

·综述·

原位聚合构筑功能化橡胶研究进展

彭铄荔 汤 健 刘玉冬 刘 凯 华 静*

(青岛科技大学高分子科学与工程学院 青岛 266042)

摘要: 随着应用领域的不断拓展,橡胶材料的性能要求已由传统的力学与耐久性能,逐步发展为对结构与功能并重的综合性能需求。利用原位聚合技术,在橡胶基体中引入功能填料,以同时实现高力学性能与导电、导热、智能响应等多功能集成,已成为橡胶材料性能升级的重要技术路径。本综述系统总结了原位聚合技术在橡胶功能化领域的三大核心策略:原位构筑聚合物纳米增强相、填料与橡胶的原位共聚合和原位聚合的表界面修饰。首先,概述了原位聚合的起源及其相较于传统物理共混在填料分散与界面结合方面的优势。然后,逐一阐述各策略的作用机理、技术特点和典型实例。目前这些技术在反应控制及减少副反应干扰方面仍面临挑战,未来可能的发展方向包括开发绿色聚合工艺、实现精准结构调控、拓展生物医疗等高端领域,实现多功能集成,以实现橡胶材料向高性能、多功能化与智能化持续发展。

关键词: 功能化橡胶; 原位聚合; 纳米复合材料; 聚合物共混

Research Advances in Functionalized Rubber Constructed *via in situ* Polymerization

PENG Shuo-li, TANG Jian, LIU Yu-dong, LIU Kai, HUA Jing*

(School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

Abstract: As application fields continue to expand, the performance requirements for rubber materials have gradually evolved from traditional mechanical and durability properties to comprehensive demands that equally emphasize structure and function of the rubber materials. Utilizing *in situ* polymerization technology to introduce functional fillers into the rubber matrix, thereby achieving both high mechanical performance and multifunctional integration, such as electrical conductivity, thermal conductivity, and intelligent responsiveness, has become a key technological pathway for upgrading rubber materials. This review systematically summarizes three core strategies of *in situ* polymerization in the field of rubber functionalization: *in situ* construction of polymer nanoreinforcement phases, *in situ* copolymerization of fillers and rubber and surface and interface modification *via in situ* polymerization. First, the origin of *in situ* polymerization and its advantages over traditional physical blending in terms of filler dispersion and interfacial bonding are outlined. The mechanisms, technical characteristics, and representative examples of each strategy are then elaborated. The current challenges in these technologies include reaction control and minimization of side reaction interference. Future development directions may involve the development of green polymerization processes, achieving precise structural regulation, expanding into high-end fields such as biomedicine, and realizing multifunctional integration, thereby promoting the continuous evolution of rubber materials toward high performance, multifunctionality, and intelligence.

Keywords: Functionalized rubber; *In situ* polymerization; Nanocomposites; Polymer blending

青岛科技大学高分子研究专辑; 2026-02-25 收稿, 2026-05-06 录用, 2026-06-26 网络出版
基金项目: 中国博士后科学基金(基金号 2025M780970), 国家自然科学基金(基金号 52373010)

* 通信联系人: 华静, E-mail: huajing72@qust.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.084

引用: 彭钰荔, 汤健, 刘玉冬, 刘凯, 华静. 原位聚合构筑功能化橡胶研究进展. 高分子通报, 2026, 39(8), 1269–1278.

Citation: Peng, S. L.; Tang, J.; Liu, Y. D.; Liu, K.; Hua, J. Research advances in functionalized rubber constructed via *in situ* polymerization. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(8), 1269–1278.

橡胶材料在传统与新兴领域均扮演着关键角色。在传统领域中, 橡胶材料应用遍布轮胎、密封制品、传送带等方面。在新兴领域中, 橡胶材料在柔性电子^[1-5]、生物医疗^[6,7]等高端领域也展现出巨大的潜力。为满足更优综合性能的要求, 赋予橡胶高导电/导热、形状记忆、自修复等特定功能^[8,9]已成为橡胶材料研发的核心任务, 这通常通过将功能填料以特定形态和比例分散于橡胶基体中来实现。传统的物理机械共混, 虽工艺简单, 但在将纳米填料或功能性树脂等引入橡胶基体的过程中, 常因材料表面能和极性的差距导致填料团聚严重^[10,11], 这种现象易引发应力集中^[12], 导致橡胶的力学性能、耐久性以及功能性受到限制, 制约了填料功能性潜力的发挥。因此开发能够实现纳米尺度的均匀分散并构筑强韧有效的界面作用力的技术, 是突破橡胶功能化瓶颈的关键。

原位聚合为以上难题提供了有效的解决思路。原位聚合根据功能相的引入方式及其与橡胶基体相的构筑路径可主要分为2类。其一, 原位聚合制备聚合物功能相, 合成功能化橡胶复合材料。其二, 可以通过将功能化填料的引入置于橡胶基体的聚合过程前, 将传统上分离的两步工艺融合为一体, 实现了橡胶合成与填料复合的同步, 从而构建出结构更精细、分散更均匀的橡胶复合

材料。原位聚合能让生成的聚合物分子链与功能相表面在更小的尺度上缠结或相互作用, 这种相互作用发生在几个纳米到几十个纳米的范围内, 远小于传统共混中微米级的物理包覆, 可以在纳米尺度上强化界面结合力, 在界面处形成强韧、稳定的相互作用, 甚至构建互穿聚合物网络结构, 最终实现材料性能的协同增强与功能集成。

如图1所示, 本文将综述原位聚合技术在橡胶功能化领域的最新研究进展。首先将阐述原位聚合的基本理念, 继而聚焦于三大核心策略: (1) 原位构筑聚合物纳米增强相; (2) 填料与橡胶的原位共聚合; (3) 原位聚合的表界面修饰。通过对以上策略研究机理与进展的解读, 本文期望从不同维度解释原位聚合在橡胶功能化进程中的重要地位, 并展望未来向绿色化、精准化以及全面化发展。

1 原位聚合的起源

原位聚合是指在特定的基材或介质中, 通过将单体或预聚体引入并进行聚合反应, 原位生成聚合物的过程。其起源最早可追溯至20世纪30至50年代的研究中: PA6阴离子聚合的研究催生了密封混料设备, 1956年活性聚合理论的提出^[13], 共同为原位聚合奠定了基础。20世纪60年代初, 原位聚合开始在纺织和高分子材料领域展现出早

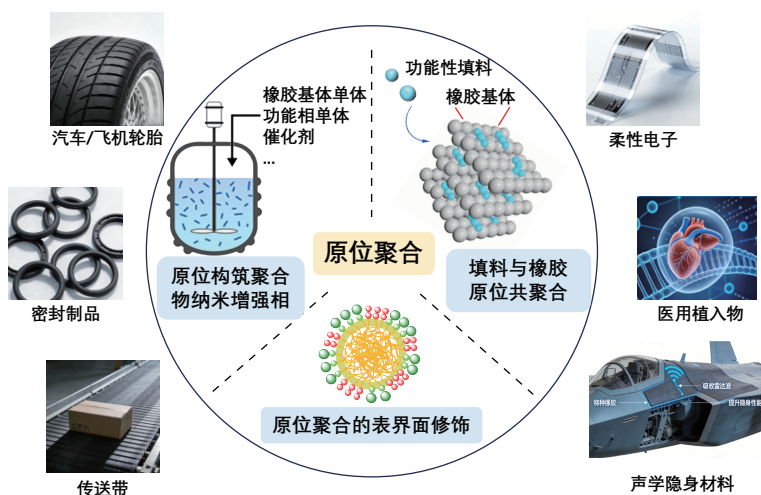


图1 原位聚合三大核心策略及应用

Figure 1 Three core strategies and applications of *in situ* polymerization

期实验性应用。1961年, Jones等^[14]在棉纤维内部进行乙烯脲与乙烯酰胺的原位聚合。1963年, Marshall等^[15]发现了一种在聚乙烯聚合过程中直接引入颜料或填料的原位聚合方法。由此, 原位聚合术语被正式提出, 并与“一锅法”表述一起, 标志着从传统分步工艺向一步合成的关键转变。20世纪80年代后期, 原位聚合开始在橡胶的相关研究中得到系统应用。Fu与Mark等^[16]通过原位聚合法制备了聚苯乙烯-聚异丁烯复合材料, 并发现其力学性能在聚苯乙烯质量分数约50%时达到最优。Hourston与Romaine^[17]采用原位聚合在天然橡胶胶乳中合成了聚苯乙烯复合胶乳, 揭示了其作为互穿网络材料的相分离结构对性能的影响。至此, 原位聚合已成为橡胶功能化与高性能化的重要手段。

原位聚合实现了功能相和基体的深度融合, 为克服传统共混技术中常见的分散与界面问题提供了新的解决思路。相较于传统的物理机械共混, 原位聚合能够有效促进填料分散, 减少团聚^[18]。在增强界面相互作用方面, 原位聚合不仅可以改善分散, 更可通过原位形成的化学键合、缠结或互穿网络结构, 在填料与聚合物间构筑强韧、稳定的界面过渡层, 从而有效提升应力传递与提高材料的长期稳定性^[19-21]。该技术的优势源于其显著的工艺优势。它将填料分散、界面改善及基体复合集成于同一反应体系中, 简化了工艺流程, 降低了能耗, 具有良好的绿色环保特性^[22]。同时, 该方法可以减少有机溶剂的使用, 封闭的反应体

系也提高了原料的利用率, 提高了经济效益。通过对引发体系、聚合温度及单体配比等聚合条件的精准调控, 可在一定程度上实现对聚合反应的活性以及聚合物分子量、链结构的调控, 更有效地实现与功能相的原位聚合。

2 原位聚合构筑功能化橡胶的策略

2.1 原位构筑聚合物纳米增强相

该策略通常在橡胶基体聚合完成后, 于同一反应体系中原位引发增强相的聚合, 使刚性结晶聚合物在橡胶相中直接生成。该过程避免了后续物理混炼带来的分散受限问题, 实现了增强相的均匀分散与稳固界面结合, 有效克服了传统物理共混的局限。

该策略中最为基础且具有代表性的实现路径是在溶有功能相单体的橡胶弹性体基体溶液中, 采用合适的引发剂体系引发单体聚合反应, 并通过对聚合条件和动力学过程的调控, 使聚合物增强相在橡胶弹性体基体中原位生成, 从而构筑特定纳米或微相结构的聚合物增强体。在此路径中, 通过原位聚合可以实现微观结构精准设计与性能有效提升。如图2所示, Wang等^[23]采用原位聚合策略, 成功制备了弹性三元共聚物(乙烯/丙烯/1-辛烯)与等规聚丙烯(*i*PP)的复合材料, 原位聚合实现了三元共聚物与*i*PP在纳米尺度上的均匀分散与结合, 显著改善了材料的综合性能, 成功制备出断裂应变高达621.36%、兼具强度与弹性的热塑性弹性体。Guo等^[24]采用原位缩聚法,

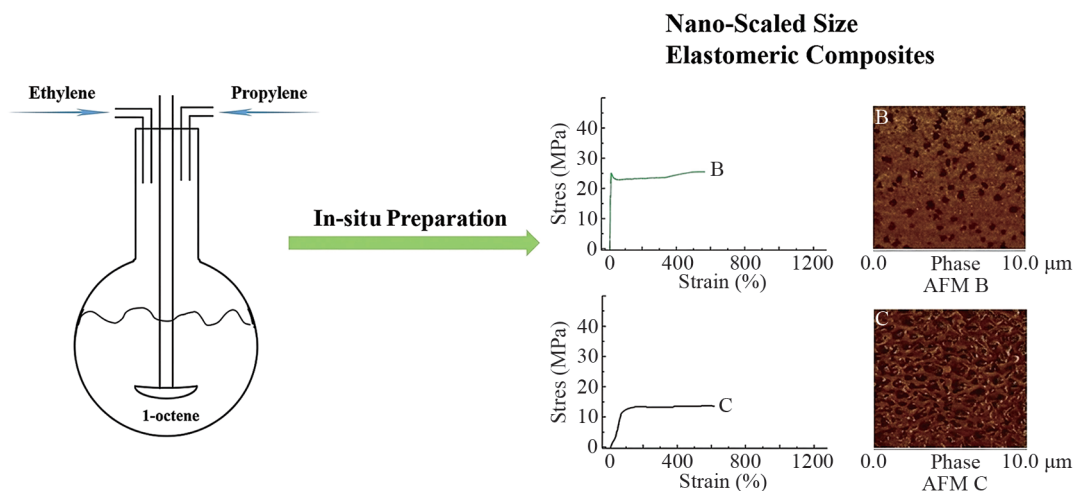


图2 乙烯/丙烯/1-辛烯3种单体在等规聚丙烯的溶液中原位共聚^[23] (2017 American Chemical Society 版权许可)

Figure 2 In situ copolymerization of ethylene/propylene/1-octene monomers in isotactic polypropylene solution (Reprinted with permission from Ref. [23]; Copyright (2017) American Chemical Society)

在丁苯橡胶(SBR)基体中直接合成了芳纶纳米颗粒。该工艺的关键在于,原位生成的芳纶纳米颗粒在基体中实现了高度分散并与橡胶形成强界面作用,其本身作为“桥梁”,通过氢键与 π - π 堆叠将宏观芳纶纤维与基体紧密联结,从而将界面载荷从75.0 N大幅提升至140 N。日本宇部兴产株式会社采用原位聚合法,制备了以间同立构聚丁二烯(*s*-PB)增强的丁二烯橡胶复合材料。该技术以钴催化剂为主催化剂,通过调节助催化剂及配体,在高顺式1,4-聚丁二烯橡胶基体中直接聚合形成纤维状*s*-PB。这些纤维状*s*-PB结构显著提高了复合材料的硬度、弹性模量和拉伸应力,同时改善了加工流动性,降低了挤出膨胀与动态能量损耗。此外,材料的耐曲挠疲劳性能也得到增强,从而延长了使用寿命。引入*s*-PB后,在维持材料强度的同时,能够减少炭黑用量,实现制品轻量化,降低轮胎在实际使用中的滚动阻力,进而减少燃料消耗。Zhu等^[25]的工作利用原位形成的*s*-PB结晶相作为纳米填料用于增强稀土顺丁橡胶。高熔点、高刚性的间同立构结晶微区作为化学键合的纳米填料,均匀分散于高顺式橡胶基体中。这种结晶协同增强作用,在赋予复合材料高强度、高模量和抗裂纹扩展性能的同时,结合稀土顺丁基体极低的链段运动滞后和优化的界面相互作用,显著降低了材料的动态生热与滚动阻力,可用于对力学性能与耐久性要求较高的巨型全钢工程子午线轮胎胎侧。

在橡胶基体中同步引发树脂的聚合/固化反应,从而构建互穿或强界面结合的刚-柔双网络结构也是橡胶复合材料功能化的有效途径。Ye和Zhang^[26]的研究证明了原位聚合的普适性与结构可调性:在EPDM和氯丁橡胶2种基体中,原位聚合的酚醛树脂分别自发形成了纤维束与三维网络结构,从而系统性提升了2种橡胶的模量、强度与韧性。Ye等^[27]在丁腈橡胶(NBR)/二氧化硅(SiO_2)体系中引入原位聚合酚醛树脂的研究再一次诠释了原位聚合的优势所在。该技术的关键在于,酚醛树脂的聚合与橡胶硫化同步进行,使其在基体中形成局部、不连续但均匀分布的三维互连网络。这种独特的“软性”增强相与NBR基体间存在“橡胶-橡胶”般的强相互作用,从而在不显著牺牲弹性的前提下,作为高效的应力传递单元,将复合材料的拉伸强度、撕裂强度和300%定伸应力分别提升了59.4%、80.2%和126.4%。这种基于原位聚合构建互穿网络结构的策略,同样在其他功能复合体系中展现出广泛适用性。如图3所示,Nazar等^[28]则通过将苯胺在EPDM溶液中原位聚合生成聚苯胺(PANI),直接在绝缘弹性体基体中构建了导电网络,获得了兼具良好机械性能与高电导率的柔性材料。由此可见,该路径的核心在于通过原位反应的同步性,实现增强相与橡胶基体在微观结构上的拓扑互锁。

通过新单体的原位聚合构建增强相聚合物,实现聚合物网络结构的设计,核心优势在于实现了增

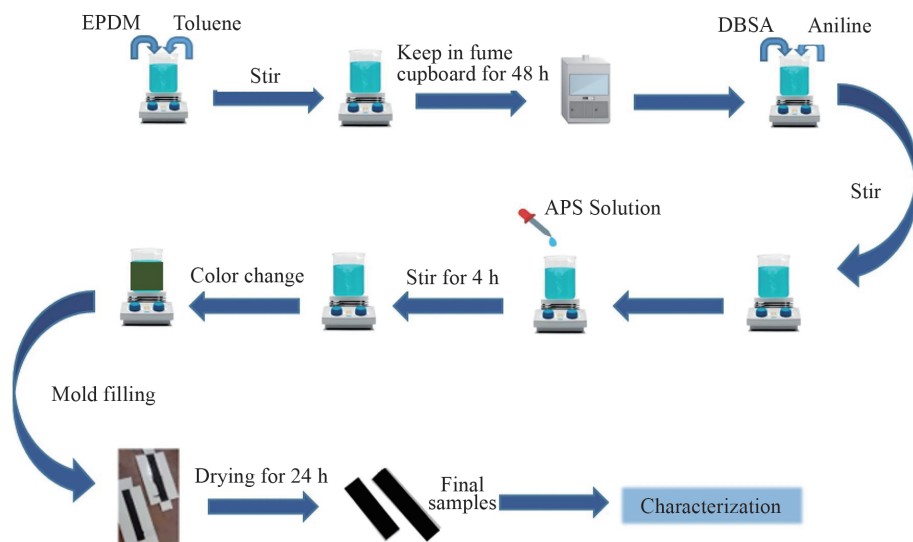


图3 PANI/EPDM制备的原位聚合工艺^[28] (2022 American Chemical Society 版权许可)

Figure 3 In situ polymerization process for PANI/EPDM preparation (Reprinted with permission from Ref. [28]; Copyright (2022) American Chemical Society)

强相在纳米尺度的理想分散及其与橡胶基体之间的强界面结合。这些策略有效改善了橡胶复合材料的力学性能、动态性能与耐久性,为功能化橡胶材料的结构设计和性能优化提供了可参考的思路。

2.2 填料与橡胶的原位共聚合

填料的原位共聚合策略将功能填料的引入时间前置或同步于橡胶基体的聚合过程,使填料分散、界面结合与聚合物网络生长同步完成。这一理念从根本上减少了传统物理机械共混工艺中填料团聚的问题,提升了橡胶基体与填料相界面的作用力。

炭黑等传统填料在橡胶复合材料领域应用广泛,提升其在橡胶基体内部的分散以及两相界面的结合一直是待解决的核心课题。为解决以上难题, Li等^[29]通过在齐格勒-纳塔催化剂催化体系中引入炭黑并原位聚合制备了高反式-1,4-聚丁二烯-co-异戊二烯/炭黑母胶。该原位聚合的关键作用在于,使橡胶聚合在炭黑表面进行,极大地增强了填料-橡胶相互作用,并形成了独特的双网络结构。这一分子级桥接使最终天然橡胶复合材料的综合性能得到飞跃:滚动阻力降低19.8%,生热减少17.6%,耐磨性提高14.4%,回弹性增加14.3%。Shokri等^[30]的工作则将这一理念拓展至碳材料及层状硅酸盐体系,通过丁二烯在石墨烯纳米片表面的原位配位聚合,借助聚合实现了石墨烯的高度剥离与均匀分散,并强化了界面 π - π 相互作用,从而同步提升了复合材料的热稳定性和玻璃化转变温度。

通过化学反应在橡胶基体内部直接合成无机填料,取代物理共混,也可以获得理想的分散状

态。其中,溶胶-凝胶法原位生成 SiO_2 是经典代表。多项研究表明,该方法的关键优势在于能够实现对填料含量、尺寸的精确控制,并使其以纳米尺度均匀分散。如图4所示, Raman等^[31]通过溶液法实现了对 SiO_2 含量和颗粒尺寸的精确控制,获得了更优的加工与力学性能。Borsacchi等^[32]利用固态核磁共振波谱法证实:通过原位溶胶-凝胶法制备的复合材料中,形成了具有低渗透性的“松散结合橡胶”,可以在溶胀前后保持稳定,该法显著增强了聚合物与二氧化硅填料之间的界面相互作用。Poombradub等^[33]利用天然胶乳中的氨催化,在室温下高效合成了均匀分散的纳米 SiO_2 ,显著提升了硫化胶的模量、撕裂强度和热稳定性。相较于商业 SiO_2 ,这种原位生成的填料能显著改善界面并提升综合性能。同时,利用化学反应在加工过程中同步实现多组分改性、界面键合与结构构筑也是原位构建多相复合材料的良好途径。Sulcis等^[34]将原位聚合应用于橡胶回收领域,在溶胀的废橡胶颗粒表面原位聚合乙烯,使聚乙烯链贯穿废橡胶相,形成半互穿网络,将传统共混中脆弱的物理界面转化为强韧的互锁结构,大幅提高了复合材料的断裂伸长率。

以上研究展示了原位聚合技术在构建高性能橡胶复合材料中的应用,将填料的引入前置于橡胶基体合成,在解决填料分散、界面强化及相形态调控方面展现出巨大潜力。这些研究无论是集成炭黑、 SiO_2 还是其他功能性填料颗粒,均能有效提升强度、韧性、耐疲劳性及综合性能。

2.3 原位聚合的表界面修饰

在原位聚合技术构筑功能化橡胶的策略中,

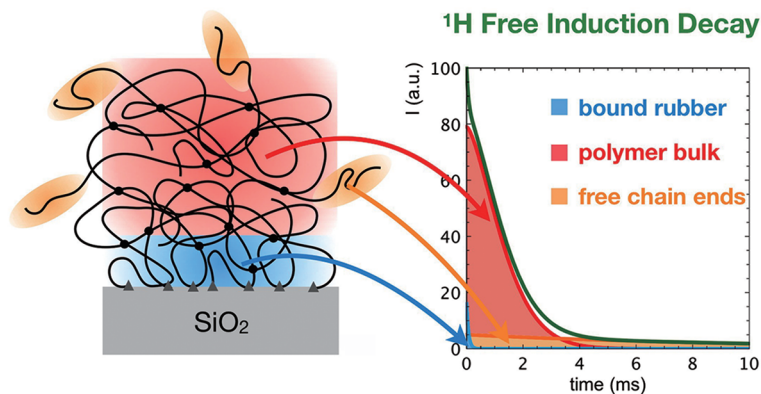


图4 聚合物在未膨胀状态下不同区域的示意图^[31] (开放获取,2018作者版权许可)

Figure 4 Schematic diagram of different regions of a polymer in an unswollen state (Reprinted with permission from Ref. [31]; Copyright (2018) The Authors)

对功能化填料进行精准的表界面修饰,同样是突破简单物理共混、设计材料性能的关键路径。该策略的核心在于,预先通过原位聚合在填料表面构建或接枝功能性聚合物层,构筑一个更利于应力传递和界面相容的过渡层,后将修饰后的功能性填料导入最终的橡胶复合材料中。

在这一策略中,原位聚合的应用至关重要,它被直接用作在填料表界面层的化学反应中,从而赋予填料全新的表面性质。Jing等^[35]通过原位聚合将含三氯硅烷基团的烯烃单体与乙烯/丙烯共聚,合成了侧链含Si-Cl的乙丙橡胶(EPR);随后直接在聚合溶液中加入SiO₂,利用Si-Cl与SiO₂表面Si-OH的高效消除反应,实现了EPR与SiO₂的原位化学键合。该方法显著提升了SiO₂在橡胶中的界面相容性与分散稳定性,使SiO₂填充量最高可达85 wt%,且复合材料表现出更高的玻璃化转变温度、更优的力学强度和更稳定的动态力学性能,解决了橡胶与填料间的相容性问题。如图5所示,Wan等^[36]为了克服氧化石墨烯(GO)在橡胶中易团聚的难题,通过原位聚合在GO片层上均匀生长了聚多巴胺(PDA)微球。这一预修饰过程,利用PDA的强黏附性在GO表面构建了三维粗糙界面,不仅改善了其在NBR中的分散,更引入了多重氢键等界面作用,使复合材料在仅添加3份填料时拉伸强度就激增142%,并同步提升了弹性与耐老化性。

进一步地,原位聚合策略可通过设计更为复杂的核壳结构,实现填料功能的集成与协同。如

图6所示,Yu等^[37]采用一锅法,原位合成了被硅烷化SiO₂层包裹的碳酸钙(SSC)粒子。这个预先形成的核壳结构,其外壳的SiO₂层及硅烷偶联剂,在填料与天然橡胶混合前就已显著改善了SSC的亲水性和反应活性,从而在后续复合中实现了更优的力学与动态性能。

通过对填料进行原位聚合预处理,将原位聚合与填料表界面的修饰相结合,构建理想的两相界面环境。原位聚合技术不仅从根本上改善了填料的分散性和界面的结合性,还集成了多种功能,为高性能、多功能橡胶复合材料的可控制备提供了关键技术支持。

3 原位聚合实现功能化的机制

前文分别综述了原位聚合在功能橡胶合成制备中的具体应用。与传统物理共混相比,原位聚合之所以能够有效地实现功能化,关键在于其独特的机制优势。本节将从分散尺度及界面作用及一体化构筑3个方面揭示原位聚合如何实现功能与结构的协同增强。

传统物理共混中,功能填料(如炭黑、石墨烯、SiO₂等)因表面能与橡胶基体差异较大,极易发生团聚,成为应力集中点和功能失效的源头。原位聚合则将功能相的引入或生成置于橡胶的聚合或交联过程中:单体在橡胶基体中原位聚合,使功能相以纳米尺度成核、生长并均匀分布,均实现了增强相在纳米尺度的理想分散。这种分散尺度远小于传统共混,从而最大限度发挥了功能相的

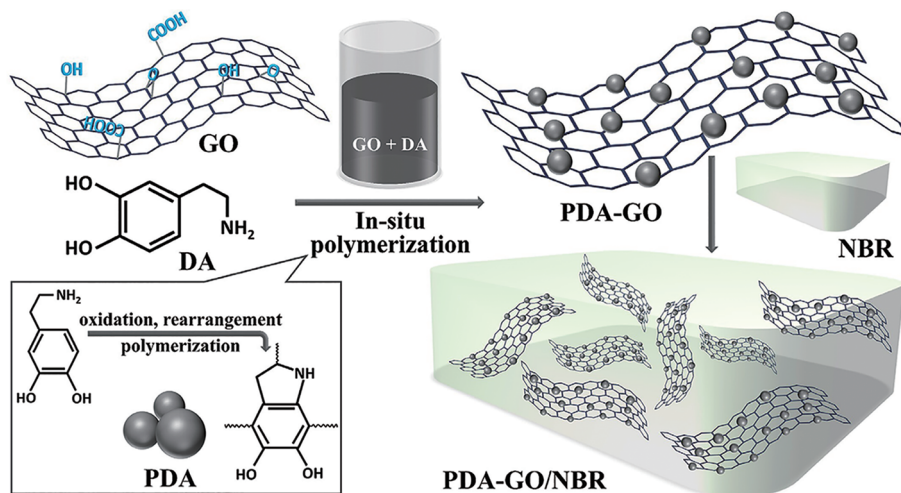


图5 PDA-GO/NBR复合材料制造路线的简化示意图^[36] (2024 American Chemical Society 版权许可)

Figure 5 Schematic diagram of the fabrication route for PDA-GO/NBR composites (Reprinted with permission from Ref. [36]; Copyright (2024) American Chemical Society)

饰。综上所述,原位聚合通过纳米尺度分散、强界面结合及一体化构筑机制,实现了功能化效果的提升,使原位聚合成为橡胶功能化领域的一条先进技术路径。

4 总结与展望

原位聚合技术在纳米尺度上为橡胶的功能化提供了新的途径。原位构筑增强相策略通过引入增强相的单体和催化剂,并在橡胶基体内“生长”刚性微区,实现了增强相在橡胶基体中的均匀分散与强界面结合,特别适用于制备高强度、低生热、耐疲劳的特种橡胶,但其受限于增强相的化学反应,需考虑催化剂之间的相互影响以及聚合活性的匹配程度。填料与橡胶的原位共聚合策略通过在橡胶基体在单体状态时,直接将功能化填料添加在橡胶聚合的反应体系中,相对于传统的机械共混,实现了填料分散、界面形成和填料网络构筑的同步进行,从源头解决了相容性的问题。在制备高性能胎面胶、阻尼材料等方面展现出独特优势。然而橡胶聚合的反应活性对聚合产物的微观结构会产生影响,同时也对聚合反应设备有较高的要求。原位表面修饰策略聚焦于对原始填料界面的修饰,在填料表面接枝功能化官能团或形成核壳结构,极大地提升了填料的分散以及特殊功能的植入,是赋予橡胶导热、导电、传感等新功能的有效手段。以上策略超越了物理共混时功能化填料的简单叠加,而是通过构建均匀分散和坚韧界面,实现了橡胶材料综合性能的提高。

原位聚合技术具有很大的潜力,然而其发展仍面临着从科学研究到工业化、从短期性能到长期可靠性等多重挑战。在多组分反应体系中,动力学控制的复杂性、催化剂的选择性和对杂质的敏感性,需要在放大生产的过程中按照小试条件进行放大效应,进一步完善工艺路线。未来在构建功能化橡胶方面,原位聚合技术的研究将朝着更精准、更绿色、更经济的方向发展。首先,结合可控聚合技术,实现对聚合物链结构和两相界面的精确调控,从而有效提升橡胶复合材料的综合性能。其次,开发低挥发性有机化合物的聚合体系或光引发聚合途径,将推动绿色聚合技术的可持续发展。最后,面向柔性电子、生物医用材料等前沿领域,利用原位聚合技术集成多种功能,以满足这些领域的需求。随着科学理解的深入和

研究的推进,原位聚合技术将在橡胶材料领域的研究与开发中提供更多切实可行的解决方案。

参考文献

- 1 Guchait, A.; Saxena, A.; Chattopadhyay, S.; Mondal, T. From trees to tech: the contribution of natural rubber in next-gen flexible electronics. *Small*, **2025**, 21(37), e06264.
- 2 Fu, Z. M.; Ou, F. Y.; Zhang, Z. C.; Wang, F. Q.; Qin, C. Y.; Liu, M.; Qin, Z. Y.; Li, Z. Q.; Zhao, S. L.; Gao, W. Multifunctional triboelectric nanogenerator based on biomimetic π - π Interaction coordinated dynamic covalent crosslinking for material recognition and motion monitoring. *Adv. Funct. Mater.*, **2026**, 36(22), e20346.
- 3 Zhu, M. L.; Liu, Q. H.; Li, J. H.; Gao, Y. H.; Zhang, J.; Cao, M. G.; Wei, X.; Sun, C. L.; He, J. M.; Qu, M. N. Advances in rubber-based piezoresistive flexible strain sensors. *Mater. Today Phys.*, **2025**, 58, 101847.
- 4 Liu, K.; Wang, J. Y.; Pan, X. R.; Tian, S. Y.; Liu, Y. D.; Zhang, Z.; Di, Y. Q.; Chen, J. P.; Wu, C. W.; Deng, X. Y.; Wang, D. Y.; Li, P. Y.; Pan, C. K.; Qi, F. L.; Liu, J. H.; Hua, J.; Pei, J.; Di, C. A.; Guo, Y. L.; Liu, Y. Q.; Lei, T. N-type thermoelectric elastomers. *Nature*, **2025**, 644(8078), 920–926.
- 5 Lin, M. Z.; Zheng, Z. J.; Yang, L.; Luo, M. S.; Fu, L. H.; Lin, B. F.; Xu, C. H. A high-performance, sensitive, wearable multifunctional sensor based on rubber/CNT for human motion and skin temperature detection. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(1), 2107309.
- 6 Herculano, R. D.; Pegorin, G. S.; Guerra, N. B.; Boratto, M. H.; Frederico, D. O. G. C.; De Barros, N. R. Biomedical applications of natural rubber latex from the rubber tree *Hevea brasiliensis*. *Mater. Biolog. Appl.*, **2021**, 126, 112126.
- 7 Chen, J.; Huang, Y. K.; Ma, X. Y.; Lei, Y. Functional self-healing materials and their potential applications in biomedical engineering. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **2018**, 1(1), 94–113.
- 8 徐云慧, 王仕峰, 涂辉, Zaheer ul Haq, 邓敏, 徐顺康, 丛后罗. 导电石墨烯/乙炔炭黑/丁腈橡胶复合材料的制备与性能研究. *高分子通报*, **2024**, 37(11), 1645–1653.
- 9 宗泽, 赵丹, 董延茂, 傅星宇, 汤晓蕾, 杨雨杰, 李志立, 丁聪, 邵正洋, 李忠人, 袁妍, 祝妍华. 橡胶基多效协同自修复防水复合材料的研究. *高分子通报*, **2020**, (1), 47–56.
- 10 Huang, L. J.; Yu, F. M.; Liu, Y.; Lu, A.; Song, Z. H.; Liu, W.; Xiong, Y. Q.; He, H. J.; Li, S. C.; Zhao, X. Y.; Cui, S.; Zhu, C. H. Structural analyses of the bound rubber in silica-filled silicone rubber nanocomposites reveal

- mechanisms of filler-rubber interaction. *Compos. Sci. Technol.*, **2023**, 233, 109905.
- 11 Kohjiya, S.; Katoh, A.; Suda, T.; Shimanuki, J.; Ikeda, Y. Visualisation of carbon black networks in rubbery matrix by skeletonisation of 3D-TEM image. *Polymer*, **2006**, 47(10), 3298–3301.
- 12 Romanov, V. S.; Lomov, S. V.; Verpoest, I.; Gorbatiikh, L. Stress magnification due to carbon nanotube agglomeration in composites. *Compos. Struct.*, **2015**, 133, 246–256.
- 13 Yang, J. Y.; Sun, D. Y.; Gu, A. Q.; Wen, Z. D.; Wang, Y.; Yang, Z. Z. Scavenger resin enabling simplification of complicated living anionic polymerization. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2025**, 7(10), 6493–6499.
- 14 Jones, F. B.; Hammon, H. G.; Leininger, R. I.; Heiligmann, R. G. The *in situ* polymerization of ethylene ureas and ethylene amides within the fibers of cotton. *Text. Res.*, **1961**, 31(1), 57–65.
- 15 Marshall, D. W.; Hackett, H. L.; Brindell, G. D. Incorporation of additives into polyethylene using an *in situ* polymerization method. *I & EC Prod. Res. Dev.*, **1963**, 2(1), 32–33.
- 16 Fu, F. S.; Mark, J. E. Polystyrene-polyisobutylene network composites from *in situ* polymerizations. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1989**, 37(9), 2757–2766.
- 17 Hourston, D. J.; Romaine, J. Modification of natural rubber latex: I. Natural rubber-polystyrene composite latices synthesized using an amine-activated hydroperoxide. *Eur. Polym. J.*, **1989**, 25(7-8), 695–700.
- 18 白宗武, 冯威, 金日光. 原位聚合法分子复合材料的进展. *高分子通报*, **1997**, (1), 37–42.
- 19 Strohmeier, L.; Schritteser, B.; Schlögl, S. Approaches toward *in situ* reinforcement of organic rubbers: strategy and recent progress. *Polym. Rev.*, **2022**, 62(1), 142–174.
- 20 Abedi, S.; Abdouss, M. A review of clay-supported Ziegler-Natta catalysts for production of polyolefin/clay nanocomposites through *in situ* polymerization. *Appl. Catal. A Gen.*, **2014**, 475, 386–409.
- 21 陈雨萍, 漆宗能. 聚合物分子复合材料研究进展. *化学通报*, **1990**, (5), 1–8.
- 22 蔡欣, 潘明珠. 原位聚合法制备聚磷酸铵微胶囊及其应用的研究进展. *高分子通报*, **2016**, (1), 47–53.
- 23 Wang, F.; Wang, J.; He, L.; Nan, F.; Li, H. M.; Jiang, M.; Wang, J. R.; Yi, J. J.; Wang, K. F.; Huang, Q. G.; Yang, W. T. Preparation and characterization of nano-scaled composites of elastomeric ter-polypropylene blended with iPP through *in-situ* polymerization strategy. *Mater. Lett.*, **2017**, 209, 64–67.
- 24 Guo, W.; Lu, S. F.; Gong, L. F.; Zhao, Z. P.; Sun, C. M.; Teng, C. Q.; Zhang, Y.; Qu, R. J.; Wang, Y. *In-situ* synthesized aramid nanoparticles for multiscale fiber reinforcement of polymer composites. *Polym. Test.*, **2025**, 153, 109032.
- 25 Zhu, H.; Tang, M.; Hao, Y. Q.; Zhou, Z. F.; Sun, D.; Yu, P. F.; Wu, Y. X. Novel polybutadiene rubber with long *cis*-1,4 and syndiotactic vinyl segments (CVBR) for high performance sidewall of all-steel giant off-the-road tire. *Compos. Part B. Eng.*, **2024**, 275, 111349.
- 26 Ye, L. Z.; Zhang, Y. H. *In-situ* polymerized phenolic resin for reinforcement of chloroprene and ethylene-propylene rubber vulcanizates. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 111(3), 1177–1184.
- 27 Ye, L. Z.; Zhang, Y. H.; Wang, Z. B. Mechanical properties and microstructure of acrylonitrile-butadiene rubber vulcanizates reinforced by *in situ* polymerized phenolic resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 105(6), 3853–3857.
- 28 Nazar, R.; Ali Qaiser, A.; Mehmood, U.; Irfan, M. S.; Sharif, S. Development of polyaniline/ethylene propylene diene monomer rubber (PANI/EPDM) conductive blend by *in situ* polymerization technique. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2022**, 33(18), 14805–14815.
- 29 Li, W. T.; Peng, W.; Ren, S. T.; He, A. H. Synthesis and characterization of trans-1, 4-poly(butadiene-co-isoprene) rubbers (TBIR) with different fraction and chain sequence distribution and its influence on the properties of natural rubber/TBIR/carbon black composites. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, 58(24), 10609–10617.
- 30 Shokri, A. A.; Talebi, S.; Salami-Kalajahi, M. Polybutadiene rubber/graphene nanocomposites prepared via *in situ* coordination polymerization using the neodymium-based Ziegler-Natta catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59(34), 15202–15213.
- 31 Raman, V. S.; Das, A.; Stöckelhuber, K. W.; Eshwaran, S. B.; Chanda, J.; Malanin, M.; Reuter, U.; Leuteritz, A.; Boldt, R.; Wießner, S.; Heinrich, G. Improvement of mechanical performance of solution styrene butadiene rubber by controlling the concentration and the size of *in situ* derived sol-gel silica particles. *RSC Adv.*, **2016**, 6(40), 33643–33655.
- 32 Borsacchi, S.; Sudhakaran, U. P.; Calucci, L.; Martini, F.; Carignani, E.; Messori, M.; Geppi, M. Rubber-filler interactions in polyisoprene filled with *in situ* generated silica: a solid state NMR study. *Polymers*, **2018**, 10(8), 822.
- 33 Poompradub, S.; Thirakulrati, M.; Prasassarakich, P. *In situ* generated silica in natural rubber latex via the sol-gel technique and properties of the silica rubber composites. *Mater. Chem. and Phys.*, **2014**, 144(1-2), 122–131.
- 34 Sulcis, R.; Lotti, L.; Coiai, S.; Ciardelli, F.; Passaglia,

- E. Novel HDPE/ground tyre rubber composite materials obtained through *in-situ* polymerization and polymerization filling technique. *J. of Appl. Polym. Sci.*, **2014**, 131(10), 40313.
- 35 Jing, Y. K.; Niu, H.; Li, Y. Improved ethylene-propylene rubber/silica interface *via in-situ* polymerization. *Polymer*, **2019**, 172, 117–125.
- 36 Wan, S. H.; Du, P.; Guo, Z. Y.; You, L. X.; Mao, Y. W.; He, X. R. Polydopamine *in-situ* polymerized on graphene oxide for nitrile butadiene rubber with high strength, elasticity and aging resistance. *Polym. Compos.*, **2024**, 45(3), 2462–2473.
- 37 Yu, Y.; Zhang, J. Y.; Wang, H. Z.; Xin, Z. X. Silanized silica-encapsulated calcium Carbonate@Natural rubber composites prepared by one-pot reaction. *Polymers*, **2020**, 12(11), 2668.