

稀土元素在橡胶中的应用研究进展

张永鹏^{1,2}, 郭绍辉¹, 詹亚力¹, 冷海强², 钱玉英²

[1. 中国石油大学(北京)化学工程学院, 北京 102249; 2. 广东炜林纳功能材料有限公司, 广东 佛山 528521]

摘要:从4个方面阐述稀土元素在橡胶中的应用研究进展: 稀土含硫配合物用作橡胶硫化促进剂、稀土填料改善橡胶性能、稀土催化剂用于橡胶合成、稀土功能性助剂拓展橡胶功能。对稀土橡胶助剂的发展提出建议。

关键词:稀土元素; 稀土硫化促进剂; 稀土填料; 稀土催化剂; 稀土功能性助剂; 橡胶

为满足橡胶制品的需求, 在橡胶中需要添加多种助剂。橡胶助剂主要有促进剂、硫化剂、防老剂、操作助剂和特种功能性助剂。虽然助剂的用量不多, 但对橡胶工艺性能和橡胶制品应用性能具有举足轻重的作用, 是橡胶加工业中不可或缺的组成部分。

稀土元素具有特殊的电子结构(4f 轨道电子填充的特殊性和 d 空轨道的存在), 以及原子磁矩大、自旋轨道耦合强等特性, 使得稀土元素化合物具有独特的性质, 其在工业、医疗、国防、新材料等领域得到广泛的应用^[1]。

本文简介稀土元素在橡胶中的应用研究进展。

1 稀土硫化促进剂

硫化促进剂是指能减小硫化剂用量、加快橡胶硫化速度、降低橡胶硫化温度、改善橡胶物理性能的物质。

将稀土含硫有机配体配合物用作橡胶硫化促进剂的研究还未见国外报道, 国内 20 世纪 90 年代才开始报道。1992 年章伟光等^[2]突破了前人的局限, 在空气中合成出(N, N-二乙基二硫代氨基甲酸)合镧二乙胺, 并将其用作橡胶硫化促进剂, 发现该稀土配合物对橡胶硫化具有很好的促进作用。经过近 20 年发展, 稀土硫化促进剂的研究取得了非常大的进步, 已形成了具有代表性的稀土硫化促进剂体系(包括二硫代氨基甲酸稀土促进剂^[3]、2-巯基苯并噻唑稀土促进剂^[4]、硫代磷

酸稀土类促进剂^[5])。

研究表明^[6], 稀土硫化促进剂能够改善橡胶的加工安全性能、加快橡胶的硫化速度、提高橡胶的物理性能, 是应用前景广阔的新型硫化促进剂品种。

2 稀土填料

2.1 提高橡胶的物理性能

填料的作用是提高橡胶的硬度、拉伸强度、撕裂强度、耐磨性能等。常用填料有白炭黑、炭黑、碳酸钙、蒙脱土等。研究表明^[7,8], 稀土填料或稀土填料表面改性剂等对橡胶都有一定的补强作用。

稀土氧化物以及羧酸稀土对改善橡胶物理性能有一定作用。张明等^[9,10]认为, 稀土元素含有大量空 f 轨道, 这种结构很容易形成络合物, 填充稀土填料的聚合物受力时稀土元素的空 f 轨道与聚合物分子之间形成“瞬时巨大络合物”, 有改善聚合物物理性能的效应。

田晓溪等^[11]制备了稀土氧化物/羧基丁苯橡胶(XSBR)复合材料, 复合材料的硬度、拉伸强度、撕裂强度和模量均高于 XSBR; 但稀土氧化物粒子为刚性材料, 导致复合材料的弹性变形能力降低, 拉断伸长率下降。不同的稀土元素具有不同的电子层结构, 因此不同稀土氧化物对 XSBR 的补强效果不同, 如表 1 所示(各复合材料配方除稀土氧化物不同外, 其余组分相同)。表中, La_2O_3 ,

表1 稀土金属氧化物对XSBR性能的影响

复合材料	邵尔 A 型硬度/度	拉伸强度/MPa	100%定伸应力/MPa	拉断伸长率/%	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)
XSBR	63±0.4	7.7±0.1	2.3±0.1	257±3	15.3±0.2
La ₂ O ₃ /XSBR	85±0.2	12.5±0.1	9.1±0.2	124±2	23.3±0.5
Sm ₂ O ₃ /XSBR	73±0.3	11.1±0.2	4.5±0.1	186±2	18.1±0.3
Eu ₂ O ₃ /XSBR	76±0.7	10.6±0.1	5.0±0.2	180±4	19.4±0.3
Dy ₂ O ₃ /XSBR	66±0.5	8.8±0.1	3.0±0.2	218±4	17.7±0.3

Sm₂O₃, Eu₂O₃ 和 Dy₂O₃ 分别为三氧化二镧、三氧化二钆、三氧化二铕和三氧化二镱。

为改进稀土填料与橡胶有机体的相容性,赵永峰^[12]采用胶乳絮凝法将纳米三氧化二钆(Gd₂O₃)填充到丁腈橡胶(NBR)中,与微米Gd₂O₃/NBR复合材料相比,纳米Gd₂O₃/NBR复合材料的拉伸强度有很大程度的提高。朝克等^[13]选用羧酸稀土盐产物对蒙脱土进行改性,研究发现羧酸稀土蒙脱土不仅具有良好的补强和加工性能,而且综合成本不到白炭黑的1/2。

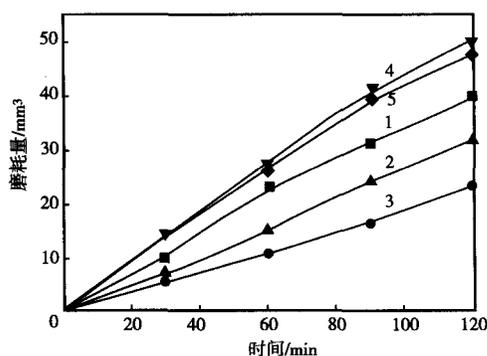
2.2 提高橡胶的耐磨性能

耐磨性能是橡胶制品的一项重要指标,它与材料的失效性能和安全性能密切相关;提高橡胶制品耐磨性能,特别是汽车轮胎的耐磨性能具有显著的经济效益和社会效益。稀土元素因其独特的电子结构使制备耐磨的稀土化合物/橡胶复合材料成为可能。

关长斌等^[14]采用干法混炼工艺在橡胶中加入不同质量分数的二氧化铈(CeO₂),研究CeO₂对橡胶耐磨性能的影响。结果表明,CeO₂改变了沙马拉赫条纹的方向,削弱了颗粒磨损作用,在一定用量范围内CeO₂能有效提高橡胶的耐磨性能。但稀土氧化物与有机体的相容性差^[15-17],使得稀土氧化物用量受到限制,当稀土氧化物用量大时其粒子不能均匀分布在橡胶中,易产生局部团聚而导致应力集中,造成橡胶强度下降、耐磨性能降低(如图1所示)。

2.3 提高橡胶的耐热性能

硅橡胶是一种相对分子质量大的聚有机硅氧烷,分子主链由硅-氧键构成,硅橡胶耐热性能优异,被广泛用于高温场合。随着科学技术特别是国防和尖端技术的发展,对其耐高温性能提出了非常苛刻的要求。从硅橡胶的热氧化机理出发,提高其耐热氧化性能有几种方法,其中添加



CeO₂ 用量(份):1—0;2—5;3—10;4—15;5—20。

图1 CeO₂ 用量对橡胶耐磨性能的影响

耐热剂来防止侧链氧化交联和主链环化解聚是目前最常用、最有效、成本较低的方法。

研究发现^[18-20],添加CeO₂可提高硅橡胶的耐热性能,这对颜色要求高的耐热硅橡胶更具价值。张树明等^[21]使用4种稀土氧化物填充改性甲基乙烯基硅橡胶,结果都表明:一定量的CeO₂能显著提高硅橡胶的耐热性能。CeO₂提高硅橡胶耐热氧化性能的机理是^[22]:CeO₂在热空气老化过程中从高价态Ce⁴⁺还原到低价态Ce³⁺,发生多个(或单个)电子转移的氧化还原反应,阻止了硅橡胶的热氧化自由基链增长,提高了硅橡胶的耐热空气老化性能。

天然橡胶(NR)等含不饱和碳链的烯烃橡胶比饱和碳链橡胶更易被氧化。张明等^[9,10]研究发现,添加稀土化合物可提高橡胶的耐热氧化性能;多种稀土硫化促进剂不仅促进橡胶硫化,而且有利于提高橡胶的耐热氧化性能。谢婵等^[23,24]将制备的镧配合物和2-巯基苯并咪唑钆配合物按照橡胶防老剂的用量添加到天然橡胶中,结果表明:镧配合物对NR有较好的防老化作用,其防老化效果优于防老剂4010NA;2-巯基苯并咪唑钆配合物对NR也有显著的防老化作用,其防老

化效果优于防老剂 MB 和防老剂 4010NA。

稀土化合物提高 NR 等不饱和橡胶耐热氧化性能的机理是:稀土元素大量空 f 轨道具有很强的与游离基结合的能力,使得氧化反应的链式反应终止;在热氧化前稀土元素形成了络合结构,阻碍了氧化过程的进行;热氧化后产生的烯酸、烯酮等也与稀土元素形成络合物,阻碍热氧化的继续进行^[22]。

2.4 提高橡胶的耐油性能

在橡胶制品使用过程中,油能够渗透到橡胶内部,在橡胶分子间扩散,导致硫化胶的网状结构发生变化,从而使橡胶制品的性能下降。因此,在工业生产中需要大量耐油性能良好的橡胶材料。

研究发现^[25,26]:采用简单掺混法制备的 CeO₂/橡胶复合材料,不仅物理性能好,而且耐油性能优异。主要原因是稀土元素特殊的电子结构(f 电子层未充满)使其易形成络合物,而形成的络合物可以阻止橡胶分子的链段运动,抑制橡胶在溶剂中的溶胀,从而可以提高橡胶的耐油性能^[27]。同时,稀土元素在橡胶中形成节点,这也有效地阻止了橡胶分子的相对运动,从而进一步提高了橡胶的耐油性能。

2.5 提高橡胶的耐疲劳性能

为保证橡胶制品使用时的安全性和可靠性,对橡胶的耐疲劳性能研究具有非常重要的意义。

研究表明^[28],将制备的稀土掺杂聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微囊粉末填充到 NR 中,橡胶的弹性模量提高,耐疲劳效果显著,1 万次伸张疲劳后的拉伸强度保持率比参照试样提高 2 倍以上。原因是:橡胶在疲劳试验时的往复变形可以加速含硫交联键的热分解,产生大分子游离基,引发分子链的氧化,使橡胶的破坏过程加快;由于包裹稀土 PMMA 壳层的硅铝氧烷凝胶微粒对微裂纹扩展起到了阻碍作用,以及当壳层被裂纹破坏后,稀土离子与裂纹尖端游离基结合,形成新的交联,使裂纹的扩展得到有效中止,同时中止游离基引发的链式反应,从而使橡胶的耐疲劳性能得到改善。

3 稀土催化剂

中国科学院长春应用化学研究所自 20 世纪

60 年代开展稀土催化剂催化双烯烃聚合的研究;1964 年,采用三氯化钇(YCl₃)和三乙基铝(AlEt₃)组成的催化体系制备了高顺式含量的聚丁二烯,经过不断改进和完善,使用氯化稀土和给电子试剂形成的配合物与烷基铝组成的二元催化体系,已成功地合成了含量高达 97% 的顺式聚丁二烯橡胶(BR)。1971 年我国率先进行稀土 BR 和异戊橡胶(IR)产业化开发工作,这些工作包括稀土催化剂类型、稀土催化剂特性以及稀土催化聚合反应动力学和机理等的研究取得了显著的成绩^[29],目前用稀土催化剂合成的 BR 和 IR 在我国已经工业化,其工艺和合成产品性能均优于国外钛系、锂系催化剂的 BR 和 IR^[30]。稀土催化剂催化合成丁二烯和异戊二烯共聚橡胶也正逐步走向产业化。

4 稀土功能性助剂

随着高分子材料科学的发展,对具有特殊功能如荧光、电磁波屏蔽和吸收、磁性能的高分子材料的研究和开发成为高分子材料领域的热点。稀土元素因其电子结构的特殊性而具有光、电、磁等特性,成为橡胶材料的功能性助剂。

4.1 荧光添加剂

稀土离子本身能发光,当稀土元素与高吸光性能好的有机配体构成稀土有机配合物后,稀土离子的发光强度大增,所以稀土配合物以其独特的荧光特性广泛应用于发光与显示领域。将稀土化合物与高分子材料进行复合,可制备高稀土含量、高透光率的稀土化合物/聚合物复合材料。

用稀土配合物制备高荧光性能橡胶的方法有简单掺混法^[31]、聚合法^[32]、溶液共混法^[33]、原位反应法^[34-36]和键合法^[37]。稀土化合物在橡胶体系中的荧光性质与其在橡胶基质中的分散性以及稀土元素与配体之间的能量传递有很大关系。以原位反应法及键合法制备的稀土化合物/橡胶复合材料荧光强度比掺混法、共混法制备的复合材料大。研究发现:原位反应使稀土化合物的粒径减小且均匀分布在基体聚合物中,随着稀土化合物用量增大,复合材料的荧光强度增大,至稀土化合物含量为 30% 时出现荧光猝灭;随着 Eu³⁺ 含量的增大,键合型稀土化合物/硅橡胶复合材料的

荧光发射强度线性增大,这是因为稀土化合物与含氢硅油进行了加成反应以后,在键合型稀土硅橡胶中是以分子级别分散开, Eu^{3+} 间距很大,不会成簇,也不会发生掺杂型硅橡胶的共振吸收,所以没有荧光猝灭现象。

4.2 电磁波屏蔽添加剂

传统的铅(Pb)屏蔽材料对能量高于 88 keV 以及能量为 13~40 keV 的射线具有良好的吸收能力,但对能量为 40~88 keV 的射线吸收能力却很弱。采用稀土化合物制得的高分子复合材料不存在该弱吸收区,屏蔽效果良好^[38]。

稀土化合物/高分子复合材料具有电磁波屏蔽性能是由于稀土元素特殊的 4f 电子层可以形成许多种能级跃迁,消耗大量能量,从而消弱高频射线;同时由于稀土元素对低能和中能射线的吸收能力优于 Pb,且稀土化合物/聚合物复合材料质量小,防护效果更好,这是 Pb 射线屏蔽材料被复合屏蔽材料逐渐取代的原因所在^[38]。研究表明^[39],通过原位反应制得的丙烯酸钆[Gd(AA)₃]/NR 复合材料具有良好的防辐射性能。

4.3 磁性添加剂

稀土元素的磁性主要来自 4f 电子的轨道运动和自旋运动。通过加入磁性粉末如稀土合金粉末等并在硫化后作充磁处理使橡胶材料获得磁性,是橡胶工业由来已久的技术^[22]。许多学者对稀土化合物/橡胶复合材料作为磁性材料的可能性进行了多方探索。分析认为,稀土化合物/橡胶复合材料的磁性可能是稀土离子通过配位共轭电子与另一个稀土离子超交换作用的结果。稀土磁性材料不仅有很高的理论磁积能,而且其矫顽力来源于磁晶各向异性,与依靠粒子形状各向异性而获得磁性的钕氧铁体相比可有效地提高内禀矫顽力,因此将其用于制备稀土化合物/橡胶复合磁性材料具有理论可行性^[1]。利用原位反应法制备一系列稀土化合物/橡胶复合磁性材料发现^[40,41], $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{XNBR}$ 复合材料的磁性来源于稀土离子本身,与分散状况以及配位环境关系不大; $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{XNBR}$ 复合材料在常温下为顺磁物质,与低温下呈现强磁性的镱(Gd)材料不同。

4.4 阻燃添加剂

在橡胶中加入阻燃剂可以阻滞燃烧过程。稀

土氧化物可作为橡胶的阻燃剂,杜瑞平等^[42]以稀土氧化物为阻燃剂和填充剂制备了耐燃隔热 NR,该胶料阻燃隔热性能好,即使燃烧也不会产生有害气体,安全性好,成本较低。在无卤硅橡胶阻燃复合材料的研制过程中发现^[43],稀土氧化物与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Fe_2O_3 之间存在阻燃协同效应,只需添加少量稀土氧化物即可使复合材料垂直燃烧级别达到 FV-0,而稀土氧化物单独添加并不能抑制熔滴物产生,也不能减少烟和灰尘的生成。

5 展望与建议

虽然我国的稀土产品在市场上占据优势地位,但是这种资源优势并未转化为经济优势^[1]。目前,更好地利用我国独特的稀土资源是关系到可持续发展的重大课题。在“十二五”期间要加快稀土资源关键应用技术研发,为发展战略性新兴产业提供支撑^[44]。因此,大力推进稀土元素在橡胶等高分子材料领域的应用有着重要的战略意义。

近几年,由我国稀土橡胶助剂的研究已取得较大成绩,稀土橡胶助剂性能优于传统橡胶助剂。但是,目前稀土元素在橡胶领域中的应用还存在理论研究深度不够、技术水平低等问题,稀土元素的许多特性未能完全发挥出来,稀土元素在橡胶中应用的产业化仍然需要努力。今后,稀土元素在橡胶中的应用研究方向是:(1)调整稀土橡胶助剂制备工艺流程、参数,推进稀土橡胶助剂产业化;(2)充分发挥稀土化合物的纳米效应,提升稀土橡胶助剂功能;(3)深入研究稀土元素的作用机理,创新稀土橡胶助剂产品体系,力争制备出无毒无害、环保型稀土橡胶助剂。

参考文献:

- [1] 李梅, 铈基稀土化合物的物性控制及应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2008:3-5.
- [2] 章伟光, 朱初耀, 黎高明, 等. 橡胶硫化稀土促进剂的硫化性能研究[J]. 化学工程师, 1992, 27(3): 7-10.
- [3] 张启交, 章伟光, 黄庙由, 等. 稀土配合物促进剂在天然橡胶中的硫化性能研究[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(2): 108-110.
- [4] 韦凤仙, 张启交, 章伟光, 等. 2-巯基苯并噻唑稀土配合物的合成、表征及橡胶硫化促进性能研究[J]. 中国稀土学报, 2002, 20: 37-40.

- [5] Lin Xinhua, Liu Qingting, Chen Zhaohui, et al. Study on Kinetics of Natd Rubber Vulcanization by S/La(DiPDP)₃ [J]. Journal of Rare Earth, 2007, 25: 396-400.
- [6] 陶绪泉, 柳仁民, 王利平, 等. 稀土橡胶硫化促进剂的研究进展[J]. 稀土, 2010, 31(5): 89-91.
- [7] 宋晓岚, 王海波, 吴雪兰, 等. 纳米 CeO₂ 的制备技术及应用[J]. 稀土, 2004, 25(3): 55-61.
- [8] 林雅铃, 肖孔清, 张安强, 等. 稀土化合物改性炭黑/天然橡胶复合材料的制备与性能[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(6): 708-712.
- [9] 张明, 李幼荣, 邱关明, 等. 稀土复合弹性材料的抗热氧化作用[J]. 中国稀土学报, 2000, 18(4): 318-321.
- [10] 张明, 张志斌, 邱关明, 等. 稀土复合弹性的制备和力学性能[J]. 中国稀土学报, 2000, 18(3): 232-238.
- [11] 田晓溪, 张勇, 任文坛. 稀土氧化物/羧基丁苯橡胶复合材料的制备和性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(2): 7-10.
- [12] 赵永峰. 稀土纳米氧化物及纳米稀土-橡胶复合材料的制备[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
- [13] 朝克, 王恒平, 程喜亮, 等. 羧酸稀土蒙脱土对橡胶增强及热稳定性的影响[J]. 稀土, 2002, 23(5): 39-42.
- [14] 关长斌, 任艳军, 卢硕. 稀土 CeO₂ 对橡胶材料耐磨性的影响[J]. 摩擦学学报, 2006, 26(2): 179-182.
- [15] Alias B O. Property profile of a laminated rubber bearing[J]. Polymer Testing, 2001(20): 159-166.
- [16] Qiu Guanming, Dai Shaojun, Zhang Ming, et al. Modification Research on Polypropylene with Acrylic-Silicon oil Lanthanum[J]. Journal of Rare Earth. 2007, 25: 46-48.
- [17] Shangguan Qianqian, Cheng Xianhua. Effect of rare earths on tribological properties of carbon fibers reinforced PTFE composites [J]. Journal of Rare Earth, 2007, 25: 469-473.
- [18] 苏正涛, 刘君, 彭亚岚, 等. 金属氧化物对硅橡胶和氟硅橡胶耐热性的影响[J]. 有机硅材料, 2000, 14(5): 4-7.
- [19] 付秋兰, 吴向荣, 温茂添. 缩合型室温硫化硅橡胶耐热性的研究进展[J]. 有机硅材料, 2003, 17(1): 28-31.
- [20] 彭亚岚, 张霞, 苏正涛, 等. 纳米氧化铈的制备及其对硅橡胶耐热性能的影响[J]. 橡胶工业, 2005, 52(9): 540-542.
- [21] 张树明, 周亚斌, 任文坛, 等. 稀土氧化物对提高甲基乙烯基硅橡胶耐热性的作用[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(6): 10-13.
- [22] 史振学, 李梅, 柳召刚, 等. 稀土在橡胶生产中的应用[J]. 稀土, 2006, 27(2): 75-80.
- [23] 谢婵, 贾德民, 罗远芳, 等. 2-巯基苯并咪唑钐配合物在天然橡胶中防老化作用的研究[J]. 高分子学报, 2011(3): 320-326.
- [24] 谢婵, 贾志欣, 罗远芳, 等. 镧配合物对天然橡胶热氧化性能的影响[J]. 橡胶科技市场, 2010(19): 10-12.
- [25] 任艳军, 关长斌, 陆文明. 稀土氧化铈对橡胶性能的影响[J]. 世界橡胶业, 2006, 33(5): 13-16.
- [26] 肖建斌. 氧化铈对硅橡胶耐热性和耐油性的影响[J]. 有机硅材料, 2008, 22(1): 28-31.
- [27] 傅政. 橡胶材料性能与设计应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 9.
- [28] 邱关明, 高建和, 张明, 等. 稀土 PMMA 包裹硅铝氧烷凝胶填充天然橡胶的抗疲劳作用[J]. 中国稀土学报, 2002, 20(1): 45-48.
- [29] 陈文启, 王佛松. 稀土络合催化合成橡胶[J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2009, 39(10): 1006-1027.
- [30] 朱连超, 唐功本, 石强, 等. 稀土化合物在分子科学中的应用研究进展[J]. 高分子通报, 2007, 3: 55-60.
- [31] Wen Shipeng, Hua Shui, Zhang Xiaoping, et al. Physical dispersion state and fluorescent property of Eu-complex in the Eu-complex/silicon rubber composites[J]. Journal of Rare Earths, 2008, 26(5): 626-632.
- [32] 汪联辉, 章文贡. 含烷氧基钐共聚物的合成及其光学性质[J]. 高等学校化学学报, 1996, 17(5): 808-811.
- [33] Liu Li, Jin Riguang, Zhang Liqun, et al. Review on rare earth/polymer composite[J]. Journal of Rare Earth, 2002, 20(4): 241-248.
- [34] Liu Li, He Lei, Zhang Wan, et al. Influence of reaction-induced phase decomposition to dispersion of samarium acrylic acid (Sm(AA)₃) in rubber and shielding property of Sm(AA)₃/NR composites[J]. Journal of Rare Earths, 2004, 22(2): 85-90.
- [35] Yang Cheng, Liu Li, Lu Yongla et al. Preparation of Tb(Ph)₃ Phen/rubber composites and characterization of their fluorescent properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 96: 20-28.
- [36] 刘力, 张秀娟, 金日光, 等. 原位反应法制备丙烯酸钐/丁腈橡胶复合材料及其荧光性能的研究[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(3): 570-574.
- [37] 纪乐, 王庭慰, 张其土. 键合型钐-十一烯酸-硅橡胶复合材料的合成及其荧光性能[J]. 发光学报, 2011, 32(2): 134-137.
- [38] 崔霞. 甲基丙烯酸锂及稀土化合物 LaCl₃ 改性乙烯-醋酸乙烯酯橡胶的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2007: 2-9.
- [39] Liu Li, He Lei, Yang Cheng, et al. In-situ reaction and radiation protection properties of Gd(AA)₃/NR composites[J]. Macromolecular Rapid Communication, 2004, 25(12): 1197-1202.
- [40] Cao Jianli, Liu Li, Wu Xiaofei, et al. Preparation and Magnetism of Gd₂O₃/X-NBR Composites[J]. Journal of Rare Earth, 2006, 24: 335-339.
- [41] 贺磊. 新型稀土/橡胶复合材料的制备及其防辐射性能和磁性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2005.
- [42] 杜瑞平, 任永来. 一种耐隔热橡胶及其应用[P]. 中国专利: CN 99125520. 8, 1999-12-02.
- [43] 许妃娟. 无卤硅橡胶阻燃复合材料的制备[D]. 南昌: 南昌大学, 2010.
- [44] 彭波. 四大政策助力, 稀土业十二五前景光明[N]. 证券时报, 2011-02-18.