

海绵橡胶的研究进展

郭翠翠, 刘晓博, 毕文军, 明长城, 王 重*

(沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:介绍海绵橡胶材料的发泡机理、制备、测试与表征方法, 以及海绵橡胶所用发泡剂的分解机理与应用研究进展。重点对三元乙丙橡胶 (EPDM) 海绵研究进展和浅色 EPDM 海绵制品的制备问题进行了专门的阐述, 并对海绵橡胶未来的发展和应用前景进行了展望。

关键词:海绵橡胶; 发泡; 发泡剂; 三元乙丙橡胶

中图分类号: TQ333.4 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2014)01-0057-05

海绵橡胶又称为橡胶发泡材料、微孔橡胶或泡沫橡胶, 可以看作是空气和橡胶材料的复合材料^[1]。海绵橡胶是一种性能优异的材料, 能够应用于航空航天、原子能、医学、冶金、机械建筑、电化学和石油化工等行业, 也可用于分离、过滤、包装、减震、屏蔽、隔热、生物移植和电化学过程等领域^[2-3]。

1 海绵橡胶的研究概况

海绵橡胶可以通过多种方法制得, 目前最主要的方法是将液态聚合物膨胀从而得到具有微孔结构的泡沫材料, 然后保留这种微孔结构, 该过程被称为发泡或膨胀过程。膨胀过程可以分为 3 步: 首先在液体或塑性相中制造小的间隔或微孔, 然后使这些微孔膨胀到一定的体积, 最后通过物理或化学方法稳定这种微孔结构。其他制备微孔结构聚合物泡沫材料的方法还包括滤掉分散在聚合物中的固态材料, 将小的微粒结合到一起, 并将微粒分散在聚合物中^[4-5]。

近年来, 微孔结构弹性体材料的组成物及制备在国内外被广泛研究, 并应用于生产实践。Z. Zunaida 等^[6]研究了发泡温度对三元乙丙橡胶 (EPDM) 海绵的形态、交联密度和压缩疲劳性能的影响。结果表明: EPDM 海绵橡胶的形态、交

联密度和压缩疲劳性能与发泡温度密切相关。当发泡温度升高时, 海绵橡胶的交联密度和压缩永久变形减小。

P. Merriman 等^[7]将乳胶液泡沫或具有弹性的聚氨酯泡沫等作为原材料制备出一种可以用于制作垫衬和包装材料的具有高度回弹性的微孔结构聚合物材料。K. Baba 等^[8]利用一种水和硅油的水-油混合乳液法制备出孔径小且分布均匀的微孔结构海绵硅橡胶。R. Speas^[9]研发了一种微孔弹性体材料的组分以及制备方法。结果表明: 该微孔弹性体材料具有很好的吸水性和弹性, 可由固态聚合物材料获得, 也可由泡沫聚合物材料获得。传统的微孔聚合物材料通常含有危害环境的物质, 而该种材料危害环境物质的质量分数不大于 0.005。

海绵橡胶的特点是收缩率很大, 这是因为气体从孔眼中逐渐扩散出来; 在胶料中添加一些树脂和热塑性塑料可以降低其收缩率; 加入热塑性弹性体效果更好; 为了减小海绵橡胶在硫化和冷却后的收缩时间和收缩尺寸, 可采用超高频电流对其进行热处理^[10]。

2 EPDM 海绵的研究进展

EPDM 具有良好的抗氧化、抗臭氧和抗侵蚀性能^[11]。采用 EPDM 制作海绵橡胶, 将 EPDM 的优异耐老化性能和海绵橡胶的减震、隔热、低压缩永久变形等特点结合到一起, 具有广阔的研究空间。

作者简介: 郭翠翠 (1987—), 女, 辽宁辽阳人, 沈阳化工大学在读硕士研究生, 主要从事高分子材料的加工成型与改性以及功能高分子与高性能聚合物的研究。

* 通信联系人

张军等^[12]采用模压一步法制备了 EPDM 海绵,研究了发泡剂种类和用量对其性能的影响。结果表明,以发泡剂 AC/OBSH 并用制备的 EPDM 海绵发泡倍率最大,微孔分散均匀。廖昌荣^[13]研发了一种微孔橡胶中空玻璃间隔条。结果表明,分子筛活化粉可以在海绵橡胶中充当填料,并具有较好的补强性能。由于传统的橡胶密封条不具有吸湿性能,在诸如中空玻璃等特殊使用场合下的缺点较明显,因此研究一种具有吸湿功能的浅色海绵橡胶制品十分必要。分子筛晶体结构中有规整而均匀的孔道,该结构使其具有很强的吸湿能力,可以应用于橡胶材料中充当填充补强剂。铃木宏明等^[14]研发了一种 EPDM 发泡体,它是由含有 EPDM、醌型交联剂以及有机过氧化物类交联剂的混合物发泡制得。

2.1 EPDM 海绵用发泡剂

2.1.1 发泡剂分解机理

发泡剂是海绵橡胶制备过程中不可或缺的加工助剂^[15],20 世纪 50 年代前后,研究工作主要集中在新发泡剂的合成和筛选,包括发泡剂的合成路线以及基本物理性质如分解温度、发气量和毒性等方面。

加工过程中对发泡剂的研究主要集中在发泡剂分解机理^[16],旨在提高发泡剂的利用效率以满足具体加工过程的需要。如二盐、三盐、硬脂酸铅、氧化锌、柠檬酸和硬脂酸等均能加速发泡剂 AC 的分解,原因是由于三盐等活化剂的金属离子能接受孤对电子,属于路易斯酸类物质,而偶氮基中的氮原子和羧基中的羰基上有孤对电子,是路易斯碱类物质,故发泡剂 AC 活化的本质是路易斯酸-碱相互作用。氧化锌的活化主要是锌化合物中的锌离子外围电子排布为 $4s^2 4p^2$,具有空轨道,而发泡剂 AC 结构中氮、氧上都含有孤对电子。根据路易斯酸-碱配位原理,当发泡剂 AC 上的氮、氧原子上的孤对电子进入氧化锌的空轨道后二者结合到一起,同时 $-N-C-$ 上的 π 键上电子云流动,使 $-N-C-$ 电子云浓度流向两边,从而导致 $-N-C-$ 键容易断裂,使发泡剂 AC 的分解温度降低。柠檬酸和硬脂酸都能促进发泡剂 AC 分解。发泡剂 AC 分解的产物中含有碱性物质,而柠檬酸分子结构中含有较多的羧基,具有酸

性,故柠檬酸和硬脂酸可以活化发泡剂 AC。

2.1.2 发泡剂的应用

N. Sombatsompop 等^[17]研究了发泡剂对发泡弹性体膨胀行为的影响。结果表明:发泡剂 OBSH 用量的变化影响了弹性体的膨胀行为,而发泡剂 AC 用量的变化对弹性体的膨胀行为无影响。D. G. Rowland^[18]研究了适合制备海绵橡胶材料的实用化学发泡剂。研究表明:制造海绵橡胶最有效的化学发泡剂是 ADCA、活化发泡剂 ADCA、发泡剂 OBSH 和发泡剂 DNPT,其中 ADCA 和 OBSH 的混合物也广泛应用于制造海绵橡胶,可以用于制造汽车雨刷器胶条、各种运动垫子、绝缘和浮力材料等。G. L. A. Sims 等^[19]研究了发泡剂 AC 和碳酸氢钠复合发泡体系对聚乙烯泡沫材料各项性能的影响。研究表明:在发泡剂 AC/碳酸氢钠复合体系中,当碳酸氢钠用量增大时,发泡效率降低。与纯发泡剂 AC 或活化发泡剂 AC 相比,发泡剂 AC/碳酸氢钠复合体系的分解生成热显著减少,表明在加工对高温更为敏感的如乙烯共聚物海绵或要求更为严格的最小热量积聚的聚氯乙烯(PVC)海绵时,发泡剂 AC 更具优势。

在发泡加工过程中许多加工助剂会对发泡剂的分解行为产生影响,因此研究发泡助剂和发泡温度对发泡剂分解行为的影响具有重要意义。研究手段有以下几种:测量气体压力、体积以及测量反应过程中的热量等方法。A. Prasad^[20]采用差示扫描量热(DSC)仪测量发泡剂 AC 在低密度聚乙烯中分解过程中热量变化,分析发泡剂的分解动力学。在发泡加工过程中,单一发泡剂难以满足工艺条件,需多种发泡剂配合使用才行。周琼等^[21]研究了放热型、吸热型和吸-放热型发泡剂热分解特性。结果表明:采用 DSC 可以测定动态分解温度、热效应和发泡助剂对发泡剂分解热力学的影响。该实验中自行设计的发泡剂分解特性测量装置可以测定发泡体系在不同温度下的分解动力学,并对各个发泡体系的优点和缺点进行了比较。但由于发泡剂混配体系复杂,因此对其深入研究较为困难。在使用发泡剂时,不但要考虑发泡剂本身无毒,还要求其分解残留物无毒。偶氮二异丁腈(AIBN)类发泡剂的分解残留物有毒,

发泡剂 H 的分解残留物则含有甲醛。

2.2 EPDM 海绵的补强材料

浅色橡胶制品的制造是一项关键技术。浅色橡胶制品可以大大拓宽橡胶材料的适用范围,可以与白色和其他浅色建材或产品结合使用。浅色橡胶制品的补强剂主要选用白炭黑^[22],而其填料可以选择分子筛、活性钙^[23]、滑石粉^[24]等。分子筛是一种结晶型的铝硅酸盐。分子筛的晶体结构中有均匀孔道,可以将混合物中的分子按大小加以筛分。分子筛具有较好的补强性能,在橡胶材料中比同质量的活性钙、滑石粉等具有更好的补强作用^[25]。分子筛吸湿能力极强,可以用于气体纯化,保存时应避免直接暴露在空气中^[26]。

除白炭黑外,分子筛、滑石粉、活性钙等填料补强效果一般,对于制品强度要求较高的产品不太适宜,但可以通过加入偶联剂等手段进行改善,提高补强效果。用于 EPDM 的偶联剂包括 γ -氯丙基三乙氧基硅烷(KH-550)、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷(KH-590)以及双-(γ -三乙氧基硅基丙基)四硫化物(Si69)等。

2.3 浅色 EPDM 海绵的颜料

钛白粉是制备浅色橡胶制品的重要颜料。金红石型二氧化钛是一种重要的白色染料,折光指数高,也可以作为紫外屏蔽剂在制品中使用。钛白粉在海绵橡胶中的用量不宜过高,否则影响发泡硫化胶的密度和压缩永久变形等性能。其他白色颜料还包括氧化锌、硫化锌等。

群青是一种蓝色无机颜料,外观为色泽鲜艳的蓝色粉末,不溶于水,耐碱、耐高温和耐候性能较好。群青不耐酸,遇酸容易分解变色。群青的用量一般为白色颜料的 5%~10% 左右,不宜过大。钛白粉本身白度并不理想,带有一些黄色光,因此往往加入少量的群青以遮盖黄色光波。但群青的使用会使 EPDM 材料的色彩变灰暗,钛白粉/群青体系的视觉色彩效果并不理想^[27]。

荧光增白剂是一类无色或浅色的有机化合物,增白机理是其吸收 300~400 nm 的紫外线,而放出 400 nm 左右的荧光时,其荧光色调偏红紫色,在 420 nm 左右为蓝紫色,在 435~480 nm 左右为蓝色荧光,而在 480~500 nm 荧光色调为蓝绿色^[28]。荧光增白剂可以与钛白粉配合对材

料进行增白^[29]。一般来说,选用荧光色调为蓝色或蓝绿色的荧光增白剂效果较好,蓝色为黄色的补色,其反射亮度很高的蓝色荧光可以充分消除硫化胶的黄色光波。李玉滨等^[30]研发了一种应用荧光增白剂的 PVC 高压用软管。该 PVC 高压用软管添加荧光增白剂后,材料的光泽度提高,这说明荧光增白剂可以提高聚合物材料的白度和亮度,使材料更加美观,符合特殊场合使用要求。

2,2'-(4,4'-二苯乙烯基)双苯并噁唑(荧光增白剂 OB-1)外观为艳丽的黄色粉末,是一种荧光增白剂,熔点为 359 °C,在大多数有机溶剂中的溶解度较小,在三氯乙烷中浓度为 $8.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的最大吸收波长为 370 nm,荧光发射波长为 427 nm^[31-32]。荧光增白剂 OB-1 具有优异的热稳定性,可耐 375 °C 的高温,可用于一般的高聚物增白且效果较好,一般情况下用量为 25~30 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,它与塑料中其他添加剂有良好的相容性。目前荧光增白剂 OB-1 主要用于涤纶树脂原液及涤纶纤维增白,还可用于锦纶、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料、乙烯-醋酸乙烯共聚物、硬质 PVC、聚碳酸酯等材料。

罗磊等^[33]研究了荧光增白剂的分散状态,以及荧光增白剂的用量和聚集形态对聚丙烯(PP)白度的影响。结果表明:当荧光增白剂 OB-1 质量分数为 0.000 2~0.000 3 时,其在 PP 中大部分是以粒径小于 5 μm 的凝聚体形式存在,对 PP 具有最佳的增白效果,可将其白度提高 5~7。

徐莹等^[34]对几种荧光增白剂在塑料中耐热性能进行了研究。结果表明:荧光增白剂 OB-1 的起始热分解温度为 280 °C,适合在高温加工成型的聚合物材料中使用。金红石型二氧化钛和荧光增白剂可以作为一种助剂引入橡胶体系中,起到增白增亮作用,使橡胶材料具有白色或乳白色,扩大橡胶产品的使用范围。

3 海绵橡胶的测试与表征

海绵橡胶交联密度测试是橡胶结构研究热点之一。采用平衡溶胀法进行交联密度分析已较为成熟,P. J. Flory 等^[35]和 A. Jiang 等^[36]分别对平衡溶胀法表征 EPDM 的交联密度进行了研究。在已知聚合物溶剂相互作用参数的情况下,溶胀

平衡法是一种方便的表征方式,但因操作原因,难免存在人工误差。海绵橡胶的交联密度表征与实心硫化胶略有区别,泡孔的存在能够显著影响海绵橡胶对溶剂的吸收,按照实心制品的方式对发泡制品进行交联密度计算存在缺陷。J. O'Brien等^[37]研究了炭黑和生胶的结合对碳原子自旋时间的影响,对 EPDM 交联密度的研究十分有帮助。张虹^[38]采用核磁共振(NMR)法对海绵橡胶的交联密度进行了表征。研究表明:自旋时间与交联密度呈相关关系。应用 NMR 法进行交联密度表征可以比较准确地分析发泡制品的交联密度,从而对配方的设计和调整进行指导。

影响海绵橡胶拉伸性能的因素包括填充补强体系的选择、海绵橡胶微观结构和发泡温度等。J. H. Kim 等^[39]研究了发泡温度和炭黑用量对 NR 海绵的硫化特性和物理性能的影响。在施加负荷的情况下,NR 海绵形变的本质可以采用应力-应变曲线进行研究。结果表明:随着炭黑用量的增大,NR 海绵可以承受更大的应力而表现出较小的拉断伸长率;当发泡温度升高时,由于各个支撑壁厚度变小,应力和拉断伸长率均减小。NR 海绵的拉伸强度随着炭黑用量的增大而缓慢增大,但没有观察到发泡温度对拉伸强度的影响。在 155 ℃得到的 NR 海绵由于密度较小,其拉伸强度比在 145 和 150 ℃得到的海绵橡胶要小,说明其发泡效率更好。

G. Lin 等^[40]研究了短纤维/海绵橡胶复合材料的微观结构和物理性能的关系。结果表明:短纤维/微孔海绵橡胶复合材料的物理性能取决于很多影响因素,其中最主要的包括纤维的分散程度和取向以及复合材料界面间的强度。由于短纤维和橡胶间具有良好的界面结合,因此预处理短纤维/微孔海绵橡胶复合材料比具有正常密度的未处理短纤维/微孔海绵橡胶复合材料具有更大的模量和屈服应力。

4 结论

目前市场对浅色橡胶制品的需求越来越多,制备白炭黑补强的 EPDM 海绵将会有较好前景。采用金红石型钛白粉和群青作为颜料,引入荧光增白剂,提高硫化胶的白度和亮度,是制备浅色海

绵橡胶的重要研究方向。分子筛可以作为浅色橡胶制品的填充剂,同时具有吸湿功能,引入到橡胶材料中可以使材料具有功能性,扩大海绵橡胶材料的使用范围。

参考文献:

- [1] 鲁德平,管蓉,刘剑洪.微孔发泡高分子材料[J].高分子材料科学与工程,2002,18(4):30-33.
- [2] 王作龄.海绵橡胶[J].世界橡胶工业,2000,27(2):22-30.
- [3] 钱军民,李旭祥.聚合物-无机纤维复合泡沫材料吸声性能的研究[J].高分子材料科学与工程,2001,17(4):145-148.
- [4] Bikales N M. Encyclopedia of Polymer Science and Technology[M]. New York: John Wiley & Sons, 1965: 82-85.
- [5] Shutov F A. Polymeric Foams and Foam Technology[M]. Cincinnati: Hanser, 2004: 71-77.
- [6] Zunaida Z, Zulkifli M A, Tay L H, et al. Effect of Foaming Temperature on Morphology and Compressive Properties of Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber (EPDM) Foam [J]. Malaysian Polymer Journal, 2007, 2(2): 22-30.
- [7] Merriman P, Birmingham, Simcox D J, et al. Resilient Cellular Material and Method of Making Same [P]. USA: USP 3 300 421, 1969-01-24.
- [8] Baba K, Suto M, Nakamura A. Silicone Rubber Sponge Composition, Sponge, and Process for Making [P]. USA: USP 6 346 556, 2001-04-05.
- [9] Speas R. Cellular Elastomer Compositions [P]. USA: USP 8 445 556, 2009-03-26.
- [10] 阎家宾. 海绵橡胶[J]. 世界橡胶工业, 2005, 32(6): 46-50.
- [11] 邓本诚, 李俊山. 橡胶塑料共混改性[M]. 北京: 中国石化出版社, 1996: 45.
- [12] 张军, 许治昕. 发泡剂对 EPDM 海绵性能的影响[J]. 橡胶工业, 2006, 53(11): 658-662.
- [13] 廖昌荣. 微孔橡胶中空玻璃间隔条 [P]. 中国: CN 101092867, 2007-12-16.
- [14] 铃木宏明, 高桥伸幸, 宇井文裕. 三元乙丙橡胶发泡体 [P]. 中国: CN 101255257, 2008-09-03.
- [15] Chen D J, Kennedy J P. Quantitative Characterization of Rubbery Ethylene-Propylene Copolymers Used in Some Commercial High Impact Nylons [J]. Polymer Bulletin, 1987, 17(1): 71-77.
- [16] Yamsaengsung W, Sombatsompom N. Effect of Chemical Blowing Agent on Cell Structure and Mechanical Properties of EPDM Foam, and Peel Strength and Thermal Conductivity of Wood/NR Composite-EPDM Foam Laminates [J]. Composites B: Engineering, 2009, 40(7): 594-600.
- [17] Sombatsompom N, Lertkamolsin P. Effect of Chemical Blo-

- wing Agents on Swelling Properties of Expanded Elastomers[J]. Journal of Elastomers and Plastics, 2000, 32(4): 311-328.
- [18] Rowland D G. Practical Chemical Blowing Agents for Expanded Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1993, 66(2): 463-475.
- [19] Sims G L A, Sirithongtaworn W. Azodicarbonamide and Sodium Bicarbonate Blends as Blowing Agents for Crosslinked Polyethylene Foam[J]. Cellular Polymer, 1997, 16(3): 217-283.
- [20] Prasad A. A Quantitative Analysis of Low Density Polyethylene and Linear Low Density Polyethylene Blends by Differential Scanning Calorimetry and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Methods[J]. Polymer Engineering & Science, 1998, 38(10): 1716-1728.
- [21] 周琼, 于涛, 郑鸿, 等. 典型放热型、吸热型和吸-放热型发泡剂热分解特性的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(5): 137-139.
- [22] Martínez L, Nevshupa R, Felhös D, et al. Influence of Friction on the Surface Characteristics of EPDM Elastomers with Different Carbon Black Contents[J]. Tribology International, 2011, 44(9): 996-1003.
- [23] Fu L D, Chen S, Wang Y J, et al. Fracture Toughness of Polyamide 6/Maleated Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer Rubber/Nano Calcium Carbonate Ternary Composites According to Essential Work of Fracture Analysis[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(5): 2971-2978.
- [24] Song X P, Wu Q H, Qu B J. Photoinitiated Crosslinking of EPDM/Inorganic Filler Blends and Characterization of Related Properties[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2010, 28(1): 119-127.
- [25] Ma S Q, Sun D F, Yuan D Q, et al. Preparation and Gas Adsorption Studies of Three Mesh-adjustable Molecular Sieves with a Common Structure[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(18): 6445-6451.
- [26] Martínez C, Corma A. Inorganic Molecular Sieves: Preparation, Modification and Industrial Application in Catalytic Processes[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2011, 255(13-14): 1558-1580.
- [27] Warner I M, Soper S A, McGown L B. Molecular Fluorescence, Phosphorescence, and Chemiluminescence Spectrometry[J]. Anal. Chem., 1996, 68(12): 73-92.
- [28] Iamazaki E T, Atvars T D Z. Sorption of a Fluorescent Whitening Agent(Tinopal CBS) onto Modified Cellulose Fibers in the Presence of Surfactants and Salt[J]. Langmuir, 2007, 23(26): 12886-12892.
- [29] Szabó-Bárdos E, Zsilák Z, Lendvay G, et al. Photocatalytic Degradation of 1,5-Naphthalenedisulfonate on Colloidal Titanium Dioxide[J]. J. Phys. Chem. B, 2008, 112(46): 14500-14508.
- [30] 李玉滨, 孙建国, 孙波. PVC 高压用软管及基材[P]. 中国: CN 1181307A, 1998-05-13.
- [31] Du M L, Guo B C, Liu M X, et al. Preparation and Characterization of Polypropylene Grafted Halloysite and Their Compatibility Effect to Polypropylene/Halloysite Composite[J]. Polymer Journal, 2006, 38(11): 1198-1204.
- [32] Liu M O, Lin H F, Yang M C, et al. Thermal and Fluorescent Properties of Optical Brighteners and Their Whitening Effect for Pelletization of Cycloolefin Copolymers[J]. Materials Letters, 2006, 60(17-18): 2132-2137.
- [33] 罗磊, 乔辉, 吴立峰, 等. 荧光增白剂的分散状态及其对 PP 白度的影响[J]. 中国塑料, 2005, 19(4): 53-56.
- [34] 徐莹, 乔辉, 吴立峰, 等. 几种荧光颜料在塑料中分散性和耐热性的比较[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(1): 51-54.
- [35] Flory P J, Rehner J. Statistical Mechanics of Cross-linked Polymer Networks. I. Rubberlike Elasticity[J]. Journal of Chemical Physics, 1943, 11(11): 521.
- [36] Jiang A, Hamed G R. Crosslinking of Ethylene Propylene Diene Monomer(EPDM) by Buckminsterfullerene[J]. Polymer Bulletin, 1997, 38(5): 545-549.
- [37] O'Brien J, Cashell E, Wardell G E, et al. An NMR Investigation of the Interaction between Carbon Black and Cis-polybutadiene[J]. Macromolecules, 1976, 9(4): 653-660.
- [38] 张虹. 用核磁共振法测定橡胶海绵的交联密度[J]. 世界橡胶工业, 2007, 34(12): 34-38.
- [39] Kim J H, Koh J S, Choi K C, et al. Effects of Foaming Temperature and Carbon Black Content on the Cure Characteristics and Mechanical Properties of Natural Rubber Foams[J]. J. Ind. Eng. Chem., 2007, 13(2): 198-205.
- [40] Lin G, Zhang X J, Liu L, et al. Study on Microstructure and Mechanical Properties Relationship of Short Fibers/Rubber Foam Composites[J]. European Polymer Journal, 2004, 40(8): 1733-1742.

收稿日期: 2013-07-21

欢迎订阅 2014 年《橡胶工业》《轮胎工业》杂志