纳米填料的分散以及界面作用对橡胶复合材料动态性能的影响

翁佩锦, 吴思武, 郭宝春*

华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640

* 联系人, E-mail: psbcguo@scut.edu.cn

2015-07-22 收稿, 2015-10-21 修回, 2015-10-23 接受, 2015-11-24 网络版发表

摘要 绿色轮胎与传统轮胎相比, 具有滚动阻力小、生热低、耐磨等优异的特性, 突显出了低碳环保、绿色节能的优势. 因此, 绿色轮胎的研究和开发具有十分重要的意义. 为了使橡胶复合材料性能满足绿色轮胎的要求, 纳米填料的填充对其性能具有关键性作用, 因此, 利用新型纳米填料提高橡胶的动态性能, 如抗湿滑性、滚动阻力、耐磨性以及生热等成为了学术界及工业界研究的热点之一. 然而, 影响橡胶复合材料动态性能的因素较复杂, 本文主要从填料的分散以及填料与基体间的界面相互作用展开, 探讨不同改性方式对传统纳米填料(如炭黑、白炭黑等)和新型纳米填料(如石墨烯、黏土等)在橡胶基体中分散状态的影响, 以及填料分散和填料-基体界面相互作用对橡胶复合材料动态性能的影响.

关键词 纳米填料, 橡胶复合材料, 分散, 界面作用, 动态性能

随着环境保护和可持续发展的贯彻落实, 社会对汽车行业的要求日益提高, 对轮胎的综合性能要求日益严格^[1]. 1991年法国米其林公司提出了绿色轮胎的概念, 即在满足环境保护的同时, 保证轮胎的性能. 对于绿色轮胎性能的要求, 主要包括降低滚动阻力、提高抗湿滑性以及耐磨性, 但是三者难以实现平衡. 通常是某些性能的改善伴随着其余性能的劣化, 因此三者被称为轮胎的“魔鬼三角”^[2]. 而为了平衡上述3种性能, 可通过改善橡胶纳米复合材料中填料的分散以及界面强度来实现.

由于绝大多数生胶硫化后在强度、模量、耐磨性以及动态性能等均无法满足实际应用的要求, 需要填充填料增强橡胶. 而填料的使用不仅降低了橡胶制品的成本, 同时提高了橡胶材料的机械性能以及动态性能^[3]. 由于添加填料不仅对橡胶复合材料的动态模量(包括黏性模量和弹性模量)产生影响, 而且对

动态形变中材料内部的能量耗散也会产生影响. 因此, 从橡胶纳米复合材料在轮胎行业中的实际应用角度出发, 主要以改善滚动阻力、抗湿滑性、耐磨性以及生热等动态性能为主. 通常来说, 橡胶纳米复合材料的抗湿滑性及滚动阻力主要以0℃和60℃下的损耗因子($\tan\delta$)为衡量指标^[4,5], 通过提高0℃的 $\tan\delta$ 和降低60℃的 $\tan\delta$ 衡量复合材料的抗湿滑性的提高和滚动阻力的降低^[4,5]. 除此之外, 橡胶纳米复合材料的耐磨性和耐疲劳生热等性能也是衡量复合材料能动态性能的关键指标.

总的来说, 影响填料增强效率的主要因素包括其粒径、颗粒的结构性与表面化学性质等. 其中填料粒径是最为主要的影响因素, 其与填料颗粒表面活性性和表面结构有关, 粒径越小, 其表面化学性质越复杂, 表面能越高, 更趋向团聚^[6,7]. 纳米填料由于粒径小, 比表积极大, 填料颗粒间的相互作用过强;

引用格式: 翁佩锦, 吴思武, 郭宝春. 纳米填料的分散以及界面作用对橡胶复合材料动态性能的影响. 科学通报, 2016, 61: 3359–3370

Weng P J, Wu S W, Guo B C. Influence of dispersion of nanofillers and interface interaction on dynamic performance of rubber composites (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 3359–3370, doi: 10.1360/N972015-00837

同时,无机填料与橡胶基体相容性差,导致其在橡胶基体中难分散、易团聚,对复合材料的最终性能产生不利的影响.因此,为了获得优异性能的橡胶纳米复合材料,改善纳米填料在橡胶基体中的分散及其与基体间的界面相互作用极为关键.

本文主要评述了橡胶复合材料中填料分散以及填料与橡胶基体之间的界面相互作用对复合材料滚动阻力以及抗湿滑性能,耐磨性以及生热等动态性能的影响.

1 纳米填料分散对橡胶动态性能的影响

目前对橡胶复合材料增强所用的无机纳米填料主要以传统填料如炭黑、白炭黑以及新型填料如石墨烯、黏土等为主.采用纳米填料增强橡胶,由于填料本身极大的比表面积和极高的表面能,导致填料颗粒间具有牢固的相互作用,进而造成填料在橡胶基体中趋于形成团聚体,较难分散,极大地降低了纳米填料的增强效率,因此改善纳米填料在橡胶基体中的分散是目前复合材料应用亟需解决的关键问题之一.

1.1 炭黑分散对橡胶复合材料动态性能的影响

炭黑是橡胶工业当中应用最为广泛的无机纳米填料,由于炭黑自身具有较高的表面活性,在橡胶的混炼过程中难分散,易发生聚集形成团聚体,从而削弱复合材料的综合性能.为了改善炭黑在橡胶基体中的分散,需要对炭黑进行表面修饰,总体分为化学修饰和物理修饰2种方式.

对炭黑表面进行化学修饰的方法有很多,主要分为表面氧化^[8-10]、等离子处理^[11,12]以及表面接枝^[13-15]等.表面氧化是提高炭黑表面亲水性最为常用的方法,通过强酸^[8]、强的氧化剂^[9,10]等可以对炭黑表面进行氧化生成大量含氧基团,如羰基、羧基和羟基等,提高炭黑表面极性.将经过表面氧化处理的炭黑加入极性橡胶中,由于炭黑表面的含氧官能团增多,极性增强,可以提高炭黑与极性橡胶基体之间的相互作用,从而改善炭黑的分散,提高复合材料的性能.Bandyopadhyay等人^[16]将表面氧化处理的炭黑加入到丙烯腈含量为34%的丁腈橡胶当中,由于炭黑表面的含氧官能团与丁腈橡胶之间存在较强的相互作用,改善炭黑的分散,优化了复合材料的性能.其0℃下的 $\tan\delta$ 值升高,表明复合材料的抗湿滑性得到改善;同时60℃的 $\tan\delta$ 基本不变,表明复合材料的

滚动阻力在抗湿滑性改善的同时未发生劣化,有效地平衡了抗湿滑性能和滚动阻力.相反,对于非极性橡胶如天然橡胶,炭黑的表面氧化程度越高,极性越强,则会降低与天然橡胶之间的界面相容性,虽然炭黑的分散性有所改善,但是复合材料的整体性能是劣化的^[17].

等离子处理也是炭黑化学改性的常用方法之一,其最大的优点是在不影响炭黑整体特性的情况下对炭黑表面进行改性,保证了炭黑的整体性能^[12].通过等离子处理炭黑,能有效地降低炭黑的表面能,削弱填料颗粒间的相互作用,使炭黑在橡胶基体中的分散得到改善.但是,等离子处理的缺点在于其操作条件比较复杂,而条件的变化会导致改性的效果大相径庭.Mathew等人^[18]在乙炔氛围下使用等离子聚合方式在炭黑表面包覆一层聚合物,有效降低炭黑的表面能,促进了炭黑在橡胶基体中的分散.同样是利用等离子聚合,Probst等人^[11]通过在炭黑表面包覆聚乙烯、聚苯乙烯等,改善填料在丁苯橡胶复合材料中的分散,以此改善复合材料的滚动阻力.但在降低60℃的 $\tan\delta$ 值的同时,0℃的 $\tan\delta$ 值亦呈现下降趋势,说明该方法虽然降低了材料滚动阻力却劣化了其抗湿滑性,因此如何平衡橡胶材料的抗湿滑性和滚动阻力是复合材料在轮胎领域中应用的关键.

由于炭黑自身具有许多的表面官能团,利用这些官能团在炭黑表面进行接枝,能有效降低炭黑颗粒之间的相互作用,改善炭黑在橡胶基体中分散的同时提高其与基体间界面相互作用.对炭黑进行表面接枝的方法有许多,例如原位接枝丙烯酸^[13]、羧基缩合反应接枝含羟基或者氨基的聚合物^[14]、强酸氧化浸渍接枝聚乙二醇^[15]等.而有研究表明,经过接枝的炭黑加入到橡胶基体中能有效改善橡胶的抗湿滑性和滚动阻力,Han等人^[19]通过高温混合的方式将间苯二酚-甲醛乳液(RFL)接枝到炭黑表面,有效地减弱了填料间的结合力,同时显著提高了填料与基体之间的界面相互作用,所得复合材料在低温下有更高的滞后作用,高温下有更低的滞后作用,有效地平衡了材料在0℃和60℃的 $\tan\delta$.

此外,对于改善炭黑在橡胶基体中的分散有一种简单易行的方法,就是采用杂化的方法将炭黑和另一种填料共混来改善填料的分散.由于不同填料间的共混能有效增加同种填料之间的距离,降低同种填料颗粒间的接触概率,改善填料的分散.同时不

同填料间的相互作用较弱,相互间形成团聚体的趋势受到显著抑制^[20]。卡博特公司率先生产出炭黑-白炭黑双相填料,即在炭黑制备过程中喷散硅烷,高温下烧结炭黑使硅烷在炭黑聚结体表面缩合形成二氧化硅相微区,二氧化硅的存在有效降低炭黑粒子间的相互作用,促进填料在基体中的分散,很好地平衡了抗湿滑性和滚动阻力之间的关系^[21]。研究表明,添加双相填料的天然橡胶复合材料与直接添加炭黑相比,具有更低的Payne效应,说明填料网络化程度降低,填料的分散更均匀,复合材料表现出更好的耐磨性和更低的滚动阻力,但复合材料的抗湿滑性能劣化^[22]。Feng等人^[23]在溶聚丁苯橡胶中加入50 phr(phr,对每100份(以质量计)橡胶添加的份数)炭黑以及不同比例的炭黑/白炭黑杂化填料,比较了用以评估纳米填料聚集体分支的量化参数——质量分形维数,发现当白炭黑部分取代炭黑时,质量分形维数呈现下降趋势,说明填料聚集体支化程度下降,即填料网络结构化减弱,伴随着增强效率的提高,同时在炭黑和白炭黑质量比为45:5时,复合材料的动态性能得到明显改善,0℃下的 $\tan\delta$ 升高以及60℃下的 $\tan\delta$ 下降,表明该方法既提高了复合材料的抗湿滑性又降低了滚动阻力。此外,在充油溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶(70/30)并用胶中加入炭黑-白炭黑双相填料进行补强,与单独添加炭黑相比高温区的 $\tan\delta$ 下降,主要是由于双相填料与炭黑相比其结构化降低,减弱了填料之间形成的填料网络,由于填料网络是造成磁滞损耗的主要原因,因此填料网络的弱化降低了磁滞损耗,从而与炭黑填充的复合材料相比,双相填料的滚动阻力更低,但是低温区的 $\tan\delta$ 并没有很大变化,表明抗湿滑性能并没有显著改善^[24]。另外有研究利用白炭黑部分取代炭黑可以改善炭黑在橡胶基体中的分散,虽然白炭黑的加入会对复合材料的耐磨性和抗湿滑性产生不同程度的劣化,但能有效提高材料的抗疲劳性并降低滚动阻力^[25]。此外将黏土和炭黑进行杂化并用时,由于2种填料间存在一定的相互作用可以相互促进分散;同时杂化填料体系对橡胶基体具有显著的协同增强效果,在天然橡胶基体中加入上述杂化填料时,复合材料的滚动阻力显著下降,同时抗湿滑性基本保持不变,2种性能间实现了有效的平衡^[26]。

对于橡胶工业当中广泛使用的炭黑来说,采用表面改性以及填料杂化的方法能够有效地改善其在

基体中的分散,从而提高橡胶复合材料的动态性能(包括抗湿滑性和滚动阻力)以及耐磨性等,一定程度上满足绿色轮胎的发展要求。炭黑的改性虽然可以有效改善炭黑在橡胶中的分散,但是值得注意的是,引入过多的极性基团可能导致性能劣化。如表面氧化的炭黑在非极性橡胶中并不能有效分散,反而是趋于团聚。而对于填料杂化来说,不仅过程简单易行,而且可以有效提高炭黑的分散,其中双相填料的发展具有很大的潜力。

1.2 白炭黑分散对橡胶复合材料动态性能的影响

目前,除炭黑外轮胎工业上使用量最多的填料为白炭黑,白炭黑能有效改善胎面胶的抗湿滑性滚动阻力,这在轮胎应用中极其重要^[27,28]。但由于白炭黑自身具有较高的表面能,颗粒间存在很强的相互作用,同时白炭黑表面丰富的硅羟基导致其与非极性橡胶间的相容性较差,白炭黑在传统的非极性胎面胶中很难均匀分散^[29]。因此,在白炭黑的应用中,如何解决其分散问题是关键。目前,为提高白炭黑的分散程度,主要包括表面接枝^[30~32]及杂化填料^[33,34]两种方法。

表面接枝法改性白炭黑主要是利用其表面硅羟基与硅烷偶联剂进行缩合反应接上硅烷分子链,从而降低白炭黑的表面能,增强其与基体间的界面相容性,改善白炭黑的分散^[33]。目前最为常用的硅烷偶联剂是双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物(TESPT),将TESPT改性的白炭黑加入到丁苯橡胶, TESPT通过硅烷化反应成功接枝到白炭黑表面,降低了白炭黑颗粒间的相互作用,有效改善了白炭黑在丁苯橡胶中的分散,由0℃和60℃的 $\tan\delta$ 可以看出复合材料的抗湿滑性及滚动阻力均有明显提高^[30]。此外,用于修饰白炭黑的偶联剂种类很多,已报道的还包括三乙氧基甲基硅烷(MTES)、乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)、3-氨丙基三甲氧基硅氧烷(APTMS)、三乙氧基硅烷(TES)等。如图1所示, Sirilux等人^[31]利用MTES, VTES以及APTMS偶联剂对白炭黑表面的硅羟基进行反应修饰,降低白炭黑的表面极性,从而改善其与天然橡胶间的相容性,有效改善白炭黑分散,提高了天然橡胶复合材料的抗湿滑性能。

与炭黑类似,在以白炭黑为填料的体系中,通过加入另一种性质不同的填料形成杂化体系相互提高分散。Kim等人^[33]采用十二烷基二甲基叔胺改性的蒙脱土部分取代了白炭黑,由于交联密度随着蒙脱土

图1 硅烷偶联剂(MTES, VTES和APTMS)对白炭黑进行表面修饰的机理示意图(R=甲基, 乙烯基和氨丙基)^[31]

Figure 1 Mechanism for the modification of the SiO_2 surface particles by three kinds of silanes (MTES, VTES and APTMS), where R = methyl, vinyl or aminopropyl groups^[31]

的加入得到提高, 复合材料的玻璃化转变温度随之增大, 从而促进了复合材料的抗湿滑性能得到有效提高; 同时, 蒙脱土的加入有效促进了白炭黑的分散, 而且蒙脱土与白炭黑之间没有强的相互作用, 有效地减少了填料网络的形成, 促使填料之间的距离增大, 从而减少了填料之间摩擦所导致的能量损失, 降低复合材料的滚动阻力。

1.3 石墨烯分散对橡胶复合材料动态性能的影响

近年来, 有研究报道了将新型纳米材料石墨烯应用于橡胶复合材料。由于石墨烯本身具有优异的

性能, 促使其可以在极低的填充含量下显著地提高橡胶基体的综合性能^[34]。虽然石墨烯优异的特性能用于制备高强和功能化橡胶复合材料, 但其在基体中却难以实现有效的分散, 如何将石墨烯均匀地分散, 最大程度地提高其增强和功能化橡胶的特性, 是目前制备石墨烯/橡胶复合材料的关键问题。

原生石墨烯是一种无缺陷、惰性的无机填料, 与橡胶基体间相容性差, 在基体中易团聚难分散, 因此原生的石墨烯难以直接应用于橡胶的增强和功能化^[35,36]。作为石墨烯重要的前驱体——氧化石墨烯, 其表面含有丰富的含氧基团, 如羧基、羟基、环氧基等, 促使氧化石墨烯具有良好的亲水性, 能均匀稳定地分散在水中^[37]。因此, 通过溶液共混的方法, 可将氧化石墨烯稳定地分散胶乳中, 随后通过絮凝制备橡胶/氧化石墨烯复合材料, 再通过原位还原法将橡胶基体中的氧化石墨烯有效还原, 制备橡胶/石墨烯复合材料。Xing等人^[38]采用Hummer法制备了氧化石墨烯并将其分散于水中, 通过胶乳共混法与丁苯胶乳进行复合, 破乳后得到分散均匀的氧化石墨烯/丁苯橡胶复合材料。利用水合肼将上述产物进行原位还原, 得到石墨烯/丁苯橡胶复合材料, 其制备过程如图2所示。由于氧化石墨烯片层被橡胶分子链固定并隔离, 在还原过程中不会发生团聚, 因此还原后

图2 (网络版彩色) 丁苯橡胶/石墨烯复合材料制备示意图^[38]

Figure 2 (Color online) Schematic diagram of preparation of SBR/GE nanocomposites^[38]

的石墨烯可以均匀地分散在丁苯橡胶基体中, 得到复合材料疲劳生热大幅降低, 同时材料的耐磨性能显著提高。

除了原位还原法, 还可通过小分子还原剂还原并修饰氧化石墨烯, 如利用具有强还原性的茶多酚还原氧化石墨烯, 由于茶多酚的苯环结构与石墨烯之间存在强烈的 π - π 相互作用, 可以吸附在石墨烯表面, 从而减弱石墨烯片层间的相互作用, 抑制其团聚^[39]; 另外在还原氧化石墨烯的过程中, 通过在其表面掺杂无机纳米颗粒, 也可以有效抑制石墨烯团聚^[40,41]。其中Lin等人^[42]利用凝胶热还原法, 还原氧化石墨烯的同时在石墨烯表面生产纳米氧化锌颗粒, 制得石墨烯/氧化锌复合材料。由于氧化锌吸附到石墨烯表面, 有效抑制了石墨烯片层的团聚; 同时氧化锌是橡胶加工过程中的促进剂, 将石墨烯/氧化锌复合材料加入到天然橡胶基体中并未发现石墨烯的团聚体, 而且对于橡胶硫化的促进作用更加显著。仅添加1.5 phr石墨烯/氧化锌时, 复合材料的抗湿滑性能及滚动阻力较添加5 phr传统氧化锌的体系有明显改善, 这在绿色轮胎领域具有一定的应用潜力。

1.4 黏土分散对橡胶复合材料动态性能的影响

黏土是由四面体的硅酸盐片层与八面体氢氧化物片层组成的片层材料, 包括蒙脱土、蛭石和高岭土等^[43]。由于黏土具有巨大的比表面积, 可用于增强橡胶^[44]。其中, 蒙脱土矿源丰富且表面易于修饰, 因而吸引了广泛的关注。但是, 由于蒙脱土自身的亲水性导致其与非极性橡胶基体间相容性较差, 难以实现均匀分散易于团聚, 因此补强效率差强人意, 为此改善蒙脱土在橡胶基体中的分散是其应用于橡胶领域的关键问题。

与石墨烯相比, 蒙脱土的增强效率较低, 因此蒙脱土在橡胶材料中主要与炭黑或者白炭黑并用, 其中蒙脱土的加入很大程度上决定了复合材料的性能。Mohanty等人^[45]利用硬脂酸钙中 Ca^{2+} 与带负电荷的黏土片层间的相互作用, 促进黏土片层的分散。研究结果表明, 随着硬脂酸钙取代硬脂酸加入复合材料, 由于 Ca^{2+} 与黏土之间存在离子相互作用, 有效剥离黏土片层, 改善黏土在橡胶/炭黑复合材料中的分散。由表1可以看出, 相比将仅添加了45 phr炭黑的复合材料, 在以3 phr黏土取代部分炭黑后, 复合材料的抗湿滑性和滚动阻力均得到改善, 但是劣化了复合

材料的压缩生热性能。随着硬脂酸钙取代硬脂酸加入到复合材料当中, 由于 Ca^{2+} 与黏土之间存在离子相互作用, 促进了黏土的分散, 降低填料之间的摩擦, 从而改善了复合材料的压缩生热, 同时由于低温下离子迁移速率减缓, 导致材料具有更高的滞后损失, 抗湿滑性能因此得到提高; 而高温下离子可以在片层之间迁移消耗多余能量, 从而降低滚动阻力。此外, Rooj等人^[46]采用甘二烷酸作为插层剂, 其长链有效增大蒙脱土的层间距, 如图3所示。在加入甘二烷酸插层后, 蒙脱土在橡胶基体中的分散明显改善。由表2可以看出, 在加入蒙脱土之后, 相比于仅添加30 phr炭黑的参比样, 复合材料在0℃和60℃的 $\tan\delta$ 均有所提高, 而且可以看到在甘二烷酸加入之后, 由于蒙脱土分散改善, 在复合材料中蒙脱土与炭黑相互作用形成更好的填料网络, 致使0℃和60℃的 $\tan\delta$ 大幅提高。在添加30 phr炭黑和5 phr由甘二烷酸修饰的蒙脱土时, 复合材料力学性能与单独添加50 phr炭黑的复合材料相近, 同时复合材料的抗湿滑性及滚动阻力接近于50 phr炭黑用量的复合材料, 而且有所优化, 有效降低了炭黑的用量, 表现出在绿色轮胎领域的应用潜力。

对于新型的纳米填料来说, 巨大的比表面积使填料间相互作用强, 在增强过程中容易发生团聚, 为解决如石墨烯、黏土等新型纳米填料的分散问题, 主要是采用表面修饰的方法降低填料间的作用。解决了石墨烯、黏土等填料的分散问题后, 良好的增强效率促使其在低添加量下也可以满足性能的要求, 这大大降低了诸如炭黑等传统填料的使用量, 从而提高动态性能、降低生热。这为绿色轮胎领域的发展提供了新的方向。

表1 丁苯橡胶/炭黑/黏土复合材料的动态性能^{[45]a)}

Table 1 Dynamic mechanical properties of NR/CB/nanoclay composites^[45]

样品	疲劳生热 (℃)	$\tan\delta$ (0℃ at 10 Hz)	$\tan\delta$ (60℃ at 10 Hz)
SH45N0	59.44	0.194	0.117
SH42N3	60.55	0.208	0.101
SH42N3C2	56.11	0.211	0.090
SH40N5	66.67	0.198	0.117
SH40N5C2	61.54	0.206	0.106
SH35N10	73.15	0.212	0.147
SH35N10C2	68.24	0.216	0.132

a) S表示丁苯橡胶, H表示高耐磨炭黑, N表示纳米黏土, C表示硬脂酸钙

表 2 天然橡胶复合材料的动态性能^{[46]a)}Table 2 Dynamic mechanical properties of NR composites^[46]

特性	NR-CB30	NR-CB30-OMt	NR-CB30-EOMt	NR-CB50
$\tan\delta$ (0°C at 10 Hz)	0.12	0.14	0.19	0.2
$\tan\delta$ (60°C at 10 Hz)	0.06	0.09	0.151	0.155

a) NR 表示天然橡胶, CB 表示炭黑, OMt 表示有机蒙脱土, EOMt 表示廿二烷酸修饰的有机蒙脱土

图 3 天然橡胶/炭黑/有机蒙脱土复合材料透射电子显微镜图。(a) 廿二烷酸修饰的有机蒙脱土; (b) 未修饰的有机蒙脱土^[46]Figure 3 TEM images of NR/carbon black/organo-montmorillonite composites. (a) Organo-montmorillonite modified by docosanoic acid; (b) unmodified organo-montmorillonite^[46]

2 填料与橡胶界面作用对橡胶复合材料动态性能的影响

利用纳米填料增强和功能性橡胶有 2 个决定性因素, 即均匀的填料分散和良好的填料-基体界面相互作用, 二者缺一不可。如果只是改善分散, 或者改善填料与基体之间的相容性, 均无法完全发挥出填料的增强效率。因此, 填料与橡胶基体之间界面作用的强弱对于复合材料性能的影响十分关键, 通过合理地设计不同的填料-基体界面类型及界面强度可以实现对橡胶复合材料性能的精确调控。

2.1 白炭黑与橡胶界面作用对橡胶复合材料动态性能的影响

作为轮胎工业上最主要的炭黑替代填料白炭黑来说, 其表面带有大量的硅羟基导致其与橡胶基体间的界面相容性较差, 界面作用较弱^[47,48]。而与炭黑增强橡胶一致的是, 界面作用的强弱也是决定橡胶/白炭黑复合材料性能的关键因素, 即使白炭黑在橡胶基体中具有较均匀的分散, 两者的界面作用较差也同样会导致复合材料的性能无法有效提高, 甚至出现劣化。

研究表明, 含有苄基氯的硅烷偶联剂能有效接枝在硅烷表面, 改善白炭黑在天然橡胶中的分散, 同

时苄基氯官能团能与橡胶分子链上的 α -H 形成共价键, 提高填料与基体间的界面相互作用, 显著提高了橡胶复合材料的动态性能, 如耐磨性、生热以及滚动阻力^[49,50]。然而, 将含有苄基氯的硅烷偶联剂应用于丁苯橡胶, 得到的橡胶复合材料在动态性能方面却没有提高。Feng 等人^[51]将含有苄基氯的 4-(氯甲基)苯基三甲氧基硅烷(CPT)用于修饰白炭黑制备丁苯橡胶复合材料, 与 TESPT 修饰的白炭黑/丁苯橡胶复合材料进行比较, 发现 2 者均能显著改善白炭黑在丁苯橡胶基体中的分散。但是由于 CPT 中含有的苄基氯在橡胶上进行接枝是通过 α -H 取代反应, 而橡胶的交联也是通过 α -H 与硫磺进行反应, 因此 CPT 的接枝一定程度上受到了抑制; 而 TESPT 作为含硫的供体, 其与橡胶主链的接枝反应与硫化过程相似, 因此未受影响。这说明 TESPT 修饰的白炭黑/丁苯橡胶复合材料的界面作用明显强于 CPT 修饰的白炭黑/丁苯橡胶复合材料。在复合材料的动态性能方面, 由于 2 者均可以有效地改善白炭黑的分散, 因此其耐磨性的变化主要受填料与橡胶界面作用强度影响。添加 TESPT 修饰的白炭黑橡胶复合材料耐磨性能明显优于添加 CPT 修饰的白炭黑橡胶复合材料; 同时 TESPT 修饰的白炭黑橡胶复合材料的抗湿滑性及滚动阻力均得到一定程度的改善, 而 CPT 修饰的白炭黑橡胶复合材料由于界面强度较弱导致两者滚动阻力升高, 无法有效平衡两者的关系。可见, 即使填料在基体中的分散得到改善, 而 2 者间的界面作用无法有效提高, 复合材料的动态性能也无法实现有效改善, 因此改善填料与橡胶之间的界面作用至关重要。

Li 等人^[52]研究了温度对 TESPT 表面改性白炭黑的影响, 如图 4 所示。随着温度的提高, 白炭黑表面的硅烷接枝率先上升后下降, 其中 50°C 为最佳的接枝温度。该温度进行表面改性的白炭黑与橡胶基体间的界面作用最强, 复合材料的滚动阻力明显低于添加其他温度改性的白炭黑/橡胶复合材料, 同时材料的抗湿滑性能基本保持不变, 有效地平衡了滚动阻力与抗湿滑性能。

图4 (网络版彩色)白炭黑修饰机理示意图^[52]

Figure 4 (Color online) Schematic diagram of the modification mechanism of silica^[52]

相比于TESPT, 单官能团的偶联剂如双(二甲基乙氧基硅丙基)四硫化物(DMESPT), 由于只含有单烷氧基, 其与白炭黑表面反应与TESPT有所不同. 在修饰白炭黑表面时, 由于空间位阻效应, TESPT并不能与白炭黑表面的硅羟基完全反应. 而DMESPT由于空间位阻较小, 随着用量增加, 可以最大程度去包覆白炭黑, 与每1个硅羟基反应, 包覆程度大于TESPT, 与白炭黑结合的橡胶分子链比TESPT更多, 如图5所示.

由图可以看出DMESPT修饰的白炭黑与橡胶分子链间的界面相容性更好, 对基体分子束缚更大, 因此其低温下的 $\tan\delta$ 升高, 说明复合材料的抗湿滑性得到改善; 但是也正因为如此, 复合材料的高温生热随之升高. 与DMESPT相比, 随着用量增加, TESPT体系中白炭黑与分子链的结合程度更低, 因此高温和高应变下具有更低的能量耗散, 表明复合材料的滚动阻力下降^[53].

2.2 石墨烯与橡胶界面作用对橡胶复合材料动态性能的影响

作为一种功能性的新兴纳米填料, 石墨烯与基体间的界面作用同样决定了其增强基体的效率, 很大程度上决定了复合材料的性能^[54]. Tang等人^[55]研

究了石墨烯的表面化学验证填料-基体间界面作用对复合材料动态性能的影响. 研究表明, 由于氧化石墨烯含有大量含氧官能团, 与非极性的丁苯橡胶基体间相容性差; 而通过水合肼原位还原氧化石墨烯, 其含氧官能团的减少, 促进了丁苯橡胶在石墨烯表面的吸附; 而随着氧化石墨烯还原程度的提高, 还原石墨烯与橡胶基体间的界面相互作用逐步增强, 从而提高了丁苯橡胶复合材料的储能模量. 可见, 增强石墨烯与橡胶基体之间的界面作用是提高复合材料动态性能方面的一个决定性因素.

然而, 由于石墨烯的化学惰性以及极高的表面能, 难以均匀地分散在橡胶基体中, 且难以进行表面修饰. 因此, 目前的研究主要通过石墨烯的前驱体——氧化石墨烯与橡胶基体进行复合, 研究界面作用对橡胶复合材料性能的影响. 对于氧化石墨烯来说, 由于其表面含有丰富的含氧官能团, 可通过改性与橡胶基体间形成化学键结合或者氢键结合^[56]. Tang等人^[57]采用胶乳共混的方式, 使用不同的絮凝剂在胶乳破乳的同时促使氧化石墨烯与橡胶基体间形成不同的界面链接, 利用丁苯吡橡胶主链上乙烯基吡啶单元带有的孤对电子以及含氮基团与氧化石墨烯表面的含氧官能团, 分别采用盐酸和氯化钙溶液进行破乳得到离子键界面和氢键界面. Liu等人^[58]则利用不同的烷基胺(油胺和十八胺)原位还原并修饰氧化石墨烯, 研究改性剂结构对石墨烯-橡胶间界面相互作用以及复合材料综合性能的影响. 烷基链上存在双键与否, 会导致改性石墨烯与橡胶基体之间形成不同的界面结构, 即化学链接或物理结合. 对比可见, 化学链接的界面作用明显强于物理结合的界面作用, 其对应的橡胶复合材料的动态性能亦优于物理结合界面的复合材料. 通过有效的界面设计来改善石墨烯与橡胶基体的界面结合, 为石墨烯在橡胶领域的应用奠定了理论基础.

图5 TESPT和DMESPT修饰之后白炭黑表面示意图^[53]

Figure 5 Schematic diagram of the silica surface after treatment with TESPT and DMESPT^[53]

为了更好地研究界面作用对轮胎动态性能的影响, Mao等人^[59]在丁苯胶乳中加入少量的丁苯吡胶乳, 由于丁苯吡橡胶能与氧化石墨烯形成离子键, 因此将其作为氧化石墨烯的修饰剂. 如图6所示, 增强氧化石墨烯与橡胶之间的界面作用, 所得复合材料抗湿滑性得到有效提高. 同时, 由于填料与基体之间的相互作用提高改善了氧化石墨烯分散, 降低了填料间的摩擦生热, 复合材料滚动阻力下降.

2.3 黏土与橡胶界面作用对橡胶复合材料动态性能的影响

与石墨烯相似, 由于黏土自身的亲水性导致其与绝大多数橡胶间的界面相容性较差, 因此也需要提高黏土与橡胶基体的界面强度来改善橡胶/黏土复合材料的动态性能.

蒙脱土作为黏土中使用最为广泛的种类之一, 由于其表面存在无机阳离子, 如 Ca^{2+} , Na^{+} 以及 K^{+} , 因此可以通过离子交换的方法对蒙脱土进行表面修饰, 改善蒙脱土与橡胶基体的相容性, 提高蒙脱土在橡胶中的分散^[60]. Kim等人^[61]研究了十二烷基二甲基叔胺修饰的蒙脱土对于蒙脱土与丁苯橡胶之间界面作用强度的影响. 结果表明, 随着十二烷基二甲基叔胺的加入, 蒙脱土与橡胶基体之间的相容性提高, 复合材料的耐磨性显著提高, 在此基础上加入硬脂酸盐能促进十二烷基二甲基叔胺更好地接枝到蒙脱土表面, 进一步改善复合材料的抗湿滑性并降低滚动

阻力. 而为了进一步提高有机改性黏土与橡胶基体之间的相互作用, Kim等人^[44]利用TESPT对十二烷基二甲基叔胺修饰黏土进行进一步改性, 经过TESPT的修饰, 有机黏土与橡胶基体的界面作用进一步增强, 所得复合材料中填料与基体间的界面作用提高, 促使复合材料的耐磨性能显著改善. 此外, 用不同的修饰剂, 如氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)和十二烷基二甲基叔胺对黏土进行改性, 由于二者与黏土之间的作用方式不一样, 所得复合材料动态性能有所区别. 由于APTES通过水解反应促使自身所带环氧基团转变为羟基, 与黏土表面的羟基形成氢键; 而十二烷基二甲基叔胺则是通过离子交换接枝于黏土表面形成离子键界面. 相比之下, 十二烷基二甲基叔胺能与橡胶基体之间产生更为牢固的界面结合, 促使复合材料的抗湿滑性及滚动阻力较APTES改性的黏土/橡胶复合材料更为优异^[62].

总而言之, 对绝大多数填料而言, 可以通过有效的界面设计来调控对填料-橡胶基体间界面相互作用, 从而改善复合材料动态性能. 而界面作用的增强, 对于复合材料动态性能的影响是多方面的, 有可能由于界面作用变强导致复合材料的滚动阻力提高, 也可能由于界面作用变强改善了填料分散, 降低复合材料的滚动阻力. 因此, 在进行界面作用的设计时, 必须充分考虑复合材料整体性能的变化, 采取最为优化的方法.

3 结语

随着环保和可持续战略的推进, 各个行业都朝着绿色、低碳环保的方向发展. 随着欧盟标签法等法规的全面实施, 绿色轮胎的发展更为迫切. 绿色轮胎的发展很大程度依赖于橡胶纳米复合材料性能的进步和优化.

目前, 对于纳米填料在橡胶复合材料中的分散以及纳米填料与基体之间的界面相互作用是发展绿色轮胎的研究热点. 诸如炭黑、白炭黑等传统填料在橡胶领域的应用已取得重大进展, 利用表面修饰、杂化等方法实现对传统填料分散的改善, 促使橡胶复合材料在动态性能如抗湿滑性、滚动阻力和压缩生热等得到改善, 其中双相填料、杂化填料有效地实现了填料的分散, 很大程度上促进了绿色轮胎的发展. 对于新型纳米填料如石墨烯等在橡胶领域的应用则吸引了许多研究者的注意, 已有大量研究报道了利

图6 丁苯吡橡胶与氧化石墨烯片层之间相互作用的球棍模型结构图(黄色、红色和灰色分别代表氮、氧以及氢原子)^[59]

Figure 6 Ball-and-stick illustration of a model structure of the interaction between VPB and GO sheets. (Yellow, red and gray are used to represent N, O and H atoms, respectively)^[59]

用不同分散方法将石墨烯、黏土等新型纳米填料与橡胶复合制备高性能的复合材料, 由于新型纳米填料高的补强效率, 相比于炭黑、白炭黑等传统填料大大降低了填料的使用量. 在低的填充量下实现静态性能和动态性能的改善, 不仅有利于降低生热, 而且有效促进了轮胎的轻量化, 具有重要意义. 值得指出的是, 调控这些新型填料在橡胶基体中的分散和界面

依然是这些材料应用的主要问题. 虽然填料分散的改善和填料与基体界面作用的增强可以提高橡胶复合材料的动态性能, 但是由于橡胶复合材料是一个多重网络组成的复杂非线性黏弹体系. 要实现其性能的完全调控, 必须从多层次揭示其结构-性能关系, 目前仍然是一个严峻的挑战, 需要进一步进行更加深入的研究.

参考文献

- 1 Wang L, Zhao S. Study on the structure-mechanical properties relationship and antistatic characteristics of SSBR composites filled with SiO_2/CB . *J Appl Polym Sci*, 2010, 118: 338–345
- 2 Wang M J, Lu S X, Mahmud K. Carbon-silica dual-phase filler, a new-generation reinforcing agent for rubber. Part VI. Time-temperature superposition of dynamic properties of carbon-silica-dual-phase-filler-filled vulcanizates. *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 2000, 38: 1240–1249
- 3 Zhang Y, Ge S, Tang B, et al. Effect of carbon black and silica fillers in elastomer blends. *Macromolecules*, 2001, 34: 7056–7065
- 4 Wang M J. Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates. *Rubber Chem Technol*, 1998, 71: 520–589
- 5 Wang M J, Kutsovsky Y, Zhang P, et al. New generation carbon-silica dual phase filler part I. Characterization and application to passenger tire. *Rubber Chem Technol*, 2002, 75: 247–263
- 6 Yang J, Tian M, Jia Q X, et al. Influence of graphite particle size and shape on the properties of NBR. *J Appl Polym Sci*, 2006, 102: 4007–4015
- 7 Huang H, Tian M, Liu L, et al. Effect of particle size on flame retardancy of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -filled ethylene vinyl acetate copolymer composites. *J Appl Polym Sci*, 2006, 100: 4461–4469
- 8 Toles C A, Marshall W E, Johns M M. Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons. *Carbon*, 1999, 37: 1207–1214
- 9 Moreno-Castilla C, Lopez-Ramon M V, Carrasco-Marín F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon*, 2000, 38: 1995–2001
- 10 Kawamoto K, Ishimaru K, Imamura Y. Reactivity of wood charcoal with ozone. *J Wood Sci*, 2005, 51: 66–72
- 11 Probst N, Grivei E, Fabry F, et al. Quality and performance of carbon blacks from plasma process. *Rubber Chem Technol*, 2002, 75: 891–906
- 12 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. *Carbon*, 2003, 41: 1437–1442
- 13 Hou Y H, Zhang M Q, Rong M Z. *In situ* melt grafting in carbon black/polyolefin composites and its influence on conductive performance. *Polym Int*, 2004, 53: 944–950
- 14 Tsubokawa N, Hosoya M, Kurumada J. Grafting reaction of surface carboxyl groups on carbon black with polymers having terminal hydroxyl or amino groups using *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide as a condensing agent. *React Funct Polym*, 1995, 27: 75–81
- 15 Lin J H, Chen H, Wang K, et al. A novel method for grafting polymers on carbon blacks. *J Mater Chem*, 1998, 8: 2169–2173
- 16 Bandyopadhyay S, De P P, Tripathy D K, et al. Influence of surface oxidation of carbon black on its interaction with nitrile rubbers. *Polymer*, 1996, 37: 353–357
- 17 Sutherland I, Sheng E, Bradley R H, et al. Effects of ozone oxidation on carbon black surfaces. *J Mater Sci*, 1996, 31: 5651–5655
- 18 Mathew T, Datta R N, Dierkes W K, et al. Plasma polymerization surface modification of carbon black and its effect in elastomers. *Macromol Mater Eng*, 2011, 296: 42–52
- 19 Han J, Zhang X, Guo W, et al. Effect of modified carbon black on the filler-elastomer interaction and dynamic mechanical properties of SBR vulcanizates. *J Appl Polym Sci*, 2006, 100: 3707–3712
- 20 Wang M J. Effect of filler-elastomer interaction on tire tread performance part I. *Kgk-Kautsch Gummi Kunstst*, 2007, 60: 438–443
- 21 Wang M J, Mahmud K, Murphy L J, et al. Carbon-silica dual phase filler, a new generation reinforcing agent for rubber. *Kgk-Kautsch Gummi Kunstst*, 1998, 51: 348–360
- 22 Wang M J, Zhang P, Mahmud K. Carbon-silica dual phase filler, a new generation reinforcing agent for rubber: Part IX. Application to truck tire tread compound. *Rubber Chem Technol*, 2001, 74: 124–137

- 23 Feng W J, Tang Z H, Weng P J, et al. Correlation of filler networking with the reinforcement and dynamic properties in SSBR/carbon black/silica composites. *Rubber Chem Technol*, 2015, 88: 150904
- 24 Wang M J, Kutsosky Y, Zhang P, et al. New generation carbon-silica dual phase filler part I. Characterization and application to passenger tire. *Rubber Chem Technol*, 2002, 75: 247–263
- 25 Zafarmehrabian R, Gangali S T, Ghoreishy M H R, et al. The effects of silica/carbon black ratio on the dynamic properties of the tread compounds in truck tires. *J Chem*, 2012, 9: 1102–1112
- 26 Liu Y, Li L, Wang Q. Effect of carbon black/nanoclay hybrid filler on the dynamic properties of natural rubber vulcanizates. *J Appl Polym Sci*, 2010, 118: 1111–1120
- 27 Bomal Y, Cochet P, Dejean B, et al. Influence of precipitated silica characteristics on the properties of a truck tyre tread, II. *Kgk-Kautsch Gummi Kunstst*, 1998, 51: 259–265
- 28 Waddell W H, Evans L R. Use of nonblack fillers in tire compounds. *Rubber Chem Technol*, 1996, 69: 377–423
- 29 Castellano M, Conzatti L, Turturro A, et al. Influence of the silane modifiers on the surface thermodynamic characteristics and dispersion of the silica into elastomer compounds. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 4495–4502
- 30 Wu Y P, Zhao Q S, Zhao S H, et al. The influence of *in situ* modification of silica on filler network and dynamic mechanical properties of silica-filled solution styrene-butadiene rubber. *J Appl Polym Sci*, 2008, 108: 112–118
- 31 Theppradit T, Prasassarakich P, Poompradub S. Surface modification of silica particles and its effects on cure and mechanical properties of the natural rubber composites. *Mater Chem Phys*, 2014, 148: 940–948
- 32 Castellano M, Conzatti L, Turturro A, et al. Influence of the silane modifiers on the surface thermodynamic characteristics and dispersion of the silica into elastomer compounds. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 4495–4502
- 33 Kim W S, Jang S H, Kang Y G, et al. Morphology and dynamic mechanical properties of styrene-butadiene rubber/silica/organoclay nanocomposites manufactured by a latex method. *J Appl Polym Sci*, 2013, 128: 2344–2349
- 34 Li H, Sun J, Song Y, et al. The mechanical and viscoelastic properties of SSBR vulcanizates filled with organically modified montmorillonite and silica. *J Mater Sci*, 2009, 44: 1881–1888
- 35 Khan U, May P, O'Neill A, et al. Development of stiff, strong, yet tough composites by the addition of solvent exfoliated graphene to polyurethane. *Carbon*, 2010, 48: 4035–4041
- 36 Spitalsky Z, Tasis D, Papagelis K, et al. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Prog Polym Sci*, 2010, 35: 357–401
- 37 Wang Y, Shi Z, Fang J, et al. Graphene oxide/polybenzimidazole composites fabricated by a solvent-exchange method. *Carbon*, 2011, 49: 1199–1207
- 38 Xing W, Tang M, Wu J, et al. Multifunctional properties of graphene/rubber nanocomposites fabricated by a modified latex compounding method. *Compos Sci Technol*, 2014, 99: 67–74
- 39 Liao R, Tang Z, Lei Y, et al. Polyphenol-reduced graphene oxide: Mechanism and derivatization. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 20740–20746
- 40 Subrahmanyam K S, Manna A K, Pati S K, et al. A study of graphene decorated with metal nanoparticles. *Chem Phys Lett*, 2010, 497: 70–75
- 41 Mahmood N, Zhang C, Hou Y. Nickel sulfide/nitrogen-doped graphene composites: Phase-controlled synthesis and high performance anode materials for lithium ion batteries. *Small*, 2013, 9: 1321–1328
- 42 Lin Y, Chen Y, Zeng Z, et al. Effect of ZnO nanoparticles doped graphene on static and dynamic mechanical properties of natural rubber composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 2015, 70: 35–44
- 43 Zhang B, Xi M, Zhang D, et al. The effect of styrene-butadiene-rubber/montmorillonite modification on the characteristics and properties of asphalt. *Constr Build Mater*, 2009, 23: 3112–3117
- 44 Kim S K, Kang J H, Choe Y, et al. Structure and properties of the organoclay filled NR/BR nanocomposites. *Macromol Res*, 2006, 14: 187–193
- 45 Mohanty T R, Bhandari V, Chandra A K, et al. Role of calcium stearate as a dispersion promoter for new generation carbon black-organoclay based rubber nanocomposites for tyre application. *Polym Compos*, 2013, 34: 214–224
- 46 Rooj S, Das A, Morozov I A, et al. Influence of “expanded clay” on the microstructure and fatigue crack growth behavior of carbon black filled NR composites. *Compos Sci Technol*, 2013, 76: 61–68
- 47 Meier J G, Fritzsche J, Guy L, et al. Relaxation dynamics of hydration water at activated silica interfaces in high-performance elastomer composites. *Macromolecules*, 2009, 42: 2127–2134
- 48 Kim Y J, Ha S W, Jeon S M, et al. Fabrication of triacetylcellulose-SiO₂ nanocomposites by surface modification of silica nanoparticles. *Langmuir*, 2010, 26: 7555–7560

- 49 Jiang P, Hartshorn C, Pohl E R. Rubber composition, process of preparing same and articles made therefrom. US Patent Application 11/703, 969. 2007-02-08
- 50 Jiang P, Kounavis J, Alfonso J, et al. New silane coupling agents for NR/truck tire applications. Rubber world, 2009, 240: 40–44
- 51 Feng W, Zhang C, Guo B. Dispersion and dynamic property in SBR/silica composites: Revisiting the utilization of benzyl chloride silane. Polym Compos, 2016, 37: 446–454
- 52 Li Y, Han B, Wen S, et al. Effect of the temperature on surface modification of silica and properties of modified silica filled rubber composites. Compos Part A Appl Sci Manuf, 2014, 62: 52–59
- 53 Cichomski E, Tolpekina T V, Schultz S M, et al. Influence of silica-polymer bond microstructure on tire-performance indicators. Kautschuk Herbst Kolloquium, 2014, 1–16
- 54 Potts J R, Dreyer D R, Bielawski C W, et al. Graphene-based polymer nanocomposites. Polymer, 2011, 52: 5–25
- 55 Tang Z, Zhang L, Feng W, et al. Rational design of graphene surface chemistry for high-performance rubber/graphene composites. Macromolecules, 2014, 47: 8663–8673
- 56 Liang J, Huang Y, Zhang L, et al. Molecular-level dispersion of graphene into poly(vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites. Adv Funct Mater, 2009, 19: 2297–2302
- 57 Tang Z, Wu X, Guo B, et al. Preparation of butadiene-styrene-vinyl pyridine rubber-graphene oxide hybrids through co-coagulation process and *in situ* interface tailoring. J Mater Chem, 2012, 22: 7492–7501
- 58 Liu X, Kuang W, Guo B. Preparation of rubber/graphene oxide composites with *in-situ* interfacial design. Polymer, 2015, 56: 553–562
- 59 Mao Y, Wen S, Chen Y, et al. High performance graphene oxide based rubber composites. Sci Rep, 2013, 3
- 60 Kim W, Kang B S, Cho S G, et al. Styrene butadiene rubber-clay nanocomposites using a latex method: Morphology and mechanical properties. Compos Interface, 2007, 14: 409–425
- 61 Kim W S, Lee D H, Kim I J, et al. SBR/organoclay nanocomposites for the application on tire tread compounds. Macromol Res, 2009, 17: 776–784
- 62 Kim W S, Paik H J, Bae J W, et al. Effect of polyethylene glycol on the properties of styrene-butadiene rubber/organoclay nanocomposites filled with silica and carbon black. J Appl Polym Sci, 2011, 122: 1766–1777

Influence of dispersion of nanofillers and interface interaction on dynamic performance of rubber composites

WENG PeiJin, WU SiWu & GUO BaoChun

Department of Polymer Materials and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

With increasing concerns in energy saving and environmental protection, the green tire with low rolling resistance, low heat build-up, and high wear resistance have drawn extensive attention in tire industry and academic community. In order to meet the requirements of green tire, the development of high-performance rubber composites with high dynamic properties and outstanding abrasion resistance is critical. However, the balance between the “magic triangle” of tire tread properties (wet resistance, rolling resistance and abrasion resistance) is challengeable due to many influencing factors. In this review paper, we mainly discuss the effects of the dispersion of nanofillers and interface interaction between nanofillers and rubber on the dynamic properties of the rubber composites. Particularly we have discussed the regulation of wet resistance and rolling resistance by using $\tan \delta$ value at temperature of 0°C and 60°C as the measurement indexes.

Firstly, the influence of dispersion of nanofillers in the rubber matrix on the properties of rubber composites has been reviewed. According to the current research results, the dispersion of carbon black, silica, layered silicate, etc. could be improved significantly through the methods of surface modification, improvement of the processing and hybridization between two different kinds of filler, and so on. As a result, the improvement of the dispersion of nanofillers in the rubber matrix is achieved. The increased wet traction and lowered rolling resistance could be realized simultaneously. Consequently, the better balance of the wet resistance, rolling resistance and abrasion resistance could be achieved.

Secondly, we have discussed the effect of interface interaction between nanofillers and rubber on the properties of tread rubber. It is well known that the compatibility between fillers and rubber is critical to achieve the excellent dynamic properties of rubber composites. And the compatibility between fillers and rubber is affected by the interfacial interaction. With introducing the physical interaction (such as hydrogen bond), or the chemical interaction (such as ionic bond and chemical bond), the interface interaction between fillers and rubber could be strengthened. Accordingly, the dynamic properties, including the increased wet traction and decreased rolling resistance, have been improved. However, the dynamic properties might be deteriorated due to the strong interaction.

In conclusion, in order to get the best balance of wet resistance, rolling resistance and abrasion resistance, appropriate dispersion method and rational interfacial design are crucial in developing tread materials. The emerging of new nanoparticles also provides unique opportunity to achieve the better dynamic properties of the tread rubbers.

nanofiller, rubber composite, dispersion, interfacial interaction, dynamic property

doi: 10.1360/N972015-00837