

反式聚环戊烯橡胶的研究进展

贺小进, 韩书亮, 李传清

(中国石化北京化工研究院燕山分院 合成橡胶研究室, 北京 102500)

摘要:介绍国内外反式聚环戊烯橡胶(TPR)的发展现状,对TPR的单体来源、合成工艺、聚合用催化剂、加工硫化特点及物理性能进行阐述,并为TPR的发展提出建议。TPR的玻璃化温度较低,具有生胶强度较大,尤其是高温拉伸强度较大、耐磨性能较好和加工性能优异的特点,还易与其他通用橡胶并用,可用于生产轮胎,特别适用于载重轮胎。

关键词:反式聚环戊烯橡胶;单体;合成工艺;性能

中图分类号:TQ333.99 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2014)05-0259-06

环戊烯催化聚合可以得到聚环戊烯,聚环戊烯有顺式结构和反式结构,它们均具有橡胶的性能。反式聚环戊烯橡胶(TPR)的玻璃化温度低,生胶强度大,粘着性、气密性及收缩性较好,耐屈挠性强,炭黑及油填充量大,不冷流,加工性能优异,将TPR与异戊橡胶(IR)并用可大大改善IR的加工性能。TPR硫化胶的弹性高、滞后低、耐磨性能优异,可用于生产轮胎,特别是其在高温下的拉伸强度大,适合用于生产载重轮胎。环戊烯与双环戊二烯共聚得到的新型橡胶屈服强度和撕裂强度均大于天然橡胶(NR),硫化胶的拉伸强度与NR相当。本文简要介绍TPR的研究进展。

1 国内外TPR发展现状

20世纪70年代国外已经开始进行TPR研究,并建成了中试装置,但至今未见有建成工业装置的报道。环戊烯反式聚合均采用溶液聚合工艺,催化剂大多为钨盐-烷基铝催化体系,早期为二元催化体系,由于聚合重复性差,后来采用加入活化剂的三元催化体系,不仅能稳定聚合,且能提高催化活性,较好的活化剂有酚类、醇类及过氧化物等。国外从事TPR开发的公司包括德国朗盛公司,美国固特异公司、固特立公司、壳牌石油

公司和日本住友株式会社等。

国内在20世纪80年代曾开展过环戊烯的均聚及共聚研究。中国科学院长春应用化学所开展环戊烯均聚及与双环戊二烯共聚时,所用催化剂为 $\text{WCl}_6\text{-Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$,活化剂为四氯苯酚,每克单体的催化剂 WCl_6 用量为 5.0×10^{-6} mol,聚合温度为 0°C ,单体浓度为20%,聚合时间为1~2 h,单体转化率为80%~90%,聚合物的反式结构质量分数为0.95左右,TPR的性能接近NR,共聚橡胶的拉伸强度甚至大于NR,耐屈挠强度远大于NR^[1-2]。中国石化北京化工研究院燕山分院于20世纪80年代也开展过环戊烯的反式聚合,所用催化剂为 $\text{WCl}_6\text{-四氯苯酚-Al(i-Bu)}_3$ 三组分催化体系,该催化剂不仅具有高活性,且具有突出的稳定性,连续使用数月而不影响转化率、相对分子质量和链节结构。当每克单体的催化剂 WCl_6 用量为 $3.0 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-6}$ mol、反应温度约为 0°C 、单体浓度为20%时,单体的极限转化率为80%左右^[3]。目前我国的TPR合成仅处于实验室研究阶段,还未见建成中试或工业装置的报道。

20世纪80年代后期,TPR的研发逐渐走向低谷,专利申请及发表文章数量逐渐减少,这时开始有人尝试采用茂金属催化剂进行环戊烯聚合研究^[4-6],但仅处于研究探索阶段,不具有工业应用价值。造成目前TPR研发滞后的主要原因笔者认为一是 C_5 资源开发滞后,导致聚合用单体环戊

作者简介:贺小进(1962—),男,陕西蒲城人,中国石化北京化工研究院燕山分院高级工程师,硕士,主要从事高分子合成研究工作。

烯的来源受限,二是对TPR的应用研究较少,导致其应用受限。最近几年随着C₅资源的丰富、C₅分离技术的提高以及合成橡胶领域的高速发展,TPR的开发重新引起重视。

2 单体的来源

早期由于分离技术的限制,常将C₅当燃料燃烧或制备C₅石油树脂,其附加值较低,造成资源的严重浪费。随着我国乙烯项目陆续建成投产,C₅资源将更加丰富。2010年国内裂解C₅资源量为210万t,2012年达到230万t,乙烯裂解副产物的C₅馏分中含有15%~20%的环戊二烯(CPD)和双环戊二烯(DCPD),含约3%的环戊烯,2012年环戊二烯的产量为35万~46万t,环戊烯的产量约为7万t,环戊二烯及环戊烯的综合利用引起广泛关注。

环戊烯的来源一是直接从C₅中分离,二是将CPD加氢。将DCPD转化成环戊烯的方法已有报道。在德国朗盛公司方法中,DCPD在温和条件下解聚,蒸馏出CPD单体后送入加氢反应器。可在液相中用一种固体或可溶解催化剂进行加氢。加氢后脱除废气,再把粗环戊烯进行分馏,即可生成聚合级单体。

法国石油研究所介绍了一种高活性可溶催化剂,可对CPD进行选择加氢制备环戊烯。该催化剂将(CPD)₂Ti(OPh)₂与Li(t-BuO)₃AlH结合使用,当用纯度为90%的DCPD时,转化率为99.99%,选择性为97%^[6]。

近年来国内对DCPD进行加氢制备环戊烯的研究非常热门,发表文章也很多。周秀凤等^[7-8]用钯(Pd)催化剂在固定床反应器中进行了环戊二烯选择加氢制备环戊烯研究,采用Pd质量分数为0.003~0.005的载体 γ -Al₂O₃为催化剂,经二段加氢DCPD的总转化率达99.5%,环戊烯的选择性超过90%。

目前精制DCPD(质量分数大于0.99)每吨的价格约为6500元,按此价格将DCPD热解后加氢制得的聚合级环戊烯每吨的价格不超过1万元,其价格较制备异戊橡胶(IR)、顺丁橡胶(BR)及丁苯橡胶(SBR)的单体便宜很多,因此制备TPR在单体成本上有很大优势。

3 反式聚环戊烯的制备

3.1 聚合工艺

环戊烯的聚合方法为溶液法,反应温度为0~30℃,与BR和IR的聚合工艺相似,既可采用连续法聚合也可采用间歇法聚合。环戊烯聚合速度快,反应放热少,放热量为18.392 kJ·mol⁻¹,远低于丁二烯及异戊二烯的聚合热(丁二烯聚合热为72.732 kJ·mol⁻¹,异戊二烯聚合热为73.986 kJ·mol⁻¹),反应过程中温度容易控制,并且反应过程对设备无腐蚀。这些因素足以降低设备和运行成本,其聚合过程的成本至少应该与同等规模的其他溶液聚合弹性体相当,也可以用其他溶液聚合装置进行TPR生产。

Eilert A. Ofstead等^[9]采用连续聚合法开展环戊烯与环戊二烯的共聚,反应器体积为3.785 L,并带有冷却盘管及搅拌器的玻璃反应釜。反应釜上分别配有单体、溶剂、钨催化剂溶液和有机铝溶液的进料管,进料管插到聚合物液面以下,反应器卸料管上带有调节阀用以调节聚合物溶液的卸料速率。其中有3个储罐用以储存单体和溶剂的混合物、钨催化剂溶液及有机铝溶液,储罐上均配有计量泵用以精确控制进入反应器的溶液流量。环戊二烯、环戊烯及溶剂混合物预先混合后通过装填有无水铝及硅胶的干燥床纯化后进入储罐,然后进入反应器。钨催化剂配成浓度为0.018 mol·L⁻¹的甲苯或环己烷溶液,向催化剂溶液中加入活化剂乙醇(乙醇与钨的摩尔比为1:1)和五氯苯酚(五氯苯酚与钨的摩尔比为1:1),催化剂与活化剂反应后向溶液中通入氮气以排出反应生成的氯化氢气体,然后用己烷或环己烷将其稀释至4.5 mmol·L⁻¹,稀释后催化剂溶液转移进储罐并经计量后进入反应器。在干燥己烷中浓度为0.014 mol·L⁻¹的有机铝溶液转移至储罐后计量进入反应器。该体系所用催化剂与环戊烯的摩尔比为1:4000,在连续反应前1~2 h,催化剂用量为正常用量的2倍,随后催化剂用量恢复为正常值,反应条件平稳后连续运行6 h,得到环戊二烯与环戊烯的共聚物。聚合反应温度为0~75℃,反应停留时间为47~69 min,转化率为53%~66%,聚合物中凝胶质量分数接近0,双环戊二烯质量分数为0.18~0.54,玻璃化温度为

—83~—24 ℃, 门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]为60~148。

3.2 环戊烯开环聚合催化剂

从文献[10-12]得知, Natta 等在探索有效的开环聚合催化剂方面做了很多工作, 结果发现ⅣB和ⅥB族(钨、钼、钽、钼等)及ⅦB族过渡金属卤化物与烷基金属化合物组成的 Ziegler-Natta 型可溶性催化剂效果较好, 后期也有采用茂金属催化剂中的活性较高的钨和钼催化剂, 最合适的有机金属化合物是有机铝化合物。后来又有研究开环聚合催化剂, 提出了许多改进, 下面介绍几种主要的催化剂。

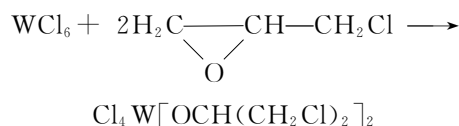
(1) 钨或钼二组分催化剂。Natta, G. Dall' Asta 和 G. Mazzanti 于 1963 年首先发现可以用均相的钨、钼两元催化剂使环戊烯进行开环聚合。这类催化剂是由钨或钼的卤化物或有机酸盐如六氯化钨、五氯化钼、氧氯化物、乙酰丙酮钨或钼等与Ⅰ~ⅣA族有机金属化合物或氢化物所组成, 二者的摩尔比为 1 : 0.5~0.8, 视所用组分及所要求达到的结果而变化。高价金属卤化物比低价好, 因为它在反应介质中溶解度较大。有机金属化合物例如三烷基铝或一卤或二卤烷基铝最合适。也有人用锡或硅有机化合物为助催化剂。

(2) 钨或钼三元催化剂。钨或钼二组分催化剂对环戊烯开环聚合的催化活性较大, 但由于二元体系受空气中水和氧气的影响较大, 存在着聚合结果重现性差, 催化剂消耗量大及溶液聚合时转化率低等缺点。

为了克服上述缺点, 1965 年 G. Dall' Asta 等^[13]提出了加入第三组分的三元催化体系, 加入含氧化合物作为活化剂, 其中包括水、二氧化碳、胺、醚、酮、醛、酸、酯、醇、酚、醌及过氧化物等。三组分 Ziegler-Natta 型钨或钼催化剂是环烯烃开环聚合最重要和最希望用于工业生产的催化剂, 它的优点是活性高, 减少了 Friedel-Crafts 型副反应, 用量低, 当单体与过渡金属化合物的摩尔比为 20 000 : 1 或更高时仍有较大的聚合速率等, 有的还有调节聚合物相对分子质量的作用, 活化剂与 WCl_6 的摩尔比为 1 : 1 或 2 : 1 时活性最大。在加入有机铝化合物前, 先使活化剂与氯化钨溶液反应比较合适, 在单体存在条件下, 氯化钨

与过氧化物或醇反应形成红色溶液, 加入有机铝化合物后溶液转变成深棕色, 立即引发聚合并有很高的聚合速率, 先将有机铝化合物加到 WCl_6 溶液中, 然后再加入含氧活化剂, 就看不到明显的活化作用, 这可能是由于活化剂与金属烷基键反应形成了烷基铝氧基化合物的缘故。

近年来, 在含氧活化剂方面作了大量研究, 提出了多种化合物。其中环氧化合物及多氯苯酚是一类稳定、高效、通常生成反式聚环戊烯的活化剂, 其催化剂六氯化钨、环氧化合物和有机铝化合物的组分为 1 : 1~2 : 0.6~1.5, 环氧化合物与六氯化钨可能发生的反应如下:



一些用于环戊烯反式聚合的催化体系如表 1 所示^[14-30]。

从表 1 可以看出, 通过调节催化剂的组成及组分配比, 环戊烯反式聚合的催化剂活性及转化率均可以达到较高值, 催化剂活性可以达到甚至超过 IR 制备用催化剂的活性, 环戊烯反式结构的质量分数可以根据需要进行调节, 最高可达到 0.99。

(3) 钽、铌、铈催化剂。Ziegler-Natta 型钽和铌系催化剂最早是由 Uranek 和 Trepka 发现的, 合适的催化剂由摩尔比为 1 : 1 或 1 : 2 的 $TaCl_5$ 或 $NbCl_5$ 与 R_3Al 组成, 钽系催化剂的活性比铌系高。G. Günther 等^[31]采用 α -氯丙酮或环氧氯丙烷为活化剂的 $TaCl_5$ - $AlCl_3$ 催化剂, 反应温度为 0~20 ℃时, 在芳烃中使环戊烯主要聚合成反式聚环戊烯。其发现 $ReCl_5$ - i - Bu_3Al 或 $ReCl_5$ - Et_2AlCl 在 -40~-30 ℃时可使环戊烯聚合成高相对分子质量的顺式聚环戊烯。

黄葆同等^[32]发现有机铝化合物中烷基对聚合物的结构有很大影响, 应用 $ReCl_5$ - Et_3Al 在 -20 ℃下主要生成反式聚环戊烯, 而用 i - $BuAl$ 则得到顺式聚合物, 使用 Et_2AlCl 又生成无规聚环戊烯。这类催化剂由于活性低、价格高, 在工业上很难应用, 但在学术上具有一定意义。

(4) 茂金属催化剂。W. Mark Kelly 等^[4]用茂钨与烷基铝氧烷作催化剂开展环戊烯聚合, 得

表 1 环戊烯反式聚合的催化体系

主催化剂	助催化剂	活化剂	100 g 单体中过渡金属 物质的量/mmol	聚合物结构	转化率/%	参考文献
WCl ₂	Al(C ₂ H ₅) ₂ X, Al ₂ (C ₂ H ₅) ₃ X ₃ , Al(C ₂ H ₅)X ₂	过氧化苯甲酰	0.5~7.7	反式、顺式	70	[14]
WCl ₆	AlR ₃	六氯环戊二烯、氯代烯烃 或二烯烃	0.2~4	反式质量分数为 0.9	78	[15]
WCl ₆	AlR ₃	环氧氯丙烷	0.3~2	反式质量分数大于 0.95	80	[16]
WCl ₆	AlR ₃	过氧化钠				[17]
WCl ₆ , TaCl ₅	烷基铝		0.4	反式	78	[18]
WCl ₆	SnR ₃ H	环氧化物、醛、醇、过氧化物 或硝基化合物	0.2~0.8	反式质量分数为 0.938	78	[19]
WCl ₆	烷基铝	脂肪烃或芳香烃硝基化合物	1.45	反式质量分数为 0.934	80	[20]
WCl ₆	Al ₂ Et ₃ Cl ₃		0.03~0.29	反式质量分数为 0.92	77	[21]
WCl ₆	烷基铝	环氧化物、卤醇或卤酚	0.15~0.50	反式	80	[22]
TaX ₆ , TaOCl ₄	烷基铝	烷基卤化物、芳基氯化物、卤酮、 卤醇、卤醚、氢卤酸和氢卤酸盐		反式质量分数为 0.95	94	[23]
MoCl ₅ , WOCl ₄ , WCl ₆	二乙基氯化铝 二丁基氯化铝	碘水	0.01~10	反式	40~67	[24]
四(2,6-二异丙基苯 氧基)二氧化钨	二氯乙基铝		0.01~0.27	反式质量分数为 0.99	89	[25]
WCl ₆ , WBr ₆ , WOCl ₄	烷基卤化铝	羧基丙腈 3-羟 基-2 甲基丙腈	0.10	反式质量分数为 0.92	77	[26]
WCl ₆	有机锡化合物	有机硅化合物, 醚		反式	98	[27]
WCl ₆ , WBr ₆ , WOCl ₄	烷基卤化铝	醇, 多氯酚	0.19	反式		[28]
TaCl ₆	烷基卤化铝	3-氯环戊烯, 氯苯, 氯酚, 环氧氯丙烷, 氯丙酮		反式质量分数为 0.80~0.95	94	[29]
WCl ₆	烷基卤化铝	饱和羧酸或二羧酸酯			23	[30]

注: X—卤素, R—烷基基团。

到环戊烯的聚合物及齐聚物。茂金属催化剂用于环戊烯聚合仅处于研究探索阶段,还不具有工业应用价值。

4 TPR 的性能

TPR 的玻璃化温度(−90 ℃)与顺式聚丁二烯相近(−95 ℃)。Minchak 和 Tucker 测定了聚合物结构对晶体熔点的影响,当 TPR 的反式结构质量分数分别小于 0.05,0.75,0.80,0.85 和 0.90 时,其熔点分别为 −41, −15, 0, +15 和 +18 ℃(前 4 个采用膨胀法测试,第 5 个采用差热法测试)。此外,TPR 的晶体熔点越高,其结晶速度越快。Haas 和 Teisen 研究了 0 ℃下不同反式结构含量的 TPR 的结晶速度(以半结晶周期表示),当 TPR 的反式结构质量分数分别达 0.87, 0.89, 0.90 和 0.93 时,其半结晶周期分别为 45, 13, 0.8 和 0.3 h。

TPR 反式结构含量与熔点和结晶速度的关

系直接影响其加工性能和硫化产品的物理性能。弹性体的结晶度与生胶的强度存在内在联系,硫化前用应力-应变测定法来确定弹性体(原料或硫化前加有填充物、油及硫化剂的混炼胶)的拉伸强度。较大的拉伸强度作用较大,因为弹性体用作子午线轮胎和载重轮胎需要较大的生胶强度。Haas 和 Teisen 对于含 50 份炭黑的 100 份 NR, SBR, BR 和 TPR 的拉伸强度进行对比,发现 TPR 的拉伸强度比其他通用橡胶大,几乎与 NR 一样^[6]。同时由以上结果还可以看出,TPR 生胶的半结晶周期随着反式链节结构含量的减小而明显延长,当 TPR 中反式结构质量分数为 0.87 时,半结晶周期为 45 h,与 NR 的半结晶周期(50 h)接近,熔点也与 NR 的熔点(30 ℃)接近,因此可考虑在 TPR 主要物理性能损失不大的情况下,适当降低其反式结构的含量,以协调 TPR 的结晶速率与应用的矛盾。

Robert John Minchak^[33]采用环戊烯与双环戊二烯共聚制得共聚橡胶,通过调节各组分比例得到产品的凝胶质量分数为0.041,聚合物中DCPD的质量分数可以达到0.96。硫化胶的拉伸强度可以达到26.2 MPa,拉断伸长率可以高达565%,具有一定实用性。

Hiroshi Wakabayashi^[34]通过环戊烯与多环烯烃共聚得到的共聚橡胶硫化胶拉伸强度为23.0 MPa,拉断伸长率为480%~540%,邵尔A型硬度约为65度。

Jacques R Kohler 等^[35]通过向每100份的SBR或BR中加入不超过50份且特性粘度大于4 dL·g⁻¹的TPR,使SBR或BR的拉伸强度增大,TPR的用量为10~25份时,并用胶的拉伸强度比溶聚丁苯橡胶大,拉断伸长率最大可达1900%,门尼粘度可调,且加工性能较好。

宋志华等^[3]对中国石化北京化工研究院燕山分院合成的TPR进行性能测试,其物理性能良好,介于IR与BR之间,具有较高的生胶强度、良好的混炼胶挺性、优良的动态耐屈挠龟裂性和耐磨性能。TPR是一种结晶性橡胶,结晶作用使其在应力上具有自补强作用,但低温结晶速率过大,使其应用受到一定限制。

庞德仁等^[2]对环戊烯-双环戊二烯共聚橡胶的结构与性能进行研究,其胶料拉伸强度是通用橡胶中最大的,可达到NR的5倍,充油质量分数为0.30的胶料拉伸强度仍然可以达到甚至超过NR,将其与IR并用,有望改善IR的加工性能,而不影响IR的其他性能,共聚硫化胶的拉伸强度接近IR和NR。

5 TPR的加工及硫化

TPR是不饱和聚合物,其不饱和度与NR,SBR和BR相当,可用传统硫化剂/促进剂体系进行硫化。德国Farben Fabriken公司曾对TPR的硫化进行详细论述。

5.1 加工

(1)以炭黑为填料填充的TPR胶料具有较大的强度。

(2)用于轮胎外胎胶料中其粘合性能优异。

(3)用作配料与其他胶料并用时,混炼速率大

并且分散性好。

5.2 硫化

(1)在低氧化锌和硬脂酸用量下具有最佳的拉伸强度。

(2)硫化促进剂用量小。

(3)炭黑和润滑剂的填充量较大。

(4)无硫化还原之虞。

5.3 硫化产品性能

(1)即使填充油含量较高,其模量仍较大。

(2)动态模量和弹性高。

(3)耐磨性能优异。

(4)抗湿滑性能较好。

此外,TPR可以与任意比例的通用橡胶并用,配合性好。当然对于给定的混合配方,在硫化时必须进行调整,以期得到物理性能较好的胶料。TPR在轮胎生产过程中,不会出现任何有关相容性方面的问题。

6 建议

一种新型通用弹性体要具有工业应用前景,一般应满足以下条件:(1)单体供给充足,成本低;(2)制造成本具有竞争性;(3)加工性能好;(4)与通用弹性体有良好相容性。合成TPR的单体环戊烯资源丰富、成本低,制备工艺简单,产品加工性能好,硫化胶物理性能较好,这些将使其成为通用橡胶的有力竞争对手。另外我国有大量杜仲橡胶资源,目前反式异戊橡胶的发展也非常迅速并正在建设年产3万t的工业装置,TPR的总体性能优于反式异戊橡胶,产品用途较反式异戊橡胶更广泛,TPR的开发可以借助反式异戊橡胶先期开发的优势,与其互相支撑,共同发展。

随着我国汽车工业的高速发展,预计未来几年我国通用橡胶用量将较大幅度增大,同时随着我国乙烯改扩建装置陆续投入使用,国产C₅包括环戊二烯资源将更加丰富,C₅综合利用将被提到议事日程,因此目前在我国开展环戊二烯综合利用具有重大的现实意义。我国曾开展过TPR合成研究,其产品性能与通用橡胶接近,建议国内有C₅资源的企业加大对环戊烯制备弹性体的开发力度,早日使该项目实现产业化,降低通用橡胶的成本及对NR的依赖,为企业带来可观经济效益,

为用户带来实实在在的好处。

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): 288-292.
- [2] 庞德仁,陈文启. 环戊烯和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.
- [3] 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.
- [4] Mark Kelly W, Wang Shaotian, Scott Collins. Polymerization of Cyclopentene Using Metallocene Catalysts; Competitive Cis- and Trans-1,3 Insertion Mechanisms[J]. Macromolecules, 1997, 30(11): 3151-3158.
- [5] 焦宁宁. 茂金属环烯烃聚合物技术进展[J]. 塑料科技, 2002(3): 50-54.
- [6] Nissim Calderon. 用开环聚合制造反式 1,5-聚戊烯橡胶[J]. 林治田,译. 石油化工译丛, 1991(3): 47-51.
- [7] 周秀凤. 环戊二烯选择加氢制环戊烯[J]. 化学工程师, 2009, 11(12): 72-74.
- [8] 米镇涛,杨军,李家玲. 双环戊二烯固定床加氢催化体系研究[J]. 燃料化学学报, 1997, 25(6): 492-497.
- [9] Eilert A Ofstead, Cuyahoga Falls. Cyclopentene Copolymerization Process[P]. USA: USP 4 239 874, 1980-12-16.
- [10] Gino Dall'Asta. Preparation and Properties of Polyalkenamers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1974, 47(3): 514-591.
- [11] Mihai Dimonie. Relationship between Structure and Stereoselectivity in Ring-opening Metathesis Polymerization Catalytic Systems[J]. A Special Volume Devoted to the Ninth Symposium on Olefin Metathesis. 1992, 76(1-3): 79-91.
- [12] Mihai Dimonie. Stereochemical Aspects of Cycloolefins Polymerization with WCl_6 -based Methesis Catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis, 1994, 35(1): 698-699.
- [13] Gino Dall'Asta, Carella G. Polymerisation of Cycloolefins [P]. Great Britain: GB 1 062 367, 1965-02-11.
- [14] Giorgio Mazzanti, Gino Dall'Asta, Giulio Natta. Process for the Polymerization of Cyclopentene to Unsaturated High Polymers[P]. Canada: CA 843494, 1970-06-02.
- [15] Oberkirch Wolfgang, Gunther Peter, Pampus Gottfr. Process for the Polymerization with Ring Opening of Cyclopentene [P]. Canada: CA 890409(A), 1972-01-11.
- [16] Gottfried Pampus, Josef Witte. Novel Catalyst and Process for the Preparation of Trans-polyentenamers [P]. Great Britain: GB 1 248 271, 1969-03-20.
- [17] Karl Nützel, Friedrich Haas. A Process for the Production of Polymers of Cyclopentene [P]. Great Britain: GB 1 206 079A, 1969-04-01.
- [18] Gottfried Pampus, Josef Witte. Polymerisation of Cyclopentene[P]. Great Britain: GB 1 291 185, 1970-03-23.
- [19] Karl Nützel, Karl Dinges, Friedrich Haas. Process for the Preparation of Polypentenamers [P]. Great Britain: GB 1 294 596, 1970-04-15.
- [20] Karl Nützel, Friedrich Haas, Günter Marwede. Preparation of Polyalkenamers[P]. Great Britain: GB 1 294 595, 1970-04-15.
- [21] Servaas Van Der Ven, Dirk Medema. Process for the Preparation of Polymers with Improved Processability from Cyclic Olefinically Unsaturated Hydrocarbons[P]. Great Britain: GB 1 329 997, 1970-09-22.
- [22] Josef Witte, Gottfried Pampus, Nikolaus Schon, et al. Polymerization of Cycloolefines [P]. Great Britain: GB 1 333 751, 1970-11-04.
- [23] Wolfgang Oberkirch, Gottfried Pampus. Polymerization of Cyclopentene[P]. USA: USP 3 719 652, 1973-03-06.
- [24] Manfred Beck, Dieter Theisen. Catalyst and Process for the Polymerization of Cycloalkenes [P]. Great Britain: GB 1 385 082, 1971-04-17.
- [25] Servaas Van Der Ven, Jacques Robert Kohler. Polymerization of Cycloolefins with a Tungsten Compound-containing Catalyst System[P]. Great Britain: GB 1 389 979, 1972-04-14.
- [26] Eilert A Ofstead. Polymerization of Cycloolefins[P]. Great Britain: GB 1 499 438, 1975-03-04.
- [27] Anthony J Bell. Random Copolymers of Dicyclopentadiene and Unsaturated Monocyclic Compounds[P]. Canada, CA 1108797A1, 1981-09-08.
- [28] Eilert A Ofstead, Cuyahoga Falls. Cyclopentene Copolymerization Process[P]. USA: USP 4 239 874, 1980-12-16.
- [29] Wolfgang Oberkirch, Gottfried Pampus. Polymerization of Cyclopentene[P]. USA: USP 3 719 652, 1973-05-06.
- [30] Robert J Minchak, Parma Heights. Process for Polymerizing Cyclopentene[P]. USA: USP 4 025 708, 1977-05-24.
- [31] Günther G. Oberkirch W, Pampus G. Procédé de Polymerization de Composés Alicycliques Insaturés [P]. France: Fr 2 003 536, 1968-11-07.
- [32] 黄葆同, 欧阳均. 络合催化聚合合成橡胶[M]. 北京: 科学出版社, 1981: 470.
- [33] Robert John Minchak. Copolymerization of Cyclopentene and Dicyclopentadiene[P]. Great Britain: GB 1 493 247, 1974-11-01.
- [34] Hiroshi Wakabayashi. Method for Production of Copolymer of Cyclopentene[P]. USA: USP 3 941 757, 1976-05-02.
- [35] Jacques R Kohler, Frederik L Binsbergen. Rubber Improvement with Polycyclopentene [P]. USA: USP 3 925 514, 1975-12-09.