

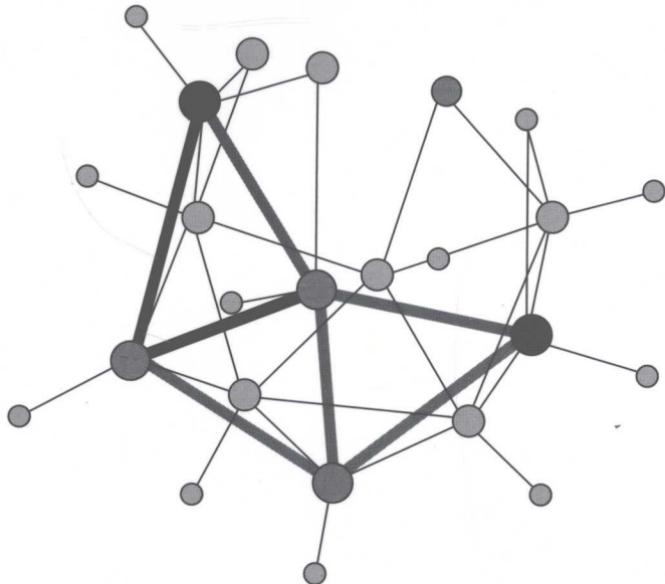
YOUJI

Niantu Nami Zengqiang Tanxingti Fuhe Cailliao

有机黏土纳米增强

弹性体复合材料

梁玉蓉 著



化学工业出版社

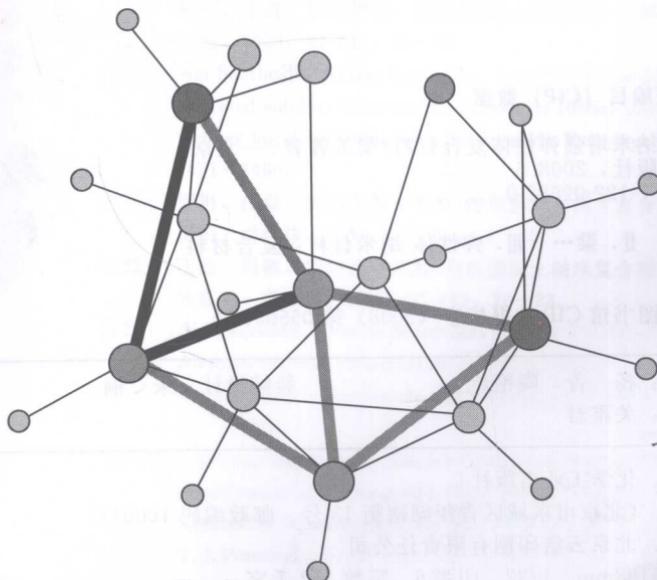
YOUJI

Niantu Nami Zengqiang Tanxingti Fuhe Cailiao

有机黏土纳米增强

弹性体复合材料

梁玉蓉 著



化学工业出版社

·北京·

本书的结构分为三大部分，第一部分为基础篇，主要对层状硅酸盐/聚合物纳米复合材料的研究进展，以及层状硅酸盐/聚合物纳米复合材料的结构与性能、橡胶气体阻隔性能的研究进展等进行系统和深入的介绍。第二部分为应用篇，主要就一些聚合物/黏土纳米复合材料的制备合成、性能研究以及实际应用进行了详尽的介绍。包括 IIR/黏土纳米复合材料、BIIR (CIIR)/黏土纳米复合材料等。第三部分为理论篇，主要就插层理论模型的建立等问题展开了大量的讨论。重点研究讨论了热处理工艺、橡胶基体的极性对橡胶基/黏土纳米复合材料微观相态结构的影响，提出高压是促使黏土片层发生远程聚集的推动力。通过控制成型工艺参数以及提高橡胶基体的极性等，最终能够获得分散相态理想、性能优异的橡胶/黏土纳米复合材料。

图书在版编目 (CIP) 数据

有机黏土纳米增强弹性体复合材料 / 梁玉蓉著 . —北京：
化学工业出版社，2008.5
ISBN 978-7-122-02662-0

I. 有… II. 梁… III. 弹性体-纳米材料：复合材料
IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 055096 号

责任编辑：杨 菁 陶艳玲

装帧设计：朱 桐

责任校对：关雅君

出版发行：化学工业出版社

(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装：北京云浩印刷有限责任公司

850mm×1168mm 1/32 印张 6 字数 152 千字

2008 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888 (传真：010-64519686) 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：28.00 元

版权所有 违者必究

前　　言

本书是一本基础和应用以及理论兼顾的著作，读者对象是从事材料科学，特别是聚合物材料科学的广大教学、科研、生产专业人员，以及研究生和本科、专科的学生。

本书要向读者介绍的是目前在聚合物材料领域中，无论是基础研究或工业开发都十分活跃的聚合物/层状硅酸盐（Polymer/Layered Silicate，PLS）纳米复合材料。聚合物基层状硅酸盐（PLS）纳米复合材料因其巨大的工业应用和理论研究价值，近年来正受到越来越多的重视。与纯聚合物材料以及传统的聚合物基复合材料相比，PLS纳米复合材料在很多方面都表现出卓越的性能改善。另一方面，虽然纳米复合材料是当今材料科学的研究热点领域之一，但有许多重要的应用性能和理论问题亟待解决。PLS纳米复合材料的制备以及结构与性能关系等问题具有很重要的理论研究价值，对于研究受限状态下聚合物大分子结构与运动，这种纳米复合材料能够作为非常理想的模型。

现有橡胶材料的气体阻隔性能较差，需要提高，是一个具有重要价值的应用课题。在轮胎行业，如何获取高气密性内胎和内衬层材料一直是人们研究的重点，而一些航空航天的高性能弹性体对气密性的要求也非常苛刻。层状硅酸盐/橡胶纳米复合材料的成功制备为目前橡胶不能兼顾气密性和其他性能提供了一种解决方案。（卤化）丁基橡胶由于具有优异的气体阻隔性能，一直在橡胶行业独树一帜。黏土具有片层结构，这种结构对气体阻隔非常有利，如果将片层的黏土以纳米尺寸均匀地分散在（卤化）丁基橡胶中，纳米厚度的分散层具有非常大的形状系数，填料和基体胶的气密性优

势可以相得益彰，能够得到一种气体阻隔性能优异、综合性能好的橡胶/黏土纳米复合材料。该材料有可能在高级无内胎轮胎气密层，以及其他要求高性能气体阻隔弹性体材料的领域获得应用。

有机黏土以单片层形式存在于橡胶基体中，与原始聚合物相比，剥离的黏土片层能够很大程度地提高聚合物的力学性能、气体阻隔性能。但是剥离型橡胶/黏土纳米复合材料不容易得到。如何实现黏土片层的纳米分散并保持其稳定的分散状态，是制备橡胶/黏土纳米复合材料需要解决的一个关键问题。影响橡胶/黏土纳米复合材料微观相态结构的因素很多。为了研究聚合物熔体插层的科学含义和工业应用前景，需要研究影响插层的相关工艺参数，阐明高弹性橡胶高分子链插层进入层状硅酸盐或脱离受限状态（黏土片层结构）的机理。寻找黏土片层分散剥离的规律，用来指导橡胶/黏土纳米复合材料的开发及应用。

本著作的结构分为三大部分，第一部分为基础篇，主要对层状硅酸盐/聚合物纳米复合材料的研究进展，以及层状硅酸盐/聚合物纳米复合材料的结构与性能、橡胶气体阻隔性能的研究进展等进行系统和深入的介绍。第二部分为应用篇，主要就一些聚合物/黏土纳米复合材料的制备合成、性能研究以及实际应用进行了详尽的介绍，包括 IIR/黏土纳米复合材料、BIIR (CIIR)/黏土纳米复合材料等。第三部分为理论篇，主要就插层理论模型的建立等问题展开了大量的讨论。重点研究讨论了热处理工艺、橡胶基体的极性对橡胶基/黏土纳米复合材料微观相态结构的影响，提出高压是促使黏土片层发生远程聚集的推动力。通过控制成型工艺参数以及提高橡胶基体的极性等，最终能够获得分散相态理想、性能优异的橡胶/黏土纳米复合材料。

可以预计，随着研究的深入开展，PLS 纳米复合材料的种类将会越来越多，性能将会越来越优异，这必将为人类的生活提供更多性能优异的新材料。

由于作者知识有限，加之纳米材料领域发展很快，许多新知识和新成果反映得不可能十分全面，难免存在许多不足之处，恳请读者不吝赐教。

梁玉蓉

2008年3月

目 录

第一篇 基 础 篇

第1章 层状硅酸盐/聚合物纳米复合材料的研究进展	2
1.1 层状硅酸盐/聚合物纳米复合材料的研究进展	2
1.1.1 聚合物增强技术的研究进展	2
1.1.2 层状硅酸盐的结构、性质、有机化及应用	3
1.1.3 层状硅酸盐/聚合物纳米复合材料的制备方法	7
1.1.3.1 原位插层聚合法	7
1.1.3.2 熔体插层法	8
1.1.3.3 溶液插层法	9
1.1.3.4 乳液法	10
1.1.4 层状硅酸盐/聚合物纳米复合材料插层理论分析	11
1.1.5 层状硅酸盐/聚合物纳米复合材料的结构	12
1.1.6 层状硅酸盐/聚合物纳米复合材料的性能	15
1.1.6.1 气体阻隔性	16
1.1.6.2 力学性能	19
1.1.6.3 热稳定性及阻燃性能	21
1.1.6.4 导电性	22
1.1.6.5 生物降解性	22
1.1.6.6 光-电性能	23
1.2 橡胶气体阻隔性能的研究进展	24
1.2.1 简介	24
1.2.2 (卤化) 丁基橡胶	25
1.2.3 现有内胎使用胶料结构与性能比较	26
1.3 聚合物基复合材料的气体渗透性能与机理研究进展	27
1.3.1 气体在聚合物中的溶解机理	27
1.3.1.1 温度和压力的影响	27

1.3.1.2 玻璃化转变温度的影响	28
1.3.1.3 结晶和填料的影响	29
1.3.1.4 研究方法及模型	29
1.3.2 气体在聚合物中的扩散机理	30
1.3.2.1 聚合物结构的影响	31
1.3.2.2 温度的影响	31
1.3.2.3 结晶和填料的影响	32
1.3.2.4 研究方法及模型	32
1.4 加工过程对微观相态结构的影响	33
1.4.1 热塑性基体	33
1.4.2 热固性基体	35
1.4.2.1 热固性塑料	35
1.4.2.2 橡胶	35

第二篇 应用篇

第2章 IIR/有机黏土纳米复合材料的制备、结构与性能	40
2.1 溶液插层法制备有机黏土/IIR 纳米复合材料的结构	40
2.2 熔体插层法制备有机黏土/IIR 纳米复合材料的结构	43
2.3 有机黏土/丁基橡胶纳米复合材料的力学性能	45
2.4 有机黏土/丁基橡胶纳米复合材料的气体阻隔性能	47
2.4.1 填料形状对 IIR 纳米复合材料气体阻隔性能的影响	47
2.4.2 有机黏土变量对溶液插层法制备的 IIR/有机黏土纳米复合 材料透过氮气流量的影响	48
2.4.3 S-IIRCN 与 M-IIRCN 气体阻隔性能对比	50
第3章 XIIR/有机黏土纳米复合材料的结构与性能	52
3.1 有机黏土/CIIR 纳米复合材料的结构	52
3.2 有机黏土/BIIR 纳米复合材料的结构	55
3.3 有机黏土/卤化丁基橡胶纳米复合材料的性能	58
3.3.1 有机黏土/氯化、溴化丁基橡胶纳米复合材料的力学性能	58
3.3.2 有机黏土/氯化、溴化丁基橡胶纳米复合材料的 Payne 效应	62
3.3.3 有机黏土/氯化、溴化丁基橡胶纳米复合材料的气体阻隔	

性能	66
第4章 预膨胀有机黏土与机械共混法制备 IIRCN	68
4.1 预膨胀有机黏土与机械共混法制备 IIRCN 的微观相态结构	68
4.2 预膨胀有机黏土与机械共混法制备 IIRCN 的力学性能	74
4.2.1 采用不同方法制备 IIRCN 的力学性能	74
4.2.2 IIR/不同有机溶剂预膨胀有机黏土纳米复合材料的力学性能	75
4.2.3 黏土变量对采用预膨胀有机土与机械共混法制备的 IIRCN 力学性能的影响	75
4.3 预膨胀有机黏土与机械共混法制备 IIRCN 的气体阻隔性能	76
4.3.1 不同方法制备的 IIRCN 的气密性能	76
4.3.2 黏土变量对采用预膨胀有机黏土与机械共混法制备的 IIR/ 有机黏土纳米复合材料气体阻隔性能的影响	77
第5章 丁基橡胶/不同碳链长度表面改性剂改性的黏土纳米复合材料的结构与性能	79
5.1 填料的表面改性方法以及黏土片层晶层间距的影响因素	79
5.1.1 改性方法	79
5.1.1.1 用表面改性剂处理无机黏土	79
5.1.1.2 用偶联剂处理黏土	80
5.1.2 黏土片晶层间距的影响因素	81
5.1.2.1 阳离子交换容量对层间距的影响	81
5.1.2.2 碳链长度对晶层间距的影响	81
5.2 采用熔体插层法制备丁基橡胶/不同碳链长度的表面改性剂改性黏土纳米复合材料	82
5.2.1 不同碳链长度表面改性剂改性黏土的结构式	83
5.2.2 不同碳链长度表面改性剂改性黏土的 XRD 分析	83
5.2.3 不同碳链长度表面改性剂改性黏土制备的 IIRCN 的结构表征	84
5.2.4 不同碳链长度表面改性剂改性黏土制备的 IIRCN 的力学性能	87
5.2.5 不同碳链长度表面改性剂改性黏土制备的 IIRCN 的气密性能	89

第三篇 理 论 篇

第 6 章 硫化前后橡胶/黏土纳米复合材料微观结构的变化	92
6.1 不同方法制备的 IIR/有机黏土复合体系硫化前后微观结构的变化	93
6.1.1 溶液插层法	93
6.1.2 熔体插层法	94
6.1.3 预膨胀有机黏土与机械共混法	95
6.2 熔体插层法制备橡胶/有机黏土纳米复合材料	98
6.2.1 非极性橡胶基体/有机黏土复合体系硫化前后微观相态结构的变化	98
6.2.2 极性橡胶基体/有机黏土复合体系硫化前后微观相态结构的变化	100
6.2.2.1 BIIR/有机黏土复合体系	100
6.2.2.2 NBR/有机黏土复合体系	101
6.3 时间效应	102
第 7 章 热处理工艺对 IIR/有机黏土混合物微观相态结构的影响	105
7.1 熔体插层法制备的 IIR/有机黏土混合物的热处理实验	106
7.1.1 IIR/有机黏土混合物的微观结构表征	106
7.1.2 热处理工艺对 IIR/有机黏土混合物微观相态结构的影响	108
7.1.2.1 热处理温度的影响	108
7.1.2.2 热处理时间的影响	111
7.1.2.3 压力的影响	112
7.1.2.4 微观相态结构转化机理	114
7.1.2.5 化学交联反应用于微观相态结构的影响	118
7.2 溶液插层法制备 IIR/有机黏土混合物的热处理实验	119
7.2.1 IIR/有机黏土混合物的微观结构表征	119
7.2.2 热处理工艺对 IIR/有机黏土混合物微观相态结构的影响	120
7.2.2.1 热处理温度的影响	120
7.2.2.2 微观相态结构转化机理	124
7.2.2.3 热处理时间的影响	128
7.2.2.4 压力的影响	129

7.2.2.5 化学交联反应的影响	131
第 8 章 橡胶/有机黏土纳米复合材料微观相态结构的改善	133
8.1 常压(大气压)硫化	134
8.2 低压硫化	135
8.2.1 压力大小对微观相态结构的影响	135
8.2.2 低压硫化 IIR/有机黏土纳米复合材料的微观相态结构	136
8.2.3 低压硫化制备的 IIR/有机黏土纳米复合材料的力学性能	137
8.2.4 低压硫化制备的 IIR/有机黏土纳米复合材料的气体阻隔 性能	138
8.3 高温硫化	139
8.4 超促进剂快速硫化	139
第 9 章 橡胶/黏土纳米复合材料在高压热处理过程中的微观结构 变化	141
第 10 章 橡胶基体极性对 RCNs 微观相态结构的影响	147
10.1 极性大小不同的 NBR/有机黏土纳米复合材料的微观相态 结构	147
10.1.1 极性大小不同的 NBR/有机黏土复合体系的 WAXD 分析	147
10.1.2 极性大小不同的 NBR/有机黏土复合体系的 TEM 分析	149
10.2 极性大小不同的 NBR/有机黏土纳米复合材料的力学性能	152
10.3 极性大小不同的 NBR/有机黏土纳米复合材料的 Payne 效应	153
10.4 极性大小不同的 NBR/有机黏土纳米复合材料的气体阻隔 性能	155
第 11 章 橡胶分子结构对 RCNs 的微观结构与性能的影响	157
11.1 不同分子结构橡胶基体对应的 RCNs 微观结构	157
11.1.1 非极性橡胶 IIR、SBR 复合体系的微观结构分析	157
11.1.2 极性橡胶 NBR 复合体系的微观结构分析	160
11.2 不同分子结构橡胶基体对应的 RCNs 力学性能	161
11.3 不同分子结构橡胶基体对应 RCNs 的 RPA 测试	162
11.4 不同分子结构橡胶基体对应 RCNs 的气体阻隔性能	164
参考文献	167

第一篇

基础篇

第1章 层状硅酸盐/聚合物纳米复合材料的研究进展

1.1 层状硅酸盐/聚合物纳米复合材料的研究进展

1.1.1 聚合物增强技术的研究进展

聚合物的主要优点是质轻、耐腐蚀、绝缘性能好、易于成型加工。橡胶还具备独一无二的高弹性。这些性能往往是结构材料非常需要的。然而，聚合物材料的主要缺点也是很明显的：同金属材料和无机材料相比，它们的工程强度低，模量低，耐热性能不好，尽管聚合物材料的比强度较高，但这些不足严重地阻碍了聚合物材料在高性能结构材料领域的广泛应用。因此，对聚合物进行增强改性（提高强度和模量）是聚合物材料成为高性能结构材料的必要手段。事实上，今天，增强的聚合物复合材料已成为高性能结构材料的重要组成部分。

结晶、取向、主链刚性和极性化等分子结构自增强方式要么增强效果有限，要么较多地丧失了其他物理机械性能，要么显著地降低了加工性能或不能应用于大多数场合，成本也明显提高。引入增强剂进行增强是提高聚合物强度、模量、耐热性的非常有效的、普适的重要手段。众所周知，橡胶工业有一句经典名言，不经填充增强的橡胶是无法满足力学性能和加工性能要求的。没有炭黑和白炭黑，就没有今天繁荣的橡胶工业和轮胎工业。塑料行业，形状系数比较大的玻璃纤维、滑石粉、云母粉、硅灰石等增强剂的应用已相当普遍，特别是在高性能的结构材料领域，它们能极大地提高塑料材料的刚度、耐热性和强度。玻璃纤维增强的热固性树脂常被称为玻璃钢，就是一个典型的例子。加入某些增强剂也可以较大幅度

地降低聚合物的成本，这在当今石油资源日趋紧张的现实下，具有极其重要的社会效益和经济效益。因此，聚合物增强改性的研究与工业技术开发一直是全世界高分子材料研究的热点和竞争领域。

橡胶材料的高效增强必须是纳米增强或形状系数比很大的微米增强^[1]。纳米炭黑、纳米二氧化硅、短有机纤维^[2]等均可以对橡胶材料进行高效增强。但炭黑依赖于石油资源；二氧化硅（白炭黑）是潜力很大的橡胶增强剂，缺点是价格偏高，增强性能劣于炭黑，需要价格昂贵的硅烷偶联剂的辅助；短纤维增强橡胶是一种独特的增强方式，它赋予了橡胶材料低伸长下高模量的特点，并使许多传统的长纤维增强橡胶制品的生产实现了自动化和连续化。但现有短纤维橡胶复合材料使用的有机纤维的直径粗（同玻璃纤维），长度长（为了保证必需的长径比），导致复合材料的加工流动性很差^[3]。

综上所述，价格偏高，不能兼顾和平衡综合性能，加工性能不太理想，是聚合物增强的主要问题。因此，制备价格更低、增强效果更好、分散性和流动性更理想的增强性填充剂，是该领域重要和主要发展方向之一。

层状硅酸盐产生的剥离型纳米片层/塑料纳米复合材料和插层型纳米复合材料为聚合物增强的新突破真正带来了曙光^[4~9]。该种纳米复合材料中，纳米晶层为基本的分散单元，其厚度为1nm左右，而宽度却达100~1000nm左右。而且由于在制备过程中便实现了均匀的预分散，且增强单元的最大尺寸小（小于1μm），因此，增强塑料不但具有优良的物理机械性能和一些独特的物化性能（气体和小分子阻隔性能、阻燃性能等），而且材料的流动性和产品的外观也相当好。这些优良的品性驱动着人们在实验室中制备出了大量品种的层状硅酸盐纳米复合材料，几乎遍及了所有的塑料基体^[4]，也包括一些橡胶基体^[10~15]。

1.1.2 层状硅酸盐的结构、性质、有机化及应用

层状硅酸盐类矿物资源丰富而价廉，并且获得途径无需石油，

被人们当作填料应用于聚合物纳米复合材料之后，发展迅速。

层状硅酸盐包括很多种，在制备聚合物纳米复合材料中最常用的是蒙脱土。蒙脱土（montmorillonite）（黏土），其主要成分为蒙脱石，化学式为 $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。矿物蒙脱石属单斜晶系， $a_0 = 0.517\text{nm}$, $b_0 = 0.894\text{nm}$, $c_0 = 1.52\text{nm}$; $\beta \approx 90^\circ$, $Z = 2$ ，是由两层硅氧四面体和一层夹于其间的铝（镁）氧（羟基）八面体片构成的 2 : 1 型层状硅酸盐矿物。层间夹杂着以水化状态出现的阳离子，见图 1-1。

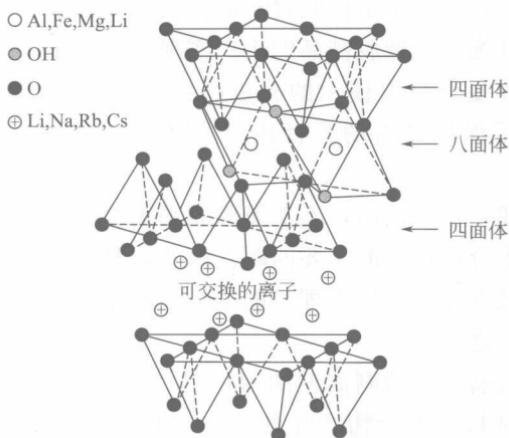


图 1-1 蒙脱石构造示意图^[16]

其一般结构式为： $\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})\{(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2\}$

依据蒙脱土所含蒙脱石的主要阳离子种类分为钠质蒙脱土（碱性土）、钙质蒙脱土（碱性土）和天然漂白土（酸性土）三种。

由于蒙脱土在我国储量丰富，目前年产量达 100 万吨，价格便宜，因此开发利用作为橡胶的补强剂，代替部分炭黑，不仅可减少炭黑的需求量，而且由于其独特的性能可以提高橡胶综合性能，有可能制备出其他填料无法达到的性能。

早在唐代就发现并利用了蒙脱土的吸附能力，到 20 世纪 80 年

代蒙脱土已在许多领域获得了广泛的研究和应用^[17~18]。例如，彭树人等人研究了其在天然橡胶（NR）中的应用^[19~20]。研究表明，改性蒙脱土填充到 NR 中，力学性能有很大提高，可明显增加 NR 的撕裂强度和硬度。在填充份数不大时，综合性能优于白炭黑，是可以代替白炭黑的廉价天然无机填料。另外，他还研究了改性蒙脱土在丁苯橡胶（SBR）中的应用^[21~22]。结果发现，随着丁苯橡胶中改性蒙脱土粒径的减小，丁苯橡胶的拉伸强度、扯断伸长率、300%定伸应力、撕裂强度都有所增加，硬度下降，其填充效果比碳酸钙（CaCO₃）效果好。

层状硅酸盐/聚合物纳米复合材料在制备上与传统复合材料不同之处是其独特的插层复合制备科学。所谓插层复合（intercalation compounding），就是将单体或聚合物分子插入到层状硅酸盐层间的纳米空间中，利用聚合热或剪切力将层状硅酸盐剥离成纳米基体结构单元或微区而均匀分散到聚合物基体中。由于蒙脱土、高岭土、累托石等层状硅酸盐矿物具有较大的初始间距以及可交换的层间阳离子，使得人们可以利用离子交换的方式将它们的层间距扩大到允许聚合物分子插入的程度，从而利用这种有机层状硅酸盐制备性能优异的纳米复合材料。

其插层机理可用下式表示：



由于聚合物和无机层状硅酸盐属于不相容体系，因此对两者进行物理混合难以得到纳米复合材料。在普通复合材料中，有机聚合物和无机层状硅酸盐之间的弱相互作用会导致复合材料低劣的机械力学性能和热性能。而在聚合物/层状硅酸盐（PLS）纳米复合材料中，聚合物和层状硅酸盐之间的强烈相互作用使得硅酸盐能够在聚合物中达到纳米级别的良好分散，相应带来微米复合材料和传统复合材料无可比拟的优良性能。

无机层状硅酸盐片层之间是水合 Na⁺ 或 K⁺^[23]，这样结构的硅酸盐除了和极少数聚合物（如 PEO^[24] 和 PVA^[25]）相容外，和

其他大多数聚合物是不相容的。要实现层状硅酸盐和大多数聚合物之间的良好相容性，就必须对无机层状硅酸盐片层进行有机化改性，常用的表面改性剂有伯、仲、叔、季烷基铵盐或膦盐。进行离子交换反应后，进入到层状硅酸盐片层之间的铵盐或膦盐离子降低了硅酸盐片层的表面能，增强了硅酸盐和聚合物相容性，并增大了硅酸盐片层间距。另外，烷基铵盐或膦盐离子还可以提供与聚合物反应的官能团，在某些情况下，还可以引发层间单体聚合反应以增强材料中有机和无机组分之间的相互作用^[26~27]。

Vaia 等人通过 FTIR 对硅酸盐片层间的改性剂烷基长链的结构特征进行了研究^[28]，他们发现烷基长链在硅酸盐片层间存在液态和固态两种形态，如图 1-2 所示，层间烷基长链的密度减小、链长度减小或温度升高都会因其烷基长链的形态由固态向液态转化。能够形成这种结构的根本原因在于烷基长链反式-顺式构象转化所需要的能量较小。另外，在受热情况下，具有更长烷基长链的改性剂还会表现出类似熔融或者液晶态向液态转化的类似相态变化。

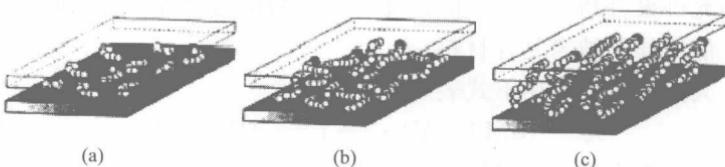


图 1-2 插层剂烷基链模型

- (a) 短烷基链模型，烷基链相距较远；(b) 中等长度烷基链模型，烷基链呈准非连续状态分布，烷基链构象较为混乱且为交错分布；
- (c) 较长烷基链模型，烷基链构象较为有序，层间聚合物状态为液晶态

目前，层状硅酸盐/聚合物纳米复合材料的研究在国内外均为热点之一^[29~36]，但多数集中在合成与制备上，而应用研究为数甚少，在橡胶工业中的应用更是空白，因此，对这类新材料进行应用型研究在实践和理论上均具有重要意义。