

# 天然橡胶基凹凸棒土纳米复合材料 制备及性能研究

Study on Preparation and Properties of Attapulgite  
Reinforced Natural Rubber Nanocomposites

赵国璋<sup>1,3</sup>, 施利毅<sup>1,2,3</sup>, 卓靖<sup>2,3</sup>, 冯欣<sup>1,3</sup>, 丁鹏<sup>1,3</sup>, 付继芳<sup>1,3</sup>

(1 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072; 2 上海大学理学院,  
上海 200444; 3 上海大学纳米科学与技术研究中心, 上海 200444)

ZHAO Guo-zhang<sup>1,3</sup>, SHI Li-yi<sup>1,2,3</sup>, ZHUO Jing<sup>2,3</sup>,

FENG Xin<sup>1,3</sup>, DING Peng<sup>1,3</sup>, FU Ji-fang<sup>1,3</sup>

(1 School of Material Science and Engineering, Shanghai University,  
Shanghai 200072, China; 2 College of Science, Shanghai University,  
Shanghai 200444, China; 3 Research Centre of Nano Science and

Technology, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**摘要:** 采用机械共混法制备了天然橡胶(NR)基凹凸棒土(AT)纳米复合材料,研究了复合材料的微观结构、力学性能及硫化特性,探讨了AT补强NR的机理。结果表明,改性后的AT能在NR基体中达到均匀分散并形成良好的聚合物-填料界面,显示出优异的补强效果。AT不但在胶料硫化过程中充当了交联点,而且在试样拉伸过程中沿拉伸方向取向,起了诱导结晶的作用。复合材料的拉伸结晶行为与填料量及填料粒子表面交联点数量有关。改性剂不同导致胶料交联行为存在差异,从而影响复合材料的拉伸结晶及应力-应变行为。改性及胶料混炼未破坏AT的层链结构。

**关键词:** 天然橡胶;凹凸棒土;纳米复合材料;硫化特性;结晶

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)11-0009-06

**Abstract:** Attapulgite (AT) reinforced natural rubber (NR) nanocomposites were prepared by mechanical compounding. The microstructures, mechanical properties and curing characteristics of the nanocomposites were investigated. The reinforcement mechanism of AT in NR was clarified. The results show that the modified AT exhibited outstanding reinforcement due to its homogeneous dispersion in the NR matrix and the strong polymer-filler interactions. AT needles not only act as crosslink points during the vulcanization, but also orient along the stretch direction and thus induce crystallization when the samples were stretched. The strain-induced crystallization of the nanocomposites is associated with the filler loading and the crosslink density on the surfaces of AT needles. Different modifiers result in different crosslinking characteristics, and affect the strain-induced crystallization and stress-strain behaviors of the nanocomposites. The layer-chain structure of AT is not influenced by the modification and mechanical compounding.

**Key words:** natural rubber; attapulgite; nanocomposite; curing characteristic; crystallization

橡胶基纳米复合材料是指以橡胶基体为连续相,以纳米填料(至少有一维尺寸在1~100nm之间的粒子)为分散相所制备的复合材料。由于分散相的纳米尺寸效应、大的比表面积以及强的界面相互作用,橡胶基纳米复合材料的性能极大地优于相同组分的传统橡胶材料<sup>[1,2]</sup>。凹凸棒土(Attapulgite, AT)是一种链层状结构的含水富镁铝硅酸盐黏土矿物,其晶体呈纤维

状集合体,结构内部多孔道,外部凹凸相间,内外表面带负电荷,能吸附阳离子,其单根纤维晶的直径在20nm左右,长度可达1 $\mu$ m,属于一维纳米材料,被誉为“千种用土,万土之王”<sup>[3,4]</sup>。AT的独特结构使其具有优良的吸附、胶体、充填、抗盐性能,近年来,将AT作为纳米纤维填充补强剂用于制备橡胶基纳米复合材料已成为国内外高分子材料研究领域的热点

之一<sup>[5-8]</sup>。

橡胶材料的增强不仅依赖于橡胶本身以及填料特性,而且依赖于填料在橡胶基体中的分散及其与橡胶基体的相互作用<sup>[9,10]</sup>。AT 表面富含羟基,与橡胶基体相容性较差,因此,为了增强 AT 在橡胶中的分散能力,提高 AT 与橡胶基体的界面结合程度,须对 AT 的进行有机化改性处理<sup>[11]</sup>。本工作分别以季铵盐十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)以及硅烷偶联剂  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)作为 AT 的有机化改性剂,通过机械共混法制备了天然橡胶基凹凸棒土纳米复合材料,并研究了复合材料的微观结构、力学性能以及硫化特性,探讨了 AT 补强天然橡胶的机理。

## 1 实验

### 1.1 原料

NR, SCR 5L, 海南天然橡胶产业集团股份有限公司; AT, 微观形貌见图 1, 江苏玖川纳米材料科技有限公司; 其他助剂均为市售橡胶工业常用配合剂。

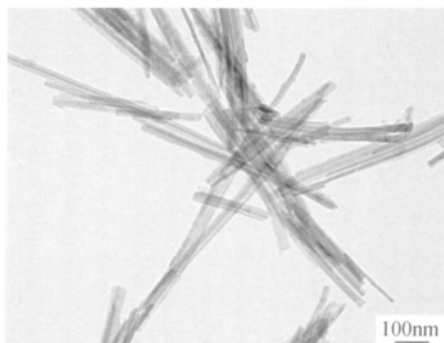


图 1 AT 的 TEM 微观相片

Fig. 1 TEM micrograph of AT

### 1.2 试样制备

#### 1.2.1 AT 的有机化改性

(1)CTAB 改性 AT: 采用湿法改性, 即在三口烧瓶中加入 20g 真空干燥的 AT 和 300mL 去离子水, 超声 30min, 然后按 AT 阳离子交换量加入化学计量的 CTAB, 80℃ 剧烈搅拌 3h, 降至室温, 静置 12h, 用大量去离子水充分洗涤过滤, 真空烘干, 研磨粉碎, 记为 CTAB-AT。图 2 为 AT 改性前后的 FTIR 谱图, 相对于改性前, CTAB-AT 在  $2854\text{cm}^{-1}$  和  $2926\text{cm}^{-1}$  的吸收峰对应于甲基— $\text{CH}_3$  和亚甲基— $\text{CH}_2$  的对称伸缩振动, 而  $1475\text{cm}^{-1}$  的吸收峰对应于 C—H 的变形振动, 表明 AT 有机化改性成功。

(2)KH560 改性 AT: 采用现场改性方式, 即在胶料混炼过程中, 在 AT 吃料完毕并适当混炼后, 将

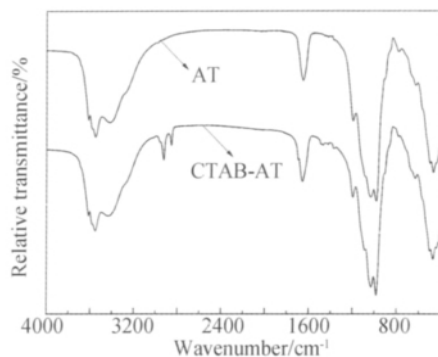


图 2 AT 与 CTAB-AT 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR patterns of AT and CTAB-AT

KH560 直接滴加于胶料上, 使其在机械剪切力的作用下均匀包覆于 AT 表面, 记为 KH560-AT。

#### 1.2.2 复合材料制备

将 NR 在 XK-160 型开放式炼胶机上塑炼、包辊后依次加入硬脂酸、氧化锌、防老剂等小料, 然后加入 AT(或 CTAB-AT, 或 KH560-AT), 待混炼均匀后, 加入促进剂、硫磺, 充分混炼, 薄通打三角包数遍后下片。其中, 氧化锌、硬脂酸、防老剂 4020、防老剂 RD、促进剂 NOBS、硫磺用量分别为 NR 用量的 5%(质量分数, 下同), 2%, 1.5%, 1.5%, 1.6%, 1.6%; AT(或 CTAB-AT, 或 KH560-AT) 变量。混炼胶在 YX-25 型 0.25MN 半自动压力成型机上按  $150^\circ\text{C} \times 20\text{MPa} \times t_{90}$  进行硫化, 所得复合材料样片记为 NR/AT(或 NR/CTAB-AT, 或 NR/KH560-AT)。

#### 1.3 测试分析

FTIR 分析: 样品 80℃ 真空干燥 8h 后, 采用 KBr 压片法在美国 Nicolet 公司的 Avatar 370 傅立叶变换红外光谱仪上测试。

微观结构观察: AT 微观形貌观察和复合材料拉伸断面观察分别在日本 JEOL 公司生产的 JEOL 200CX 透射电子显微镜(TEM)和日本 HITACHI 公司的 SU1510 型扫描电子显微镜(SEM)上进行。

拉伸及撕裂性能测试: 拉伸性能按照 GB/T528—2009 采用哑铃 I 型试样测定, 撕裂性能按照 GB/T529—2008 采用直角型试样测定, 二者均在深圳市瑞格尔仪器有限公司生产的 RG3005 型电子拉力机上进行, 测试速率均为 500mm/min。

硫化特性测试: 按照 GB/T 16584—1996 在 MDR-2000 型无转子硫化仪上进行, 测试温度 150℃, 测试时间为 20min。

XRD 测试: 采用日本理学公司的 D/max 2550 型 X 射线衍射仪测试,  $\text{Cu K}\alpha$  靶 ( $\lambda = 0.154\text{nm}$ ), 扫描速率  $1.2^\circ/\text{min}$ , 扫描范围  $1 \sim 10^\circ$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观结构

图3为NR/AT, NR/KH560-AT及NR/CTAB-AT拉伸断面的SEM微观相片。由图3(a), (b)可见, NR/AT拉伸断面平滑, 只有部分AT在NR中达到了纳米级分散。这是因为AT棒晶之间主要为较弱的范德华力和氢键力束缚, 在胶料混炼过程中, 剪切力促使AT棒晶束解体, 但因为AT表面与NR相容性欠

佳, 故而未能完全达到纳米级分散, 仍有部分AT棒晶束存在<sup>[12]</sup>。在试样拉伸受力过程中, AT棒晶束成为应力集中点, 导致复合材料的破坏, 使其表现为低韧性断裂, 断面微区形变不明显。与之相比, 图3(c)~(f)显示AT在NR中达到了均匀的纳米级分散, 这与KH560及CTAB改善了AT在NR中的分散性及界面相容性密切相关。同时可见, NR/KH560-AT及NR/CTAB-AT拉伸断面凹凸不平, 呈现出明显的撕扯状断裂条纹, 说明复合材料在拉断时发生了微区剪

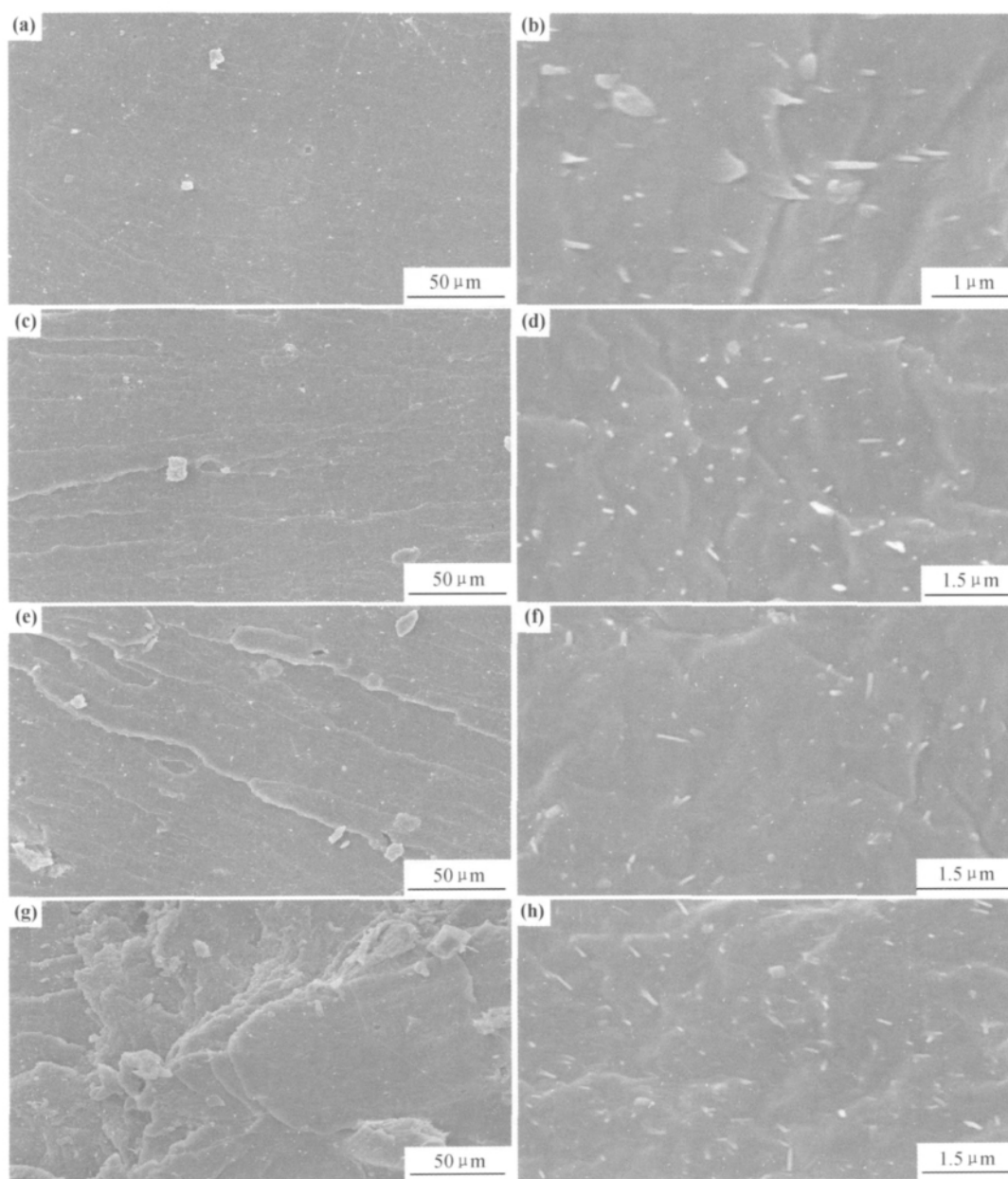


图3 NR/AT, NR/KH560-AT及NR/CTAB-AT拉伸断面的SEM微观相片

(a), (b) NR/AT(100/5); (c), (d) NR/KH560-AT(100/5); (e), (f) NR/CTAB-AT(100/5);  
(g), (h) NR/CTAB-AT(100/20)

Fig. 3 SEM micrographs of NR/AT, NR/KH560-AT and NR/CTAB-AT

(a), (b) NR/AT(100/5); (c), (d) NR/KH560-AT(100/5); (e), (f) NR/CTAB-AT (100/5);  
(g), (h) NR/CTAB-AT(100/20)

切形变,表现为高韧性断裂。另外,复合材料断面形态及 AT 在 NR 中的分散状态亦受填料量的影响。如图 3(g),(h)所示,当填料达到 NR 用量的 20%时,NR/CTAB-AT 拉伸断面呈碎裂状,并出现了轻微的填料团聚,这将影响复合材料的强度。

## 2.2 力学性能

图 4 为 KH560-AT 用量为 NR 的 5%时,KH560 用量对复合材料的应力-应变行为的影响。由图可见,加入 KH560 后,复合材料的定伸应力和抗拉强度均有所提高,并且当 KH560 用量为 AT 用量的 3%时,复合材料具有最佳性能,进一步提高 KH560 用量,性能出现下降。分析认为,AT 表面亲水疏油,未经 KH560 改性时,AT 与 NR 的相容性较差,难以在 NR 中有效分散并形成良好的聚合物-填料界面,因此复合材料难以承受较大的应力;KH560 的加入改善了这一情况,使得 AT 在试样受力过程中不易与 NR 基体脱离,并促使 AT 周围产生大量微变形区,吸收外部能量,有效传递试样所承受的外应力,阻碍了基体中微裂纹的扩展,从而诱发高韧性断裂,达到良好的补强作用。当 KH560 以单分子层包覆 AT 时,AT 补强达到最佳效果,而当 KH560 用量进一步加大,在 AT 表面

形成多层包覆时,KH560 偶联效果下降,导致复合材料的应力-应变性能开始出现恶化<sup>[13]</sup>。因此,KH560 用量为 AT 用量的 3%为宜。

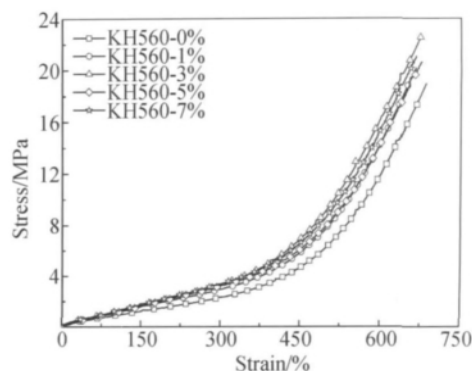


图 4 KH560 用量对 NR/KH560-AT 应力-应变行为的影响

Fig. 4 Effect of KH560 dosage on stress-strain behavior of NR/KH560-AT

图 5 为填料用量及改性方式对复合材料力学性能的影响。可见,NR/CTAB-AT 和 NR/KH560-AT 的力学性能较好,而 NR/AT 较差。相对而言,NR/CTAB-AT 具有较高的抗拉强度及扯断伸长率,而

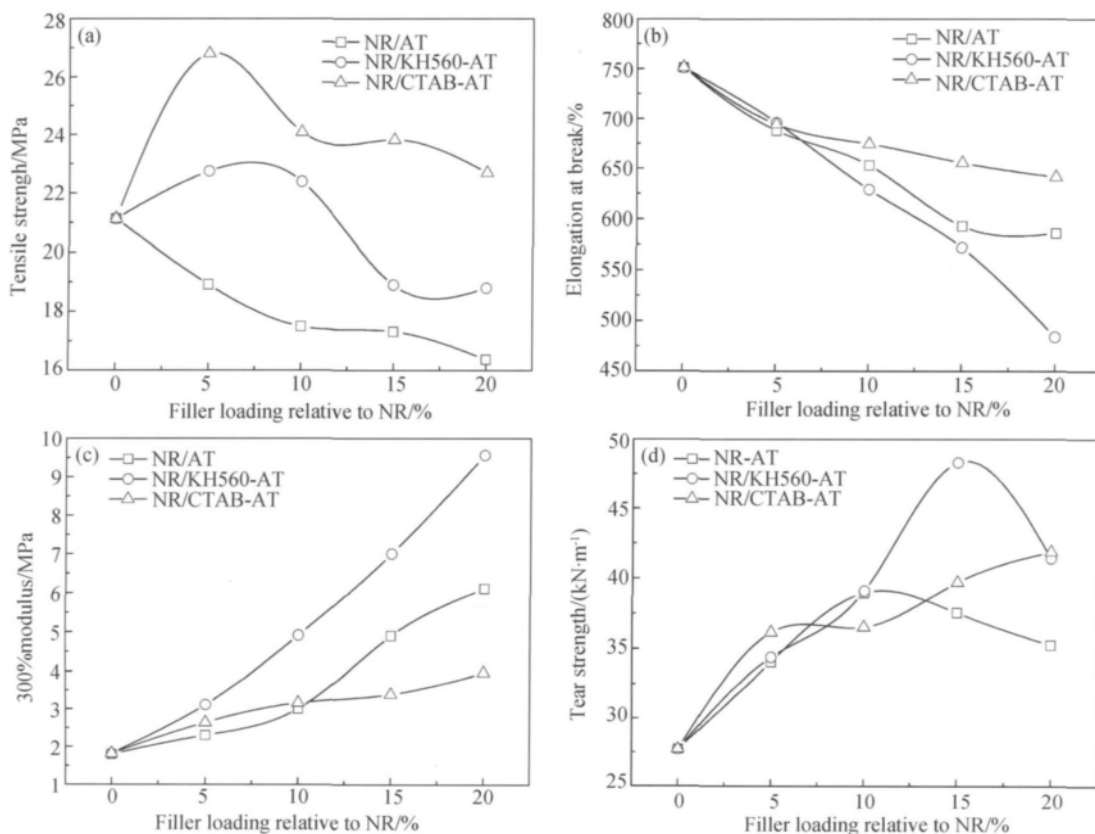


图 5 填料用量及改性方式对复合材料力学性能的影响

(a)抗拉强度;(b)扯断伸长率;(c)300%定伸应力;(d)撕裂强度

Fig. 5 Effect of modification methods and filler loading on mechanical properties of nanocomposites

(a)tensile strength;(b)elongation at break;(c)300% modulus;(d)tear strength

NR/KH560-AT 具有较高的 300% 定伸应力以及撕裂强度。随着填料量的增加, NR/KH560-AT 和 NR/CTAB-AT 的抗拉强度先上升后下降, 当填料量为 NR 用量的 5% 时, NR/KH560-AT 和 NR/CTAB-AT 抗拉强度分别可达 22.74, 26.79 MPa, 较未填充 NR 分别提高 7.6%, 26.8%, 补强效果非常明显。

### 2.3 补强机理

NR 及其复合材料具有较高的抗拉强度和抗裂纹增长性与试样在拉伸时产生结晶密切相关<sup>[14]</sup>。图 6 为填料量及改性方式对复合材料应力-应变行为的影响。由图 6(a) 可见, 复合材料的应力-应变曲线呈现典型的短纤维补强橡胶特性。在低应变区域, 拉伸应力随应变增加提高缓慢, 而当应变达到一定程度时, 橡胶发生拉伸结晶, 拉伸应力骤然提高。图 6(a) 为未填充 NR 以及 NR/CTAB-AT 在填料量分别为 NR 用量的 5%, 10%, 15%, 20% 时的应力-应变曲线。由图 6(a) 可见, 随着填料量的增加, 复合材料的定伸应力越来越高。分析结果表明, 填料量增加促使复合材料拉伸结晶提前, 说明 AT 不但在胶料硫化过程中充当了交联点, 提高了复合材料的起始模量, 并在拉伸过程中沿试

样拉伸方向取向, 起了诱导结晶的作用, 而且填料量越大, 结晶发生越早, 结晶发生在交联点附近, 发挥补强作用<sup>[15]</sup>。图 6(b) 为未填充 NR 以及填料量为 NR 用量的 5% 时 NR/AT, NR/CTAB-AT, NR/KH560-AT 的应力-应变曲线, 分析结果表明, 拉伸结晶发生的先后次序为 NR/KH560-AT > NR/AT > NR/CTAB-AT > NR。这是因为复合材料的拉伸结晶行为与填料表面交联点数量有关。KH560 链上含有环氧基, 在硫化过程中可以与 NR 分子上的双键直接聚合, 因此导致 AT 表面交联点增多, 从而使 NR/KH560-AT 拉伸结晶早于 NR/AT; 而 CTAB 链上没有可与 NR 双键直接发生交联的基团, 主要是以较长的分子链与橡胶分子链发生缠结从而形成良好的基体-填料界面, 虽然 CTAB 中所含铵基可增大橡胶基体的交联度, 但由于 CTAB 分子链的空间位阻效应, AT 表面交联点反而少于 NR/AT, 因此 NR/CTAB-AT 拉伸结晶晚于 NR/AT。同时, 由图 6(b) 可见, 相对于未填充 NR 及 NR/AT, NR/KH560-AT 及 NR/CTAB-AT 在拉伸起始阶段较高的拉伸应力, 进一步说明 AT 的有机化改性增强了橡胶与填料的界面相互作用。

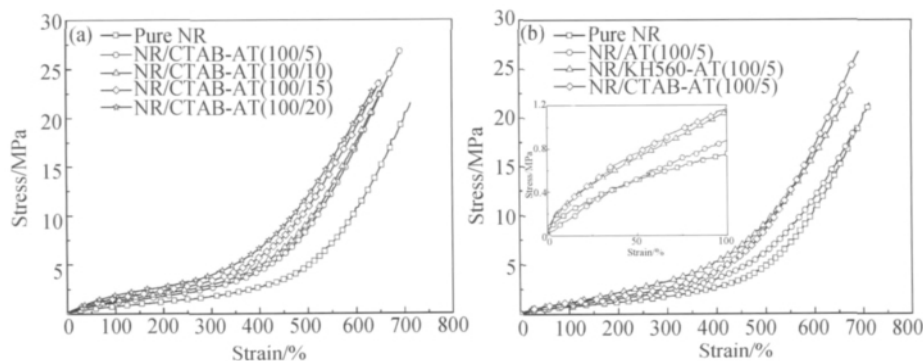


图 6 填料用量及改性方式对复合材料应力-应变行为的影响 (a) 填料用量; (b) 改性方式  
Fig. 6 Effect of filler loading and modification methods on stress-strain behavior of nanocomposites  
(a) filler loading relative to NR; (b) modification method

在拉伸过程中, NR/KH560-AT 较早产生拉伸结晶使其聚合物-填料界面提前承受较大外应力, 加之 KH560 分子链较短且与 NR 双键发生交联, 使大分子链在 AT 表面产生有效滑移的程度降低, 因此在较低应力及应变下即发生界面破坏而导致试样断裂; 而 NR/CTAB-AT 则由于 CTAB 分子链较长, 与 NR 分子链缠结充分, 在拉伸过程中 NR 分子链在 AT 表面产生有效滑移的程度较高, 因此可以承受较大的应力应变, 使 AT 达到更好的补强作用。图 7 为 AT, CTAB-AT 及 NR/CTAB-AT 的 XRD 谱图。由图 7 可见, 三者 (110) 面的特征峰位置一致, 说明有机化改性及胶料混炼过程并未破坏 AT 的层链结构, 其补强

机理有别于蒙脱土等片层状纳米填料。

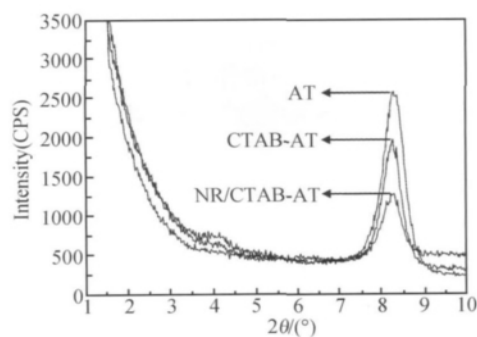


图 7 AT, CTAB-AT 及 NR/CTAB-AT 的 XRD 谱图  
Fig. 7 XRD patterns of AT, CTAB-AT and NR/CTAB-AT

## 2.4 硫化特性

图 8 为材料正硫化时间( $t_{90}$ )及焦烧时间( $t_{s2}$ )随填料种类及用量的变化曲线。由图可见, NR/AT 的  $t_{90}$  和  $t_{s2}$  均随填料量增加先延长后缩短, 而 NR/KH560-AT 与 NR/CTAB-AT 的  $t_{90}$  和  $t_{s2}$  则随填料量增加不断缩短。分析认为, 未改性 AT 表面含有硅氧基(-O-Si-O-)及硅醇基(-Si-OH), 其中-Si-OH 具有两性, 易对促进剂产生吸附, 从而对胶料产生延迟硫化效应, 在填料量较低时, 这种延迟硫化效应比较明显,

表现为使  $t_{90}$  和  $t_{s2}$  延长; 但随着填料量增加, 胶料混炼过程中混炼生热逐渐加大, 对胶料的后续硫化起到促进作用, 在一定程度上抵消了上述的延迟硫化效应, 使  $t_{90}$  和  $t_{s2}$  缩短。以 KH560 改性 AT 时, KH560 在混炼过程中可与 AT 表面的-Si-OH 发生反应, 从而降低了 AT 对促进剂的吸附, 同时 KH560 中的环氧基也可参与胶料的交联反应, 两方面因素使  $t_{90}$  和  $t_{s2}$  缩短。而以 CTAB 改性 AT 时, CTAB 所含铵基可明显提高硫化促进剂的效率, 从而使胶料的  $t_{90}$  和  $t_{s2}$  明显缩短。

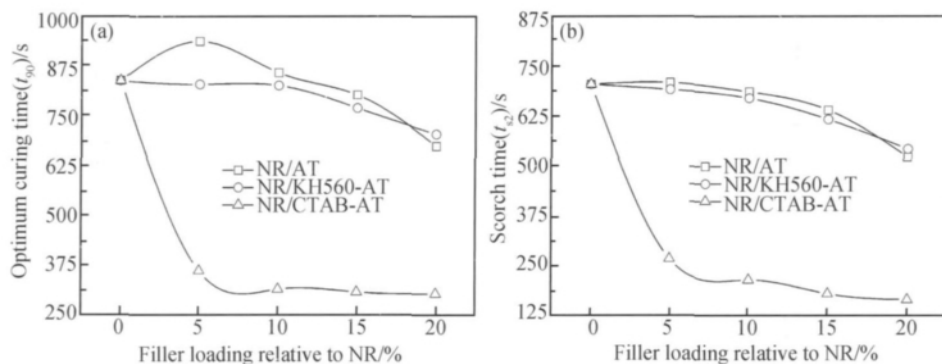


图 8 填料用量及改性方式对复合材料硫化特性的影响 (a)  $t_{90}$ ; (b)  $t_{s2}$

Fig. 8 Effect of filler loading and modification methods on curing characteristics of nanocomposites (a)  $t_{90}$ ; (b)  $t_{s2}$

## 3 结论

(1) 采用机械共混法制备了天然橡胶基凹凸棒土纳米复合材料, 改性有利于 AT 在 NR 基体中达到均匀的纳米级分散并形成良好的聚合物-填料界面, 使复合材料表现为高韧性断裂。

(2) NR/CTAB-AT 复合材料具有较高的抗拉强度及扯断伸长率, 而 NR/KH560-AT 复合材料具有较高的 300% 定伸应力及撕裂强度。KH560 的用量以 AT 用量的 3% 为宜, 当填料量为 NR 用量的 5% 时, NR/KH560-AT 和 NR/CTAB-AT 抗拉强度分别可达 22.74, 26.79 MPa, 补强效果非常明显。

(3) AT 纳米粒子在胶料硫化过程中充当交联点, 提高了复合材料的起始模量, 并在拉伸过程中沿拉伸方向取向, 起了诱导结晶的作用。复合材料的拉伸结晶行为与填料量及填料表面交联点数量有关。改性及胶料混炼过程并未破坏 AT 的层链结构。

(4) 改性方式影响胶料的硫化行为, 随填料量增加, NR/AT 的  $t_{90}$  和  $t_{s2}$  均呈现先延长后缩短的趋势, 而 NR/CTAB-AT 与 NR/KH560-AT 的  $t_{90}$  和  $t_{s2}$  则不断缩短。

### 参考文献

[1] SUI G, ZHONG W H, YANG X P, et al. Preparation and proper-

ties of natural rubber composites reinforced with pretreated carbon nanotubes [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, 19(11): 1543-1549.

[2] JURKOWSKA B, JURKOWSKI B, OCZKOWSKI M, et al. Properties of montmorillonite-containing natural rubber [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106(1): 360-371.

[3] 王萍. 凹凸棒土/丁苯橡胶纳米复合材料制备及其性能 [J]. *非金属矿*, 2004, 27(6): 8-10.

[4] 胡志孟, 赖世全, 李同生. 凹凸土/丁腈橡胶纳米复合材料的制备与性能 [J]. *弹性体*, 2004, 14(3): 39-42.

[5] SHEN S Y, YANG M, RAN S L, et al. Preparation and properties of natural rubber/palygorskite composites by co-coagulating rubber latex and clay aqueous suspension [J]. *Journal of Polymer Research*, 2006, 13(6): 469-473.

[6] TIAN M, LIANG W L, RAO G Y, et al. Surface modification of fibrillar silicate and its reinforcing mechanism on FS/rubber composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65(7-8): 1129-1138.

[7] 沈上越, 汤庆国, 杨眉, 等. 磁性坡缕石复合材料的制备及性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(7): 875-878.

[8] 汤庆国, 沈上越, 胡珊. 坡缕石提纯和改性及其在 NBR 中的应用研究 [J]. *橡胶工业*, 2004, 51(8): 467-471.

[9] PARK S J, CHO K S, RYU S K. Filler-elastomer interactions: influence of oxygen plasma treatment on surface and mechanical properties of carbon black/rubber composites [J]. *Carbon*, 2003, 41(7): 1437-1442.

(下转第 79 页)

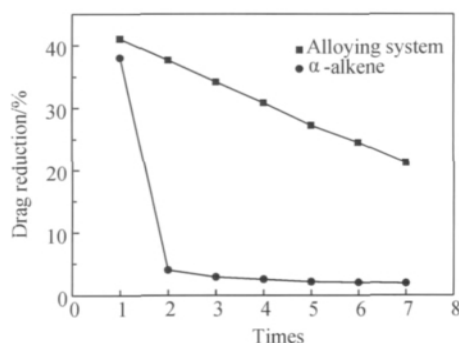


图9 减阻率随着剪切次数的变化

Fig. 9 Drag reduction rate with the times of shear

## 4 结论

(1)分子设计研究表明,两种聚合物共混形成离聚体系时,其一阶吡啶官能团与离子化的羟基官能团之间能产生强烈的离子-偶极作用形成“梯状”链,使离聚体系具有抗剪切性。离聚体系减阻剂的选择范围为两部分,一部分为带有一阶吡啶官能团长链化合物,另一部分为离聚反应中可产生阳离子的长链化合物。

(2)甲基丙烯酸十二酯、苯乙烯和乙烯基吡啶三元共聚可得给予体聚合物;甲基丙烯酸十二酯、丙烯酸二元共聚可得受予体聚合物。两者按1:1(质量比)均匀混合即可制得离聚体系减阻剂。随着反应体积的倍增乳液聚合反应收率基本没有太大变化。

(3)甲基丙烯酸十二烷基酯离聚体系减阻剂有明显的减阻性能,同时随着合成分子量的增大减阻率逐渐增大,分子量的提高有利于减阻性能的提高。

(4)随着剪切次数增加,虽然离聚体系减阻率呈现下降趋势,但仍具有良好的抗剪切性能,经7次剪切以后减阻率仍保持50%。

## 参考文献

- [1] MOTIER J F, PRILUTASHI D J. Case histories of polymer drag reduction in crude oil lines [J]. Pipe Line Industry, 1985, (6): 33-37.
- [10] ISMAIL H, SHUHELMY S, EDYHAM M R. The effect of a silane coupling agent on curing characteristics and mechanical properties of bamboo fibre filled natural rubber composites [J]. European Polymer Journal, 2002, 38(24): 39-47.
- [11] 王平华, 徐国永. 聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料力学性能的研究 [J]. 塑料工业, 2003, 31(6): 13-14.
- [12] TIAN M, QU C D, FENG Y X, et al. Structure and properties of fibrillar silicate/SBR composites by direct blend process [J]. Journal of Materials Science, 2003, 38(24): 4917-4924.
- [13] 曾桂生, 邹建平, 彭强, 等. 硅烷类偶联剂 KH-570 对 T-ZnO<sub>w</sub> 的表面改性研究 [J]. 功能材料, 2010, 41(3): 410-413.

- [2] 梅云新. 中国管道运输的发展和建设 [J]. 交通运输系统工程与信息, 2005, 5(2): 108-111.
- [3] 孙寿家, 郑彤, 马玉新. 缔合性高分子共聚物与油相减阻 [J]. 高分子通报, 1998, 6(2): 81-87.
- [4] LIU P, LIU J L, ZHANG D J, et al. A comparative theoretical study of the reactivities of the Al<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions toward methylamine and dimethylamine [J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2010, 110(9): 1583-1593.
- [5] EVANI S, ROSE G D. Water soluble hydrophobe association polymer [J]. Polymer Material Science Engineering, 1987, 57: 477-481.
- [6] 冯玉军, 罗传秋, 罗平亚, 等. 疏水缔合水溶性丙烯酸胺的溶液结构研究 [J]. 石油学报, 2001, 17(6): 39-44.
- [7] 庞志俭, 张长桥. 甲基丙烯酸十二酯基二元共聚制备缔合减阻剂的合成与性能研究 [J]. 山东大学学报, 2009, 39(5): 128-133.
- [8] 曹同玉, 刘庆普, 胡金生. 聚合物乳液合成原理性能与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [9] JEONG J Y, YOUNG I J, YONG H S, et al. Preparation of coreshell type nanoparticles of diblock copolymers of poly (L-lactide) /poly(ethylene glycol) and their characterization in vitro [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85: 2625-2634.
- [10] GUAN Zhong-yuan, SHUI Bi-yuan, LIANG Jing-hua. Preparation field application of drag reduction agent [J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2006, 25(9): 40-44.
- [11] SY/T6578-2008, lab test method for the drag reduction performance of drag-reducing agent which applied in oil pipeline transportation [S].
- [12] SY/T6578-2003, 输油管道减阻剂减阻效果测试方法 [S].

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973) 基金资助项目 (2008CB617508)

收稿日期: 2010-10-13; 修订日期: 2011-06-02

作者简介: 李长雨 (1983-), 男, 硕士, 主要从事新型缔合减阻剂的研究, E-mail: lichangyu110@163.com

通讯作者: 张长桥 (1957-), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为化学反应工程, 联系地址: 山东省济南市经十路 73 号山东大学千佛山校区化学与化工学院 (250061), E-mail: zhanchangqiao@sdu.edu

(上接第 14 页)

- [14] 王象民. 橡胶的应变诱导结晶与强度 [J]. 橡胶参考资料, 2003, 33(6): 33-37.
- [15] 那洪东. 橡胶的力学行为和拉伸结晶化 [J]. 世界橡胶工业, 2009, 36(3): 20-26.

基金项目: 上海市科学技术委员会纳米专项基金项目 (0852nm01100); 上海市教育委员会重点学科建设项目 (J50102); 上海大学研究生创新基金项目 (SHUCX101050)

收稿日期: 2010-12-13; 修订日期: 2011-07-15

作者简介: 赵国璋 (1982-), 男, 博士研究生, 主要从事聚合物基纳米复合材料方面的研究, 联系地址: 上海大学纳米科学与技术研究中心 111 信箱 (200444), E-mail: zhaoguozhang521@163.com