

互穿聚合物网络技术在橡胶改性中的应用研究进展

章于川^{1,2}, 杨 静²

(1. 安徽大学 化学化工学院, 安徽 合肥 230039; 2. 安徽安大中鼎橡胶技术开发有限公司, 安徽 合肥 230088)

摘要:列举各种橡胶(天然橡胶、通用合成橡胶和特种合成橡胶)与其他组分形成的互穿聚合物网络(IPN), 介绍其制备方法、结构形态和性能特征, 并提出关于橡胶 IPN 材料的其他合成方法。简述橡胶 IPN 材料的应用, 包括橡胶结构材料、橡胶阻尼材料和橡胶功能材料(分离膜和导电高分子材料等)。

关键词:互穿聚合物网络; 橡胶; 制备; 应用

中图分类号: TQ332; TQ333 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2013)12-0757-07

互穿聚合物网络(Interpenetrating Polymer Networks, IPN)材料是在物理和化学共混(嵌段共聚、接枝共聚和离聚体)之后发现的一种新颖的多相高聚物合金材料。由两种或更多组分聚合物网络的分子链相互贯穿缠结而形成的环连体则称为 IPN^[1], 根据网络形态可划分为: 全-IPN, 半-IPN 和杂混-IPN。各组分均形成网络状结构的称为全互穿, 一种线形聚合物贯穿于其他的聚合物网络间的称为半互穿, 以上两种 IPN 组分间不存在化学键或氢键, 只是单纯的物理永久缠结。而杂混-IPN 网络之间有化学键的作用, 多为一种聚合物在另一网络上的接枝共聚物。IPN 材料的形态结构对其性能的影响至关重要, 其相分离不同于单纯的机械共混体, 不仅取决于组分间的热力学相容性, 还受到各聚合物聚合交联中动力学因素的影响。IPN 通过各因素的调节最终可达到微观的相分离, 其相区大小分布在几纳米到数十微米之间。IPN 由于界面互穿甚至可以达到双相连续的相态, 即使是不相容的组分也可以通过动力学的控制制备出 IPN 结构而达到强制相容的效果, 其性能上的协同效应表现相当明显, 于是 IPN 在材料改性中显得尤为重要。

但目前将 IPN 材料直接制备成橡胶制品的应用还不常见。事实上在任何两个或者两个以上的交联聚合物网络混合体的相界面上都不可避免

网络间的环扣和缠结。对于橡胶并用和橡塑共混的改性体系, 在橡胶硫化成网络的时候难免会出现网络间互穿, 这种生成 IPN 结构的方法被称为同步法。研究者通常使用分步法(序列法)来制备 IPN 材料, 该法得到的互穿程度较高。所谓分步是指先制备出一种聚合物的交联网络, 然后让另一组分的单体在该网络间聚合交联。对于橡胶 IPN 材料的制备也通常采用分步法。本文介绍不同橡胶参与的 IPN 材料的研究进展及应用。

1 橡胶 IPN 材料

1.1 天然橡胶(NR)

NR 是非极性橡胶, 研究者利用非极性高分子与之互穿制备 IPN。Bibekananda Das 等^[2]采用过氧化二异丙苯(DCP)为 NR 交联剂, 二乙烯基苯(DVB)作为苯乙烯(St)的共聚单体并充当其交联剂, 过氧化苯甲酰(BPO)为 St 聚合引发剂, 采用单体浸入 NR 网络中聚合交联的分步法分别制备了 NR/聚苯乙烯(PS)全-IPN 和半-IPN, 同时研究了 DVB 和 DCP 用量以及 NR/PS 并用比对 IPN 材料强伸性能的影响。结果表明, 全-IPN 材料强度高伸长率低, 且当 NR 为主要组分时, 其力学强度随着 DCP 和 DVB 用量增大而增大, 从而证明了交联密度和网络互穿程度的增加使得所形成的 IPN 相区更小、更紧密, 因此强度增大。Aji P. Mathew 等^[3-5]对 NR/PS IPN 的其他性能进行了深入研究。结果显示半-IPN 材料的韧性好于全-IPN 材料, DVB 用量的减小和 NR 用量

作者简介:章于川(1946—), 男, 安徽庐江人, 安徽大学教授, 学士, 主要从事橡塑复合材料成型与加工方面的研究。

的增大均能增大材料的抗冲击强度,这是因为塑料相交联密度减小,材料脆性也随之减小,从而证明 IPN 材料具有明显的协同效应;改变 St 聚合引发剂的种类,研究 IPN 材料的热稳定性和耐老化性能发现,随着 NR 用量的减小和 PS 交联密度的增大,IPN 材料热分解温度升高,耐热老化时间延长;IPN 材料微观结构研究发现,NR、交联剂和引发剂引发效率的增大会使 PS 在 NR 相中形成纳米级的分散。

虽然 NR/PS IPN 的物理性能和热老化性能比 NR 有所提高,但其拉伸强度最高为 15 MPa,未达实际应用要求,于是研究者考虑添加补强填料。Seyed Hamid Heidary 等^[6]研究了炭黑补强 NR/PS IPN 的性能。结果表明,炭黑补强 NR/PS IPN 的微观形态较好、拉伸强度明显增大、玻璃化温度(T_g)转变区较宽、具有较好的阻尼性能。如果将其他的橡胶配合剂加入胶料混炼并硫化,最后浸入单体并聚合,虽然可制得 IPN 材料,但是制品形状尺寸不易保持,同时可能造成其他影响,目前无人运用此法制备橡胶制品。

由于 IPN 结构上的强迫相容性,即使极性较大的聚合物也可以与 NR 制备 IPN。在制备 NR/PS IPN 之前,Bibekananda Das 等^[7]已成功制备了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/NR IPN 材料,Robério Marcos Alcântara 等^[8]详细地研究了 NR 和 PMMA 体系的拟-互穿网络。M. M. Jayasuriya 等^[9]另辟蹊径,将 NR 生胶浸入添加引发剂的甲基丙烯酸甲酯(MMA)中并聚合得到其共混物,同时对其 T_g 和拉伸性能进行了测试。结果表明,NR/PMMA 共混物的相间粘结增强,相容性明显改善,并且强度也有较大增幅。如果继续将所得共混物混炼并硫化成型,所制产品性能可能好于单纯 PMMA 与 NR 机械共混后硫化制得的产品,但目前未见有关该方面的研究报道。

Jun-ichi Kado Kawa 等^[10]将单宁酸和血色素生物催化剂以及 NR 胶乳混合在蒸馏水中,并且 NR 作为主要组分,成功制备出 NR/单宁酸半-IPN,学术上称为拟-IPN,其中单宁酸交联成网络,NR 分子链穿过其网络。通过测试发现,单宁酸与 NR 的相容性较好,且该复合材料的拉伸强度比 NR 生胶提高了十几倍。这项研究为生产高

性能的 NR 生胶提供了理论基础,同时预示着更高性能 NR 制品的诞生。

此外,研究者们进一步研究了 NR 的衍生产品。Sa-Ad Riyajan 等^[11]在乳液状态下成功制备了环氧化天然橡胶(ENR)/聚乙烯醇(PVA)半-IPN,其中采用马来酸将 PVA 交联,ENR 分子链穿过 PVA 的交联网络。测试结果表明,两者具有很好的相容性,扫描电子显微镜(SEM)照片显示为均相,并且所制试样具有良好的物理性能和耐热性能。

1.2 通用 SR

丁腈橡胶(NBR)中含有一定丙烯腈分子段,丙烯腈分子上的腈基使 NBR 分子链极性较高,与极性较大的高分子如聚丙烯酸酯类相容性较好,甚至能够和聚丙烯酸酯的金属盐络合物共混形成微观相分离的相形态。A. B. Samui 等^[12]研究了甲基丙烯酸锌(ZDMA)、甲基丙烯酸铝(ATMA)和甲基丙烯酸锆(ZrTeMA)的聚合物与 NBR 分别采用模压(CM)法和溶胀交联(SC)法制备 IPN 材料。研究发现,SC 法制备试样的交联密度高于 CM 法试样,相分布更加均匀统一。两种方法制备的 IPN 材料在性能上均好于单纯金属氧化物或氢氧化物填充的 NBR,强度高且具有较好的弹性,储能模量增大,损耗因子($\tan\delta$)峰变宽,从而证明了采用丙烯酸盐聚合物改性极性橡胶的可行性。

黄安民等^[13]研究了丙烯酸镁(MgMA)对氢化丁腈橡胶(HNBR)的改性体系。结构形态分析表明,丙烯酸镁聚合物(PMgMA)与 HNBR 硫化胶能形成接枝互穿聚合物网络,即拟-IPN。由于 MgMA 在 HNBR 中的分散性良好,遂采用同步法制备 IPN 复合材料。MgMA 在 HNBR 上原位聚合并且接枝于橡胶分子链上同时未参与反应的单体充当了橡胶填充剂,因此该试样其实为纳米复合材料。性能测试表明,该复合材料具有优异的综合物理性能和耐热空气老化性能。

HNBR 与 NBR 极性相似,非常适合选择丙烯酸酯类聚合物对其改性。王珍等^[14]采用分步序列法分别制备了 PMMA、聚甲基丙烯酸乙酯(PEMA)、聚甲基丙烯酸正丁酯(PBMA)与 HNBR 的 IPN 阻尼材料。结果表明,随着酯基的增

大, IPN 材料的综合物理性能下降, 但均好于 HNBR 硫化胶, 从而表明 IPN 材料的交联密度大于 HNBR。同时研究发现, 此方法制备的 IPN 材料拓宽了 HNBR 的阻尼温度范围并且适合自阻尼系统。

羧基丁腈橡胶(XNBR)属于 NBR 衍生胶种, 也是一种高极性橡胶。N. R. Manoj 等^[15]采用 DCP 将 XNBR 交联, 然后浸入含交联剂四甘醇二甲基丙烯酸酯(TEGDM)和引发剂 BPO 的甲基丙烯酸乙酯(EMA), EMA 聚合交联, 从而制得 PEMA/XNBR 全-IPN 材料, 并对其动态力学性能和微观结构进行了研究。结果表明, 在 PEMA/XNBR 并用比为 50/50 时, 该 IPN 材料显示出单一的宽阻尼峰, 并且 SEM 照片显示该材料为微观相分离状态, 而单纯的共混物中两相明显呈现宏观相分离状态。

丁苯橡胶(SBR)与 NBR 相似, 由丁二烯和苯乙烯共聚而得。M. Patri 等^[16]运用分步法制备了 SBR 与 PMMA、聚乙基丙烯酸甲酯(PMEA)和聚丁基丙烯酸甲酯(PMBA)3 种丙烯酸酯聚合物的 IPN 材料, 其中采用 TEGDM 为丙烯酸酯单体聚合的交联剂, 使用 DCP 对 SBR 进行交联。结果表明, IPN 材料的 $\tan\delta$ 减小但范围变宽, 在 SBR 和丙烯酸酯聚合物之间, 证明了两组分之间的微相分离相结构; 同时其物理性能和热稳定性能均比纯 SBR 提高许多, 从而表明了 IPN 各组分间明显的协同效应。

此外 R. P. Burford 等^[17]研究了弹性体为第二组分的体系, 使用交联聚丁二烯与 SBR 制取 IPN。结果表明, 高交联、高嵌段的 SBR 弹性体所制备的 IPN 材料具有相当优异的韧性及其他综合性能。

三元乙丙橡胶(EPDM)分子链上活性基团较少, 主链上没有碳-碳双键, 因此其耐氧化和耐腐蚀性能较好, 但胶料的自粘性和互粘性较差。目前关于 EPDM IPN 材料的研究相对较少, D. Xu 等^[18]将 EPDM 与可原位固化的聚氨酯橡胶(PUR)和炭黑共混制备复合材料, 通过原子力显微镜和动态热力学分析发现分子链表现为互穿网络结构, 且该 IPN 复合材料的耐磨性能比炭黑填充 EPDM 硫化胶提高许多。

丁基橡胶(IIR)是一种传统的减震降噪阻尼材料, 但是单用均聚物其玻璃化转变区的温度范围小, 适用温域很窄^[19]。廖明义等^[20]采用分步法制备了 IIR 与 St 和 MMA 共聚 IPN 材料, 同时添加甲基丙烯酸丁酯研究其对材料阻尼性能的影响。结果表明, IPN 材料的 T_g 转变区域明显变宽, 这正是 IPN 结构的优势之处, 分子链的强迫相容致使达到双相连续。

C. J. You 等^[21]利用聚丁二烯橡胶(PBR)和废旧胶粉成功制备了 IPN 材料。辐射聚合是一种新发展起来的聚合方式, J. Peng 等^[22]利用此方法使 MMA 在 PBR 分子链上接枝, 且 MMA 用量越大, 共混物越呈现 IPN 形态; 用量较小时, 则形成一种 PBR 为核、PMMA 链段为壳的核-壳结构, 这种核-壳结构的粒子可作为 IPN 合成中两组分的相容剂。

1.3 特种 SR

丙烯酸酯类聚合物是 IPN 体系中常见的第二组分, 其中对硅橡胶的研究较早。王迪珍等^[23]早前便成功制备了甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)/PMMA 半-IPN, 通过将硫化的 MVQ 溶进不含交联剂的 MMA, MMA 成功聚合制备出 IPN 结构的试样。研究发现 MVQ 的拉伸强度明显增大, 并且 PMMA 为主要组分时其耐热性能明显提高, 证明了 IPN 材料各组分出色的协同效应。

J. Chen 等^[24]将液态硅橡胶填入锦纶(PA-66)和聚碳酸酯(PC)共混体系中进行动态硫化, 形成一定的互穿网络结构, 而该结构的存在明显改善 PA 和 PC 的相容性。该研究充分利用了 IPN 的强迫相容作用, 为 IPN 结构相容剂的开发和应用提供一定的理论依据。

环氧树脂(EP)是一种可交联的热固性聚合物, 也是 IPN 材料研究的重要内容之一。冯青等^[25]使用环氧封端和丙烯酸酯封端的液态聚硫橡胶与 EP 制备共聚互穿网络, 研究其相结构和性能。研究发现低相对分子质量的丙烯酸酯封端聚硫橡胶、高相对分子质量的环氧封端聚硫橡胶两者分别与 EP 形成的 IPN 材料兼具聚硫橡胶良好的低温柔顺性能和 EP 较高的力学强度。近几年的研究集中在三元组分的 IPN 上, S. B. Chen 等^[26]利用液态 NBR 改性 PUR/EP 互穿网络, 成

功制备了 PUR/EP 接枝 IPN, 然后添加 NBR 对其改性, 结果表明 NBR 能很好地提高 IPN 材料的物理性能并大大扩展其阻尼温域。

综上可知, 弹性体之间制备 IPN 的研究还较为少见, 并且多采用溶胀分步法制备, 这些研究有着重要的理论意义, 然而对于橡胶制品加工厂和加工设备实际应用意义不大。杨金平等^[27]通过制备氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)/SBR IPN 材料, 研究混炼加料次序、混炼温度和时间、硫化体系以及两组分配比对 IPN 材料相形态和性能的影响。结果表明, 将 CSM 和 SBR 分别混炼然后并用, 混炼胶中两组分分散均匀, 硫化后即可制得具有 IPN 结构的并用胶。当共混温度为 70 °C、时间为 10 min、配比为 1:4 时, 并用胶的性能最佳, 且明显高于两者的算术平均值, 从而证明在一定的共混和硫化条件下两种弹性体可以形成 IPN 结构, 为 IPN 橡胶材料的生产和应用开辟了道路。

2 橡胶 IPN 材料的应用

IPN 是制备交联聚合物合金的唯一手段, 在聚合物多相改性中占据不可替代的位置, 在橡胶的改性中亦是如此; IPN 可以通过动力学控制使原本不相容的组分达到微观相分离的程度, 即强迫相容性, 如此使其改性适用的范围更加广泛; 在性能上, IPN 会在某一组成时表现出一个极大值, 这称为 IPN 的协同效应。正因如此, IPN 材料的应用得到迅猛发展。

在橡胶领域, IPN 材料作为橡胶制品基材已经得到了一定的应用, 具有性能优异、可按照应用要求设计以及原料种类广泛等优点, 也存在制备操作繁杂、原料成本较高等缺点^[27]。其应用概括起来主要包括橡胶的补强、宽温域阻尼材料和各种功能橡胶材料。

2.1 橡胶结构材料

性能优异的工程材料是 IPN 应用的一大领域, 开发多集中于热塑性 IPN、塑料增韧、聚氨酯基 RIM 技术 IPN 等, 在橡胶结构材料上的研究并不多见, 然而近几年仍有少许应用研究成果。

王志成等^[28]制备了聚硫橡胶和 EP 的弹性体共混物, 与棕刚玉混合之后硫化, 制得的三元共混 IPN 复合材料为一种新型的金属磨具——弹性砂

轮。该弹性砂轮的金属磨光粗糙度可达到 0.8 μm , 磨光工效是手工磨光的 8~10 倍。

S. Ostad-Movahed 等^[29]将 PBR 和 SBR 按照一定比例共混, 加入经过有机表面改性的白炭黑, 制得具有 IPN 结构的汽车轮胎胎面材料, 并研究了共混时间、共混温度和并用比对材料性能的影响。结果表明, IPN 材料的密度、拉断伸长率和耐磨性能与组分的并用比有关, 而硬度、储能模量和 $\tan\delta$ 则与共混时间和温度以及胶料粘度有关。

IPN 热塑性弹性体结构材料也是一类重要的应用领域, 但因其主要组分不是橡胶, 故不多做描述。N. Papke 等^[30]采用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)与部分橡胶(质量分数为 0.2)共混, 同时共混物中添加质量分数为 0.3 的甲基丙烯酸缩水甘油酯/乙烯基橡胶接枝共聚物(EPR-*g*-GMA)或乙烯基甲基丙烯酸缩水甘油酯(EGMA)作为组分间的界面相容剂。结果表明, 无论是直接熔融共混再硫化还是动态硫化再共混, 所形成的共混物均为 IPN 结构, 物理性能提高, 且当橡胶组分为 NBR 时最佳。

2.2 橡胶阻尼材料

高分子尤其是橡胶具有独特的粘弹性, 在受到外界应力作用时, 可以吸收动能将其转化成热能, 因此橡胶是一类使用最为广泛的阻尼材料。橡胶的 T_g 范围较窄, 为 20~30 °C, 但阻尼橡胶经常需在宽温宽频范围内具有较高的阻尼性能, 因此单用某种橡胶制备阻尼材料在很多情况下无法满足需要。IPN 技术是一种多相复合改性的重要技术, 具有独特的协同效应, 其可以较为理想地拓宽橡胶阻尼材料的温域并提高阻尼性能^[31]。

IIR 和 NBR 的阻尼系数(常用 $\tan\delta$ 表示)相对其他橡胶较大^[32], 在不影响其 $\tan\delta$ 峰高度的基础上扩大其宽度是 IPN 改性的研究重点。四川大学^[33]采用分步法制备 IIR/聚甲基丙烯酸酯(PMAc)IPN 阻尼材料, 其先将 IIR 按照配方混炼然后硫化成第一网络, 再将网络浸于含有交联剂的 PMAc 单体中, 最后聚合交联成为 IPN 材料, 经过测试表征证明该 IPN 复合材料的阻尼性能优于 IIR 硫化胶。北京航空材料研究院^[34]采用两种方法制备了 HNBR/聚丙烯酸烷基酯 IPN 阻尼材料, 第一种方法是制备混合溶液再同步聚

合交联互穿得到 IPN, 第二种方法是常见的溶胀分步法, 即橡胶交联第一网络在第二组分单体中溶胀然后再与第二单体聚合交联得到 IPN。测试分析结果显示, 两种方法均可制备出 IPN 材料, 该材料的阻尼温度范围宽于 HNBR 硫化胶, 最佳阻尼温度范围可通过丙烯酸烷基酯的选择进行自由调节, 并且耐介质性能也得到提高。同样研究还包括黄光速等^[35]制备丙烯酸酯/聚硅氧烷 IPN 复合阻尼橡胶。

何显儒等^[36]成功制得氯化丁基橡胶/PMAc IPN 复合阻尼材料。动态热力学分析表明, 其有效阻尼温区(即 $\tan\delta > 0.3$ 的温度范围)为 $-50 \sim +60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 橡胶功能材料

橡胶作为传统三大合成高分子材料, 其功能化研究已遍及生物功能领域、声热光电磁等物理及化学领域。IPN 改性橡胶使其功能化的研究主要涉及到分离膜、离子交换树脂和导电高分子等领域。

膜分离技术是新型的混合物分离技术, IPN 技术在其中的渗透蒸发膜分离中有着广泛的研究和应用。渗透蒸发膜是一种致密的高分子薄膜, 一侧是液相, 另一侧是气相, 利用惰性气体吹走汽化透过的物质而实现混合物分离^[37]。橡胶 IPN 材料在醇/水混合液体分离中的研究最多, 其中 S. Amnuaypanich^[38-39]分别制备了 NR/PVA 半-IPN 和 NR/聚丙烯酸半-IPN 分离膜, 并研究了其在水/乙醇中的脱水作用。

掺杂导电聚合物的导电性能较好, 但力学强度差。本征导电聚合物的刚度较大, 不易加工且价格较高。如果将另外一种聚合物同该导电聚合物制备 IPN 材料, 则可实现其导电性的同时获得较好的加工性能并降低成本。R. A. Zoppi 等^[40]研究以 EPDM 网络为基体、聚吡咯为第二组分的半-IPN 导电材料。Isabelle Fabre-Franckea 等^[41]利用电聚合的方法使导电聚噻吩在 NBR 网络上聚合制备其半-IPN, 该复合材料具有优良的导电性能, 并能成功用于电极表面和多种导电器件中。

吸水膨胀橡胶是一种典型的功能橡胶材料, 其组成包括具有高弹性的橡胶分子链和高吸水分子链。刘晓丹等^[42]采用同步法制备了聚氨酯/

NBR 半-IPN, 其中 NBR 网络为基质, 研究证明 IPN 结构材料在矿化度水中的膨胀率明显高于传统的吸水膨胀橡胶。

3 结论

IPN 改性技术在橡胶材料领域中的应用已经全面展开, 但是其实际应用于工业生产上的研究还远远不足, 一方面是因为 IPN 技术本身的不成熟, 如无法直接观察其互穿形态等, 另一方面则是因为橡胶工业特有的生产加工方法。IPN 在橡胶材料中的应用有着广阔的前景, 这需要研究者们不断加深对 IPN 理论的研究, 改善与之配套的橡胶材料加工设备, 开拓更为合适的加工工艺等, 以实现其在工业上的跨越。

参考文献:

- [1] 华耀和. 互穿聚合物网络讲座(连载一)[J]. 聚氨酯工业, 1994(4):44-47.
- [2] Bibekananda Das, Sudipta Sinha, Tanmoy Gangopadhyay. Natural Rubber-Polystyrene Interpenetrating Networks: Form and Mechanical Properties [J]. European Polymer Journal, 2003, 29(1):57-61.
- [3] Aji P Mathew, Sabu Thomas. Izod Impact Behavior of Natural Rubber/Polystyrene Interpenetrating Polymer Networks[J]. Materials Letters, 2001, 50(2-3):154-163.
- [4] Aji P Mathew, S Packirisamy, Sabu Thomas. Studies on the Thermal Stability of Natural Rubber/Polystyrene Interpenetrating Polymer Networks; Thermogravimetric Analysis[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 72(3):423-439.
- [5] Aji P Mathew, S Packirisamy, Radusch H J, et al. Effect of Initiating System, Blend Ratio and Crosslink Density on the Mechanical Properties and Failure Topography of Nanostructured Full-interpenetrating Polymer Networks from Natural Rubber and Polystyrene[J]. European Polymer Journal, 2001, 37(9):1921-1934.
- [6] Seyed Hamid Heidary, Iraj Amiri Amraei, Arash Payami. Carbon Black-reinforced Natural Rubber/Polystyrene Full Interpenetrated Polymer Networks; Synthesis and Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(4):2143-2149.
- [7] Bibekananda Das, Tanmoy Gangopadhyay. Natural Rubber-Poly(methyl methacrylate) Interpenetrating Polymer Networks; Morphology and Mechanical Properties[J]. European Polymer Journal, 1992, 28(8):867-871.
- [8] Robério Marcos Alcântara, Ana Paula Pinho Rodrigues, Glauce Gome de Barros. Morphology and Thermal Properties

- of Pseudo Interpenetrating Polymer Networks Based on Natural Rubber (Manihot Glaziovii) and Poly(methyl methacrylate)[J]. Polymer, 1999, 40(7): 1651-1656.
- [9] Jayasuriya M M, Hourston D J. The Effect of Composition on the Dynamic and Mechanical Properties of Natural Rubber-Poly(methyl methacrylate) Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112(6): 3217-3224.
- [10] Kado Kawa Jun-ichi, Kodzuru Kazuhei, Kawazoe Satoshi. Preparation of Natural Rubber/Condensed Tannin Semi-interpenetrating Polymer Network Composites by Hematin-Catalyzed Cross-linking[J]. Journal of Polymers & the Environment, 2011, 19(1): 100-105.
- [11] Sa-Ad Riyajan, Suwit Chaiponban, Kridtiya Tanbunrung. Investigation of the Preparation and Physical Properties of a Novel Semi-interpenetrating Polymer Network Based on Epoxised NR and PVA Using Maleic Acid as the Crosslinking Agent[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 153(1-3): 199-205.
- [12] Samui A B, Dalvi V G, Chandrasekhar L, et al. Interpenetrating Polymer Networks Based on Nitrile Rubber and Metal Methacrylates [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(5): 2542-2548.
- [13] 黄安民, 王小萍, 贾德民. 甲基丙烯酸镁增强氢化丁腈橡胶的结构与形态和性能[J]. 高分子学报, 2007(12): 1154-1160.
- [14] 王珍, 陈祥宝, 王景鹤, 等. 氢化丁腈橡胶/聚甲基丙烯酸酯互穿聚合物网络研究[J]. 材料工程, 2009(12): 1-4.
- [15] Manoj N R, Raut R D, Sivaraman P, et al. Sequential Interpenetrating Polymer Network of Poly(ethyl methacrylate) and Carboxylated Nitrile Rubber; Dynamic Mechanical Analysis and Morphology[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96(5): 1487-1491.
- [16] Patri M, Reddy C V, Narasimhan C, et al. Sequential Interpenetrating Polymer Network Based on Styrene Butadiene Rubber and Polyalkyl Methacrylates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103(2): 1120-1126.
- [17] Burford R P, Chaplin R P. 交联聚丁二烯和丁苯橡胶制取互穿聚合物网络[J]. 谷育生, 译. 合成橡胶工业, 1990(S1): 223-229.
- [18] Xu D, Karger-Kocsis J. Unlubricated Rolling and Sliding Wear against Steel of Carbon Black-reinforced and in Situ Cured Polyurethane Containing Ethylene/Propylene/Diene Rubber Compounds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(3): 1651-1662.
- [19] 何显儒, 张俊, 黄光速, 等. 丁基橡胶的阻尼性能及其应用[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(3): 181-184.
- [20] 廖明义, 姜鹤, 金美花. 丁基橡胶/聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)互穿聚合物网络的结构与阻尼性能[J]. 大连海事大学学报, 2008, 34(2): 83-86.
- [21] You C J, Jia D M, Shen J R. Preparation and Properties of Butadiene Rubber/Shared Network Mixture/Scrap Rubber Powder CTC-IPN Elastomeric Alloys[A]. The 227th ACS National Meeting. Anaheim; 2004-03-28. 299.
- [22] Peng J, Wang M L, Qiao J L, et al. Radiation-induced Grafting Polymerization of MMA onto Polybutadiene Rubber Latex[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2005, 72(6): 739-743.
- [23] 王迪珍, 袁国洪, 徐锦萱. 硅橡胶/PMMA 互穿聚合物网络[J]. 特种橡胶制品, 1992, 13(3): 16-18.
- [24] Chen J, Wu W, You Y, et al. Morphology and Properties of the PA66/PC/Silicone Rubber Composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(5): 2964-2971.
- [25] 冯青, 靳松, 陈庆民, 等. 聚硫橡胶和环氧树脂互穿网络和共聚网络[J]. 功能高分子学报, 1996, 9(3): 371-376.
- [26] Chen S B, Wang Q H, Wang T M. Hydroxy-terminated Liquid Nitrile Rubber Modified Castor Oil Based Polyurethane/Epoxy IPN Composites; Damping, Thermal and Mechanical Properties[J]. Polymer Testing, 2011, 30(7): 726-731.
- [27] 杨金平, 杜江山, 李玮. 氯磺化聚乙烯与丁苯橡胶互穿网络的制备[J]. 特种橡胶制品, 1998, 19(4): 4-8.
- [28] 王志成, 平琳, 张慧勤. 聚硫橡胶/环氧树脂/棕刚玉弹性体砂轮的研制[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(4): 37-39.
- [29] Ostad-Movahed S, Ansarifard A, Song M. Effects of Different Interphases on the Mechanical Properties of Cured Silanized Silica-filled Styrene-Butadiene/Polybutadiene Rubber Blends for Use in Passenger Car Tire Treads[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(3): 1868-1878.
- [30] Papke N, Karger-Kocsis J. Thermoplastic Elastomers Based on Compatibilized Poly(ethylene terephthalate) Blends; Effect of Rubber Type and Dynamic Curing[J]. Polymer, 2001, 42(3): 1109-1120.
- [31] 陈兵勇, 马国富, 阮家声. 宽温域高阻尼橡胶材料研究进展[J]. 世界橡胶工业, 2004, 31(11): 33-37.
- [32] 曾海泉. 高分子阻尼材料及阻尼结构[J]. 特种橡胶制品, 2001, 22(5): 17.
- [33] 四川大学. 丁基橡胶/聚甲基丙烯酸酯互穿聚合物网络阻尼材料及其制备方法[P]. 中国: CN 1266193, 2005-08-17.
- [34] 中国航空工业第一集团公司北京航空材料研究院. 氢化丁腈橡胶/聚丙烯酸烷基酯互穿聚合物网络阻尼材料及其制备方法[P]. 中国: CN 10135796, 2009-02-04.
- [35] 黄光速, 江璐霞. 丙烯酸酯/聚硅氧烷复合阻尼橡胶的制备方法[P]. 中国: CN 1410485A, 2005-08-17.
- [36] 何显儒, 王煦, 黄光速. 氯化丁基橡胶复合阻尼材料的制备及表征[J]. 西南石油大学学报, 2007, 29(6): 134-137.
- [37] 华耀和. 互穿聚合物网络讲座(连载六)[J]. 聚氨酯工业, 1996(2): 44-49.
- [38] Amnuaypanich S, Nuchjarin Kongchana. Natural Rubber/

- Poly (acrylic acid) Semi-interpenetrating Polymer Network Membranes for the Pervaporation of Water-Ethanol Mixtures[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114 (6): 3501-3509.
- [39] Amnuaypanich S, Patthana J, Phinyocheep P. Mixed Matrix Membranes Prepared from Natural Rubber/Poly (vinyl alcohol) Semi-interpenetrating Polymer Network (NR/PVA semi-IPN) Incorporating with Zeolite 4A for the Pervaporation Dehydration of Water-Ethanol Mixtures[J]. Chemical Engineering Science, 2009, 64(23): 4908-4918.
- [40] Zoppi R A, De Paoli Marco-A. Chemical Preparation of Conductive Elastomeric Blends: Polypyrrole/EPDM-II. Utilization of Matrices Containing Crosslinking Agents, Reinforcement Fillers and Stabilizers[J]. Polymer, 1996, 37 (10): 1999-2009.
- [41] Fabre-Franckea Isabelle, Auberta Pierre-Henri, Alfonsia Séverine, et al. Electropolymerization of 3, 4-Ethylene-dioxythiophene within an Insulating Nitrile Butadiene Rubber Network: Application to Electroreflective Surfaces and Devices[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, 99(4): 109-115.
- [42] 刘晓丹, 董慧民, 郝金克, 等. 聚氨酯/丁腈橡胶互穿网络型吸水膨胀橡胶的性能研究[J]. 弹性体, 2011, 21(4): 29-33.

收稿日期: 2013-06-14

第九届中国橡胶基础研究研讨会 在海口召开

中图分类号: TQ33 文献标志码: D

2013 年 11 月 14—15 日, 第九届中国橡胶基础研究研讨会在海南省海口市召开, 该次会议由国家自然科学基金委员会、中国化工学会橡胶专业委员会和北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室主办, 海南大学材料与化工学院承办。来自全国各大院校、科研院所及相关企业的 165 名代表出席了会议。

本次会议共安排了 52 篇报告, 围绕“橡胶合成的技术方法和科学问题”“非石油原料路线制备合成橡胶”“橡胶增强、交联与加工中的科学问题”“多相多组分橡胶复合材料的结构与性能”“橡胶制品设计的新方法”“橡胶行业的重大需求及工程问题”“橡胶在国家安全方面的应用”等议题展开了热烈的讨论。

华南理工大学贾德民教授作了题为“绿色轮胎用新材料研究进展”的报告。报告指出, 绿色轮胎具有节能降耗、减少汽车尾气污染、提高汽车安全性能和延长使用寿命的优点, 需大力提倡。由非极性橡胶与少量极性橡胶组成的弹性体共混物具有双峰型动态力学曲线, 可提供高抗湿滑性能和较低滚动阻力, 适用于绿色轮胎。对炭黑进行固相改性或原位改性以及采用白炭黑可降低硫化胶滚动阻力。纳米二氧化硅/橡胶、蒙脱土/橡胶、埃洛石纳米管/橡胶 3 类纳米复合材料的低滚动阻力与高抗湿滑性能结合良好, 展现出良好的高性能轮胎应用前景。新型稀土橡胶助剂和多功能橡胶助剂兼具促进剂、硫化剂、防老剂、偶联剂或

补强剂等多种功能, 且动态性能良好, 可降低滚动阻力和提高抗湿滑性能。

大连理工大学李杨教授在题为“通用合成橡胶的高性能化”的报告中提出结构化、功能化、集成化是实现通用合成橡胶高性能化的有效手段, 采用功能性单体通过共聚合方法合成功能化合成橡胶最为简便高效, 已成为制备新一代高性能绿色轮胎胎面用胶的最佳选择。

国家自然科学基金委员会马劲处长作了“2013 年国家自然科学基金有机高分子材料领域资助概况解析”的报告, 对 2013 年高校申请国家自然科学基金的情况进行了论述和剖析, 并指出 2014 年国家自然科学基金有机高分子材料领域主要选择有前瞻性和创新性的项目进行资助, 重点放在基础研究攻关项目、氟醚橡胶和硅橡胶等特种橡胶、分子设计方法、分子结构控制与性能关系研究等方面。此外, 还对会议提出了本着“百家争鸣”的思想多讨论并尽量得出一定观点或结论的要求。

会上, 中国化工学会橡胶专业委员会秘书长黄丽萍简要介绍了 2014 年国际橡胶会议筹备情况, 呼吁中国橡胶基础研究领域的精英多多支持、积极参与这一世界橡胶界盛会。

橡胶是重要的战略物资, 在国民经济、国家安全和高技术领域更是不可或缺。本次会议为我国橡胶基础研究搭建了重要的信息交流平台, 在此平台上, 我国橡胶基础研究领域的最新研究思路得以交流, 研究视野得以开拓, 有利于促进我国橡胶基础研究的战略合作和蓬勃发展。

(本刊编辑部 马晓 黄丽萍)