

引用格式:贺小进,邱迎昕,王雪,等.反式聚环戊烯橡胶合成及结构分析[J].北京化工大学学报(自然科学版),2020,47(4):45-51.

HE XiaoJin, QIU YingXin, WANG Xue, et al. Synthesis and structure analysis of *trans*-polycyclopentene rubber[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020,47(4):45-51.

反式聚环戊烯橡胶合成及结构分析

贺小进^{1,2} 邱迎昕^{1,2} 王雪^{1,2} 曹达鹏³ 陈建军^{1,2} 卜少华^{1,2} 罗俊杰^{1,2}

(1. 中国石化北京化工研究院燕山分院, 北京 102500; 2. 中国石化橡塑新型材料合成国家工程研究中心, 北京 102500; 3. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要:对反式聚环戊烯橡胶(TPR)的合成进行实验研究,确定了催化剂制备及TPR合成工艺条件,对合成的TPR结构进行表征,结果表明:催化剂陈化后具有较高的活性及稳定性,甲苯及正己烷作为环戊烯聚合溶剂均有较好的效果。当催化剂 WCl_6 用量(相对于环戊烯的质量)为 $(2.5 \sim 3.5) \times 10^{-6} \text{ mol/g}$,分子量调节剂与W物质的量的比为2~3,Al与W的物质的量比为1~3时,单体转化率大于78%,TPR反式结构含量(质量分数)约为85%,玻璃化转变温度小于 -92°C ,数均相对分子质量在10万~30万之间,相对分子量分布在1.5~2.5之间,满足通用橡胶的结构及分子量要求。

关键词:反式聚环戊烯橡胶;催化剂;陈化;活化剂;分子量调节剂

中图分类号: TQ333.99 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2020.04.007

引言

反式聚环戊烯橡胶(TPR)是以环戊烯为单体,在齐格勒-纳塔催化剂作用下通过开环聚合制得,其生胶强度大,加工性能好,拉伸后可结晶,硫化胶回弹性及耐磨性优异,生热低,滚动阻力小,非常适合用于制作载重车轮胎及绿色节能轮胎。

20世纪70年代国外曾开展过TPR的合成研究,建成了中试装置,早期采用钼盐或钨盐-烷基铝二元催化体系,后采用活性较高、稳定性较好的三元催化体系。国内庞德仁等^[1-3]和宋志华等^[4]也曾开展过实验室研究,所用催化剂为钨盐-烷基铝-活化剂三元催化体系,聚合物反式链节结构含量约90%,得到的TPR性能接近天然橡胶(NR)^[1-3]。

环戊烯可从裂解石油制乙烯的副产碳五馏分中制得,早期由于聚合单体环戊烯的短缺致使TPR发展受到很大限制,近年来随着碳五资源的丰富,碳五包括环戊二烯及环戊烯的有效利用引起各方重视。2018年我国石油裂解制乙烯副产碳五量约为300

万吨。碳五馏分中含15%~20%的环戊二烯,约3%的环戊烯,高附加值TPR的开发重新引起人们的关注^[5-9]。日本瑞翁公司在环戊烯聚合研究方面做了大量工作,主要涉及环戊烯的均聚以及与含苯环化合物或与降冰片烯的共聚,并在链末端引入烷氧基硅烷,得到高耐磨、低生热、低滚阻的新型橡胶材料,并改善了其抗湿滑性^[10-16]。为配合中国石化碳五资源的综合利用,本文开展了TPR的合成研究,确定了聚合催化剂制备及TPR合成工艺条件,制备的催化剂活性及稳定性较文献值^[3,10]有一定提高;并对TPR的结构及性能进行了初步分析,得到的TPR可满足通用橡胶的要求。

1 实验部分

1.1 实验原料

环戊烯,试剂级,纯度大于98%,阿拉丁化学品有限公司;甲苯,分析纯,北京化工厂;正己烷,工业级,中国石化北京燕山分公司合成橡胶厂。以上试剂使用前均经5A分子筛浸泡至含水质量分数小于 10×10^{-6} 。 WCl_6 ,试剂级,三异丁基铝,1.1 mol/L甲苯溶液,阿拉丁化学品有限公司;2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚,工业级,中国石化北京燕山分公司合成橡胶厂;高纯氮气,纯度大于99.999%,北京普莱克斯

收稿日期:2019-12-04

第一作者:男,1962年生,高级工程师

E-mail: hexiaojin.bjhy@sinopec.com

公司。

1.2 TPR 的制备

向经氮气充分抽排的 5 L 反应釜中加入一定量的溶剂正己烷、环戊烯、WCl₆溶液、四氯苯酚溶液或陈化后的催化剂溶液及分子量调节剂正丁烯,打开反应釜搅拌及低温冷浴,冷却至 0 ℃左右缓慢加入三异丁基铝溶液,反应 2~3 h 后加入 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的乙醇溶液终止聚合反应。聚合物溶液用乙醇凝聚后在通风橱中除去大部分溶剂,再于 60 ℃真空烘箱中干燥至恒重,之后测定聚合物结构。

1.3 分析方法

TPR 相对分子质量及其分布采用 LC-10AVP 型凝胶色谱渗透仪(GPC,日本岛津制作所)测定,两根 GMH-HR-H 色谱柱(东曹公司)串联,相对分子质量范围 1×10⁴~2×10⁶,K 值为 0.017 7 mL/g,α 值为 0.735,温度 25 ℃,四氢呋喃作为流动相,流速 1.0 mL/min,标样为聚苯乙烯。

TPR 微观结构采用红外光谱仪及核磁共振仪测定。使用美国 BIO/IAD 公司的 FPS3000 型红外光谱仪进行红外光谱测定,将聚环戊烯溶液涂在溴化钾盐片上,使溶液均匀分布于光束区,在室温下蒸发溶剂,使试样的透射率保持在 30%~50%,扫描范围 400~4 000 cm⁻¹,扫描次数 32 次,分辨率 2 cm⁻¹。采用瑞士 Bruker 公司的 DRX400MHz 型核磁共振仪测定 TPR 的核磁共振谱图,溶剂 CDCl₃,25 ℃,用 TMS

定标。

TPR 玻璃化转变温度 T_g 及熔融温度 T_m 采用美国 TA 公司 MDSC2910 型差示扫描量热仪测量,升温速率 10 ℃/min,温度范围 -150~80 ℃。

TPR 凝胶含量测定方法为将放有一定量橡胶试样的不锈钢网小筐置于甲苯中,溶解 24 h 后取出放入 120 ℃烘箱中烘干并称重,计算凝胶含量,不锈钢网筛孔直径为 0.125 mm,凝胶含量按式(1)计算。

$$G = [(m_2 - m_1) / m] \times 100\% \tag{1}$$

式中,G 为凝胶质量分数,m 为试样质量,m₁ 为小筐质量,m₂ 为小筐与凝胶总质量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂陈化与非陈化对环戊烯聚合反应的影响

环戊烯聚合早期采用二元催化体系,因受空气中水和氧的影响较大,聚合重复性差,之后采用添加活化剂的方法稳定催化剂活性^[3,17]。本文采用酚类物质作为活化剂,催化剂的制备方法包括:1)催化剂不陈化,即主催化剂、活化剂与助催化剂溶液分别单独加入到聚合体系中;2)催化剂陈化,即将主催化剂与活性剂溶液在一定温度、一定时间内按比例混合后静置一定时间,然后将陈化后的催化剂与助催化剂分别加入聚合体系中。其他条件相同时催化剂制备方式对催化剂活性及聚合反应的影响见表 1。

表 1 催化剂陈化与非陈化对环戊烯聚合反应的影响
Table 1 The effect of aging and non-aging of the catalyst on polymerization

制备方式	催化剂用量*/ (mol·g ⁻¹)	转化 率/%	反式结构含量 (质量分数)/%	数均相对 分子质量 M_n	重均相对 分子质量 M_w	分子质量 分布 M_w/M_n	T_g / ℃	T_m / ℃
催化剂不陈化	3.5×10^{-6}	70.5	85.6	1.69×10^5	3.13×10^5	1.85	-92.27	13.39
	5×10^{-6}	68.4	83.0	1.53×10^5	2.87×10^5	1.87	-92.52	14.13
催化剂陈化	3.5×10^{-6}	78.05	84.9	1.65×10^5	2.94×10^5	1.78	-92.95	15.87
	5×10^{-6}	75.34	84.7	1.30×10^5	2.16×10^5	1.66	-92.34	16.93

* 表示相对于单位环戊烯质量催化剂 WCl₆ 的物质的量, mol/g, 下同。

由表 1 可以看出,使用钨盐作为环戊烯聚合催化剂时,不论催化剂陈化与否均可使环戊烯有效聚合,但催化剂陈化后活性更高,单体转化率也更高,最高可达 78% 以上。另外还发现,陈化后的催化剂室温下放置 2 个月活性基本维持不变,而未陈化的主催化剂溶液放置 3 d 左右即有少量沉淀出现,表明陈化后的催化剂具有非常好的稳定性。催化剂陈

化后稳定性提高的原因是陈化产物已经不是原来两组分的简单混合,而是伴随着化学反应的发生,含羟基的活化剂与钨盐反应后生成了钨的烷氧基化合物,该化合物的形成不但降低了水、氧等有害杂质对活性中心的破坏,而且使活性中心在有机溶液中的溶解度大大提高,这样就使得催化活性中心数量增加,从而提高了催化剂的活性及稳定性^[3,18]。催化

剂陈化与否对聚环戊烯的反式结构含量、相对分子质量及其分子质量分布、玻璃化转变温度及熔融温度等的影响不大。此外,用该催化剂合成的聚环戊烯的反式结构含量、相对分子质量及其分子质量分布均较适宜,其 T_g 较天然橡胶($-72\text{ }^{\circ}\text{C}$)更低,说明其有更好的低温性能, T_m 与 NR(约 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$)接近,与文献报道的聚环戊烯橡胶结构相当^[18]。

2.2 催化剂用量对环戊烯聚合反应的影响

催化剂用量是评价 TPR 的生产成本及技术经济性的一个重要因素,实验考察了相同条件下催化剂用量对聚合反应的影响。由于在本文实验条件下 TPR 的反式结构含量、玻璃化转变温度及相对分子质量分布等受其他因素影响的变化不大,故暂不作考察,着重分析了催化剂用量对单体转化率及数均相对分子质量的影响,结果见图 1。

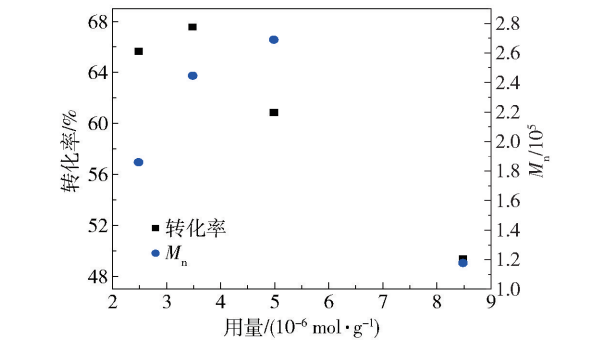


图 1 催化剂用量对单体转化率及聚合物数均相对分子质量的影响

Fig. 1 The effect of catalyst dosage on the conversion and the number average molecular weight of polymer

由图 1 可看出,单体转化率不因催化剂用量的增加而升高,甚至出现降低,这与双烯烃聚合不同,反映出开环聚合的特点。当然催化剂用量不能太少,用量太少活性中心数量不够,但用量太大对提高催化剂活性及聚合转化率并无太大帮助,而且会造成催化剂浪费,这可能是因为催化剂用量太大会造成活性中心聚集从而使部分催化剂失活,与文献^[3]结论一致。当催化剂用量减小至 $3.5\times 10^{-6}\text{ mol/g}$ 之后,单体转化率基本保持稳定,因此通常采用催化剂用量为 $(2.5\sim 3.5)\times 10^{-6}\text{ mol/g}$ 。当催化剂用量为 $2.5\times 10^{-6}\text{ mol/g}$ 时,催化剂活性以 WCl_6 计为每 mol 钨可聚合 $4\times 10^5\text{ g}$ 环戊烯,此时的活性已经达到文献最佳值^[3]。从图 1 还可以看出,随着催化剂用量的增加,数均相对分子质量先升高后降低,与聚合反应转化率的趋势接近,这可能是由

于催化剂用量增大,活性中心数量增加,导致相应的数均相对分子质量降低,与文献^[3]结论一致。

2.3 聚合溶剂对环戊烯聚合反应的影响

聚合溶剂对聚合物溶液黏度、反应过程传质、聚合转化率、聚合物结构以及溶剂循环利用等均会造成不同程度的影响。实验考察了在其他条件相同时不同聚合溶剂对环戊烯聚合反应的影响,结果见表 2。

表 2 聚合溶剂对环戊烯聚合反应的影响
Table 2 The effect of polymerization solvent on cyclopentene polymerization

聚合溶剂	转化率/%	M_n	M_w	M_w/M_n
甲苯	78.08	1.82×10^5	3.17×10^5	1.73
正己烷	69.60	1.85×10^5	3.28×10^5	1.77

由表 2 可以看出,用甲苯作聚合溶剂的单体转化率高于正己烷,但正己烷无毒且沸点较低,有利于溶剂循环使用时的节能降耗,综合考虑采用正己烷作为环戊烯聚合反应的溶剂更合适。从表 2 还可看出,采用甲苯、正己烷作聚合溶剂制得的聚环戊烯数均相对分子质量在 20 万左右,分子质量分布在 1.7~1.8 之间,满足作为通用胶的要求^[7]。

2.4 分子量调节剂与 W 的物质的量比对环戊烯聚合反应的影响

采用 α -烯烃作为分子量调节剂,相同或相近条件下,分子量调节剂与 W 物质的量比对单体转化率及数均相对分子质量的影响见图 2。

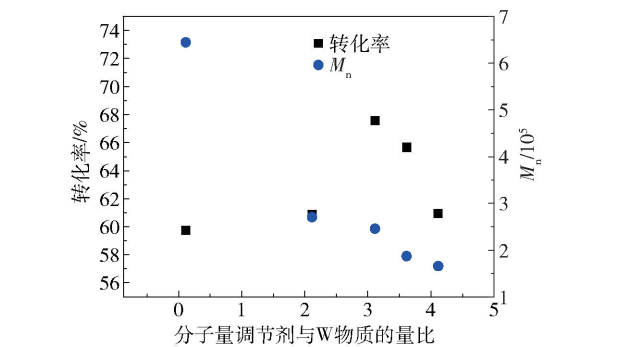


图 2 分子量调节剂与 W 物质的量比对单体转化率及聚合物数均相对分子质量的影响

Fig. 2 The effect of molecular weight regulator/W ratio on conversion and number average molecular weight of the polymer

由图 2 结果可知,当不添加分子量调节剂时,聚合物的数均相对分子质量达 60 万以上,重均相对分

子质量可达 110 万以上,聚合物中凝胶含量超过 43%,此时聚合物溶液黏度太大导致其很难流动,工艺上很难实施。分子量调节剂对聚合物分子量的调节作用非常明显,当分子量调节剂与 W 物质的量比为 2~4 时,聚合物数均相对分子质量为(10~30)万,此时相对分子质量分布在 1.7~2.3 之间,凝胶含量小于 1.0%,可满足通用橡胶对相对分子质量及凝胶含量的要求。由图 2 还可以看出,分子量调节剂与 W 物质的量比对聚合转化率有一定影响,但程度不大且没有一定规律。通常取分子量调节剂与 W 物质的量比为 2~3。

2.5 Al 与 W 的物质的量比对环戊烯聚合反应的影响

烷基铝化合物(简称 Al)是环戊烯聚合催化剂的助催化剂,起到还原剂的作用。Al 与 W 物质的量比决定着 W 盐的还原程度以及活性中心的数量,在相同条件下通过实验考察了 Al 与 W 物质的量比对聚合反应的影响,结果见图 3。

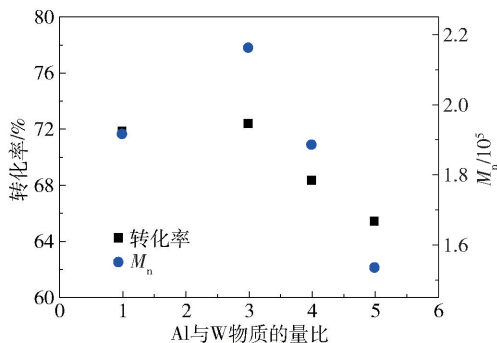


图3 Al 与 W 物质的量比对单体转化率及聚合物数均相对分子质量的影响

Fig. 3 The effect of Al/W ratio on the conversion and number average relative molecular weight of the polymer

由图 3 可以看出,当 Al 与 W 物质的量比为 1~3 时,单体转化率基本不变,随着 Al 与 W 物质的量比继续增大,单体转化率逐渐降低。随着 Al 与 W 物质的量比增大,聚合物分子量先增大然后逐渐减小,但与分子量调节剂相比,Al 与 W 物质的量比的影响程度很小。较合适的 Al 与 W 物质的量比为 1~3。这可能是因为合适的 Al 与 W 物质的量比会使主催化剂适度还原,有利于提高催化剂的催化活性,而 Al 与 W 物质的量比太大或太小,会导致主催化剂还原过度或还原不够,都会对单体转化率产生一定影响。至于 Al 与 W 物质的量比

对聚合物分子量大小的影响目前还没有很好的理由予以解释。

2.6 聚环戊烯的结构

2.6.1 微观结构

环戊烯在钨或钼催化剂作用下通过开环聚合得到聚环戊烯,聚环戊烯有顺式及反式链节结构,其顺反结构含量由催化剂种类及聚合工艺条件等决定,聚环戊烯的化学结构式见图 4。环戊烯聚合反应机理由 Dall'Asta 等得到证明,开环点在环戊烯的双键处,得到的聚环烯烃约含 85% 左右的高分子量无环大分子及 15% 左右分子量为 400~500 的大环齐聚物,聚环戊烯的分子量可通过添加少量 α -烯烃予以调整^[17-19]。

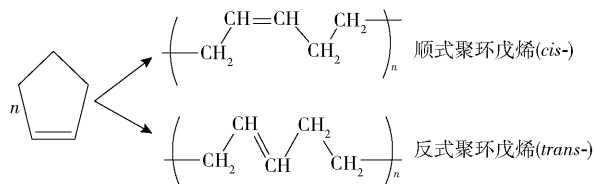


图4 聚环戊烯化学结构式

Fig. 4 The structural formula of polycyclopentene

聚环戊烯中双键的类型及数量常用红外光谱和核磁共振光谱测定,红外光谱法计算反式链节含量时由于所用特征频率和消光系数不同,计算公式也不同,导致所得反式结构含量有差异,其计算公式如式(2)、(3)^[3,18],据文献[3]报道式(2)计算的结果低于式(3)。

$$T = \frac{D_{965}/152}{D_{965}/152 + D_{1404}/9.4} \times 100\% \quad (2)$$

$$T = \frac{D_{965}/10}{D_{965}/10 + D_{720}/6} \times 100\% \quad (3)$$

式中, T 为聚环戊烯的反式结构含量, D_{965} 为红外谱图中聚环戊烯的反式结构在 965 cm^{-1} 处的吸收峰强度, D_{1404} 、 D_{720} 分别为聚环戊烯的顺式结构在 1404 、 720 cm^{-1} 处的吸收峰强度。

聚环戊烯的 ^{13}C NMR 共振谱图见图 5,其中 $\text{trans-}\alpha$ 代表聚环戊烯中 α 位的反式结构碳原子, $\text{cis-}\alpha$ 代表 α 位的顺式结构碳原子, β 代表 β 位的碳原子。

本文在文献[6]基础上采用核磁共振波谱法对聚环戊烯橡胶进行了一维 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 碳谱分析,结合二维核磁法,对聚环戊烯橡胶顺反异构体的核磁谱峰进行归属,顺、反异构体比例 X_{trans} 、 X_{cis} 计

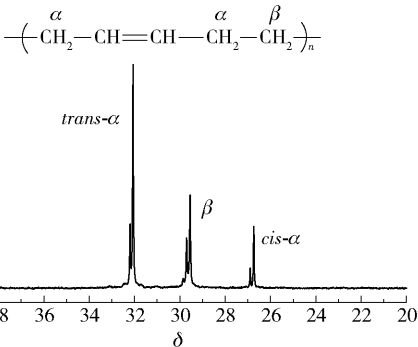


图 5 TPR 的¹³C NMR 共振谱图
Fig. 5 ¹³C NMR spectrum of TPR

算公式为

$$X_{\text{trans}} = A_{\text{trans}} / (A_{\text{trans}} + A_{\text{cis}}) \times 100\% \tag{4}$$

$$X_{\text{cis}} = 100\% - X_{\text{trans}} \tag{5}$$

式中, A_{trans} 为化学位移在 32.3 ~ 33.5 范围内的峰面积; A_{cis} 为化学位移在 27.4 ~ 27.9 范围内的峰面积。

根据式(4)、(5)计算得到聚环戊烯橡胶反式异构体含量,并与红外法结果进行了比对,结果见表 3。

表 3 聚环戊烯橡胶反式含量测试方法比较
Table 3 Comparison of methods for determining the trans content of polycyclopentene rubber

样品编号	红外计算结果/%	核磁计算结果/%
1	89.2	85.9
2	87.9	84.9
3	91.6	86.0
4	88.8	85.7
5	87.3	84.4

由表 3 可看出,红外光谱法与核磁共振法相比结果偏高且相对误差较大,但二者的平行性较好。这是因为红外光谱法仅适用于组分简单、特征吸收带不重叠、浓度与吸收度呈线性关系的样品,且易在制样过程中引入误差,但此方法操作简单,可用于聚环戊烯橡胶结构的初步分析。而核磁共振碳谱分辨率高,对聚环戊烯橡胶顺、反异构体比例的测定影响因素少,可靠性高,适合于对聚环戊烯橡胶顺反异构体含量的定量分析。

2.6.2 分子量及分子量分布

聚合物的相对分子质量及分子量分布不但对其应用性能有影响,而且还会影响其门尼黏度及加工性能。在环戊烯聚合过程中通过添加分子量调节剂可以实现聚合物分子量的调节,但分子量分布的变

化不大。图 6 是典型的反式聚环戊烯橡胶的 GPC 谱图,图中 TPR 的峰值相对分子质量为 28.3 万,数均相对分子质量为 17.8 万,相对分子质量分布为 1.75,相对分子质量及分布均较适宜。

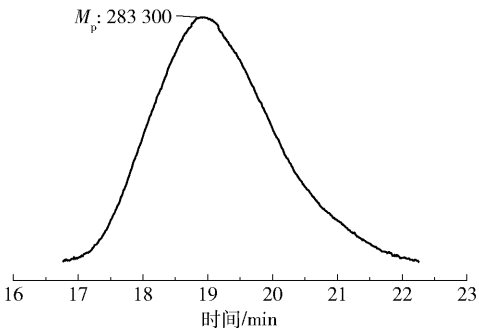


图 6 TPR 的相对分子质量及分子量分布
Fig. 6 The relative molecular weight and molecular weight distribution of TPR

2.6.3 DSC 谱图

TPR 的 DSC 谱图如图 7 所示。由图 7 可看出,TPR 的 T_g 小于 $-92\text{ }^{\circ}\text{C}$,说明其在低温下仍有较好的弹性,其低温性能甚至好于 NR; T_m 在 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,与 NR 的 T_m 接近,并且在 $-50\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间有一个较大的吸热峰,初步判断含有部分结晶,结晶含量仍有待进一步研究。由文献[18]知,TPR 在室温下($20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右)不结晶,拉伸时会很快结晶,但可以通过调节顺反结构含量或添加增塑剂使其结晶速度与通用橡胶相近,满足通用橡胶基本性能的要求。

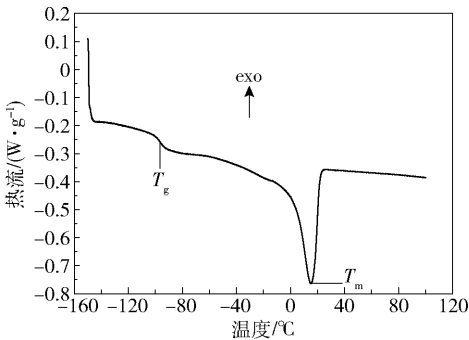


图 7 TPR 的 DSC 谱图
Fig. 7 The DSC curve of TPR

3 结论

(1) 确定了用于 TPR 合成的催化剂制备工艺条件,即主催化剂溶液与活化剂溶液按比例混合并陈化,此时催化剂具有较高的活性及稳定性。甲苯及正己烷作为聚合溶剂均可使环戊烯有效聚合。

(2) 当催化剂 WCl_6 用量为 $(2.5 \sim 3.5) \times 10^{-6} \text{ mol/g}$, 分子量调节剂与 W 物质的量比为 2 ~ 3, Al 与 W 物质的量比为 1 ~ 3 时, 单体转化率大于 78%, TPR 反式结构含量(质量分数)约为 85%, 玻璃化温度小于 -92°C , 数均相对分子质量在 10 万 ~ 30 万之间, 相对分子质量分布在 1.5 ~ 2.5 之间, 满足通用橡胶对结构及分子量的要求。

参考文献:

- [1] 庞德仁, 郑玉莲, 陈文启. 环戊烯和双环戊二烯共聚的新型橡胶: I 共聚合规律的研究[J]. 合成橡胶工业, 1981, 4(4): 288 - 291.
PANG D R, ZHENG Y L, CHEN W Q. A new type of rubber copolymerized with cyclopentene and dicyclopentadiene: I Study on the rule of copolymerization [J]. China Synthetic Rubber Industry, 1981, 4(4): 288 - 291. (in Chinese)
- [2] 庞德仁, 陈文启. 环戊烯-双环戊二烯共聚的新型橡胶: II 共聚物的结构分析和性能的研究[J]. 合成橡胶工业, 1981, 4(5): 374 - 387.
PANG D R, CHEN W Q. A new type of rubber copolymerized with cyclopentene and dicyclopentadiene: II Structure analysis and properties of copolymers [J]. China Synthetic Rubber Industry, 1981, 4(5): 374 - 387. (in Chinese)
- [3] 中国科学院吉林应用化学研究所. 在甲苯中以 WCl_6 - Et_3AlCl_3 -四氯苯酚为催化剂的环戊烯开环聚合[J]. 合成橡胶工业, 1978, 1(4): 12 - 18.
Jilin Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences. Ring opening polymerization of cyclopentene in toluene with WCl_6 - Et_3AlCl_3 -tetrachlorophenol as catalyst [J]. China Synthetic Rubber Industry, 1978, 1(4): 12 - 18. (in Chinese)
- [4] 宋志华, 曹淑荣, 韩金兰, 等. 反式聚环戊烯橡胶的性能[J]. 合成橡胶工业, 1983, 6(6): 445 - 448.
SONG Z H, CAO S R, HAN J L, et al. Performance of trans-polycyclopentene rubber [J]. China Synthetic Rubber Industry, 1983, 6(6): 445 - 448. (in Chinese)
- [5] 贺小进, 韩书亮, 李传清. 反式聚环戊烯橡胶研究进展[J]. 弹性体, 2013, 23(6): 62 - 67.
HE X J, HAN S L, LI C Q. Advance in research on trans-polycyclopentenamer rubber [J]. China Elastomerics, 2013, 23(6): 62 - 67. (in Chinese)
- [6] 关敏, 毕海鹏, 王足远, 等. 核磁共振波谱法测定聚环戊烯橡胶的微观结构[J]. 化学分析计量, 2013, 22(4): 37 - 40.
GUAN M, BI H P, WANG Z Y, et al. Microstructure determination of polycyclopentene rubber by nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2013, 22(4): 37 - 40. (in Chinese)
- [7] 贺小进, 张杰, 徐林, 等. 反式聚环戊烯橡胶性能研究[J]. 弹性体, 2016, 26(5): 58 - 62, 68.
HE X J, ZHANG J, XU L, et al. Performance of trans-polycyclopentene rubber [J]. China Elastomerics, 2016, 26(5): 58 - 62, 68. (in Chinese)
- [8] 贺小进, 徐林, 韩书亮, 等. 反式聚环戊烯橡胶性能研究[C]//2014 年国际橡胶会议论文集. 北京: 中国化工学会橡胶专业委员会, 2014: 745 - 749.
HE X J, XU L, HAN S L, et al. Study of the performance of trans-polycyclopentene rubber [C] // Symposium of International Rubber Conference 2014. Beijing: Rubber Institute, Chemical Industry and Engineering Society, 2014: 745 - 749. (in Chinese)
- [9] 王雪, 贺小进, 邱迎昕, 等. 反式聚环戊烯橡胶在轮胎胎面胶中的应用[J]. 弹性体, 2019, 29(5): 50 - 55.
WANG X, HE X J, QIU Y X, et al. Application of trans-polycyclopentene rubber in tire tread compound [J]. China Elastomerics, 2019, 29(5): 50 - 55. (in Chinese)
- [10] 角替靖男, 武山庆久. 环戊烯开环聚合物及其制造方法: CN102782005A [P]. 2012-11-14.
YASUO T, YOSHIHISA T. Ring-opening polymer of cyclopentene and method for producing same: CN102782005A [P]. 2012-11-14. (in Chinese)
- [11] 角替靖男, 武山庆久. 环戊烯开环聚合物及其制造方法: CN102791762A [P]. 2012-11-21.
YASUO T, YOSHIHISA T. Cyclopentene-ring-opened polymer and production process thereof: CN102791762A [P]. 2012-11-21. (in Chinese)
- [12] 角替靖男, 坂东文明. 环戊烯开环聚合物及其制造方法、聚合物组合物以及聚合物交联物: CN 106459383B [P]. 2018-12-07.
YASUO T, FUMIAKI B. Cyclopentene ring-opening polymer and its manufacturing method, and polymer crosslinked polymer composition: CN 106459383B [P]. 2018-12-07. (in Chinese)
- [13] 角替靖男, 杉村岳史. 环戊烯开环共聚合物、其制造方法及橡胶组合物: CN105073823B [P]. 2017-08-25.
YASUO T, SUGIMURA T. Cyclopentene ring-opening copolymer, manufacturing method thereof and rubber composition: CN105073823B [P]. 2017-08-25. (in Chinese)

- [14] 角替靖男, 早野重孝, 杉村岳史. 环戊烯开环聚合物及其制造方法: CN103154075B [P]. 2016-03-16.
YASUO T, SHIGETAKA H, SUGIMURA T. Cyclopentene ring-opening polymer and its manufacturing method: CN103154075B [P]. 2016-03-16. (in Chinese)
- [15] 似鸟广幸, 奥野晋吾, 角替靖男. 环戊烯开环共聚物及其制造方法: CN10312749A [P]. 2018-10-08.
HIROYUKI N, SHINGO O, YASUO T. Cyclopentene ring-opening copolymer and method for producing same: CN10312749A [P]. 2018-10-08. (in Chinese)
- [16] 似鸟广幸, 奥野晋吾, 仓本直明, 等. 环戊烯开环共聚物: CN107922594A [P]. 2018-04-17.
HIROYUKI N, SHINGO O, NAOAKI K, et al. Cyclopentene ring-opened copolymer: CN107922594A [P]. 2018-04-17. (in Chinese)
- [17] 黄葆同. 络合催化聚合合成橡胶[M]. 北京: 科学出版社, 1981: 491–492.
HUANG B T. Synthesis of rubber by complex catalytic polymerization [M]. Beijing: Science Press, 1981: 491–492. (in Chinese)
- [18] DALL'ASTA G. Preparation and properties of polyalkenamers[J]. Rubber Chemical Technology, 1974, 47: 511–591.
- [19] CALDERON N, OFSTEAD E A, JUDY W A. Ring-opening polymerization of unsaturated alicyclic compounds [J]. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 1967, 5(9): 2209–2217.

Synthesis and structure analysis of *trans*-polycyclopentene rubber

HE XiaoJin^{1,2} QIU YingXin^{1,2} WANG Xue^{1,2} CAO DaPeng³ CHEN JianJun^{1,2}
BU ShaoHua^{1,2} LUO JunJie^{1,2}

(1. Yanshan Branch, Beijing Research Institute of Chemical Industry, Sinopec, Beijing 102500;

2. National Engineering Research Center for Synthesis of Novel Rubber and Plastic Materials, Sinopec, Beijing 102500;

3. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The synthesis of *trans*-polycyclopentene rubber (TPR) has been studied and the effects of varying the preparation of the tungsten-based catalyst and the polymerization conditions were investigated. The catalyst exhibited high activity and stability after aging. Toluene and n-hexane were suitable solvents for cyclopentene polymerization. When the catalyst loading was $(2.5 - 3.5) \times 10^{-6}$ molW/g monomer, the molar ratio of molecular weight regulator (n-butene)/W was 2–3 and the triisobutyl-aluminium/W ratio was 1–3, the monomer conversion rate reached a maximum of 78%, the TPR trans-structure content was about 85%, the glass transition temperature was lower than $-92\text{ }^{\circ}\text{C}$, the number average molecular weight was in the range 100 000–300 000 and the relative molecular mass distribution was in the range 1.5–2.5. These meet the structure and molecular weight requirements for rubber for general.

Key words: *trans*-polycyclopentene rubber; catalyst; aging; activator; molecular weight regulator