

综述·专论

# 环氧化天然橡胶新型交联体系的研究进展

宋维晓, 罗锦标, 卢咏来\*, 张立群\*

(北京化工大学 北京市先进弹性体工程技术研究中心, 北京 100029)

**摘要:**介绍环氧化天然橡胶(ENR)新型交联体系,包括二胺/二酸类交联体系、不饱和羧酸金属盐交联体系、填料交联体系以及辐射交联体系等的研究现状及存在的问题,指出开发高效率、低成本和良好应用性能的新型交联体系是今后研究的重点方向。

**关键词:**环氧化天然橡胶;新型交联体系;二胺;二酸;不饱和羧酸金属盐;填料;辐射

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>5;TQ332.5

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-890X(2021)01-0073-06

**DOI:**10.12136/j.issn.1000-890X.2021.01.0073



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)是目前应用最广泛的通用橡胶,其应力诱导结晶特性赋予了NR极高的力学强度和优异的综合性能。NR广泛用于交通运输、国防军工、医疗卫生和航空航天等各行各业,但是NR属于非极性橡胶,其耐油性、气密性以及极性填料相容性差。为了进一步拓展应用,通常会对NR进行改性。环氧化天然橡胶(ENR)就是对NR进行环氧化改性而得到的一种高性能橡胶,主要通过天然胶乳与过氧酸反应制备而成,由于NR分子链上的部分双键被极性的环氧基团所取代,导致ENR分子极性和分子间相互作用力增强。ENR不仅保留了NR的高弹性、高耐磨性以及应力诱导结晶的特性,且抗湿滑性、耐油性、气密性、粘合性以及填料的相容性等都大幅度提高<sup>[1-4]</sup>。ENR具有广阔的应用前景,可以用于汽车轮胎、阻尼减震以及其他对耐油性和气密性等有特殊要求的制品,还可以与聚氯乙烯和丁腈橡胶等极性材料复合。

橡胶加工时一般采用硫黄和过氧化物等作交联剂。交联后的橡胶形成三维网络结构,性能显著提高。但是传统交联体系存在组分多、毒性较大以及加工过程中挥发性有机化合物(VOCs)

排放量较大等缺点。尤其对于ENR而言,硫黄交联的ENR耐老化性能差和压缩永久变形大,严重影响其实际应用<sup>[5-8]</sup>。而过氧化物交联的ENR则存在焦烧安全性差和物理性能不佳等问题<sup>[9-11]</sup>。为克服传统交联体系的不足,研究人员不断探索ENR的新型交联体系。ENR由于环氧基团的存在,具有一定的反应能力,可以与带羧基和氨基等基团的化合物发生化学反应,形成交联网络。基于此,近年来开发出很多ENR的新型交联体系,主要包括二胺/二酸类交联体系、不饱和羧酸金属盐交联体系、填料交联体系以及辐射交联体系4类。本文主要综述ENR新型交联体系的研究进展。

## 1 二胺/二酸类交联体系

为了改善ENR的耐老化性能,人们开始尝试用硫黄以外的交联剂对ENR进行交联,而氨基和羧基能与ENR上的环氧基团发生开环反应,于是研究人员开始尝试用二胺/二酸类化合物交联ENR。1984年P. H. Lye等<sup>[12]</sup>就利用环氧基团的开环反应将苯胺类抗氧化剂接枝到ENR分子链上来

**作者简介:**宋维晓(1995—),男,山东日照人,北京化工大学在读博士研究生,主要从事环氧化天然橡胶的研究。

\*通信联系人(luyonglai@mail.buct.edu.cn; zhanglq@mail.buct.edu.cn)

**引用本文:**宋维晓,罗锦标,卢咏来,等.环氧化天然橡胶新型交联体系的研究进展[J].橡胶工业,2021,68(1):73-78.

**Citation:** SONG Weixiao, LUO Jinbiao, LU Yonglai, et al. Research Development of New Crosslinking System for ENR[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(1): 73-78.

增强ENR的抗热氧降解能力。A. S. Hashim等<sup>[13]</sup>则首先发现了对苯二胺可以有效交联ENR,还发现苯酚或双酚A能促进环氧基团开环来催化反应,该反应形成的ENR交联网络结构如图1所示。

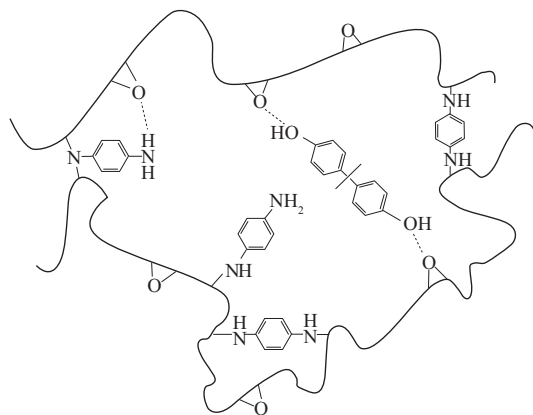
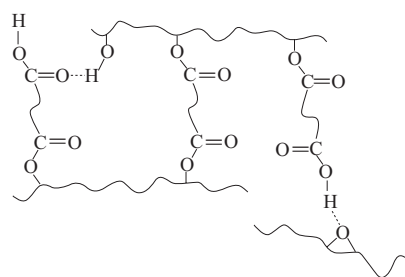


图1 双酚A配合对苯二胺交联ENR的交联网络结构示意图  
Fig. 1 Crosslinking network structure of ENR crosslinked by bisphenol A and p-phenylenediamine

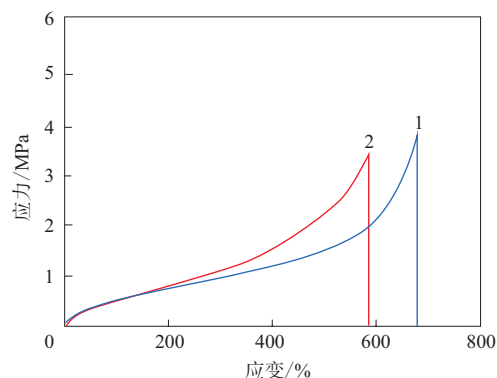
进一步研究<sup>[14]</sup>发现:氨基与ENR环氧基团间的交联可利用氨丙基三乙氧基硅烷(APS)对ENR进行预交联;与硫黄交联ENR相比,胺交联ENR的交联密度没有明显差异,但拉伸强度较低,这可能与其应力诱导结晶效应被削弱有关。

近年来形状记忆聚合物由于具有成本低、密度小和可变形性好等特点,在某些场合开始替代形状记忆合金用于机器人、微电子系统和生物医学设备中。Young-Wook Chang等<sup>[15]</sup>以双酚A为催化剂、3-氨基-1,2,4-三唑为交联剂交联ENR,探究了ENR作为形状记忆材料的潜力,发现ENR的玻璃化温度( $T_g$ )随着交联剂用量不同而在较宽的温度范围(29~64℃)内变化,而且在多次循环下其形变固定性和恢复性较好,证明其具有良好的形状记忆功能。

ENR除了能与氨基反应,还可以与一元酸(如苯甲酸、萘乙酸和甲基丙烯酸等)反应生成 $\beta$ -羟基酯,基于该反应,M. Pire等<sup>[16]</sup>将ENR与二元酸(DA)混合形成“自交联共混物”(如图2所示)。DA交联的ENR表现出良好的物理性能,与硫黄交联的ENR相比,这种自交联ENR形成的化学交联点具有更好的化学稳定性和更优异的耐老化性能,而且DA与ENR均为绿色原料,同时加工过程中不需要添加任何有毒助剂,这种自交联ENR是



(a) 交联网络结构



(b) 180℃×3 h老化后应力-应变曲线

1—DA交联;2—硫黄交联。

图2 DA交联ENR的交联网络结构和热老化后的应力-应变曲线

Fig. 2 Crosslinking network structure of DA crosslinked ENR and stress-strain curves after thermal aging

环境友好型材料。此外,研究还发现咪唑可以有效催化该反应,这是由于咪唑可以与羧酸形成咪唑鎓盐<sup>[17]</sup>。

Yoke Kum Khong等<sup>[18]</sup>研究了不同质量分数羧基的邻苯二甲酸酐(PA)改性棕榈硬脂醇酸的合成及其与ENR50(环氧基团物质的量分数为0.5)的交联反应。结果表明,改性棕榈硬脂醇酸树脂与ENR50在甲苯溶液中的共混物可以在室温下交联。羧基质量分数越大的棕榈硬脂醇酸树脂,与ENR50交联程度越大,导致ENR50的 $T_g$ 越高和凝胶质量分数越大。这说明具有羧基侧链的棕榈硬脂醇酸树脂作为交联剂在ENR中应用具有良好的前景。

## 2 不饱和羧酸金属盐交联体系

传统硫黄交联的ENR耐老化性能差,因为硫黄交联会产生键能较低的多硫键,而多硫键容易分解产生硫酸,导致耐老化性能进一步降低<sup>[19]</sup>,

过氧化二异丙苯<sup>[20]</sup>等过氧化物或苯二胺<sup>[21]</sup>等胺类物质交联的ENR可以引入热稳定性更好的交联网络,但是耐老化性能仍不佳。ENR在制备过程中开环副反应会产生一定量的羟基,这为交联ENR提供了另一种可能的途径。T. F. Lin等<sup>[22]</sup>基

于氧杂-迈克尔加成反应原理(一种氧亲核体与共轭受体之间的加成反应),利用不饱和羧酸盐丙烯酸锌(ZDA)在没有其他传统交联剂或助剂的存在下成功交联ENR,反应机理如图3所示。在此反应过程中,ZDA同时充当环氧基团开环反应的催化

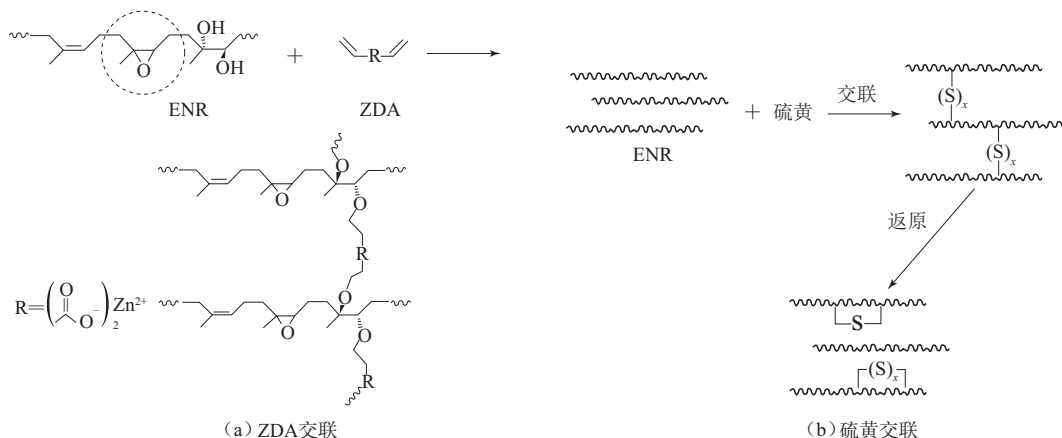


图3 ZDA和硫黄交联ENR的机理

Fig. 3 Mechanism of ZDA and sulfur crosslinked ENR

剂以及交联剂。分析认为,ZDA交联的ENR的耐老化性能明显优于硫黄交联的ENR,100℃×14d热老化后依然能保持75%的拉伸强度和51%的拉伸伸长率,这是由于其交联网络中环氧基与 $\alpha$ -氢等易受攻击位点的浓度较低且不含硫化物。对比硫黄交联ENR,发现ZDA交联ENR的效率更高,随着ZDA用量的增大,ENR的硫化时间缩短,最大扭矩增大。ZDA还表现出对ENR的高度选择硫化特性且无硫化返原现象。此外,ZDA交联的ENR可作为形状记忆聚合物(SMPs),且具有良好的形变固定性和恢复性<sup>[23]</sup>。

传统交联体系中许多组分都具有一定毒性,不利于环境保护,因此开发出环保无毒、可再生的交联剂对橡胶工业可持续发展具有重大意义。T. F. Lin等<sup>[24]</sup>使用可以从天然植物中提取的共轭酸山梨酸(SA)和阿魏酸(FA)作为新型交联剂,由于

两种酸中不饱和共轭羧基的存在,使得它们可以与氧化锌原位反应生成溴酸锌(ZDS)和阿魏酸锌(ZDF),然后与ENR发生氧杂-迈克尔加成反应。结果表明,用5份ZDS或ZDF可以很好地交联ENR,其耐老化性能明显优于传统交联剂交联的ENR,而且ZDF交联的ENR的白炭黑分散更均匀,耐磨性显著提高。ZDF是一种可使ENR在硫化特性和物理性能等方面能够与传统交联剂交联的ENR相媲美的新型绿色交联剂。

近年来各种SMPs广泛应用,但基于橡胶的SMPs却很少,主要是因为橡胶的 $T_g$ 较低。X. Zhang等<sup>[25]</sup>探究了用ZDF交联的ENR作为SMPs的可能性。结果表明,ZDF交联的ENR的模量和形变恢复速率可以通过天然管状填料埃洛石(HNT)的用量来进行调节,使其具有优异的形状记忆效应(如图4所示),ZDF交联得到的ENR的形变固定率和恢复

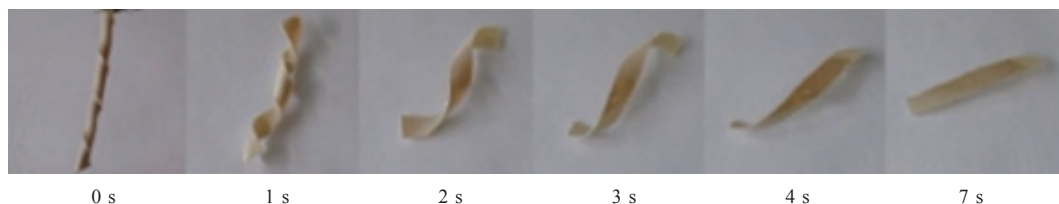


图4 40℃下ZDF交联的ENR的形状记忆动态演变

Fig. 4 Dynamic evolution of shape memory of ZDF crosslinked ENR at 40 °C

速率均高于95%。由于原料都是可再生资源,且十分廉价,同时模量和形变恢复率具有优良的可调性,该SMPs在许多领域都有应用价值,如用于各种驱动器和热收缩包装材料。

用不饱和羧酸作为交联剂,不需要任何其他助剂即可高效交联ENR,材料绿色环保,耐老化性能明显提高,还能制备无色透明制品,并且有用作SMPs材料的潜力,这极大地开拓了ENR的应用领域。但是也存在交联剂用量大、ENR物理性能和耐低温性能较差等问题。

### 3 填料交联体系

橡胶往往需要添加填料进行补强,填料补强后不仅可以提高橡胶的加工性能、物理性能和耐热性能,还能赋予其导电和导热等功能性,并降低生产成本<sup>[26-27]</sup>。填料表面一般存在一些特殊官能团,这些官能团赋予其与ENR发生交联反应的能力。T. Xu等<sup>[28]</sup>探究了白炭黑同时充当补强填料和交联剂的潜力:在双辊开炼机上将ENR与白炭黑混合而不添加其他助剂,利用白炭黑的硅羟基与ENR的环氧基团的反应来同时达到交联和补强的目的,通过核磁共振碳谱(<sup>13</sup>C NMR)证实了硅羟基与环氧基团之间存在氢键和化学键作用;当白炭黑用量为100份时,ENR的100%定伸应力达到9.64 MPa,但其拉断伸长率较低和加工性能较差。

填料表面接枝改性是增强填料性能以及拓展其功能性应用的重要方式。Z. Tang等<sup>[29]</sup>将羧基官能化后的纳米碳点应用于ENR交联,制备出了Vitrimers弹性体。在乙酸锌和1,2-二甲咪唑的催化作用下,ENR的环氧基团可与纳米碳点表面的羧基形成 $\beta$ -羟基酯的界面连接,使ENR能够在高温下发生拓扑结构重排和应力松弛,具有可重复使用性能。基于此,M. Qiu等<sup>[30]</sup>利用重氮化-耦合反应对炭黑(CB)表面进行接枝改性,成功制得表面含有羧基的改性炭黑(g-CB),利用炭黑表面羧基与ENR环氧基团的酯化反应构筑 $\beta$ -羟基酯界面,制备了物理性能优异且具有可再加工性能的纳米填料颗粒交联的ENR。当g-CB用量从10份增大至40份时,ENR的交联密度由 $7.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 提高至 $85.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,这也说明

g-CB可实现ENR基体的高效交联,发挥出交联和补强的双重作用。

新型填料纳米纤维素由于大的比表面积、优异的物理性能和可再生性等特性,吸引国内外众多研究人员的关注。L. Cao等<sup>[31]</sup>通过2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物氧化,在海鞘纳米微晶纤维素(t-CNs)表面引入大量羧基,利用羧基与环氧基团的反应构建界面共价交联键,实现了共价交联和补强ENR的双重目的。该ENR的物理性能有较大提高,同时还具有高温重复加工和自愈合能力。添加20份t-CNs的ENR重复加工后的性能保持率达85%左右,自愈合后的拉伸强度也恢复80%左右。

### 4 辐射交联体系

近年来,辐射已成为一种提高聚合物物理性能的手段,这是由于辐射诱导产生了自由基,而该自由基通过复杂方式作用于聚合物,使聚合物粘弹性发生改变。当然并不是所有聚合物都可以通过辐射交联,某些聚合物的主链在高能辐射下(如电子束和 $\gamma$ 辐射)可能会断裂降解。聚合物在辐射过程中会同时发生交联和断链,只有当交联形成速率大于链断裂速率时,才可以对此聚合物进行辐射交联。

NR是一种辐射交联聚合物,同样ENR也保留了辐射交联的特性。M. Zurina等<sup>[32]</sup>研究了辐射对纯ENR的影响,并对三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)对辐射诱导交联ENR的影响进行探究。以20~200 kGy的剂量辐射ENR50,发现辐射后ENR50凝胶质量分数增大,这与辐射产生的交联反应和环氧基团开环反应有关。虽然TMPTA能有效增强ENR辐射诱导交联效应,但是ENR辐射交联的确切本质仍不清楚。

2015年Yoke Kum Khong等<sup>[33]</sup>采用溶剂浇铸技术,在常温下将棕榈硬脂醇酸树脂与ENR50进行共混。红外光谱分析表明,ENR50可以与棕榈硬脂醇酸树脂中的羧基相互作用而发生交联反应。接着通过在ENR50与棕榈硬脂醇酸共混物中引入二苯甲酮和TMPTA,与未经紫外光固化的共混物相比,紫外光固化的共混物的交联密度进一

步增大,交联密度由 $3.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 增大到 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,凝胶质量分数更大,溶胀率也相应降低。这说明紫外光固化能显著增大共混物的交联密度,且植物油等可再生资源可用于橡胶交联以替代传统的交联剂。

除了对ENR干胶以外,研究人员也对环氧化天然胶乳(ENRL)进行了辐射交联的研究,C. K. Chai等<sup>[34]</sup>研究了 $\gamma$ 射线对纯ENRL和添加光敏剂的ENRL的胶膜拉伸性能、凝胶质量分数和热稳定性的影响。研究发现:纯ENRL可通过 $\gamma$ 辐射交联,其中环氧化基团物质的量分数为0.25的ENRL比环氧化基团物质的量分数为0.5的ENRL更具辐射敏感性,最佳辐射剂量为80 kGy左右,辐射成本较高;而添加光敏剂之后,当辐射剂量为12 kGy时就能明显提高辐射后ENRL的胶膜拉伸性能、凝胶质量分数和热稳定性。

但是目前关于辐射交联ENR的研究较少,辐射交联除了应用于ENR的光固化涂料以外,在ENR其他材料中的应用较少。ENR的辐射交联仍需进一步研究,以更好地解析ENR的辐射交联机理及开发其应用领域。

## 5 结语

经过研究人员近10年的探索,ENR的新型交联体系已经取得一定进展,其中绝大多数不需要添加其他助剂即可完成交联,不仅大大减小了ENR加工过程中的VOCs排放量,保护了生态环境,而且避免了传统交联体系ENR耐老化性能差的问题。值得关注的是,一些新型交联体系赋予了ENR诸如形状记忆、可重复加工以及自愈合等性能,进一步挖掘了ENR的应用潜力,提高了其使用价值。当然新型交联体系也存在各自的短板,例如交联效率低和成本高以及ENR物理性能差等,因此高效率、低成本和良好应用性能的新型交联体系依然是今后研究的重点方向。

## 参考文献:

- [1] Bibi A N, Boscott D A, Butt T, et al. Improving the Adhesion between Rubber and Nylon by Either Epoxidation of the Rubber or Chemical Pre-treatment of the Nylon[J]. *European Polymer Journal*, 1988, 24 (12): 1127-1131.
- [2] Johnson T, Thomas S. Nitrogen/Oxygen Permeability of Natural Rubber, Epoxidised Natural Rubber and Natural Rubber/Epoxidised Natural Rubber Blends[J]. *Polymer*, 1999, 40 (40): 3223-3228.
- [3] Johnson T, Thomas S. Effect of Epoxidation on the Transport Behaviour and Mechanical Properties of Natural Rubber[J]. *Polymer*, 2000, 41 (20): 7511-7522.
- [4] Poh B T, Yong A T. Dependence of Peel Adhesion on Molecular Weight of Epoxidized Natural Rubber[J]. *Journal of Adhesion*, 2009, 85 (7): 435-446.
- [5] Poh B T, Kwok C P, Lim G H. Reversion Behaviour of Epoxidized Natural Rubber[J]. *European Polymer Journal*, 1995, 31 (3): 223-226.
- [6] Blackman E J, Mccall E B. Relationships between the Structures of Natural Rubber Vulcanizates and Their Thermal and Oxidative Aging [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1970 (3): 651-663.
- [7] Cunneen J I. Oxidative Aging of Natural Rubber[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1968 (1): 182-208.
- [8] Steudel R. Properties of Sulfur-Sulfur Bonds[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1975, 14 (10): 655-664.
- [9] Mishra J K, Chang Y W, Kim W. The Effect of Peroxide Crosslinking on Thermal, Mechanical, and Rheological Properties of Polycaprolactone/Epoxidized Natural Rubber Blends[J]. *Polymer Bulletin*, 2010, 66 (5): 673-681.
- [10] Rajan R, Varghese S, George K E. Kinetics of Peroxide Vulcanization of Natural Rubber[J]. *Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology*, 2012, 28 (4): 201-219.
- [11] Nakason C, Wannavilai P, Kaesaman A. Effect of Vulcanization System on Properties of Thermoplastic Vulcanizates Based on Epoxidized Natural Rubber/Polypropylene Blends[J]. *Polymer Testing*, 2006, 25 (1): 34-41.
- [12] Lye P H, Toh H K. Incorporation of Amine Antioxidants into Natural Rubber Network via Epoxide Groups[J]. *Journal of Polymer Science Polymer Letters Edition*, 1984, 22 (6): 327-334.
- [13] Hashim A S, Kohjiya S. Preparation and Properties of Epoxidized Natural Rubber Network Crosslinked by Ring Opening Reaction[J]. *Polymer Gels and Networks*, 1994, 2 (3-4): 219-227.
- [14] Azanam S Hashim, Kohjiya S, Ikeda Y. Moisture Cure and In-situ Silica Reinforcement of Epoxidized Natural Rubber[J]. *Polymer International*, 1995, 38 (2): 111-117.
- [15] Chang Young-Wook, Mishra Joy K, Cheong Jong-Hoon, et al. Thermomechanical Properties and Shape Memory Effect of Epoxidized Natural Rubber Crosslinked by 3-Mino-2,4-Triazole[J]. *Polymer International*, 2007, 56 (5): 694-698.
- [16] Pire M, Norvez S, Iliopoulos I, et al. Epoxidized Natural Rubber/Dicarboxylic Acid Self-vulcanized Blends[J]. *Polymer*, 2010, 51 (25): 5903-5909.
- [17] Pire M, Norvez S, Iliopoulos I, et al. Imidazole-promoted Acceleration of Crosslinking in Epoxidized Natural Rubber/Dicarboxylic Acid Blends[J]. *Polymer*, 2011, 52 (23): 5243-5249.

- [18] Khong Yoke Kum, Gan Seng Neon. Blends of Phthalic Anhydride-modified Palm Stearin Alkyds with High Carboxylic Acid Contents with Epoxidized Natural Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(1): 153–160.
- [19] Gelling I R, Morrison N J. Sulfur Vulcanization and Oxidative Aging of Epoxidized Natural Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1985, 58(2): 243–257.
- [20] Lorenz O, Parks C R. The Crosslinking Efficiency of Some Vulcanizing Agents in Natural Rubber[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1961, 50(154): 299–312.
- [21] Hashim A S, Kohjiya S. Curing of Epoxidized Natural Rubber with p-Phenylenediamine[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1994, 32(6): 1149–1157.
- [22] Lin T F, Guo B C. Curing of Rubber via Oxa-Michael Reaction toward Significantly Increased Aging Resistance[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(51): 18123–18130.
- [23] Lin T F, Ma S W, Lu Y, et al. New Design of Shape Memory Polymers Based on Natural Rubber Crosslinked via Oxa-Michael Reaction[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(8): 5695–5703.
- [24] Lin T F, Zhang X H, Tang Z H, et al. Renewable Conjugated Acids as Curatives for High-performance Rubber/Silica Composites[J]. Green Chemistry, 2015, 17(6): 3301–3305.
- [25] Zhang X, Lin T, Tang Z, et al. Sustainable Shape Memory Polymers Based on Epoxidized Natural Rubber Cured by Zinc Ferulate via Oxa-Michael Reaction[J]. International Journal of Smart and Nano Materials, 2015, 6(4): 195–210.
- [26] Alzina C, Sbirrazzuoli N, Mija A. Epoxy-amine Based Nanocomposites Reinforced by Silica Nanoparticles: Relationships between Morphologic Aspects, Cure Kinetics, and Thermal Properties[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(46): 22789–22795.
- [27] Zheng Y, Zheng Y, Ning R. Effects of Nanoparticles SiO<sub>2</sub> on the Performance of Nanocomposites[J]. Materials Letters, 2003, 57(19): 2940–2944.
- [28] Xu T, Jia Z, Wang S, et al. Self-crosslinkable Epoxidized Natural Rubber-Silica Hybrids[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 134(14). <https://doi.org/10.1002/app.44605>.
- [29] Tang Z, Liu Y, Guo B, et al. Malleable, Mechanically Strong, and Adaptive Elastomers Enabled by Interfacial Exchangeable Bonds[J]. Macromolecules, 2017, 50(19): 7584–7592.
- [30] 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.
- [31] Cao L, Fan J, Huang J, et al. A Robust and Stretchable Cross-linked Rubber Network with Recyclable and Self-healable Capabilities Based on Dynamic Covalent Bonds[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(9): 4922–4933.
- [32] Zurina M, Ismail H, Ratnam C T. Effect of Trimethylolpropane Triacrylate (TMPTA) on the Properties of Irradiated Epoxidized Natural Rubber (ENR-50), Ethylene-(Vinyl Acetate) Copolymer (EVA), and an ENR-50/EVA Blend[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2009, 15(1): 47–53.
- [33] Khong Yoke Kum, Desmond Teck Chye Ang, Gan Seng Neon. Ultraviolet-induced Free Radical Reactions in ENR50/Alkyd Blend Leading to Significant Increase in Cross-linking[J]. Journal of Elastomers and Plastics, 2015, 47(6): 523–538.
- [34] Chai C K, Ratnam C T, Abdullah L C, et al. Tensile Properties and Thermal Stability of Gamma Irradiated Epoxidized Natural Rubber Latex with the Presence of Sensitizer[J]. Journal of Polymer Materials, 2016, 33(1): 223–232.

收稿日期: 2020-08-25

## Research Development of New Crosslinking System for ENR

SONG Weixiao, LUO Jinbiao, LU Yonglai, ZHANG Liqun

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The research status and existing problems of new crosslinking systems for epoxidized natural rubber (ENR), including diamine, diacid, unsaturated metal carboxylate, filler and radiation crosslinking systems were introduced. It was pointed out that the development of new cross-linking systems with high efficiency, low cost and good application performance was the key direction of future research.

**Key words:** ENR; new crosslinking system; diamine; diacid; unsaturated metal carboxylate; filler; radiation

欢迎在《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志上刊登广告