

橡胶材料科学研究的现状与发展趋势

橡胶在三大高分子材料中由于具有不能被其它材料替代的独一无二的高弹性,被称为具有战略地位的材料,在国民经济和国防军工中有着十分广泛的应用。中国已连续多年在世界橡胶耗量和轮胎产量排行榜上位居第一。2012年,橡胶工业总产值已占我国GDP的1.67%,全球三分之一的轮胎制造于中国。

在这样的一种形式下,应《高分子通报》的邀请,想出一期关于橡胶材料研究进展的专刊,反映一下近年来橡胶材料领域某些重要方向上我国科研工作者的进展以及他们对该领域国内外工作的总结和评述。这对于促进和提升本领域的水平,强化与其它高分子材料领域间的交流都很有裨益。恰值2012年冬季第八届中国橡胶基础研究研讨会在沈阳化工大学召开,便在会上与多位本期的作者,也是橡胶材料领域的知名专家学者商议此事。大家对此工作热情很高,但由于每位作者都工作繁忙,故进程有所托延。时至今日,得以付梓,终算完成心愿。又受编辑部的委托,为本专集做一个序,高度概括一下国内外橡胶材料领域的发展状况,遂结合本专集各位作者的评述和文献资料,迎难做之,希望不辱使命。

天然橡胶 它是当今世界唯一一种大规模应用的直接由植物通过生物过程生产的高分子材料,年产量1100万吨左右。它的最大特点是绿色和可拉伸结晶。当前,对天然橡胶生物合成过程已经基本搞清,也发现了天然橡胶大分子末端独特的化学结构以及由其与非橡胶组分间所产生的物理网络结构,天然橡胶乳胶粒子的内核和外层结构的描述也基本清晰。但是对于这种物理网络结构和非橡胶组分与天然橡胶制造工艺间的关系,以及对最终天然橡胶的加工性能、应变诱导结晶性能和物理机械性能等的影响仍存在诸多不明之处,需进一步的细致研究。拉伸结晶是天然橡胶最为宝贵的性质,并已经被几种合成橡胶所学习。当前,通过高强度的同步辐射技术,甚至探测到了动态疲劳过程中天然橡胶在裂纹附近产生的微量结晶。由于许多橡胶制品应用于动态工况,更加深入细致的研究仍然必要。2025年,全球天然橡胶预计短缺45万吨左右,如何通过生物过程研究,通过基因工程和先进种植技术研究,进一步提高巴西三叶橡胶树的产胶量,并控制天然橡胶大分子及其胶乳的物理与化学结构,是十分具有挑战性和重大影响的工作,但进展不大。同时,全球气候变暖以及化石资源危机的巨大压力,驱动了美国、欧盟、日本以及中国相继开展了第二天然橡胶的研究,最典型的代表是蒲公英橡胶、银胶菊橡胶以及杜仲橡胶。当前,银胶菊橡胶已经有一定规模的生产,但仅应用于高附加值的医疗橡胶制品上,其它两种橡胶还都在艰难发展阶段。如何通过基因工程、种质筛选、种植技术以及绿色高效提取技术的研究,大幅度提高第二天然橡胶的产胶量,达到可与传统巴西三叶天然橡胶相竞争的水平,仍需加大研究投入。天然橡胶的物理和化学改性是赋予天然橡胶性能多样性和拓展其应用领域的重要手段,如环氧化、卤化、氢化等,本期作者彭正教授对此做了相关评述。

合成橡胶 虽然它在应变诱导结晶性能、高抗撕/高弹性的兼顾上不如天然橡胶,但它丰富的物理化学结构、链结构和聚集态结构造就了多种商用合成橡胶,也赋予其天然橡胶所不能比拟的多种性能,如耐空气和臭氧老化、耐油和苛刻化学介质、耐超高温和超低温等。没有众多合成橡胶的问世,汽车工业、航空航天工业的发展将会受到严重影响。当今,丁苯橡胶和顺丁橡胶已经成为轿车轮胎的主打胶种,天然橡胶则是载重汽车轮胎、工程轮胎、飞机轮胎的首选,乙丙橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丙烯酸酯橡胶、硅橡胶和氟橡胶等则在非轮胎橡胶制品上大显身手。全球合成橡胶产量已经超过1500万吨,从量上已与天然橡胶相当。当前,合成橡胶最主要的几大主题是:节能/降耗/减排合成工艺;分子量/单体序列/空间立构/端基等精确可控合成方法;面向人类进步发展需求的新型橡胶材料的设计与制备;应对全球气候变暖和化石资源危机的生物基合成橡胶;通过物理手段和物理与化学手段相结合构建功能性弹性体材料;如何驱动或深度融合橡胶物理研究和橡胶材料学研究,为合成橡胶材料的设计与制备提供理论指导,降低开发成本和盲目性。近20年来,轮胎用溶聚丁苯橡胶、集成橡胶、异戊橡胶、丁基橡胶,航空航天用高耐温、高耐寒、高耐介质的全氟醚橡胶、全氟聚醚橡胶、氟硅橡胶等,是典型的发展代表。耐低温氢化丁腈橡胶、抗烧蚀聚磷腈橡胶也发展迅速。本期作者杨晓勇教授、张学全教授、吴一弦教授和李杨教授分别结合自己的研究做了相关评述。可以反复加工和容易回收利用的热塑性弹性体材料发展迅猛,氢化丁二烯-苯乙烯嵌段型热塑性弹性体、乙烯-辛烯共聚热塑性弹性体、热塑性聚酯弹性体和聚氨酯弹性体、动态硫化型热塑性弹性体等是典型的代表。面向人类高速发展的多方面需求,设计和合成透声/吸声/反声弹性体材料、光响应的弹性体材料、导电/介电弹性体材料、磁响应弹性体材料、生物医用弹性体材料、防弹弹性体材料、仿生功能弹性体材料、自修复弹性体材料等很有价值,是橡胶材料科学前沿研究的热点,均有一定的报道。通过非化学键构建长链柔性大分子及其网络也引起关注,它在功能弹性体材料领域、自修复材料领域、生物医用材料领域乃至可回用材料领域等都有潜在应用。利用丰富的生物基化学品平台,设计制备新型生物基弹性体材料或转化为传统单体再制备传统的弹性体材料,是一个发展迅速和十分具有竞争力的领域,虽然已经有一些工业化的品种和研

究报道,但它的高峰还未到来,研究空间和发展潜力大。

橡胶材料物理学 无定形高弹态高分子材料的热力学、动力学性质的描述与表征,其聚集态结构在外场条件下的演变,既是难点也是极为有价值的问题;橡胶材料多层次多尺度结构的设计和描述,目前仍是科学与经验的结合;高弹态大分子对于声/光/电/磁等外场作用的响应的研究对于功能弹性体材料的开发是基础性支撑,但深入性和系统性不够。最近 10 年,分子模拟方法在橡胶材料物理研究上展现出了很强的优势,揭示出很多仪器方法所不能发现的规律,也发现了不少新现象,并“模拟制备”出许多新体系,将会继续发展。小角中子散射技术和高强度同步辐射技术尽管昂贵,但是在橡胶材料交联密度非均匀分布性、纳米颗粒复杂分散性、动态应变诱导结晶等重要的疑难物理性质及性能的研究上表现优异,需要继续借助;低场核磁技术则在大分子链-纳米颗粒间相互作用、交联密度及其非均匀性的描述上有较好的表达,需要进一步发展;高分辨原子力显微镜、三维透射电镜在橡胶纳米复合材料的界面表征、交联密度分布、物理网络结构描述、拉伸结晶表征等方面表现出色,需要强化使用。以上不少研究都发表在高影响力的杂志上。

橡胶材料多以纳米复合-增强的形式来实现最终应用。时至今日,复杂的多层次、多尺度、多作用网络结构的描述尽管逐渐明朗,但还很不完善,一些疑点和争辩依然存在,两大核心问题是界面层分子链运动状态以及物理网络结构的成因。而这种复杂结构与纳米增强机制、非线性粘弹性、动静态物理机械性能间的必然的响应关系,以及这种响应规律在复杂外场条件下的演变,又是另外一个难题,进展缓慢。由于前者的描述很复杂,后者研究多采用唯像方式和定性描述方式进行,特别是许多本构方程的建立便是如此。本期作者危银涛教授对此做了相关评述。橡胶制品在服役过程中的表现和失效行为是复杂的,国际上正在强调开展橡胶材料复杂结构-橡胶材料复杂性能-橡胶制品复杂失效行为和服役性能(如轮胎的疲劳破坏、过度磨损、水摩擦、生热爆胎、崩花掉块等)间的“一条线”关系研究,着力建立相应的研究方法和仪器装备。在这样的研究指导下,发展先进结构的橡胶材料、橡胶纳米复合材料以及新型纳米粒子就有了科学依据。这部分内容在本期作者吴友平教授的文章对此有所体现。

橡胶材料和制品在极端外场条件或长期条件下服役寿命的预测是国民经济和国防军工领域非常关注的课题,目前进展不大。发展新型长寿命橡胶材料以及高效绿色防老剂仍然任重道远。

橡胶材料加工科学与工程 如何实现均匀交联,如何形成预定的交联键结构,如何解决长期困扰橡胶工业的硫化气味污染的问题,新交联方法和交联剂的设计与合成是关键,但近 20 年来,人们只是在自身环保的促进剂和硫化剂上有不错的进展。解交联研究对于解决橡胶资源严重不足的局面十分重要,是橡胶产业实现可持续发展和体现循环经济的重要举措。选择性或者说靶向解交联的方法研究很有价值,可以解决当前各种橡胶再生过程以大分子主链断裂为主的缺点,但目前进展很小。橡胶材料属于高粘度的粘弹性流体,同时又与具有极大比表面积的纳米粒子高浓度复合来实现应用,并且橡胶材料又是热的不良导体,因此,橡胶制品加工成型历来是高能耗的产业。发展节能降耗的成型加工方法、装备及相关理论是个重要的研究领域,核心是尽可能减少加工中的弹性储能与释放,尽可能减少加工中分子间的内摩擦耗能。利用合成橡胶溶液和橡胶乳液进行混合,国内外研究均有升温趋势。此外,利用液态预聚物进行混合然后在成型中转变为固体产品的方法依然值得深入探讨。橡胶制品的 3D 打印成型很需要研究,但尚未见报道。橡胶材料加工流场的分析以及大型和复杂结构的橡胶制品的结构设计十分重要和有挑战性,从多尺度上进行模拟和计算很有必要,可大幅度降低研发成本和提高科学性。发展新型的高准确度的模拟计算方法,开发其所需的基本模型如热力耦合粘弹性模型等很重要,国际上已有一些相关报道。

橡胶微纳结构复合材料。除了乳胶制品外,绝大多数橡胶产品是以橡胶复合材料为基础制备的。面向资源、环境、能源以及生命健康,展开强烈的学科交叉,产生新的研究增长点,制备新型橡胶微纳结构复合材料是橡胶材料基础研究或者说前沿探索研究的重要方面,更是造就橡胶新制品、新产业的基础,也是迎合汽车工业、通讯产业、机械装备工业、航空航天工业、生物医用制品产业等迅速发展的支撑性工作,国内外研究十分火热。其中包括:具有声/光/电/磁响应的智能弹性体复合材料、宽频带高阻尼弹性体复合材料、大变形高阻尼高回弹的隔震弹性体复合材料、轻质柔性防弹弹性体复合材料、生物医用弹性体复合材料及制件、各种粒子射线和电磁波屏蔽弹性体复合材料、高阻燃弹性体复合材料、抗烧蚀弹性体复合材料等等。创新的复合方法和复合结构孕育着新的性能和新的材料,如层状硅酸盐纳米复合材料、碳纳米管复合材料、石墨烯复合材料、纳米碳纤维复合材料、笼型硅氧烷复合材料、稀土化合物微纳复合材料等等;对其结构与性能间关系的理论研究则是促使其从激情、探索走向科学、走向应用的必经之路。本期作者贾德民教授、张勇教授和黄光速教授的文章均做了相关评述。

最后祝 2014 年我国橡胶工业、橡胶基础研究有更大的发展,祝愿《高分子通报》继续发挥非常重要的高分子学科引领作用。

张立群
2013 年 12 月