ,  $Mg(OR)_2$  和  $MgR_2$ , R 是 1-4 个碳的烷基; 3) 能使镁化合物溶解的醇类化合物, 具体是 1-4 碳的脂肪醇; 4) 四氯化钛  $TiCl_4$ ; 5) 给电子试剂是芳香酯类和芳香基或环烷基的烷氧基硅烷化合物, 具体是苯甲酸乙酯, 苯甲酸丁酯, 邻苯二甲酸二乙酯, 邻苯二甲酸二丁酯, 二苯基二甲氧基硅烷, 三苯基甲氧基硅烷; 催化剂的制备工艺及聚合反应条件如下:

1) 将镁化合物溶解于脂肪醇, 配制成浓度为 0.1g-10g/100ml 的透明, 稳定的溶液; 使用给电子试剂, 则按  $[Mg]/[给电子试剂]$  摩尔比为 1:1-1000:1 加入给电子试剂。

2) 按加入量为 0.01-10g 蒙脱土/毫摩尔 mmol 镁化合物的比例, 将蒙脱土加入镁化合物脂肪醇溶液中, 并搅拌。

3) 过滤除去过量的脂肪醇, 然后减压除去残留的脂肪醇, 或用化学方法解醇, 用 1-10mmol/g 固体的烷基铝化合物进行解醇反应。

4) 向反应体系中加入四氯化钛  $TiCl_4$ ,  $[Ti]/[Mg]=1/10-1000/1$  摩尔比, 并搅拌;

5) 将反应体系过滤, 固体粉末用惰性溶剂洗涤至洗出液中无过渡金属离子检出为止, 干燥后待用;

本发明提供的催化体系使用化学式为  $AlR_nCl_{3-n}$  的烷基铝化合物作为助催化剂, 或解醇试剂, R 是 2-4 碳的烷基, n 是整数 2 或 3。

在淤浆聚合条件下, 采用饱和烷烃或环烷烃为溶剂,  $[Al]/[Ti]$  摩尔比

为 3-300，聚合温度为-30~90℃；在制备聚丙烯纳米复合材料时，催化剂组分须含有内给电子试剂和/或外给电子试剂；制备聚乙烯纳米复合材料时，可选择使用或不使用给电子试剂。所得纳米复合材料的抗张强度为 32-50MPa，维卡耐热温度为 131-220℃。

本发明提供的催化体系可用于制备聚乙烯、聚丙烯等烯烃聚合物及其共聚物的纳米复合材料，适用于淤浆、气相和本体聚合工艺。

本发明不涉及使用昂贵费时的黏土冻干工艺；不涉及使用价格昂贵的 MAO；其原料成本和合成工艺成本远低于茂金属催化体系，而且合成和聚合工艺更接近于目前用于聚烯烃生产的工业催化剂，更容易实现工业生产。相对于熔融共混方法，本发明通过含有黏土的 Ziegler-Natta 催化剂直接聚合成聚烯烃纳米复合材料，不涉及冗长复杂的后加工和后处理工艺。

具体实施方式：

#### 实施例1

在氮气保护下，将2.5克二氯化镁 $MgCl_2$ ，加入到100ml精制的丁醇中在60℃搅拌2小时形成均匀透明溶液，滤去不溶杂质。向 $MgCl_2$ -丁醇溶液中加入10克经400℃煅烧后的钠型蒙脱土，在60℃继续搅拌2小时后滤去过量的丁醇，固体产物用50ml干燥的己烷洗涤 3次。向反应体系中加入100ml干燥的己烷，在强烈的搅拌下加入10mmol的三异丁基铝 $Al(i-C_4H_9)_3$ ，继续反应30分钟，然后过滤，用50ml干燥的己烷洗涤 3次。向反应体系中加入100ml四氯化钛 $TiCl_4$ ，在80℃下搅拌2小时，滤去过量的 $TiCl_4$ 后，固体产物用50ml干燥的己烷洗涤 5次，经减压干燥后，得到固体催化剂粉末。催化剂粉末经 ICP 分析钛含量为 1.98wt%，镁含量为7.5wt%。

在氮气保护下，向200ml干燥除氧，配有机械搅拌的玻璃反应器中加入150ml干燥己烷，在搅拌下加入10mmol三乙基铝 $Al(C_2H_5)_3$ ，和0.2mmol固体催化剂，

[Al]/[Ti]摩尔比为50，通入压力为50mmHg的乙烯气体，将反应器置于50℃的水浴中，聚合反应开始。聚合60分钟后，加入2ml 乙醇终止聚合反应，聚合产物经过量乙醇洗涤后，过滤，干燥。所得聚合物蒙脱土含量为3.6wt%。聚合物X-射线衍射显示蒙脱土层间的结晶峰 $2\theta=8.9^\circ$  消失证明蒙脱土层间剥离。聚合物经凝胶渗透色谱以聚苯乙烯标准曲线测定， $M_n=325,343$ ， $M_w=1,125,209$ ， $M_w/M_n=3.46$ 。

聚合物的维卡耐热温度以5℃/min升温速率测定，测定结果为220.0℃；聚合物的抗张性能以50mm/min. 在电子拉力机上测定，结果为：抗张强度49.5MPa，杨氏模量为794MPa。

#### 比较例1

其他条件与实施例1完全相同，除催化剂制备过程中不使用蒙脱土外，所制催化剂钛含量为1.5wt%。

使用比较例1制备的不含蒙脱土的催化剂，其他聚合条件和聚合物测试条件与实施例1相同。所得聚合物的维卡耐热温度为122.9℃，抗张强度为30.9MPa，杨氏模量为562MPa。

#### 实施例2

在氮气保护下，将2.5克  $MgCl_2$ ，加入到100ml精制的甲醇中在60℃搅拌2小时形成均匀透明溶液，滤去不溶杂质。向 $MgCl_2$ -甲醇溶液中加入10克经400℃煅烧后的钠型蒙脱土，在60℃继续搅拌2小时后滤去过量的甲醇，反应体系在60℃真空干燥2小时。向反应体系中加入100ml  $TiCl_4$ ，在常温下搅拌2小时，滤去过量的 $TiCl_4$ 后，固体产物用50ml干燥的己烷洗涤 5次，经减压干燥后，得到固体催化剂粉末。催化剂粉末经 ICP 分析钛含量为1.82wt%。

采用 $Al(C_2H_5)_3$ 为助催化剂，[Al]/[Ti]=100摩尔比，其他聚合条件和聚合物测试条件同实施例1。所得聚合物的蒙脱土含量为0.5wt%，维卡耐热温度为

138.8℃，抗张强度为44.3MPa，杨氏模量为664MPa。

#### 实施例3

使用实施例2制备的催化剂， $[Al(C_2H_5)_3]/[Ti]=3$ 摩尔比，庚烷为溶剂，聚合温度为90℃，其他聚合操作条件同实施例1。所得聚合物的蒙脱土含量为4.87wt%，维卡耐热温度为131.1℃，杨氏模量为1020MPa。

#### 实施例4

使用实施例2制备的催化剂， $[Al(C_2H_5)_3]/[Ti]=300$ 摩尔比，聚合温度为-30℃，其他聚合条件同实施例1。所得聚合物的蒙脱土含量为3.85wt%，维卡耐热温度为202.1℃，杨氏模量为1030MPa。

#### 实施例5

在氮气保护下，向250ml干燥的圆底烧瓶中加入100ml精制己烷，5g蒙脱土和12.5mol丁基镁  $Mg(C_4H_9)_2$ ，在60℃下搅拌2小时，固体产物过滤，然后用50ml己烷1洗涤3次。向反应体系中重新加入100ml，然后加入0.1mol  $TiCl_4$ ，在60℃搅拌2小时，固体产物用己烷洗涤5次，干燥后待用。催化剂粉末经 ICP 分析钛含量为1.7wt%。

采用  $Al(C_2H_5)_3$  为助催化剂， $[Al]/[Ti]=30$ 摩尔比，其他聚合条件和聚合物测试条件同实施例1。所得聚合物的蒙脱土含量为4.76wt%，维卡耐热温度为131.1℃，杨氏模量为957MPa。

#### 实施例6

在氮气保护下，将2.2克二甲氧基镁  $Mg(OCH_3)_2$ ，加入到100ml精制的乙醇中，在60℃下搅拌 2小时形成均匀透明溶液。向  $Mg(OCH_3)_2$ -乙醇溶液中加入10克经400℃煅烧后的钠型蒙脱土，在60℃继续搅拌2小时后滤去过量的乙醇，固体产物用50ml干燥的己烷洗涤 3次。向反应体系中加入100ml干燥的己烷，在强烈的搅拌下加入10mmol的一氯二异乙基铝  $Al(i-C_2H_5)_2Cl$ ，继续反应30分钟，

然后过滤，用50ml干燥的己烷洗涤 3次。向反应体系中加入100ml  $\text{TiCl}_4$ ，在80℃下搅拌2小时，滤去过量的 $\text{TiCl}_4$ 后，固体产物用50ml干燥的己烷洗涤 5次，经减压干燥后，得到催化剂粉末。催化剂粉末经 ICP 分析钛含量为2.1wt%。

聚合条件同实施例1，所得聚合物蒙脱土含量为3.65wt%，维卡耐热温度为131.2℃。

#### 实施例7

其他条件与实施例6完全相同，仅用二乙氧基镁  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 代替二甲氧基镁  $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ ，催化剂粉末经 ICP 分析钛含量为1.8wt%。

聚合条件同实施例1，所得聚合物的蒙脱土含量为3.02wt%，维卡耐热温度为131.5℃。

#### 实施例8

其他条件与实施例6完全相同，仅用二丁氧基镁  $\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ 代替甲氧基镁，催化剂粉末经 ICP 分析钛含量为2.0wt%。

聚合条件同实施例1，所得聚合物的蒙脱土含量为3.83wt%，维卡耐热温度为131.3℃。

#### 实施例9

在氮气保护下，将0.1g克，1mmol，二甲氧基镁  $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ ，加入到100ml精制的丙醇中，在60℃下搅拌 2小时形成均匀透明溶液。向 $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ -丙醇溶液中加入10克经400℃煅烧后的钠型蒙脱土，在60℃继续搅拌2小时后滤去过量的丙醇，固体产物用50ml干燥的己烷洗涤 3次。向反应体系中加入100ml干燥的己烷，在强烈的搅拌下加入10mmol的一氯二异丁基铝， $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ ，继续反应30分钟，然后过滤，用50ml干燥的己烷洗涤 3次。向反应体系中加入110ml， $\text{TiCl}_4$ ，在80℃下搅拌2小时，滤去过量的 $\text{TiCl}_4$ 后，固体产物用50ml干燥的己烷洗涤 5次，经减压干燥后，得到催化剂粉末。催化剂粉末经 ICP 分

析钛含量为0.21wt%。

聚合条件同实施例1，所得聚合物蒙脱土含量为4.68wt%，维卡耐热温度为131.9℃。

#### 实施例10

在氮气保护下，将10g克，11mmol，二甲氧基镁  $Mg(OCH_3)_2$ ，加入到100ml精制的异丙醇中，在60℃下搅拌2小时形成均匀透明溶液。向 $Mg(OCH_3)_2$ -异丙醇溶液中加入0.11克经400℃煅烧后的钠型蒙脱土，在60℃继续搅拌2小时后滤去过量的异丙醇，固体产物用50ml干燥的己烷洗涤3次。向反应体系中加入100ml干燥的己烷，在强烈的搅拌下加入100mmol的一氯二异丁基铝， $Al(i-C_4H_9)_2Cl$ ，继续反应30分钟，然后过滤，用50ml干燥的己烷洗涤3次。向反应体系中加入100ml干燥的己烷和0.12ml，1.1mmol  $TiCl_4$ ，在80℃下搅拌2小时，过滤后，固体产物用50ml干燥的己烷洗涤5次，经减压干燥后，得到催化剂粉末。催化剂粉未经ICP分析钛含量为0.37wt%。

聚合条件同实施例1，所得聚合物蒙脱土含量为0.16wt%，维卡耐热温度为149.5℃。

#### 实施例11

在氮气保护下，将2.5克  $MgCl_2$ ，加入到100ml精制的异丁醇中在60℃搅拌2小时形成均匀透明溶液，滤去不溶杂质。向 $MgCl_2$ -异丁醇溶液中加入10克经400℃煅烧后的钠型蒙脱土和2ml 苯甲酸乙酯，在60℃继续搅拌2小时后滤去过量的异丁醇，固体产物用50ml干燥的己烷洗涤3次。向反应体系中加入100ml干燥的己烷，在强烈的搅拌下加入10mmol的三异丁基铝， $Al(i-C_4H_9)_3$ ，继续反应30分钟，然后过滤，用50ml干燥的己烷洗涤3次。向反应体系中加入100ml  $TiCl_4$ ，在80℃下搅拌2小时，滤去过量的 $TiCl_4$ 后，固体产物用50ml干燥的己烷洗涤5次，经减压干燥后，得到固体催化剂粉末。催化剂粉未经ICP分析钛

含量为1.57wt%.

以丙烯为聚合气体，其他聚合条件同实施例1。所得聚合物蒙脱土含量为2.53wt%，庚烷不溶物含量为84wt%，维卡耐热温度为149.9℃。

#### 实施例12

在氮气保护下，将0.95克，10mmol  $MgCl_2$ ，加入到100ml精制的丁醇中在60℃搅拌2小时形成均匀透明溶液，滤去不溶杂质。向 $MgCl_2$ -丁醇溶液中加入10克经400℃煅烧后的钠型蒙脱土和10mmol 苯甲酸丁酯，在60℃继续搅拌2小时后滤去过量的丁醇，固体产物用50ml干燥的己烷洗涤3次。向反应体系中加入100ml干燥的己烷，在强烈的搅拌下加入10mmol的三异丁基铝， $Al(i-C_4H_9)_3$ ，继续反应30分钟，然后过滤，用50ml干燥的己烷洗涤3次。向反应体系中加入100ml  $TiCl_4$ ，在80℃下搅拌2小时，滤去过量的 $TiCl_4$ 后，固体产物用50ml干燥的己烷洗涤5次，经减压干燥后，得到固体催化剂粉末。催化剂粉末经ICP分析钛含量为0.75wt%.

以丙烯为聚合气体，其他聚合条件同实施例1。所得聚合物蒙脱土含量为4.53wt%，庚烷不溶物含量为93wt%，维卡耐热温度为154.9℃。

#### 实施例13

在氮气保护下，将9.5克，100mmol  $MgCl_2$ ，加入到100ml精制的丁醇中在60℃搅拌2小时形成均匀透明溶液，滤去不溶杂质。向 $MgCl_2$ -丁醇溶液中加入10克经400℃煅烧后的钠型蒙脱土和0.1mmol 邻苯二甲酸二乙酯，在60℃继续搅拌2小时后滤去过量的丁醇，固体产物用50ml干燥的己烷洗涤3次。向反应体系中加入100ml干燥的己烷，在强烈的搅拌下加入10mmol的三异丁基铝， $Al(i-C_4H_9)_3$ ，继续反应30分钟，然后过滤，用50ml干燥的己烷洗涤3次。向反应体系中加入100ml  $TiCl_4$ ，在80℃下搅拌2小时，滤去过量的 $TiCl_4$ 后，固体产物用50ml干燥的己烷洗涤5次，经减压干燥后，得到固体催化剂粉末。催化剂粉末

经 ICP 分析钛含量为2.76wt%.

以丙烯为聚合气体, 其他聚合条件同实施例1。所得聚合物蒙脱土含量为1.03wt%, 庚烷不溶物含量为75wt%, 维卡耐热温度为141.4℃。

#### 实施例14

其他条件与实施例11完全相同, 仅以邻苯二甲酸二丁酯代替苯甲酸乙酯, 催化剂粉未经 ICP 分析钛含量为1.28wt%.

以丙烯为聚合气体, 其他聚合条件同实施例1。所得聚合物的蒙脱土含量为2.05wt%, 庚烷不溶物含量为89wt%, 维卡耐热温度为152.1℃。

#### 实施例15

其他条件与实施例11完全相同, 除聚合中加入0.09mmol二苯基二甲氧基硅烷作为外给电子试剂外, 所得聚合物的蒙脱土含量为2.34wt%, 庚烷不溶物含量为92wt%, 维卡耐热温度为154.9℃。