

·教育与教学·

高分子专业教学“橡胶硫化和交联”知识辨析

翟俊学*

(青岛科技大学高分子科学与工程学院 橡塑材料与工程教育部重点实验室 青岛 266042)

摘要: 对橡胶弹性网络的理论分析,以及对合成橡胶和热固性树脂凝胶化的控制,是高分子科学早期的重要研究内容,已成为高分子物理学、高分子化学等课程的重点知识。目前高分子专业课程体系中很少系统论述硫化与交联知识,容易造成初学者的误解。本文分析了传统教学中橡胶硫化和交联等概念的异同,并通过总结近期文献关于交联的新论述,对比化学交联和物理交联、物理凝胶和相分离等知识,尝试在教学中引入绿色交联、绿色轮胎等环保概念,拓展交联结构与性能关系教学内容,希望为高分子专业初学者掌握交联基础知识和前沿动态提供参考。

关键词: 高分子教学; 硫化; 交联; 知识辨析

Concept Analysis of Rubber Vulcanization and Crosslinking in Polymer Teaching

ZHAI Jun-xue*

(Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education, School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

Abstract: Theoretical analysis of rubber elastic networks and the control of gelation in synthetic rubbers and thermosetting resins were major research topics in the early stages of polymer science. Both are now core components of polymer physics and polymer chemistry curricula. The current polymer curriculum rarely addresses vulcanization and crosslinking knowledge systematically, often leading to misconceptions among newcomers. This study analyzes the similarities and differences between concepts such as rubber vulcanization and crosslinking in traditional teaching. By summarizing the recent literature on crosslinking and comparing knowledge about chemical crosslinking versus physical crosslinking and physical gelation versus phase separation, this study attempts to introduce environmental concepts such as green crosslinking and green tires into engineering education. The aim is to expand the teaching content on the relationship between crosslinking structures and properties, providing a reference for beginners in polymer science to master the fundamentals and cutting-edge developments of crosslinking reactions.

Keywords: Polymer teaching; Vulcanization; Crosslinking; Concept analysis

引用: 翟俊学. 高分子专业教学“橡胶硫化和交联”知识辨析. 高分子通报, doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.114

Citation: Zhai, J. X. Concept analysis of rubber vulcanization and crosslinking in polymer teaching. *Polym. Bull.* (in Chinese), doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.114

青岛科技大学高分子研究专辑;2026-03-02 收稿,2026-04-15 录用

基金项目:山东省本科高校教学改革研究项目(项目号 M2022090),青岛科技大学教学改革研究项目(项目号 2022ZD055)

* 通信联系人:翟俊学,E-mail: zhajunxue@qust.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.114

交联在分子科学中具有重要意义。橡胶硫化和交联网络一直是分子领域关注的热点内容。近年来全球日益重视可持续发展理念和“双碳”战略目标,对绿色“交联”化学提出明确需求。但是分子化学、分子物理课程仍旧重点阐述共价交联键知识,较少涉及可逆交联内容。此外,现有教学难以将交联知识作为单独章节,只能在反应过程(凝胶化转变、交联反应)、溶液性质(凝胶和溶胶、溶胀平衡)、力学性质(橡胶弹性理论、热机曲线、黏弹性)等模块中分别介绍,不利于整体掌握交联结构和材料性能的关系。本文将总结工科高校分子化学、分子物理学、橡胶工艺学、分子流变学等课程中的橡胶硫化和交联知识,重点为材料专业的初学者介绍橡胶领域的相关内容,从而系统认识橡胶硫化和交联,提高凝胶化、高弹形变、溶胀平衡、交联与补强等核心知识的学习质量。

1 凝胶、硫化和交联概念的提出

凝胶是分子链之间以化学键形成的交联结构的溶胀体(由范德华力形成交联的称为冻胶)。自然界的生物体都是凝胶,天然大分子凝胶是人类主要的食物来源^[1]。纤维素、蛋白质等生物物质是地球上最古老、最丰富的天然高分子,在自然水环境中只能溶胀,很难溶解。

橡胶硫化是指分子链上引入硫原子,随后分子链之间通过硫键形成相互连接的交联结构。早期印第安人发现的树胶(天然橡胶)具有独特的高弹性但不耐高温的特性,Goodyear发现天然橡胶经过硫黄硫化后不再流动^[2,3],具有稳定形状。为了认清天然橡胶的本质,研究人员提出橡胶弹性热力学分析理论,从而被视作现代分子物理学诞生的标志^[4]。Flory用三维仿射交联网模型和高斯链均方末端距的分子理论,对橡胶弹性进行统计分析,进一步加深对橡胶交联网络和高弹性的理解^[2,5,6]。

在探索合成橡胶时,自由基引发体系容易产生凝胶化现象,因此Flory和Stockmayer提出凝胶化转变理论进行解释^[2]。此后橡胶硫化、体型缩聚、凝胶化控制成为分子科学与工程领域的主要内容。目前橡胶、弹性体已经成为现代国民经济不可或缺的关键材料^[7],在橡胶工业硫化早已成为交联的代名词^[8]。到de Gennes提出软物质

理论,人们重新认识交联、网络的作用^[9]。近年来,可逆交联技术成为传统橡胶行业绿色、环保转型的重要研究方向^[10]。

2 橡胶硫化和交联知识辨析

2.1 区分支化、交联、硫化、固化和凝胶化

一般分子呈线型结构,线型分子链可形成支化/接枝分子和交联分子。支化是在聚合过程中,通过链转移反应形成均聚物;接枝则是在聚合反应完成后,通过再次反应形成共聚物。交联结构是指分子链之间借助化学键或物理作用相互连接而形成的三维网状结构。2个交联点之间的分子链被称作网链,网链长度以交联点间(网链)分子量来体现。单位体积内交联点的数量为交联点密度。

相较于线型分子,支化分子在化学结构和分子量方面差异不大,而流动性、结晶能力、模量等物理机械性能存在较大差别。接枝共聚物具有2种分子链结构和微相结构,呈现出不同的性质。交联分子中交联键结构和分子链不同,化学性质在交联前后变化不大;相比之下交联后物理性质变化明显,不流动、不溶解、不熔融,外形稳定、强度增加。交联分子(硫化橡胶)的物理性质是分子科学重点关注内容,为此建立了高弹形变理论、溶胀平衡理论、玻璃化转变理论等^[2,5]。关于交联影响化学性质的研究较少,主要围绕材料的老化破坏^[8]、降解回收^[11]、可逆交联^[10,12]等方面展开,例如全氟醚橡胶用过氧化物交联时交联键的耐热性反而低于分子链,普通氟橡胶的二胺交联键用乙酸/高锰酸钾解交联,轮胎胶料的多硫键用二硫键化合物/Grubbs催化剂解交联。

形成交联网络的前提条件是反应物的平均官能度 >2 。例如,天然橡胶、热塑性不饱和树脂等线型聚合物的官能度 >3 ,加入硫黄、过氧化物等双/多官能度物质后,受热发生交联反应。在橡胶、热固性树脂和分子合成工业,交联常用“硫化”“固化”和“凝胶化”来表示。很多橡胶并非通过硫黄实现交联,然而工业界依旧用“硫化”来表示交联。在分子合成领域,凝胶化和体型缩聚是最常见的交联现象。在热固性树脂行业,交联前单体是液态小分子或预聚物,交联后成为固态高聚物,因此常用固化表示交联(体型缩聚反应)。

2.2 区分化学交联和物理交联

按照分子链相互连接方式的不同,可将交联分为两大类(图1):一类是化学交联,分子链之间通过化学反应形成共价键、离子键,例如硫黄交联橡胶;另一类是物理交联,分子链之间通过几何缠绕、机械互锁或弱物理作用而相互连接,如氢键交联水凝胶。

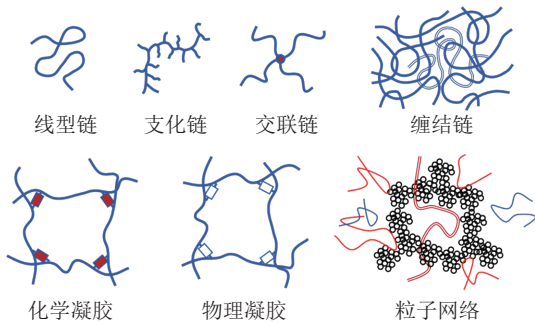


图1 分子链、凝胶和填料网络结构示意图

Figure 1 Schematic diagram of molecular chains, gel, and filler network structure

2.2.1 化学交联

化学交联常见于硫化橡胶、交联聚乙烯、热固性树脂和化学凝胶等材料。

硫化橡胶,是橡胶分子链与硫黄等交联剂发生反应,在分子链间建立硫桥,形成交联结构的网状聚合物。分子链中每200个碳原子只要有1个与邻近分子链的碳原子发生交联,原本流动的天然胶乳就会凝结成强韧的橡胶^[5]。轻度化学交联对链段运动并无影响,使得鞋底、轮胎在硫化后不仅耐磨还保留高弹性。高度交联橡胶弹性低,耐溶剂性能优异、很难溶胀。

在橡胶工业中,常用橡胶(含交联剂)/塑料共混物通过高温混炼制备热塑性硫化胶,由于橡胶相的交联反应和破碎过程同时进行,因此将此工艺称作动态硫化或动态交联^[8]。近年来出现的可逆交联、动态交联^[13],是指交联键的生成和断裂处于动态平衡的可逆过程,交联键断裂后在常温或热、力的作用下可重新生成,从而实现自修复等功能。生成动态可逆共价键的方法有Diels-Alder反应、 β -羟基酯交换反应和双硫交换等^[13]。其中双硫交换反应是橡胶工业常用平衡硫化体系的基础原理,例如用硅烷偶联剂TESPT中的四硫键与硫黄多硫键发生交换,可使天然橡胶不出现硫化返原现象^[8]。可逆交联有助于高分子材料的降解

和循环利用,减轻其对环境的危害,可称为“绿色交联”。

交联聚乙烯是用过氧化物和/或硅烷、高能辐射实现化学交联,从而提高热变形温度。辐射法中不用交联剂而是用敏化剂辅助交联。酚醛树脂由苯酚和甲醛分段反应而交联,环氧树脂则通过结构预聚物中的环氧基和胺类固化剂反应而交联。热固性塑料主链上每隔20个碳原子就可能有一个交联键^[14]。

化学凝胶是具有化学交联结构的溶胀体,兼具高分子的浓溶液特征以及高弹性固体行为。带电高分子凝胶会随着温度、酸碱度或电场的改变而出现收缩或膨胀现象,这种“智能凝胶”可用于制造“人造肌肉”^[15]。用于制备凝胶的液体前驱体被称为“溶胶”,最终形成的溶胀体固体则是“凝胶”。通过物理相互作用形成的溶胀体也被称为“冻胶”。除去凝胶中的溶剂,同时确保交联网络不收缩变形,便可得到固体气凝胶。世界上第一块SiO₂气凝胶是通过盐酸催化水玻璃制得湿凝胶后,采用溶剂替换和乙醇超临界干燥法制备^[16]。

2.2.2 物理交联

当分子链间通过氢键等物理作用相互连接时,也能像化学交联一样提高强度、稳定形状。例如常见的聚氨酯中的氢键、热塑性弹性体中的刚性岛相。这种物理交联作用可分为氢键、嵌段共聚物胶束、离子聚集体等短程相互作用,以及微晶、玻璃态微区、螺旋结构等长程相互作用^[15]。单个物理作用能量较低,但是其加和性使其总和接近或超过化学交联键。

自然界的生物琼脂、蛋白质以及动植物组织等,属于氢键连接的天然物理交联聚合物。天然橡胶中的凝胶网络兼有化学、物理交联结构,使其生胶强度较高,而且应变诱导结晶又进一步提高其力学性能^[8,17~19]。合成高分子材料中的物理交联结构,主要包括:高弹态分子链之间由范德华力形成的类橡胶缠结网络;尼龙、聚氨酯中由氢键连接的微相结构;嵌段/接枝共聚物中的结晶相或刚性微区、胶束($T > T_g$);离子聚合物聚集体;以及高分子材料基体中的纳米粒子聚集体团聚网络等^[20]。

与化学交联结构相比,物理凝胶的交联点具有动态性与可逆性,且对制备条件极为敏感,相关实验通常难以精确重现^[15]。在瞬间外力作用下,

交联键来不及响应,物理缠结网和化学交联网同样具备高弹性;但在长时间外力作用下,物理缠结点会打开。因此某些弱物理交联实际上是动力学冻结的分子链团簇/微区,在高温或者受力下容易解冻而失去交联作用。

2.3 区分硫化反应和凝胶化转变

2.3.1 橡胶硫化反应

从反应角度看,橡胶通过硫化等反应而交联。主链或侧基含有C=C双键及其 α -亚甲基的橡胶,可以用硫黄或硫载体的离子或自由基加成/取代反应、过氧化物的加成/取代反应、硫化型酚醛树脂的取代反应而交联。含有活泼氢原子或者氯原子、溴原子的橡胶,不用硫黄而是用过氧化物和助交联剂通过自由基取代反应或氧化还原反应而交联。含有烯丙基氯原子/溴原子等活泼卤素的橡胶,用金属氧化物催化、二元胺/多元胺取代、皂催化/硫黄加成以及三嗪、硫载体、多元醇取代反应,通过脱除卤化氢而交联;含有不稳定氟原子(-C₃F₆-CH₂-CF₂-)的氟橡胶,用二元胺/多元胺自催化、双酚AF/相转移催化剂,脱除氟化氢生成C=C双键后加成而交联。含有羧基的橡胶可以用二元胺/多元胺通过酰胺化反应而交联。酰胺键、酯键是具有生物降解功能的交联键^[21]。橡胶交联度较低,由交联键分析交联结构具有一定难度。

2.3.2 凝胶化转变

从物质状态看,凝胶化转变是交联引起的液-固相变过程,也被称作溶胶-凝胶转变。凝胶化转变分为化学凝胶化和物理凝胶化。前者典型例子包括多官能度小分子缩聚和橡胶硫化。后者常见于特定溶液体系,例如等规PS在十氢化萘中会分两步形成凝胶,而无规PS同样能够在多种溶剂中形成凝胶^[15]。

溶胶-凝胶转变的临界点被称为凝胶化转变点,简称凝胶点。最早定量描述溶胶-凝胶转变的理论是Flory-Stockmayer平均场理论,适用于远离凝胶点的凝胶化过程(对大分子硫化尤为有效);接近凝胶点(临界点)的区域,用临界逾渗理论描述更为合理。凝胶点预测是体形缩聚理论的重点,具体方法包括Carothers法、Flory法、唐敖庆理论、杨万泰理论等^[22]。

2.4 区分物理凝胶和相分离、缠结网络

热塑性弹性体SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯

三嵌段共聚物)以聚苯乙烯嵌段形成的玻璃态微相区域作为物理交联点,所以其网络的形成实际上是多个分子链局部区域发生的玻璃化转变导致的相分离过程。类似地,聚烯烃弹性体POE(乙烯-辛烯/丁烯多嵌段共聚物)以聚乙烯嵌段形成结晶态微相区域作为物理交联点。

物理凝胶化过程通常来自亲/疏水基团、离聚物的偶极-偶极相互作用、氢键相互作用以及刚性基团的“聚集”现象。这与相分离、玻璃化转变、缔合过程或者结晶过程相似^[15],都引起材料物质形态或力学状态的变化,区别在于凝胶的相分离是在水/溶剂而不是聚合物本体中发生。

均相聚合物在高弹态或稳定的黏流态下,呈现出一种类固体特性,即动态模量-应变曲线出现平台(或黏度-剪切速率平台)。这种现象与硫化橡胶的高弹态类似,区别是前者通过链间范德华力维持固体性质,因此称为“类橡胶”缠结网络。范德华力较弱且可逆、响应速度快,故而聚合物材料在低应变、低剪切时通过范德华力破坏-重建平衡状态保持模量或黏度不变。缠结网络理论不能解释流体弹性效应,只能用构象改变和熵增原理来说明^[23]。高分子材料应变软化或剪切变稀现象,可用缠结网络破坏或者分子链构象改变来解释。

高分子/纳米粒子体系的微观结构极为复杂。高分子、粒子以及高分子-粒子界面之间的相互作用会形成多重化学/物理交联网络结构^[24]。其粒子网络呈现出低频模量第二平台的“类液-类固转变”特征,以及低动态应变模量平台和应变软化现象(Payne效应、Mullins效应)。Payne效应是指高分子材料的动态储能模量随应变增加而降低,Mullins效应是指在循环加载时材料应力值低于上次加载时的应力并形成滞后曲线的现象。常用前者来表征粒子网络化程度及其分散性。形成粒子网络的可能机理,包括纳米粒子流体动力学作用、粒子表面吸附分子链的松弛速度变慢、粒子拥挤网络等因素^[15]。破坏粒子网络模量平台的临界动态应变远小于未填充橡胶的缠结网络,说明2种网络中分子链的运动性不同。

橡胶分子链进入炭黑高次结构的孔隙中,形成的不溶组分称作“结合胶”。炭黑粒子聚集体、紧密结合胶(受限组分)、松散结合胶(中等受限组分)和自由橡胶或非结合橡胶(非受限组分)等,

共同形成相互贯穿的三维网络。结合胶与硫化胶类似,无法进行重复加工。

高分子纳米复合材料的分子链构象、受限动力学行为和流变行为决定了材料的加工行为和使用性能。团聚粒子填充复合材料橡胶态模量增强效果与团聚体的有效比表面积呈指数依赖关系,增强机理是界面受限诱导额外缠结^[25]。通过范德华力形成的分子链-炭黑团聚体网络不稳定且不完全可逆,因此轮胎橡胶能耗大、生热高。在非极性橡胶中,极性更强的白炭黑粒子比炭黑粒子更易团聚形成粒子网络,因而其流动黏度较高;只有使用偶联剂改性白炭黑,或对橡胶分子链进行官能化改性,才能够减轻白炭黑网络化程度、提高自由橡胶有效含量,从而降低黏度,并通过稳定且柔性的化学交联减少力学损耗、降低滚动阻力^[26],制备低能耗的“绿色轮胎”“绿色输送带”。

3 教学设计

在聚合物结构、体型缩聚和大分子反应知识中,“高分子化学”课程详细介绍了交联结构、性能特征和制备方法。在掌握基础知识后,可在前言交联结构部分适当增加化学机理明确的可逆交联内容,关注绿色、环保高分子科学的发展动态。在学习体型缩聚和凝胶化作用时,不仅需要掌握热塑性和热固性的区别、固化和交联的异同,还要区分溶胶-凝胶转变和交联反应,并在学习大分子反应知识时加以巩固。橡胶方向的初学者需要掌握硫化和交联的区别。

“高分子物理”课程在链结构(支化和交联)、溶液性质(溶胶、凝胶、冻胶、溶胀平衡)、力学性质(橡胶弹性理论,热机曲线和玻璃化转变、黏流转变,力学强度和增强、增韧,黏弹性和力学损耗)中,分别介绍了不同的交联结构及其对物理机械性能的影响。可在前言交联部分于回顾绿色交联高分子的基础上,提出智能凝胶、气凝胶和极限环境服役高分子的发展需求,引导学生投身高分子行业建设。在学习凝聚态结构和分子链间相互作用时,可分析热塑性弹性体物理交联和橡胶化学交联的区别,并在学习凝胶内容时进一步说明氢键、相分离等物理交联对水凝胶力学性能的贡献。关注橡胶方向时,要在学习填充高分子的增强机理基础上,引导学生了解橡胶-粒子网络特征,及其对橡胶力学损耗和轮胎滚动阻力的影响。

4 结语

对于材料专业而言,天然和合成高分子材料的交联结构知识是非常重要的。生物组织和木材、生物凝胶、天然橡胶等生物材料,是自然界产生的交联聚合物。受天然橡胶和木材、棉花的启发,人类不仅认清了高分子结构特征,对天然橡胶、纤维素进行硫化或硝化改性,制备出多种交联的合成橡胶、塑料和纤维,还为近年来的“绿色”可逆交联提供了一系列仿生设计方案。

科学界对高分子凝胶化、硫化的化学反应机理已取得较多共识,对高弹形变、溶胀平衡等物理行为也提出多种解释。但是目前交联聚合物领域重点工作的内容,例如生物功能凝胶、柔性功能材料、气凝胶及其弹性体、自修复材料以及耐极限高低温介质的橡胶,仍然不能适应复杂苛刻的人体需求,或航空航天、半导体加工等极限环境。高分子专业领域针对交联高分子结构与性能的研究仍任重而道远。

交联高分子尤其是多相体系的微观结构非常复杂。本文通过区分橡胶硫化、交联和凝胶等概念,希望加深对交联网络和材料性能的认识,掌握交联反应、结构与性能的控制方法,为从事高分子科研和生产等工作打好基础。目前从高分子材料与工程专业(橡胶方向)学生和就业单位的反馈看,系统学习硫化和交联的化学反应、微观结构以及物理机械性能,有助于解决橡胶行业喷霜、返原、轮胎魔三角、高低温极限性能等多项难题。

参考文献

- 1 吴奇. 大分子溶液: 源自一次个人40年之旅的教科书. 北京: 高等教育出版社, 2021. 498.
- 2 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 2000. 1, 9.
- 3 潘祖仁. 高分子化学, 第5版. 北京: 化学工业出版社, 2011. 234.
- 4 杨玉良, 张红东. 漫谈高分子物理学的源起和发展. 高分子学报, 2020, 51(1), 87-90.
- 5 吴其晔. 高分子凝聚态物理学. 北京: 科学出版社, 2012. 155.
- 6 吴其晔, 张萍, 杨文君, 林润雄. 高分子物理学. 北京: 高等教育出版社, 2015. 186.
- 7 夏羽青, 王锦艳, 胡桢, 宋飞, 王润国, 刘小青, 蹇锡高, 王玉忠, 张立群, 薛群基. 高性能高分子材料体系自立自强发展战略研究. 中国工程科学, 2024, 26(3), 1-9.

- 8 杨清芝. 现代橡胶工艺学. 北京: 中国石化出版社, 1997. 3.
- 9 de Gennes P. G. 高分子物理学中的标度概念. 吴大诚, 刘杰, 朱谱新译, 北京: 化学工业出版社, 2002. 235-242.
- 10 Zhang, Z. P.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Polymer engineering based on reversible covalent chemistry: a promising innovative pathway towards new materials and new functionalities. *Prog. Polym. Sci.*, **2018**, 80, 39-93.
- 11 纪奎江. 我国废旧橡胶循环利用行业的现状与发展. *橡胶工业*, **2023**, 70(9), 755-761.
- 12 Chang, J. M.; Aklonis, J. J. A photothermal reversibly crosslinkable polymer system. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **1983**, 21(12), 999-1004.
- 13 张松波, 冷雪菲, 韩丽, 李超, 雷岚, 马红卫, 李杨. 动态可逆网络构建对橡胶材料性能影响的研究进展. *橡胶工业*, **2020**, 67(8), 563-569.
- 14 Ehrenstein G. W. 聚合物材料—结构·性能·应用. 张萍, 赵树高译. 北京: 化学工业出版社, 2007. 14.
- 15 郑强. 高分子流变学. 北京: 科学出版社, 2021. 121.
- 16 Kistler, S. S. Coherent expanded aerogels and jellies. *Nature*, **1931**, 127(3211), 741.
- 17 黄成, 黄光速, 李世其, 罗明超. 未硫化天然橡胶应变诱导结晶对其分子运动的影响. *高分子材料科学与工程*, **2017**, 33(9), 51-58.
- 18 徐志强, 卢咏来, 张立群, 闫寿科. 弹性体拉伸取向和应变诱导结晶研究进展. *高分子学报*, **2011**, 42(6), 586-595.
- 19 胡文兵. 可结晶共聚物的分子建模及其应用. *中国科学: 化学*, **2023**, 53(4), 606-615.
- 20 国家自然科学基金委员会, 中国科学院. 中国学科发展战略: 高分子流体动力学. 北京: 科学出版社, 2022. 150.
- 21 李翠珍, 邓慧宇, 邹丽霞. 生物可降解高分子交联剂的研究进展. *高分子通报*, **2022**, (4), 45-51.
- 22 徐守芳, 李兴建, 李因文, 马登学. 以问题为导向的“凝胶点预测”深度学习教学设计. *高分子通报*, **2025**, 38(6), 982-988.
- 23 吴其晔, 巫静安. 高分子材料流变学. 北京: 高等教育出版社, 2002. 58.
- 24 张萍, 张合伟, 赵树高. 通用橡胶/硫磺/DM体系硫化中的交联网络演变. *高分子材料科学与工程*, **2011**, 27(5), 129-132.
- 25 孙铭鹤, 崔文志, 尤伟, 俞炜. 纳米粒子形状对高分子纳米复合材料界面链受限和缠结的影响. *高分子学报*, **2025**, 56(12), 2361-2370.
- 26 张立群, 吴友平, 王益庆, 王一中, 张慧峰, 余鼎声, 贺建芸. 橡胶的纳米增强及纳米复合技术. *合成橡胶工业*, **2000**, 23(2), 71-77.