

反式聚异戊二烯的性能及应用研究进展

王 林^{1,2}, 侯清麟¹, 杨 军^{1,2}, 宋传江², 胡天辉², 黄自华²

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007; 2. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 介绍了反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)的性能及应用。其双键通过不同程度的硫化而呈现出硫化3阶段的特征, 硫磺的用量影响了TPI硫化胶的力学性能, 链柔顺性好, 使其成为优良的弹性体。它耐疲劳性能好, 滚动阻力小, 动态生热低的特点使其与其他橡胶并用时, 在不影响其它性能的前提下动态性能得到较好的改善。通过改性衍生出一系列新材料, 具有较好的产业化前景。

关键词: 反式聚异戊二烯; 耐疲劳性; 滚动阻力; 动态生热

中图分类号: TQ330.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2011)04-0027-06

The Properties of Trans-1,4-Polyisoprene and Its Application Research

Wang lin^{1,2}, Hou Qinglin¹, Yang Jun^{1,2}, Song Chuanjiang², Hu Tianhui², Huang Zihua²

(1. School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Introduces the properties and applications of trans-1,4-polyisoprene. Its double bond by different levels of curing shows the characteristics of a three-stage sulfide, the amount of sulfur affects the mechanical properties of vulcanized rubber, and good supple chain makes it elastomer of high quality. Because of its good fatigue resistance, low rolling resistance and low dynamic heat, the dynamic performance are better improved without affecting the other properties when used with other rubber. It derives a series of new materials through modification, which have good industrial prospects.

Keywords: TPI; fatigue resistance; rolling resistance; dynamic heat

0 引言

反式-1,4-聚异戊二烯(trans-1,4-polyisoprene, TPI)于1955年合成问世。在20世纪60~70年代,英国Dunlop公司、加拿大Polysar公司、日本Kumry公司先后对其进行了研究和生产,工业化生产装置是几百吨的小装置。这几家公司都采用钒体系或钒-钛混合体系催化异戊二烯溶液聚合,但由于催化活性低,生产效率低,生产装置小,成本高,价格为天然橡胶的十几倍,严重阻碍了TPI的发展。英国

Dunlop公司和加拿大Polysar公司先后停产,目前只有日本Kumry公司仍在生产,产量约为400 t/a。青岛科技大学研究人员开发了一种新的合成方法,即采用负载钛催化本体沉淀法合成TPI。此法工艺流程简单,投资小,效率高,能耗和物耗少,基本上无三废排放,环境污染小,合成成本低。目前,青岛科技大学与有关方面合作,注册成立了青岛科大方泰材料工程有限公司,年产500 t。合成TPI的生产设备已于2006年10月试车成功,为反式异戊橡胶规模化工业生产奠定了基础。

收稿日期: 2011-02-26

作者简介: 王 林(1986-),女,河北石家庄人,湖南工业大学硕士生,主要研究方向为反式聚异戊二烯优异动态性能的形成机理, E-mail: wanglin59081@126.com

1 TPI 的性能

1.1 TPI 的硫化性能

TPI的化学组成与(异戊橡胶 isoprene rubber, IR)和天然橡胶(natural rubber, NR)完全相同。由于分子链中的双键结构为反式构型,分子链具有较好的柔顺性,因此当温度低于60℃时即迅速结晶。TPI是一种具有高硬度和高拉伸强度的结晶型聚合物^[1]。另外由于其含有大量不饱和碳-碳双键,可用硫磺-促进剂体系进行硫化交联,其硫化过程有明显3阶段特性,各阶段材料的性能和用途如下:

1)在交联密度极低时,TPI是一种结晶性热塑性塑料。其软化温度(结晶熔点)约为60℃,这一温度不会烫伤皮肤,可直接在身体上制模复型,故常用作医用材料。由于其高抗冲击性能,还可用于高尔夫球的外壳。

2)当其低硬度硫化交联时,TPI是一种热致弹性体,室温下是一种结晶的有固定形状的塑料。由于其具有分子链柔顺性好和整体交联网络结构的特点,当加热至结晶熔点以上,便成为弹性体,此时一经冷却,就硬化保持在形变状态;若再加以热刺激,就会因其弹性恢复到原始形状,即形状记忆材料,如热收缩管、光缆、热电开关等。

3)当交联密度达到一定界限时,分子链受交联点限制不能结晶,TPI便表现为常温下具有弹性的弹性体。这种弹性体与其它硫化橡胶相比最突出的特点是,耐疲劳性能好,滚动阻力小,动态生热低,磨损小,是制造高性能轮胎的理想橡胶原料^[2]。

1.2 TPI 及其硫化胶的力学性能

因为TPI是结晶性聚合物,其力学性能与结晶度关系密切,结晶度增加,拉伸强度、撕裂强度等均有提高。当门尼黏度在70左右时,TPI生胶的拉伸强度、扯断伸长率及撕裂强度出现最大值,各项力学性能均处在较高水平^[3]。

TPI硫化胶的力学性能主要与硫磺用量有关,硫磺用量影响硫化胶的结晶度。当硫磺用量较低时,结晶度较高,加入炭黑后硫化胶的拉伸强度比没加时要低。当硫磺用量较高时,结晶度降低,加入炭黑后硫化胶的拉伸强度明显提高。炭黑在硫化胶中一方面起了物理交联点和分子链阻隔剂的作用,使硫化胶的结晶度下降,降低了拉伸强度;另一方面对胶料起着增强剂的作用,使硫化胶的拉伸强度提高。当硫磺用量较小时,硫磺的作用大于炭黑的作用,总的效果是硫化胶的强度降低;当硫磺的用量较大时,炭黑的作用大于硫磺的作用。在实用配方中,TPI硫

化胶的硫磺用量最佳质量分数为5%,此时硫化胶已变为弹性体^[4]。

填充油的加入对TPI硫化胶的物理机械性能也会产生影响,随充油量的增加,硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率、100%定伸应力、回弹性及耐磨性能均呈下降趋势。王付胜等人的研究表明:随充油量的增加,充油胶中未被TPI分子吸附的油会越多,这使更多的硫磺和促进剂被油消耗而不能参与硫化反应,致使硫化程度下降^[5]。马祖伟等人的研究表明:在TPI硫化胶中仍残存着一定量的结晶,残存结晶量随交联程度的下降而增大^[6]。因此,硫化程度的下降,会有更多的残留结晶,但残留结晶所起的物理交联点作用不足以弥补硫化程度下降对机械性能的影响。故硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率、100%定伸应力、回弹性及耐磨性能均呈下降趋势,而残留结晶对硬度的影响则起了较大作用。

1.3 TPI 的动态性能

TPI通过硫化或与其它橡胶并用硫化,可变为弹性体。由于TPI硫化胶中链段的有序性,变形过程中,链段运动引起的内耗会低于无规线团网络的内耗,因此,TPI硫化胶具有优良动态性能^[7]。由不同温度下的阻尼因子 $\tan\delta$ 值可以表征其动态力学性能,如图1所示。

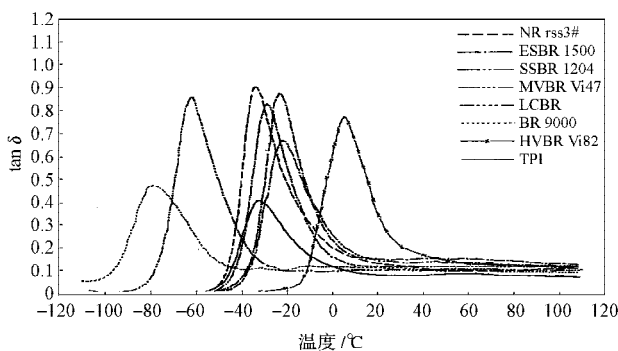


图1 TPI与其它胶的动态温度扫描曲线

Fig. 1 The dynamic temperature scanning curves of TPI and other rubber

图1表明,在目前的轮胎并用胶中,TPI硫化胶的滚动阻力和生热是最低的,其60℃时 $\tan\delta$ 值(表征滚动阻力)和80℃时 $\tan\delta$ 值(表征生热)只有乳聚丁苯橡胶(emulsion polymerized butadiene styrene rubber, ESBR)的约50%,也比顺丁橡胶(butadiene rubber, BR)等低得多。少量TPI和丁苯胶(styrene butadiene rubber, SBR)等共硫化,可在保持TPI物理机械性能不变的前提下,明显降低胶料的滚动阻力和生热。含TPI的弹性体最大特点是滚动阻力小,动态生热低和耐疲劳性能好。这些正是制造高速节

能轮胎所必备的性能。

2 TPI 与其他橡胶并用

TPI 与 NR, SBR, BR 等通用橡胶有很好的共混、共硫化性能,当 TPI 的质量分数为 20%~40% 时,不仅能保持或提高原胶的各项力学性能,而且动态性能特别是滚动阻力、生热性、耐疲劳性、耐磨性等有明显改善,有望在高性能轮胎中得到应用^[8]。

2.1 TPI 与 NR 并用

随 TPI 用量的增大, TPI/NR 并用胶中,球晶区域不断增大。当 TPI 的质量分数达到 20% 时, TPI 球晶由分散相变为连续相, TPI/NR 硫化胶的熔点升高,硫化胶中残余 TPI 结晶以晶粒的形式分散在非晶态中^[9]。在 TPI/NR (质量比为 20:80) 并用胶半有效硫化体系中,当硫黄和促进剂 NS 质量比在 3:4 和 1:1 之间时,可获得适宜的焦烧时间和硫化速度,硫化胶物理机械性能较好,并具有相对较低的滚动阻力和压缩生热,较高的抗湿滑性和耐疲劳龟裂性。使用促进剂 4, 4'-二硫化二吗啉 (4,4'-dithiodimorpholine, DTDMD) 后 (硫黄/促进剂 NS/促进剂 DTDMD 质量比为 1.4:0.8:0.7),与使用硫黄/促进剂 NS (质量比为 1.2:1.5) 相比,硫化速度虽稍有降低,但胶料焦烧时间延长,加工安全性提高,硫化胶物理机械性能、疲劳性能、滚动阻力以及耐老化性能均得到改善,但混炼胶较硬,黏性较差^[10]。

在 TPI/NR (质量比为 15:85) 并用胶硫化体系中,按质量比 15:85:0.5:2:1.5:2 加入 DTDMD、芳烃油、抗返原剂 WK901、硫磺时,胶料焦烧时间延长,有利于提高半成品的加工安全性。硫化胶在保持物理机械性能的基础上,伸张疲劳、耐屈挠性能和滚动阻力等性能优异。同时,耐磨耗性能和摩擦指数保持较高水平,实现了轮胎行驶间的综合平衡^[11]。

2.2 TPI 与 HVBR 并用

TPI 本体沉淀聚合法的开发成功^[2,12],为我国轮胎工业提供了一种新型的低滚动阻力胶种,但抗湿滑性略显不足,对其在高速轮胎中的应用有不利影响。高乙烯基聚丁二烯 (high vinyl like polybutadiene, HVBR) 具有优异的抗湿滑性和较低的滚动阻力^[13]。将 TPI 与 HVBR 并用,可大大改善 TPI 的抗湿滑性。与 TPI 相比,当 TPI/HVBR 并用质量比为 60:40 时,0 °C 时的 $\tan \delta$ 值增大了近 3 倍;当并用质量比为 40:60 时,0 °C 时的 $\tan \delta$ 值增大了 7 倍。TPI/HVBR 在 60 °C 和 80 °C 时的 $\tan \delta$ 值低于 TPI,较好地解决了 TPI 使用过程中滚动阻力、生热和抗湿滑性的平衡问题。TPI 的力学性能优于 HVBR,其共混物的性能基本处于两者之间。但当

HVBR 质量分数为 50%~70% 时, TPI/HVBR 共混物的某些性能劣化,应注意避免。TPI 中少量添加 HVBR 或 HVBR 中少量添加 TPI,则共混物的耐屈挠疲劳性能得到明显改善^[14]。在传统的胎面胶配方基础上,添加了 TPI 和 HVBR 的胎面胶,其力学性能可满足使用要求,定伸应力和抗屈挠性有较大提高,滚动阻力和动态生热明显降低,抗湿滑性仍较好,达到了滚动阻力和抗湿滑性能的良好兼备^[15]。

与 TPI/HVBR 并用胶相比, NR/TPI/HVBR 并用胎面胶具有更小的滚动阻力和生热,而 SBR/TPI/HVBR 并用胎面胶具有更好的抗湿滑性、抗屈挠疲劳性和耐磨性。

2.3 TPI 与 CR 并用

TPI 与氯丁胶 (chloroprene rubber, CR) 并用时,焦烧时间 t_{S2} 和正硫化时间 t_{90} 缩短,门尼黏度减小。原因是氯化镁在 CR 胶料中起防焦剂作用,但对 TPI 有促进焦烧和加速硫化的作用,从而使 TPI/CR 并用胶的 t_{S2} 和 t_{90} 缩短。另外, TPI/CR 并用胶的硬度、300% 定伸应力、拉伸强度略有减小,耐屈挠性能明显提高。耐屈挠性能提高的主要原因是: TPI 的反式结构使其分子链柔顺性好内摩擦小,因此生热较低; TPI 玻璃化温度高,分子链在低应变疲劳条件下容易松弛,因此耐屈挠性能好; TPI 有较强的结晶性,可有效的阻止屈挠过程裂纹的增长。当 TPI/CR 的并用质量比为 20:80 时,硫化胶的耐屈挠性能最好,这是由于 TPI 与 CR 的相容性较差, TPI 用量过大,硫化胶交联网络中弱交联点增多,在屈挠实验时,容易形成应力集中导致疲劳破坏^[16]。

2.4 TPI 与 NR 和 BR 并用

TPI/NR/BR 并用体系的物理性能主要受 TPI 易结晶性和硫化交联反应两方面的影响。一方面, TPI 通过硫化交联反应形成交联网络结构,从而增加了并用体系的化学交联点;另一方面,硫化交联反应破坏了 TPI 分子链有序集结的规整性,影响了其结晶过程,导致并用体系的物理交联点减少^[17]。随着 TPI 用量增大, TPI/NR/BR 硫化胶的邵尔 A 型硬度和 300% 定伸应力总体呈逐渐增大趋势,其变化趋势主要受 TPI 结晶特性对硫化胶交联密度的影响。当 TPI 质量分数为 10% 时,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率最大,表明硫化胶中有适当的微晶体,且交联密度不为 0。随着 TPI 用量的增大,硫化胶内结晶含量增大,对分子链段的热运动和应力传递造成不利影响,同时造成参与硫化交联的硫化胶老化后的拉伸强度和拉断伸长率最大。当 TPI 用量继续增大时,拉伸强度和拉断伸长率呈减小趋势。硫化胶老化前后物理性

能随 TPI 用量变化规律基本保持一致。与 NR/BR 硫化胶相比, TPI/NR/BR 硫化胶与金属的黏合性能明显提高。当 TPI 质量分数为 10% 时, 硫化胶的黏合强度和附胶率达到最大; 随着 TPI 用量的增大, 黏合强度呈逐渐减小趋势。当 TPI/NR/BR 并用质量比为 10:80:10 时, 硫化胶与金属的黏合性能较好^[18]。

3 反式聚异戊烯系列新材料

一种材料要成为通用橡胶或 NR 的替代品需具备 2 个基本条件: 一是应用范围广, 要像 NR, SBR, BR, IR 等一样, 能广泛用于各种橡胶制品, 特别是轮胎制造, 而且性能不减或更好。二是能大规模生产, 要像 NR 等通用胶一样, 在生产成本等各方面适合大规模生产。TPI 有望成为这类新材料。大量试验结果表明: 质量分数为 10%~30% 的 TPI 硫化胶配合物在基本力学性能保持不变的情况下, 其滚动阻力和动态生热降低, 耐磨性能增强, 耐疲劳性能提高^[19-20]。因此, 在反式异戊橡胶的基础上, 派生出一系列极有产业化前景的新材料。

3.1 低分子量反式聚异戊二烯蜡

低分子量反式聚异戊二烯蜡 (low molecular weight trans-1,4- polyisoprene wax, LMTPIW), 由于其反式-1,4- 结构的易结晶性, 产品表现呈蜡状, 是含有多种相对分子质量不同、结构和性能亦不同的聚异戊二烯的混合物。由于其双键可参与共交联, 可作橡胶助剂使用。

杜爱华等人以 LMTPIW 作为载体, 分别对促进剂 NA-22 和氧化锌在 CR 助剂中进行造粒^[21]。结果表明, 促进剂 NA-22 和氧化锌造粒均可增大 CR 胶料的门尼黏度, 缩短胶料的 t_{90} 。其中促进剂 NA-22 造粒对硫化胶的物理性能影响不大, 而氧化锌造粒可显著提高硫化胶的拉断伸长率和撕裂强度。另外, 在氧化锌造粒过程中加入表面活性剂, 可提高胶料的混炼速度, 改善胶料表面的光洁度。对于加入硬脂酸或亚磷酸酯的硫化胶, 能大幅提高撕裂强度。

刘方彦等人以 LMTPIW 作载体对硫黄、氧化锌和促进剂 CZ 进行造粒^[22]。结果表明, 助剂造粒后可增大 NR/SBR 胶料的门尼黏度, 对胶料的正硫化时间和硫化胶的物理性能影响不大。在助剂造粒过程中加入表面活性剂, 可提高 BR/SBR 胶料的混炼速度, 改善加工性能, 对硫化胶的物理性能影响不大。

3.2 环氧化反式-1,4- 聚异戊二烯

环氧化聚二烯烃橡胶是二烯烃橡胶经环氧化改性后得到的新品种之一, 它既保持了原有的结构和

性能, 又因为分子链中引入新的基团而增加了许多性能。目前, 国外仅有少量采用溶液法合成环氧化反式-1,4- 聚异戊二烯 (epoxidation of trans-1,4- polyisoprene, ETPI) 的研究^[23-24], 在国内还未见报道。

李锴等人在锦纶帘布层胶中用 ETPI-15 等量替代 NR, 在钢丝带束层胶中用 ETPI-25 等量替代 NR, 硫化胶的综合性能良好, 特别是与帘线的黏合性能优异^[25]。赵永仙等人研究了 ETPI 对聚氯乙烯 (PVC) 性能的影响, 并与丁腈橡胶、粉末丁腈橡胶、氯化聚乙烯改性 PVC 做了比较^[26]。结果表明, 不同环氧度的 ETPI 均对 PVC 有明显的增韧作用, 与丁腈橡胶、粉末丁腈橡胶、氯化聚乙烯相比, 环氧基摩尔分数为 25% 的 ETPI 对 PVC 的增韧效果最显著。

3.3 氯化反式-1,4- 聚异戊二烯

氯化橡胶 (chlorinated rubber, CNR) 是由天然橡胶或合成橡胶经氯化改性后得到的衍生产品^[27]。TPI 分子式与天然橡胶相同, 只是结构不同, 其氯化最终产物与氯化天然橡胶相同。这样, 一方面可以拓宽 TPI 应用领域, 另一方面用氯化反式-1,4- 聚异戊二烯 (chlorinated trans-1,4- polyisoprene, CTPI) 替代 CNR, 可降低成本。

刘争男等人采用水相悬浮法合成了 CTPI, 该产品为白色疏松颗粒^[28]。通过 DSC 与偏光显微镜可看出, 随着氯含量的增大, CTPI 的结晶度下降, 熔点降低, 温度升高会导致脱 HCl 现象出现。另外, 随着氯含量的增大, CTPI 极性升高, 在极性溶剂中的溶解性增强, 特性黏数下降^[29]。刘玉鹏等人的研究表明, 在 CR/TPI 并用胶中加入 CTPI 可缩短胶料的焦烧时间和正硫化时间, 改善 TPI 与 CR 的相容性, 从而改善胶料中炭黑的分散性, 显著提高胶料的耐屈挠疲劳的性能^[30]。

4 展望

目前, 我国轮胎子午化率还较低, 仍处于国外第一代子午线轮胎阶段, 所用橡胶也只限于 NR, ESBR 和 BR 三大胶种。这与发达国家轮胎工业相比, 存在较大差距, 难以满足我国汽车工业和高速公路发展的需求。因此, 在扩大子午线轮胎产量的同时, 进行我国新一代子午线轮胎即高性能轮胎或绿色轮胎的研究开发, 具有深远的战略意义。TPI 性能优良, 可应用于轮胎和其他动态橡胶制品, 与其他橡胶有良好的并用性能, 且改性后能保持原有胶种性能的同时进一步降低动态生热, 提高疲劳性能、耐磨性能, 发展前景十分广阔。随着 TPI 生产工艺的成熟,

对TPI研究的不断深入,预计TPI将会大量应用于工业生产中。

现阶段对TPI的研究大多集中在轮胎工业领域,在减震橡胶制品中的应用研究较少,而TPI的动态生热低、动态疲劳性好等特点正好是减震制品所需要的。目前,我国弹性结构减震材料的使用寿命、耐屈挠疲劳、抗蠕变和耐老化性能与国外产品相比,存在明显差距,希望通过对TPI的深入研究,使其能更好地应用于减震橡胶制品中。

参考文献:

- [1] 何天白,胡汉杰.功能高分子与新技术[M].北京:化学工业出版社,2001: 150-151.
He Tianbai, Hu Hanjie. Functional Polymers and New Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 150-151.
- [2] 黄宝琛,宋景社,姚 薇,等.反式聚异戊二烯橡胶的研究进展[J].中国化工,1998(7): 39-40.
Huang Baochen, Song Jingshe, Yao Wei, et al. TPI's Research Progress[J]. China Chemical Industries, 1998(7): 39-40.
- [3] 孟凡良,黄宝琛,姚 薇,等.门尼黏度对反式-1,4-聚异戊二烯及其并用胶性能的影响[J].合成橡胶工业,2005,28(1): 31-35.
Meng Fanliang, Huang Baochen, Yao Wei, et al. Effects of Mooney Viscosity on Properties of Trans-1,4-Polyisoprene and Its Blends[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2005, 28(1): 31-35.
- [4] 陈 宏,周伊云,罗锡荣,等.硫黄用量对反式-1,4-聚异戊二烯结晶及硫化胶性能的影响[J].轮胎工业,2000,20(6): 345-349.
Chen Hong, Zhou Yiyun, Luo Xirong, et al. Influence of Sulfur Level on Crystallinity of Trans-1,4-Polyisoprene and Properties of Its Vulcanizate[J]. Tire Industry, 2000, 20(6): 345-349.
- [5] 王付胜,李旭东,赵金义,等.充油反式-1,4-聚异戊二烯橡胶的研制及性能[J].特种橡胶制品,2005,26(1): 5-8.
Wang Fusheng, Li Xudong, Zhao Jinyi, et al. Preparation and Properties of Oil-Extended Trans-1,4-Polyisoprene[J]. Special Purpose Rubber Products, 2005, 26(1): 5-8.
- [6] 马祖伟,黄宝琛,宋景社,等.反式聚异戊二烯的硫化特性及硫化胶的性能[J].合成橡胶工业,2001,24(2): 82-86.
Ma Zuwei, Huang Baochen, Song Jingshe, et al. Vulcanization Character of Trans-1,4-Polyisoprene and Mechanical Properties of Vulcanized TPI[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2001, 24(2): 82-86.
- [7] 严瑞芳,薛兆弘.高弹性杜仲橡胶及其硫化弹性机理[J].弹性体,1991,1(3): 12-15.
Yan Ruifang, Xue Zhaohong. The High Elastic Vulcanizate of Gutta-Percha and Its Vulcanizing-Elasticity Mechanism[J]. China Elastomerics, 1991, 1(3): 12-15.
- [8] 宋景社,范汝良,黄宝琛,等.含反式-1,4-聚异戊二烯的轮胎胶料的加工和使用性能[J].轮胎工业,1999,19(1): 9-13.
Song Jingshe, Fan Ruliang, Huang Baochen, et al. Processibility and Physical Properties of Trans-1,4-Polyisoprene Containing Tire Compound[J]. Tire Industry, 1999, 19(1): 9-13.
- [9] 付丙秀,周丽玲,李晨蔚,等.TPI用量对TPI/NR并用胶微观结构的影响[J].橡胶工业,2009,56(12): 716-721.
Fu Bingxiu, Zhou Liling, Li Chenwei, et al. Influence of Addition Level of TPI on the Micro-Structure of TPI/NR Blends[J]. China Rubber Industry, 2009, 56(12): 716-721.
- [10] 王付胜,李旭东,王 波,等.NR/TPI并用胶半有效硫化体系的研究[J].特种橡胶制品,2005,26(5): 9-14.
Wang Fusheng, Li Xudong, Wang Bo, et al. Study on Semi-EV System of NR/Trans-1,4-polyisoprene Blends[J]. Special Purpose Rubber Products, 2005, 26(5): 9-14.
- [11] 齐立杰,赵志超,黄宝琛.TPI/NR并用胶在全钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J].弹性体,2010,20(1),61-64.
Qi Lijie, Zhao Zhichao, Huang Baochen. Application of TPI/NR to the Tread of All-Steel Radial Tyre[J]. China Elastomerics, 2010, 20(1), 61-64.
- [12] 黄宝琛,宋景社,姚 薇,等.高反式-1,4-聚异戊二烯的新合成方法:中国,ZL95110352.0[P].1995-02-17.
Huang Baochen, Song Jingshe, Yao Wei, et al. New Synthetic Method of High Trans-1,4-Polyisoprene: China, ZL95110352.0[P]. 1995-02-17.
- [13] 龚怀耀,张淑珍,刘润棋.1,2-聚丁二烯橡胶的基本性能[J].合成橡胶工业,1987,10(2): 113-117.
Gong Huaiyao, Zhang Shuzhen, Liu Runqi. The Basic Properties of 1,2-Polybutadiene Rubber[J]. Synthetic Rubber Industry, 1987, 10(2): 113-117.
- [14] 张文禹,黄宝琛,杜爱华,等.TPI/HVBR共混物的性能[J].橡胶工业,2001,48(12): 709-712.
Zhang Wenyu, Huang Baochen, Du Aihua, et al. Properties of TPI/HVBR Blends[J]. China Rubber Industry, 2001, 48(12): 709-712.
- [15] 黄宝琛,张文禹,杜爱华,等.TPI/HVBR共混物用于胎面胶的研究[J].橡胶工业,2002,49(3): 133-137.
Huang Baochen, Zhang Wenyu, Du Aihua, et al. Application of TPI/HVBR Blend to Tread [J]. China Rubber Industry, 2002, 49(3): 133-137.
- [16] 黄良平,杨 军,王付胜,等.TPI与CR并用胶性能的研究[J].橡胶工业,2006,53(5): 294-296.
Huang Liangping, Yang Jun, Wang Fusheng, et al. The Properties of TPI/CR[J]. China Rubber Industry, 2006,

- 53(5): 294-296.
- [17] 孟凡良, 黄宝琛, 姚 薇, 等. 天然橡胶/反式-1,4-聚异戊二烯并用胶硫化体系的研究[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(4): 221-225.
- Meng Fanliang, Huang Baochen, Yao Wei, et al. Study on Curing Systems of NR/TPI Blends[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2003, 26(4): 221-225.
- [18] 王韵然, 王 进, 刘光烨, 等. NR/BR/TPI 并用胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2010, 57(2): 86-89.
- Wang Yunran, Wang Jin, Liu Guangye, et al. Properties of NR/BR/TPI Blends[J]. China Rubber Industry, 2010, 57(2): 86-89.
- [19] 张文禹, 黄宝琛, 杜爱华, 等. TPI/HVBR/NR 共混物的性能[J]. 橡胶工业, 2002, 49(1): 5-8.
- Zhang Wenyu, Huang Baochen, Du Aihua, et al. Properties of TPI/HVBR/NR Blends[J]. China Rubber Industry, 2002, 49(1): 5-8.
- [20] 张文禹, 黄宝琛, 杜爱华, 等. TPI/HVBR/SBR 共混物的性能[J]. 橡胶工业, 2002, 49(2): 69-72.
- Zhang Wenyu, Huang Baochen, Du Aihua, et al. Properties of TPI/HVBR/SBR Blends[J]. China Rubber Industry, 2002, 49(2): 69-72.
- [21] 杜爱华, 陈 红, 李垂祥, 等. 低相对分子质量反式-1,4-聚异戊二烯蜡在CR助剂造粒中的应用[J]. 橡胶工业, 2007, 54(6): 348-349.
- Du Aihua, Chen Hong, Li Chuixiang, et al. Low Molecular Weight Trans-1,4-Polyisoprene Wax Additives in the Granulation of CR[J]. China Rubber Industry, 2007, 54(6): 348-349.
- [22] 刘方彦, 杜爱华, 黄宝琛, 等. 低相对分子质量反式-1,4-聚异戊二烯蜡在橡胶助剂造粒中的应用[J]. 橡胶工业, 2005, 52(6): 347-349.
- Liu Fangyan, Du Aihua, Huang Baochen, et al. Low Molecular Weight Trans-1,4-Polyisoprene Wax Additives in the Granulation of Rubber[J]. China Rubber Industry, 2005, 52(6): 347-349.
- [23] Xu J R, Woodward A E. Crystallization of Randomly Epoxidized Trans-1,4-polyisoprene[J]. Macromolecules, 1988, 21(10): 2994-2297.
- [24] Burfield D R, Eng A H. Glass Transition and Crystallization Phenomena in Epoxidized Trans-Polyisoprene: A Differential Scanning Calorimetry Study[J]. Polymer, 1989, 30(11): 2019-2022.
- [25] 李 锴, 姚 薇, 赵永仙, 等. 环氧化反式-1,4-聚异戊二烯在轮胎中的应用[J]. 橡胶工业, 2005, 52(2): 82-86.
- Li Kai, Yao Wei, Zhao Yongxian, et al. Application of Epoxidized Trans-1,4-Polyisoprene in Radial Tire Compound [J]. China Rubber Industry, 2005, 52(2): 82-86.
- [26] 赵永仙, 王吉辉, 杜爱华, 等. ETPI改性PVC性能的研究[J]. 塑料科技, 2008, 36(5): 20-23.
- Zhao Yongxian, Wang Jihui, Du Aihua, et al. Study on Properties of PVC Modified by ETPI[J]. Plastics Science and Technology, 2008, 36(5): 20-23.
- [27] 黄云翔. 氯化橡胶的制造、性能和用途[J]. 广州化工, 1989(2): 8-12.
- Huang Yunxiang. Chlorinated Rubber Manufacturing, Properties and Applications[J]. Guangzhou Chemical Industry, 1989(2): 8-12.
- [28] 刘争男, 李旭东, 黄宝琛, 等. 反式-1,4-聚异戊二烯的氯化改性[J]. 弹性体, 2006, 16(1): 8-12.
- Liu Zhengnan, Li Xudong, Huang Baochen, et al. Modification of Trans-1,4-Polyisoprene Through Chlorination[J]. China Elastomerics, 2006, 16(1): 8-12.
- [29] 刘争男, 李旭东, 黄宝琛, 等. 水相悬浮法氯化反式-1,4-聚异戊二烯的性能[J]. 弹性体, 2006, 16(2): 12-14.
- Liu Zhengnan, Li Xudong, Huang Baochen, et al. Property of Chlorinated Trans-1,4-Polyisoprene by an Aqueous Suspension[J]. China Elastomerics, 2006, 16(2): 12-14.
- [30] 刘玉鹏, 杜爱华, 姚 薇, 等. 氯化反式-1,4-聚异戊二烯在 CR/TPI 并用胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2008, 55(4): 222-225.
- Liu Yupeng, Du Aihua, Yao Wei, et al. Application of CTPI in CR/TPI Blend[J]. China Rubber Industry, 2008, 55(4): 222-225.

(责任编辑: 邓光辉)