

热点追踪

【编者按】“中国材料进展讲习班”系列会议由材料学术联盟、国家新材料产业发展战略咨询委员会主办，以“新材料国际发展趋势高层论坛(IFAM)”的部分重要分论坛内容为依托，旨在消化吸收近年来中国材料研究进展、加快培育青年人才。自 IFAM2018 召开以来，“中国材料进展讲习班”已成功举办了 8 届，涵盖“复合材料”“材料服役行为”“生物医用材料”“功能晶体材料”“先进高分子材料”等诸多方向，累计邀请了 30 余位材料领域的专家，由浅入深地系统讲授相关领域知识构架、研究前沿、发展趋势。本期热点追踪邀请了“中国材料进展第八期讲习班暨先进高分子材料研讨会”主讲人张立群教授介绍其团队(北京化工大学先进弹性体材料研究中心张立群教授课题组)及国内相关领域研究团队本年度的理论研究前沿、工程技术成果。希望能为弹性体科学与工程及相关领域的读者带来启发。

2018 年弹性体科学与工程领域的重要进展

秦璇, 王朝, 王润国, 张立群

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

1. 理论与前沿探索

(1)北京化工大学先进弹性体材料研究中心基于大分子组装技术,设计出了一种具有等长分子链、增强相通过化学交联实现自组装均匀分散的高强、高韧全有机弹性体材料——溶聚丁苯橡胶聚氨酯弹性体。其拉伸和撕裂强度分别达到 23.8 MPa 和 46.3 kN/m,满足轮胎工业及橡胶工业的要求。对比商业化的“绿色轮胎”,滚动阻力降低了 69.8%,抗湿滑性能提升了 13.2%,磨损降低了 94.6%,实现了滚动阻力、抗湿滑性、磨损性能(“魔三角”性能)的同步大幅度提升;同时在苛刻条件下测试功率降低了 79.1%,温升降低了 59.1%。为轮胎行业面临的世界能源危机和环境污染问题提供了新的思路 and 解决方案。(图 1)

成果发表:

QIN X, HAN B, LU J, *et al.* Rational Design of Advanced Elastomer Nanocomposites Towards Extremely Energy-Saving Tires Based on Macromolecular Assembly Strategy[J], *Nano Energy*, 2018, 48: 180-188.

(2)北京化工大学先进弹性体材料研究中心为进一步改善白炭黑在橡胶中的分散性,合成了用于二氧化硅

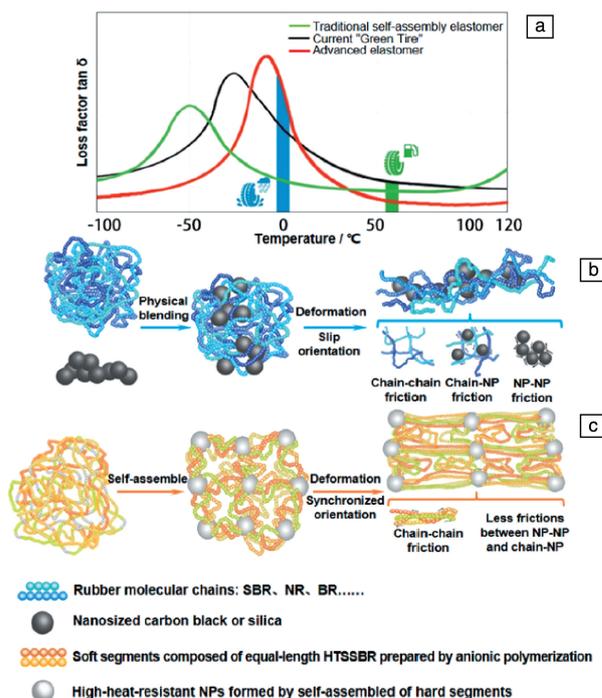


图 1 传统聚氨酯弹性体、绿色轮胎、下一代超级弹性的性能对比: (a)黏弹性响应关系; (b)传统橡胶材料变形前后示意图; (c)面向下一代高性能轮胎的弹性体新结构材料变形前后示意图

通讯作者: 张立群, 男, 1969 年生, 教授, 博士生导师,

Email: zhanglq@mail.buct.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201906045

表面修饰的新型隔离分散剂 N,N'-双[3-(三乙氧基硅基)丙基]-丙基-1,3 异丙醇胺(TSPD), 并将其用于制备隔离

分散型改性二氧化硅(D-MS)。这种新型改性二氧化硅互连接但又不接触和吸附,对比仅用传统隔离剂改性二氧化硅制备的复合材料模量及强度提高 10%~20%,且动态损耗因子及压缩生热下降 10%~15%。这种新型隔离分散剂对制备节能轮胎具有较大的意义。(图 2)

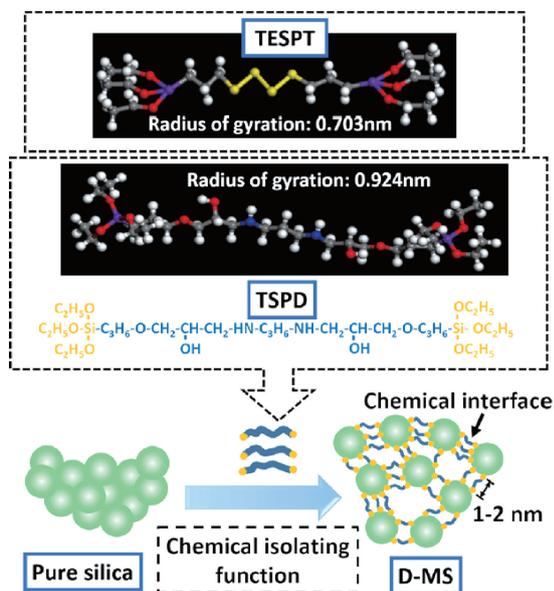


图 2 通过 TSPD 制备隔离分散型改性二氧化硅

成果发表:

ZHENG J, HAN D, ZHAO S, *et al.* Constructing a Multiple Covalent Interface and Isolating a Dispersed Structure in Silica/Rubber Nanocomposites with Excellent Dynamic Performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(23): 19922-19931.

(3) 华南理工大学郭宝春教授课题组与北京化工大学先进弹性体材料研究中心合作,在贻贝足丝角质层微相分离的启发下,制备了三价铁-环氧配位增韧环氧化天然橡胶/丁苯橡胶的多相增韧体系。通过混炼,使丁苯橡胶作为连续相而环氧化天然橡胶作为分散相。分散相与三价铁离子具有较高的亲和性,在原有橡胶交联的基础上,为分散相提供了额外的交联点,有效提升了模量。同时,配位键在应力作用下不断发生断裂和重构,体系韧性极大提升。这项研究为在橡胶材料中同时实现高韧性、高模量及可恢复性提供了新的思路。(图 3)

成果发表:

ZHANG X, LIU J, ZHANG Z, *et al.* Toughening Elastomers Using a Mussel-Inspired Multiphase Design[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(28): 23485-23489.

(4) 北京化工大学先进弹性体材料研究中心、中国科学院王中林院士课题组与山东玲珑轮胎股份有限

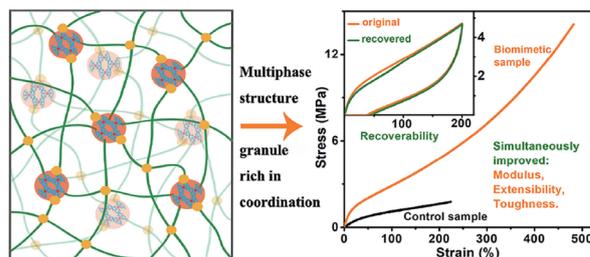


图 3 贻贝启发的环氧化天然橡胶/丁苯橡胶多相结构增韧

公司合作,将摩擦纳米发电机和白炭黑轮胎相结合,制备出了一体式的摩擦纳米发电轮胎,利用摩擦纳米发电机,可将白炭黑轮胎与地面摩擦产生较大静电这一负面效应转化为正面效应。如果按照目前报道的较高数值 500 W/m^2 估算,每辆车每年可以节约 800 kJ 能量,如果全世界所有车辆换装该发电轮胎,相当于可以节约 $2.5 \times 10^8 \text{ kg}$ 汽油。这一研究在未来的智能轮胎和绿色轮胎领域有着巨大的潜在应用。(图 4)

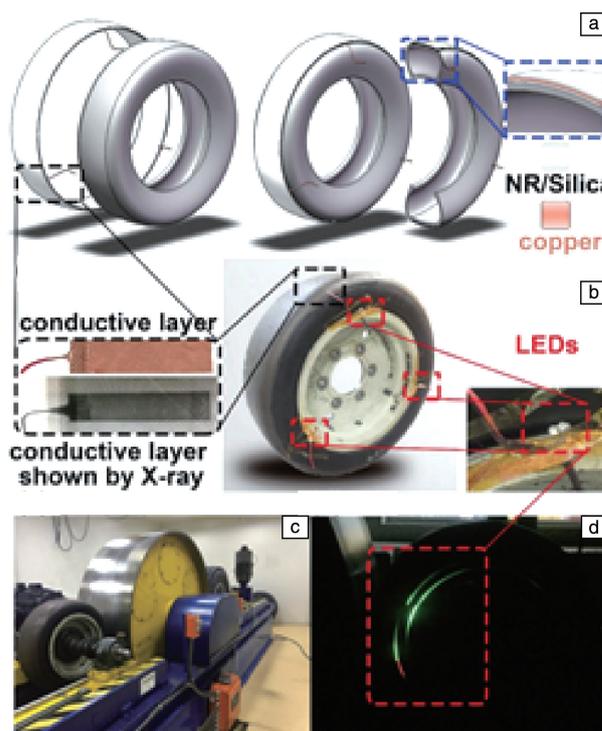


图 4 发电轮胎结构及测试:(a)发电轮胎结构;(b)发电轮胎导电层及发电轮胎实物;(c)发电轮胎测试过程;(d)发电轮胎测试过程 LED 特写

成果发表:

WU W, CAO X, ZOU J, *et al.* Triboelectric Nanogenerator Boosts Smart Green Tires[J]. Advanced Functional Materials, 2018: 1806331.

(5) 华南理工大学郭宝春教授课题组通过重氮化-耦合反应对炭黑表面进行羧基改性。利用改性炭黑表面的

羧基与环氧天然橡胶基体的环氧基发生酯化反应，成功构筑了 β -羟基酯界面，制备了力学性能优异同时具有可重复加工性能的纳米颗粒交联橡胶复合材料。为利用

传统纳米填料制备可重复加工弹性体的方法提供了新的思考方向，并且具有较强的工业化潜力。(图 5)

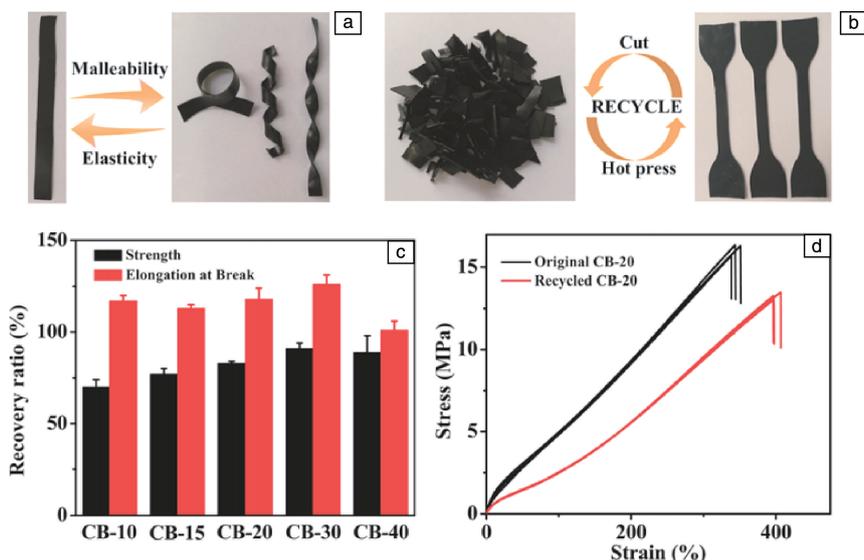


图 5 具有可重复加工性能的纳米颗粒交联橡胶复合材料

成果发表：

QIU M, WU S, FANG S, *et al.* Sustainable, Recyclable and Robust Elastomers Enabled by Exchangeable Interfacial Cross-Linking[J], *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(28): 13607-13612.

成果发表：

SUN H, ZHANG H, LIU S, *et al.* Interfacial Polarization and Dielectric Properties of Aligned Carbon Nanotubes/Polymer Composites: The Role of Molecular Polarity [J], *Composites Science and Technology*, 2018, 154: 145-153.

(6)北京化工大学先进弹性体材料研究中心制备了 3 种具有不同基体分子极性的 CNT/HNBR 复合材料。通过控制复合方法，实现了 CNT 在三种氢化丁腈橡胶 (HNBR) 中的相同的分散状态以及填料网络。研究发现，虽然 3 种基体 HNBR 介电常数相当，在相同 CNT 含量 (高于逾渗值) 时，分子极性越高的复合材料介电常数越高，进一步建立了一种等效电路，用以分析界面极化机理，所得结论与实验数据一致。该研究第一次证实了更高的分子极性有助于提高界面极化，并进一步表现出更高的介电常数。(图 6)

(7)北京化工大学先进弹性体材料研究中心采用原子力显微镜定量纳米力学模式测试了橡胶纳米复合材料中纳米分散相周围的模量分布，以高模量和低粘附力作为合适研究对象的筛选条件，首次测试出碳纳米管与天然橡胶间的界面层厚度。未改性的碳纳米管与天然橡胶界面层厚度为 9 nm；经过硅烷偶联剂原位改性后的碳纳米管与天然橡胶层间厚度增大到 17.4 nm。(图 7)

成果发表：

NING N, MI T, CHU G, *et al.* A Quantitative Approach to Study the Interface of Carbon Nanotubes/Elastomer Nanocomposites [J], *European Polymer Journal*, 2018, 102: 10-18.

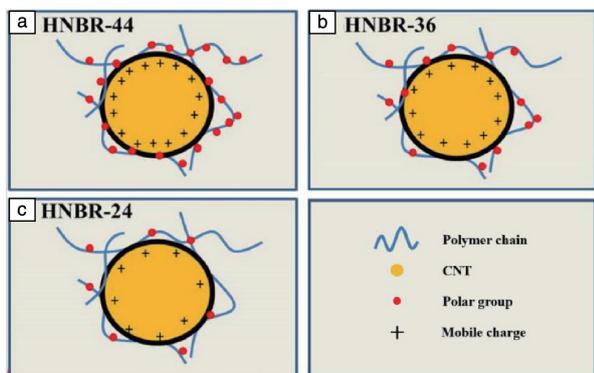


图 6 不同分子极性 CNT/HNBR 复合材料界面极化

(8)北京化工大学先进弹性体材料研究中心通过对共混型的热塑性弹性体 (TPV) 的多年研究。受邀在高分子届顶级综述期刊 *Progress in Polymer Science* 发表了文章，对 TPV 的制备过程、微观结构、微观结构性能的关系、各种不同的常用 TPV 以及新型 TPV (如：特种 TPV、生物基 TPV 以及 TPV 纳米复合材料) 进行了报道。此文对 TPV 的研究与发展具有重大的指导意义，并在文末提出了尚未解决的技术难题和展望。

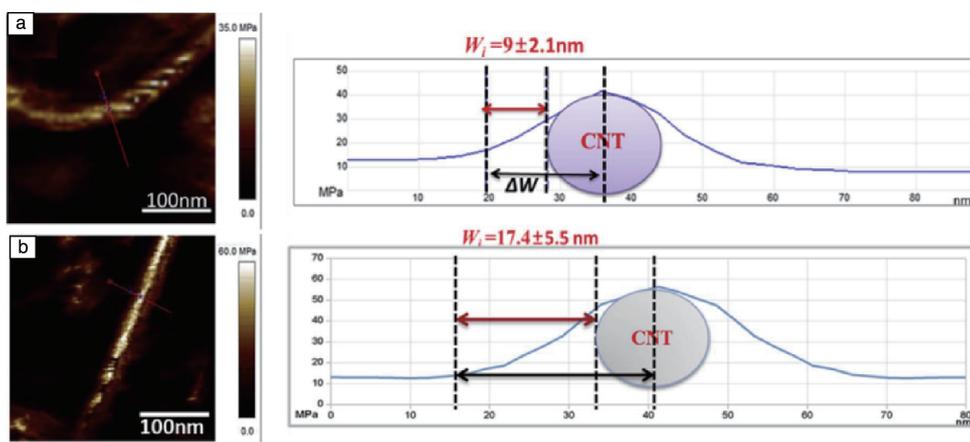


图7 未改性碳纳米管/天然橡胶复合材料(a)和硅烷偶联剂改性的碳纳米管/天然橡胶复合材料的界面层表征示意图(b)

成果发表:

NING N Y, TIAN M, ZHANG L Q, *et al.* Preparation, Microstructure, and Microstructure-Properties Relationship of Thermoplastic Vulcanizates (TPVs) [J]. *Progress in Polymer Science*, 2018, 79: 61–97.

2. 重大工程技术和成果鉴定

(1) 海胶集团万吨级纳米粘土天然胶(NCR)产业化关键技术获鉴定通过。

2018年1月,海胶集团在海口召开万吨级纳米粘土天然胶(NCR)产业化关键技术鉴定会。“万吨级纳米粘土天然胶产业化项目”是海胶集团和北京化工大学历时3年共同完成的合作开发项目,于2017年9月在“第二届全国军民两用技术创新应用大赛”入围决赛,并获得决赛优胜奖,是目前橡胶材料中唯一获此殊荣的材料。且纳米黏土天然胶在气密性方面性能十分优异,具有替代丁基橡胶作为轮胎气密层的潜质,且其成本更低。该项目研发成果在国内具有突破性的意义,填补了国内在此技术领域的空白,为海胶集团“科技支撑”的战略方针提供了技术储备。

由3位工程院院士和橡胶弹性体行业专家组成的专家评审委员会通过现场鉴定认为:该项目成功开发了万吨级纳米粘土天然橡胶(NCR)成套技术及生产线,关键技术居国际领先水平,一致同意通过鉴定。

(2) 北京化工大学先进弹性体材料研究中心将纳米二氧化硅制备技术作为科技成果作价入股股权激励项目成功落地。

橡胶工业需要新型高性能纳米增强剂,而纳米二氧化硅是最具有应用潜质的一种新型纳米增强剂,是下一代绿色轮胎产业链的重要组成部分。为了解决“绿色生产”问题,北京化工大学先进弹性体材料研究中心基于多年的基础研究和实践探索,在制备纳米二氧化硅技术方面取得突破性进展,自主原创了喷雾碳化法制备纳米二

氧化硅成套工艺技术及相关装备。在安徽阜阳建立了单条3000吨/年示范生产线。该技术可以用废固秸秆灰为原料,同时采用废气二氧化碳代替硫酸作为沉淀反应剂,整个生产工艺节水减排、节能环保,同传统技术相比,具有很强创新性。超高比表面积的产品更是传统硫酸法技术所不能获得的。随着安徽进化硅纳米材料科技有限公司在安徽省阜阳市注册成功,北京化工大学首例科技成果作价入股给予科研人员股权激励项目正式落地。

(3) 国家重点研发计划项目“新型生物基橡胶材料制备技术及应用示范”2017~2018年度项目总结会在沈阳召开。

由于石油资源的不可再生性和日益短缺的局面,橡胶工业面临着原料“绿色化、可持续化”的重大需求。一种办法是寻求新的橡胶作物来源,如蒲公英草、杜仲等;而另一种更创新、更根本的方法是从分子上进行设计,运用生物工程发酵得来的单体进行新型橡胶材料的设计。北京化工大学先进弹性体材料研究中心提出了“生物基橡胶”的概念并且经过多年研究探索合成出了一些新的橡胶分子。

2018年10月15日,由北京化工大学牵头主持的2017年国家重点研发计划项目“新型生物基橡胶材料制备技术及应用示范”(项目编号:2017YFB0306900)2017~2018年度项目总结会在沈阳化工大学召开。“新型生物基橡胶材料制备技术及应用示范”项目由北京化工大学牵头,17家单位组成的“产学研用”优势团队共同承担,与会专家一致认为项目完成了预期研究任务、达到了预期目标和考核指标,建议项目进一步凝练形成生物基橡胶的核心技术和专利,根据生物基橡胶的特点,做好相关研发工作之间的协同,以促进成果的转化与应用。

(4) 道恩集团氢化丁腈橡胶项目建成投产。

氢化丁腈橡胶(HNBR)属于国家“十三五”重点发展

新材料范畴，是由丁腈橡胶(NBR)经加氢处理而得到的一种高度饱和的特种弹性体。与NBR相比，HNBR分子结构中含少量或不饱和碳碳双键，在保持NBR耐油、耐磨等性能的同时，还具备更优异的耐热氧化(可在150℃下长期工作)、耐臭氧、耐辐射、耐化学介质(对硫化氢具有良好的抗耐性)和良好的动态性能等，是一种综合性能优异的特种橡胶，属国家战略物资。道恩集团现已拥有11个自主牌号来应对不同的市场需求。该项目是道恩集团与北京化工大学先进弹性体材料研究中心产学研合作结出的又一硕果，也是道恩发展实体经济、打造民族品牌的一项重要工程。

2018年3月27日，道恩氢化丁腈橡胶项目投产开工仪式隆重举行，来自中国石油和化学工业联合会、中国合成橡胶工业协会、烟台市橡塑业商会有关领导及会员单位代表、特邀行业专家及金融界近300人参加活动。

(5)国内第一条3D打印聚氨酯轮胎诞生。

聚氨酯弹性体是一种新型的结构可设计弹性体材料，具有极其优异的动/静态力学性能，可加工性高(可采用多种加工方式，如：压延、注塑、3D打印)。并且通过分子设计可以很精准地改变其力学性能与加工性能，这就为3D打印聚氨酯轮胎提供了可能性。

玲珑轮胎与北京化工大学先进弹性体材料研究中心联合研发出3D打印聚氨酯轮胎(规格为165 70/R12)，并完成了相应测试。开发绿色节能、安全、高性能的轮胎产品，既代表未来发展趋势，也是建设资源节约型、环境友好型社会的必然选择。此次开发成功的3D打印聚氨酯轮胎，采用热塑性聚氨酯(TPU)材料，相比传统橡胶胎面具有更低的生热和更低的滚动阻力，由聚氨酯材料制作的轮胎工艺简单，安全、耐用、环保，废旧轮胎可循环使用或用于制造其他工业产品，成本大大低于传统的橡胶轮胎，有望成为下一代绿色轮胎的主打材料。(图8)

(6)多阶螺杆连续脱硫连续制备再生橡胶成套技术出口至欧盟斯洛伐克。

由北京化工大学先进弹性体材料研究中心主持研发



图8 3D打印聚氨酯轮胎的外观与测试

成功的多阶螺杆连续脱硫连续制备再生橡胶成套技术，在南京绿金人橡塑高科有限公司进行科技成果转化，被认定为2018年江苏省首台(套)重大技术装备。2018年，多阶螺杆连续脱硫连续制备再生橡胶成套技术装备出口至欧盟斯洛伐克的生产线实现了远程监控、故障预警、诊断与处理；实现了最终产品的连续挤出片材、自动称量，进一步提升了设备的自动化，并实现了再生橡胶产品下游应用的连续上料。(图9)



图9 多阶螺杆连续脱硫连续制备再生橡胶成套技术生产线

(编辑 张雨明)