

橡胶纳米复合材料的一些新进展

冯文江, 贾德民*, 郭宝春

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘要:近十年来出现了许多新型的橡胶纳米复合材料体系, 这些体系展现出比传统体系更强的可设计性、更丰富的性能表现或者呈现功能性质。本文主要综述了橡胶基纳米复合材料的新体系设计和制备方法。基于目前研究现状, 作者展望了橡胶纳米复合材料研究若干个值得关注的方向。

关键词:橡胶; 纳米复合材料; 体系设计; 制备方法

近年来橡胶纳米复合材料发展迅猛, 在汽车运输、信息传感等领域均获得广泛应用^[1,2]。和更传统的橡胶复合体系相比, 橡胶纳米复合材料具有更强的材料可设计性和性能可设计性。同时往往表现出更高的增强效率、更丰富的性能表现, 或者呈现功能性质。

由于多数橡胶需要经过补强才具有实用价值, 而纳米颗粒增强是实现橡胶补强最重要的途径, 因此, 橡胶基纳米复合材料的研究不仅具有重要的学术价值, 而且对橡胶工业的技术进步也具有重要的实际意义。纳米填料不仅仅提升了橡胶的物理力学机械性能(强度、硬度、模量、耐磨性、动态力学性能等), 通过各种技术手段, 还可以借助纳米填料, 满足橡胶的功能化需求。而纳米颗粒在橡胶基体中的分散、聚集和界面作用是橡胶纳米复合材料能否展现其优异性能的核心问题。本文综述了橡胶纳米复合材料的新体系和加工方法, 主要从橡胶纳米复合体系结构与性能的关系出发, 着重讨论界面设计及纳米填料在基体中的聚集形态, 并对橡胶纳米复合材料今后的发展作出了展望。

1 橡胶纳米复合材料体系的新进展

虽然从橡胶工业的发端开始, 人们就开始使用炭黑等来增强橡胶, 但人们开始并没有认识到炭黑增强就是一种典型的橡胶基纳米复合材料。传统意义上的纳米增强填料主要包括炭黑、白炭黑、粘土以及不饱和金属盐等。围绕着改善以炭黑为代表的这些传统填料在橡胶中的分散和界面, 人们开展了大量的研究工作。其中 Bhowmick 等较为全面地综述了炭黑填充硫化胶的性能以及炭黑的表面处理的进展^[3]。本节主要介绍传统及新型增强体系的新型分散方法和界面设计方法, 重点综述新出现的纳米复合材料体系。

1.1 传统橡胶纳米复合体系分散和界面设计的新进展

利用炭黑表面石墨微晶的 π 电子与离子液体的阳离子间潜在的阳离子- π 相互作用, 可以将室温离子液体用于炭黑增强橡胶的界面改性。郭宝春等利用室温离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐在微波辐射下分解, 使炭黑的比表面积增大、介孔结构增加、石墨微晶的尺寸逐步减小、石墨微晶的无序化程度增加, 进而通过形成阳离子- π 相互作用从而提高橡胶-炭黑界面作用, 有利于分子链段的高度取向从而改善其补强效果^[4,5]。另外, 由于离子液体还可与白炭黑等的表面形成明显的氢键相互作用, 离子液体同样可以用来改性白炭黑和各种硅酸盐在橡胶基体中的分散。郭宝春等进一步研究发现 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐可以通过分别与白炭黑及埃洛石表面羟基发生氢键作用, 使两者在橡胶基体内的分散情况得到有效改善, 硫化胶交联密度增加^[6,7]。为了进一步增加界面的可设计性和降低离子液体的成本, 郭宝春等设计和制备了一系列质子化离子液体, 并将其用于白炭黑和管状粘土的改性, 获得了优异的改性效果。例如, 1-甲基咪唑巯基丙酸盐(MimMP)、1-甲基咪唑山梨酸盐(MimS)和 1-甲基咪唑甲基丙烯酸盐均可以与白炭黑发生氢键作用, 极大地抑制填料网络化, 降低 Payne 效应, 而 MimMP 中的巯基官能团和咪唑

收稿: 2013-07-15; 修回: 2013-11-16;

* 通讯联系人, E-mail: psdmjia@scut.edu.cn.

阳离子则可以有效促进混炼胶的硫化^[8~10]。

由于白炭黑和橡胶基体相互作用较差,一般使用硅烷偶联剂如双(3-三乙氧基丙基硅烷)四硫化物(TESPT)等改善其分散,增加白炭黑填充硫化胶的耐磨性、抗湿滑性,降低生热和滚动阻力^[11~13]。但TESPT分子中的多硫键活性过强,使橡胶在高温混炼时容易发生焦烧。另一方面,传统橡胶中组分过多导致对复合材料性能的影响因素过于复杂,功能单一的助剂无法满足当前橡胶工业发展需求。贾德民等研究3-丙酰基硫代-1-丙基-三甲氧基硅烷(PXT)作为多功能助剂改性天然橡胶/白炭黑体系,发现丙酰基硫基在硫化过程解除羰基的封端,接枝到橡胶分子链上,通过桥接改善了白炭黑颗粒在橡胶基体中的分散。PXT分子中的羰基封端解除反应消耗一定时间,能延缓焦烧,同时PXT改善了胶料的加工性能。PXT集合提高补强效果,改善填料分散及胶料加工性能、促进硫化、防焦烧、润滑等多种功能体现了橡胶助剂低成本、高性能化、多功能化的发展趋势^[14~16]。

十余年以来,层状粘土在橡胶纳米复合材料的制备中获得了广泛的关注^[17,18]。Okada和Usuki详细综述了聚合物/层状粘土复合体系和加工成型方法^[19],这其中涉及到的粘土一般改性技术同样适于橡胶基纳米复合材料的制备^[20]。值得指出的是,由于多数橡胶具有胶乳形式的产品,因此,乳液凝胶法是制备橡胶/粘土纳米复合材料非常有效且具有工业化价值的制备方法^[21~24]。除了一般意义的季铵盐等有机改性助剂的应用,在粘土/橡胶复合体系界面设计方面还出现了一些新的进展。例如,张立群等通过以硫酸为凝絮剂通过乳液共凝絮法制备蒙脱土/丁苯吡橡胶复合材料。橡胶大分子链中的吡啶侧基上的氮(N)原子上的孤对电子和酸性凝絮的氢离子(H⁺)相互作用而呈正电性,从而与呈负电性的层状硅酸盐发生强烈相互作用。通过此原位界面裁剪法获得蒙脱土在丁苯吡橡胶基体中优异的分散状况^[25]。刘岚等则提出则将间苯二酚与六次甲基四胺络合物(RH)加入有机蒙脱土/丁腈橡胶复合物中,硫化成型过程中RH于110℃以上分解成间苯二酚和甲醛,在层状硅酸盐中原位聚合并通过加成反应或取代反应接枝到NBR主链上,同时酚羟基与层状硅酸盐上的羟基产生氢键,从而蒙脱土的分散状况得以改善,其与基体的相互作用得以增强^[26]。

以炭黑-白炭黑双相填料为代表的杂化填料体系为传统橡胶基纳米复合材料体系设计提供了新思路。王梦蛟等开发的炭黑-白炭黑双相填料由炭黑相和分散于炭黑中的细粒子白炭黑相(微区)组成,其独特的微观结构有利于降低滚动阻力,提高耐磨性能并保持牵引性能,特别适用于制备高性能轮胎的胎面胶^[27~31]。张立群等利用粘土部分取代炭黑发现此三元橡胶基纳米复合体系具有更优良的抗屈挠疲劳和耐老化性能^[32,33]。而Bhowmick等研究“天然橡胶/粘土/炭黑”体系发现炭黑粒子一部分通过 ζ 电位与粘土结合成“纳米模块(nano-block)”,另一部分自由团聚,以“纳米通道(nano-channel)”的形式连接各个“纳米模块”进而形成网络,使热量和应力通过此网络有效传递,从而减少炭黑用量,改善力学性能,使体系具有低滚动阻力、优良湿滑抓地性和耐磨性^[34~35]。此外,还出现了不饱和羧酸金属盐/粘土/橡胶三元复合体系的报道^[36]。

1.2 新型橡胶基纳米复合体系的新进展

近年来,以碳纳米管为代表的纳米碳素材料、一维粘土、多面体低聚倍半硅氧烷、山梨酸盐和各种无机非硅酸盐层状物等纳米粒子相继被应用于橡胶基纳米复合材料,构成了新型橡胶基纳米复合体系,可以赋予传统橡胶基纳米复合材料所不具备的独特电学、热学、各向异性等性能,丰富发展了橡胶基纳米复合材料的种类。本节将综述了这些材料的新进展。

1.2.1 碳纳米管/橡胶复合体系 由于碳纳米管的纳米级尺寸、高长径比、独特的结构组成,碳纳米管/橡胶复合材料具有密度小、拉伸强度大、模量高、电学热学性能优异,低逾渗阈值的特点,在信息传感、电磁屏蔽及防静电材料等方面具有广阔前景^[37~41]。关于碳纳米管/高分子材料的结构-性能关系及电学性能逾渗现象研究的进展可分别详见Spitalsky和Bauhofer等发表的相关综述^[38,42]。

由于碳纳米管间相互作用力强、与橡胶的粘结力差以及橡胶极高的粘度,碳纳米管难以均一地在橡胶基体内分散。为了解决碳纳米管难以分散的问题,可采用共价键改性和非共价键改性两种改性方法。共价键改性指通过氧化等方法使碳纳米管衍生羧基、羟基等官能团进而通过硅烷偶联剂、1-十八烷基醇

等进行表面改性^[43,44],非共价键改性则指通过增强与碳纳米管侧壁的 π 电子云的相互作用在改善分散的同时保留碳纳米管的完整性。Das 等比较多种咪唑阳离子类和季膦阳离子类离子液体改性多壁碳纳米管/橡胶复合体系,发现通过离子液体与碳纳米管阳离子- π/π - π 共轭作用,碳纳米管的缠绕被解开,其与橡胶基体的作用增强,且保持碳纳米管原结构的完整性^[45~47]。以 1-烯丙基-3-甲基氯化咪唑改性碳纳米管/溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶体系为例,当改性碳纳米管的含量为 3% (wt) 时,体系储能模量升高,拉伸强度为橡胶基体的 3 倍,100% 定伸模量为橡胶基体的 2 倍,断裂伸长率为 457%^[47]。

1.2.2 石墨/橡胶复合体系 石墨衍生物纳米粒子包括膨胀石墨(EG)、纳米石墨微片(GNPs)、氧化石墨(GO)、石墨烯(Graphene)^[1, 48~53]。膨胀石墨、纳米石墨微片、氧化石墨均能有效增强橡胶,改善硫化胶气密性,在磨损过程中形成润滑层,减少摩擦系数,增强橡胶耐磨性能,能满足动密封场合的需求^[54~57]。膨胀石墨、纳米石墨微片均能改善橡胶导热性能,将其优良导电性与橡胶弹性结合,可以制备低逾渗阈值、具有压电效应的压力感应器^[58~61]。

氧化石墨能与极性橡胶产生较强界面作用,增强硫化胶的热稳定性,体现出较高增强效率^[62,63]。郭宝春和张立群等通过分别以氯化钙和盐酸作凝絮剂制备氢键界面和离子键界面的氧化石墨(GO)丁苯吡啶橡胶(VPR)。通过比较发现,离子界面对复合体系力学性能及气体阻隔性的提高优于氢键界面:加入 3.6 vol% 的氧化石墨后,复合体系的玻璃态模量为基体的 21 倍,橡胶态模量为基体的 7.5 倍,拉伸强度为基体的 3.5 倍,氮气渗透率下降 40%,表现出极高增强效率及气密性提高效率(见图 1)。由于氢键界面的作用力弱于离子键界面,玻璃层中橡胶分子链较离子界面更容易脱离,使其增强效率小于离子键界面^[64]。

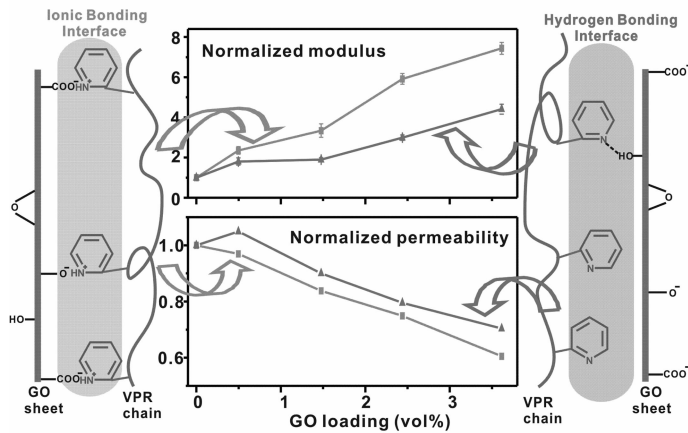


图 1 离子键界面、氢键界面氧化石墨/丁苯吡啶橡胶体系及其力学性能、氮气渗透性能^[64]

Figure 1 Sketch of Butadiene-styrene-vinyl pyridine rubber-graphene oxide hybrids with ionic bonding interface and hydrogen bonding interface, composites mechanic properties and N_2 permeability^[64]

而石墨烯是已知最薄、最强的材料,其强度、刚性极高,比表面积巨大^[65~68],其室温热导率达 5300 W/mK^[69],远高于碳纳米管及金刚石,在信息科技、复合材料、生物医用等方面具有极其广阔的前景。但石墨烯/橡胶复合体系报道较少,需要更多研究工作推进,将石墨烯优异的物理性能赋予橡胶材料当中。

1.2.3 一维粘土/橡胶复合体系 一维粘土包括埃洛石(HNTs)、坡缕石等^[70~73],其增强效果较零维纳米填料更加优异。在适当的加工条件下,一维粘土可以橡胶基体内取向,从而赋予复合材料各向异性的特性^[74]。

HNTs 能提高橡胶的热分解稳定性及力学性能。但与炭黑相比,其与橡胶形成结合胶偏少,需要表面改性以获得更好的界面粘合^[7, 75~81]。郭宝春等通过乳液共沉法制备了 HNTs/羧基丁苯橡胶(x SBR)复合体系。HNTs 表面 Si-O 键能与 x SBR 分子链上的羧基产生氢键作用,有助于 HNTs 与 x SBR 的粘结(见图 2)。HNTs 与 x SBR 间的氢键作用能增加体系物理交联密度,加上 HNTs 的高长径比,HNTs

表现出最佳的增强效果: HNTs 含量为 20 份时, 拉伸强度增加 36%, 100% 拉伸模量增加 2 倍, 撕裂强度增加 80%^[82]。

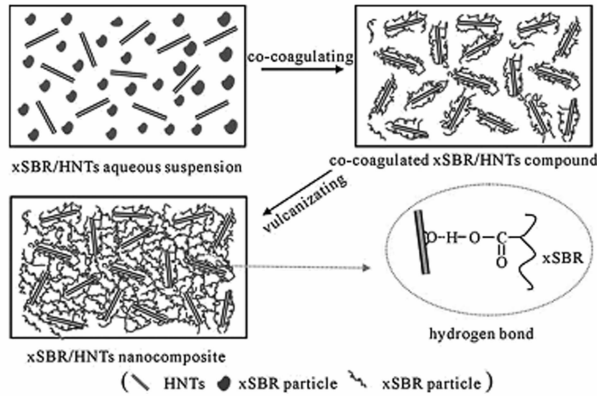


图 2 乳液共沉法制取埃洛石纳米管/羧基丁苯橡胶^[82]

Figure 2 Scheme of preparation process of xSBR/HNT nanocomposites via latex co-coagulation^[82]

郭宝春等分别将离子液体 1-甲基咪唑 硫基丙酸盐 (MimMP)、双-1-甲基咪唑 硫基琥珀酸盐 (BMimMS) 通过熔融共混法加入 HNTs/丁苯橡胶 (SBR) 体系中, 发现 MimMP、BMimMS 可以与 HNTs 的基团发生氢键相互作用; 而通过硫烯反应, 两者均接枝上 SBR 分子链。硫基(-SH) 能降低硫化反应的活化能, 而高活性硫烯反应产生的 SBR 接枝物中的咪唑阳离子可以促进硫化, 同时 HNTs 与 IL 间的氢键作用减少了 HNTs 对硫化剂及硫化助剂的吸附, 从而加速了 SBR 的硫化速度, 减少焦化时间, 增加交联密度, 使硫化曲线最大扭矩上升^[83]。

坡缕石(又称为凹凸棒土), 属于纤维状粘土(Fibrillar Silicate), Si69、KH570 等多种硅烷偶联剂不仅能提高纤维状粘土对橡胶的增强效果^[84~87], 而且在机械剪切的作用下有助于纤维状粘土以纳米尺度的晶体(簇)的形式分散^[74]。张立群等发现在机械剪切的作用下纤维状粘土可以在橡胶基体内取向, 导致橡胶基纳米复合材料具有各向异性的性质, 且加工过程、纤维状粘土的含量及橡胶基体的种类均能影响材料的各向异性^[74]。

1.2.4 多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)/橡胶复合体系 多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)分别与聚氨酯、硅橡胶、乙烯-丁二烯-苯乙烯三段共聚物、聚丁二烯组成的复合体系已被报道^[88~93]。由于 POSS 的分子内杂化结构及结构可设计性使其可以增强聚合物, 提高其热稳定性, 作为交联固化中心制备特殊结构聚合物, 以及接枝功能性基团赋予聚合物特殊光学性能、形状记忆功能, 改善其生物相容性, 拓展其应用领域^[89, 94~98]。Seifalian 等通过原位聚合制备新型 POSS-聚氨酯(POSS-PU)复合材料, 并与戊二醛固定的牛心包(BP)及聚氨酯(PU)置于体外模拟生理脉动的系统中, 发现 POSS-PU 抗钙化能力远优于 BP 和 PU, 血小板粘附更少且机械性能保持良好, 适合于制备人工心脏瓣膜^[88]。

1.2.5 山梨酸盐/橡胶复合体系 不饱和羧酸盐属多功能活性助剂, 能作为橡胶助硫化剂及补强剂使用, 包括丙烯酸盐、甲基丙烯酸盐等^[99~101]。此外, 不饱和羧酸可以通过其羧基与无机填料表面的羟基产生氢键相互作用, 改善填料在基体内的分散状况; 而另一方面其双键可以与橡胶主链发生接枝共聚, 从而增强橡胶-无机填料的界面结合力^[75, 76, 102]。

针对(甲基)丙烯酸强腐蚀性、刺激性, 对设备要求过高的缺点, 郭宝春等采用无毒、廉价易得的山梨酸(SA)作为传统不饱和羧酸(盐)的替代物分别对二氧化硅/橡胶等复合体系进行改性并取得突出的增强效果, 表明具有聚合活性的脂肪酸对橡胶增强具有重要意义^[75, 103, 104]。以 SA/SiO₂/SBR 体系为例, SA 与 SiO₂ 表面硅羟基发生氢键作用, 削弱 SiO₂ 分子间的作用力, 使其团聚程度下降, 改善其与橡胶基体的结合, 使结合胶含量上升。另一方面, SA 与 ZnO 反应生成山梨酸锌(ZDS), 在硫化过程中, SBR、SA 及 ZDS 通过共硫化形成网络, 而 SBR 与 ZDS 的共硫化提高了复合材料的离子键交联密度。随着 SA 的加入, SBR 硫化胶的拉伸强度、撕裂强度、断裂伸长率及耐磨性显著增加(见图 3)^[104]。

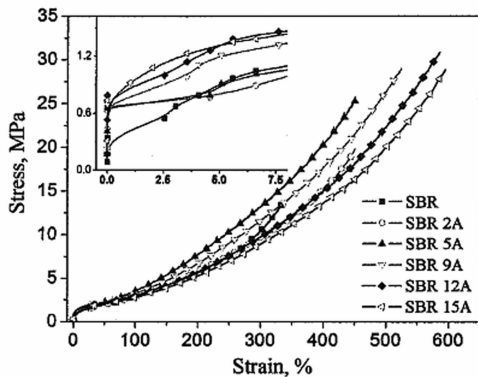


图 3 SA 含量对 SBR/ SiO₂(100/40)体系应力-应变曲线的影响(内图为小形变范围内应力-应变曲线的放大; SA 含量依次为 0、2、5、9、12、15phr)^[104]

Figure 3 Effect of SA content on the stress-strain curve of SBR/silica (100/40) composite (magnification of low strain range is inserted; SA content is 0, 2, 5, 9, 12, 15 phr respectively)^[104]

1. 2. 6 非硅酸盐无机层状物/橡胶复合体系 非硅酸盐无机层状物包括勃姆石、层状双金属氢氧化物、 α -磷酸铝等,具有与传统层状硅酸盐不同的表面性质,在橡胶纳米复合材料中具有独特的学术价值和工程应用价值。

勃姆石(BM)是一种具有氧化铝成分的无机纳米粒子,分子式为 Al₂O₃·H₂O, BM 由 Al-O₆ 八面体层组成。郭宝春等研究甲基丙烯酸(MMA)改性勃姆石(BM)/丁苯橡胶复合体系时发现由 Al-O₆ 八面体层组成的勃姆石对丁苯橡胶(SBR)产生显著增强效果:MMA 与 BM 发生酯化反应形成双键桥接配位为主的结构,破坏 BM 层间的氢键相互作用,使得 BM 相互之间的作用力减弱,提高了 BM 分散性,另一方面 MAA 的双键与 SBR 上的双键共聚,从而增强两者间相互作用(见图 4)^[105,106]。

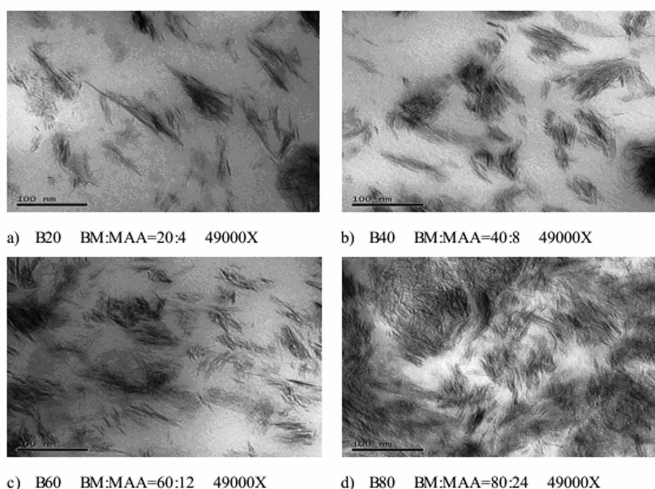


图 4 SBR/BM 纳米复合材料的透射电镜照片(BM 含量从 a 到 d 依次为 20、40、60、80phr)^[105]

Figure 4 TEM photos of SBR/BM nanocomposites(BM content is 20, 40, 60, 80phr form a to b respectively)^[105]

层状双金属氢氧化物的主体结构由带正电荷的金属氧化物或氢氧化物片层团簇组成,其层间填充可交换的阴离子。层状双金属氢氧化物能有效增强聚合物基体力学性能、热稳定性及阻燃性^[107~111]。Wang 等制备了以硬脂酸插层的含锌层状双金属氢氧化物,发现其不仅能增强橡胶,而且能显著减少传统硫化配方中氧化锌的用量并制备出透明性较好的硫化胶^[112]。

α -磷酸铝结构特征与蒙脱土相似,均能改善聚合物基体的气体阻隔性和力学性能,但其阳离子交换容量约为 7meq/g 高于蒙脱土(约为 1meq/g),片层表面分布酸根有利于碱性化合物如烷基胺直接插层^[113~115]。Espuche 等通过比较不同种类的胺类表面活性剂改性 α -磷酸铝/丁苯橡胶(SBR)复合材料,

结果表明该复合体系的力学性能和形貌特征受胺类表面活性剂的分子链长度和阳离子交换量影响^[116]。

2 橡胶纳米复合材料的制备技术

除了复合体系的结构设计之外,复合制备方法也是影响橡胶基纳米复合材料性能的重要因素,本节将介绍四种橡胶基纳米复合材料制备的经典方法——直接共混法、层间插入法、原位合成法及原位聚合法。

2.1 直接共混法

直接共混法即通过各种方法直接将填料与橡胶基体混合,常用的共混方法包括以下三种:(1)熔体机械混炼,将预处理完毕的填料、橡胶基体及其它助剂混合后进行机械搅拌。其优点为加工步骤简单,可操作性强,但纳米粒子易于团聚,分散效果较差;(2)溶液共混,将橡胶基体溶解于相应的溶剂中,然后加入填料,充分搅拌令纳米粒子均匀分散,最后除去溶剂;(3)胶乳共混,往橡胶胶乳中加入填料,充分搅拌后破乳^[2]。在乳液共混的基础上,张立群等将乳液共混与喷雾干燥法结合开发出条件温和,适合于工业化生产的橡胶基纳米复合材料成型方法^[117]。

2.2 层间插入法

层间插入法即外界作用下使片层状填料的层间距增加,使橡胶基体的分子链插入无机物片层间,从而制备橡胶纳米复合材料,常见于以蒙脱土为代表的粘土/橡胶纳米复合材料的制备。根据层状无机物在基体内的形态和分散情况,通过此法制得的复合体系可以分为普通型(conventional)、插层型(intercalated)、解离型(exfoliated)。而层间插入法主要包括熔融插层法^[118,119]、溶液插层法^[120]、乳液插层法^[121]、原位插层聚合法^[122,123]。

2.3 原位合成法

原位合成法指将具有反应性的前驱体引入橡胶基体中,然后通过特定的化学反应形成纳米粒子,进而起补强作用,包括溶胶-凝胶法(sol-gel)及原位成盐相分离法。

2.3.1 溶胶-凝胶(sol-gel)法 溶胶-凝胶(sol-gel)法指将四乙氧基硅(TEOS)、四丁基钛酸酯等前驱体引入橡胶基体,然后通过水解和缩合反应,在基体中生成分散非常均匀的纳米尺度的二氧化硅、二氧化钛等纳米粒子。溶剂类型、前驱体种类、温度、浓度及pH值均是控制分散相的化学结构、尺寸大小及其分布的影响因素。此法能有效提高体系的拉伸强度和撕裂强度、改善其滞后生热性能。由于此法加工周期过长,需要大量有机溶剂,成本昂贵,其在橡胶工业中的广范应用受到很大的限制^[124,125]。

2.3.2 原位成盐相分离法 原位成盐相分离法指往橡胶添加能发生化学反应的化合物并诱发化学反应的发生,通过相分离现象使该化学反应原位生成刚性粒子,从而形成纳米复合结构并增强橡胶。甲基丙烯酸锌(ZDMA)增强橡胶的复成型方法即为此法的经典例子。在橡胶硫化过程中,不饱和羧酸盐在自由基的作用下原位自聚形成纳米粒子。由于纳米粒子与橡胶基体热力学不相容而发生相分离现象。同时基于电荷相互作用纳米粒子聚集形成离子簇或离子团聚体。另一方面,在共聚作用下不饱和羧酸盐金属盐接枝到橡胶主链上,形成互穿网络结构和强烈界面作用力(见图5)^[126~128]。

2.4 原位聚合法

原位聚合法先使纳米粒子在聚合物单体中均匀分散,然后引发单体聚合。此法有利于保持纳米粒子的形貌,避免由于热加工导致的降解,从而保证了材料的物理性能,而且可以通过对纳米粒子进行表面改性,从而在其表面引发聚合,增强纳米粒子与基体分子链的相互作用。但此法存在工艺繁琐、所需控制因素较多、成本昂贵的缺点^[90]。

3 橡胶纳米复合材料的发展展望

纳米填料的出现显著改善了橡胶的力学性能、热性能、摩擦学性能、加工成型性能等各项性能指标,丰富了橡胶体系的种类,拓展橡胶的功能及应用范围,对橡胶高性能化及功能化具有极其重要的意义^[129,130]。纳米颗粒的粒径、表面性质等将影响其在橡胶基体中的分散和界面作用^[131],对橡胶材料的高

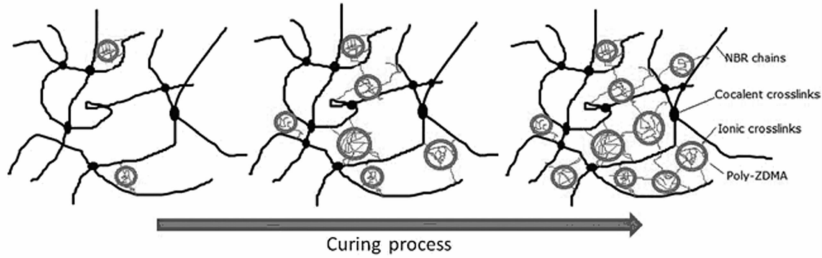


图 5 不饱和羧酸/橡胶复合体系结构与硫化时间的关系(以甲基丙烯酸锌(ZDMA)/丁腈橡胶(NBR)复合体系为例)^[126]

Figure 5 Relationship between structure of unsaturated carboxylic acid (salts)/rubber composites and curing time (take zinc dimethacrylate (ZDMA)/NBR composite as example)^[126]

性能化及功能化极为关键,在橡胶纳米复合体系设计中需要予以高度重视,而合理的界面设计(如共价键偶联、氢键作用、配位作用等)则是使橡胶高性能化、功能化行之有效的实施方法。而从“橡胶纳米复合体系设计”的角度出发,作者认为以下几点在今后橡胶纳米材料发展中值得关注:

(1) 关于增强理论的研究对橡胶纳米复合材料的发展具有基础性的意义。传统围绕炭黑增强提出的结合胶“壳层结构模型”理论、分子链滑动学说、范德华网络模型等可以推广至其它球形纳米粒子增强橡胶体系中^[132~136]。而近年来,橡胶纳米增强的逾渗行为及其机理、理想的橡胶填料等学说的提出,为橡胶纳米复合材料增强理论的发展提供了新思路^[137~139]。在橡胶纳米复合材料增强理论发展的基础上,应该结合数学优选、计算机模拟技术优化实验方案和复合体系设计^[140~150],深入探究纳米填料-橡胶基体的作用机理、形貌结构与性能的关系及量化评价标准,总结具广泛适用性的原理,设计若干参数(如纳米填料比表面积、体积分等)辅助橡胶纳米复合材料的性能预测^[129, 151~152];

(2) 新型非石油纳米填料的开发与应用对橡胶纳米复合材料和橡胶工业的可持续性发展具有现实意义。应注重开发生物基原料及废旧回收物在橡胶纳米复合材料中的应用,大力开发从生物资源、低廉废弃物提取或合成所需的填料或助剂,减少有机溶剂的使用及对石化能源的依赖^[153~157];

(3) 需要深入橡胶纳米复合材料的各层次结构对橡胶性能的影响的研究,特别是纳米填料在橡胶中的组织形态对橡胶性能的影响^[158],大力发展杂化材料在橡胶基纳米复合材料中的应用,研究填料组织形态在加工成型期间的形成过程,完善复合材料微相结构及填料聚集形态的研究手段^[159];

(4) 需要深入橡胶纳米复合材料结构对橡胶动态性能的影响研究,以轮胎为代表的动态橡胶制品是橡胶最重要的应用,对于橡胶动态性能和结构关系的探究具有重要现实意义和经济价值,但目前对于橡胶动态性能表征手段过于单一,仍缺乏从分子水平上对于橡胶动态性能和结构关系的认识;

(5) 重视功能化弹性体的研究和应用:碳素等新型纳米填料的出现为功能弹性体的发展提供了重要的契机,在碳纳米管、石墨烯、多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)物理性能深入研究的基础上,通过分子设计、材料设计和可行的加工手段将其特殊性质与橡胶结合起来,拓展橡胶在光学、电学、磁学、热学和声学等领域的应用。

纳米复合是橡胶高性能化及功能化的必由之路,随着各种橡胶纳米复合体系的涌现及相关技术的优化,橡胶纳米复合材料必将迎来新的机遇,推动材料科学研究及工程应用技术的发展。

参考文献:

- [1] Sabu. T, Ranimol. S. Rubber nanocomposites: preparation, properties and applications. Wiley, 2009.
- [2] Maiti M, Bhattacharya M, Bhowmick A K. Rubber Chem Technol, 2008, 81(3): 384~469.
- [3] Roy N, Sengupta R, Bhowmick A K. Prog Polym Sci, 2012.
- [4] Lei Y, Guo B, Liu X, Jia D. Polym Polym Compos, 2011, 19(7): 593~601.
- [5] Lei Y, Guo B, Liu X, Jia D. Appl Surf Sci, 2009, 255(20): 8488~8493.
- [6] 陈勇文, 刘晓亮, 类延达, 唐征海, 朱立新, 郭宝春. 橡胶工业, 2012, 58(12): 715~720.
- [7] Guo B, Liu X, Zhou W Y, Lei Y, Jia D. J Macromol Sci, Part B, 2010, 49(5): 1029~1043.

- [8] Lei Y D, Tang Z H, Zhu L X, Guo B C, Jia D M. *J Appl Polym Sci*, 2012, 123(2): 1252~1260.
- [9] Lei Y, Tang Z, Guo B, Zhu L, Jia D. *Express Polym Lett*, 2010, 4(11): 692~703.
- [10] Lei Y D, Tang Z H, Guo B C, Jia D M. *Polym J*, 2010, 42(7): 555~561.
- [11] Ten Brinke J W, Debnath S C, Reuvekamp L, Noordermeer J W M. *Compos Sci Technol*, 2003, 63(8): 1165~1174.
- [12] Liu X, Zhao S. *J Appl Polym Sci*, 2008, 109(6): 3900~3907.
- [13] Castellano M, Conzatti L, Costa G, Falqui L, Turturro A, Valenti B, Negroni F. *Polymer*, 2005, 46(3): 695~703.
- [14] Peng H, Liu L, Luo Y, Wang X, Jia D. *Polym Composite*, 2009, 30(7): 955~961.
- [15] Peng H, Liu L, Luo Y, Jia D, Fu W. *E-Polymers*, 2008.
- [16] 彭华龙, 刘岚, 罗远芳, 傅伟文, 贾德民. *合成橡胶工业*, 2009, 32(3): 227~231.
- [17] Sun Y, Luo Y, Jia D. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107(5): 2786~2792.
- [18] Deng X, Liu F, Luo Y, Chen Y, Jia D. *Prog Org Coat*, 2007, 60(1): 11~16.
- [19] Okada A, Usuki A. *Macromol Mater Eng*, 2006, 291(12): 1449~1476.
- [20] Sengupta R, Chakraborty S, Bandyopadhyay S, Dasgupta S, Mukhopadhyay R, Auddy K, Deuri A S. *Polym Eng Sci*, 2007, 47(11): 1956~1974.
- [21] Wang Y, Zhang L, Tang C, Yu D. *J Appl Polym Sci*, 2000, 78(11): 1879~1883.
- [22] Zhang L, Wang Y, Sui Y, Yu D. *J Appl Polym Sci*, 2000, 78(11): 1873~1878.
- [23] Wu Y P, Zhang L Q, Wang Y Q, Liang Y, Yu D S. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82(11): 2842~2848.
- [24] Liu L, Luo Y, Jia D, Fu W, Guo B. *J Elastom Plast*, 2006, 38(2): 147~161.
- [25] He S, Wang Y, Feng Y, Liu Q, Zhang L. *Nanotechnology*, 2010, 21(11): 115601.
- [26] Liu L, Jia D M, Luo Y F, Guo B C. *J Appl Polym Sci*, 2006, 100(3): 1905~1913.
- [27] 王梦蛟. *轮胎工业*, 2001, 21(002): 99~104.
- [28] 王梦蛟. *轮胎工业*, 1999, 19(5): 280~289.
- [29] Wang M J. *Kgk-Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2007, 60(9): 438~443.
- [30] Wang M J. *Kgk-Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2008, 61(1-2): 33~42.
- [31] Wang M J. *Kgk-Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2008, 61(4): 159~165.
- [32] Wu Y P, Zhao W, Zhang L Q. *Macromol Mater Eng*, 2006, 291(8): 944~949.
- [33] He S J, Wang Y Q, Lin J, Zhang L Q. *Advanced Materials Research*, 2012, 393(28-31).
- [34] Bhattacharya M, Bhowmick A K. *J Mater Sci*, 2010, 45(22): 6126~6138.
- [35] Bhattacharya M, Bhowmick A K. *J Mater Sci*, 2010, 45(22): 6139~6150.
- [36] 黄安民, 王小萍, 贾德民. *高分子学报*, 2012(6).
- [37] 许图远, 王松, 卢咏来, 王文才. *合成橡胶工业*, 2011, 34(6): 489~494.
- [38] Bauhofer W, Kovacs J Z. *Compos Sci Technol*, 2009, 69(10): 1486~1498.
- [39] Geng S, Wang P, Ding T. *Compos Sci Technol*, 2011, 72(1): 36~40.
- [40] Deng F, Ito M, Noguchi T, Wang L, Ueki H, Niihara K-I, Kim Y A, Endo M, Zheng Q-S. *Acs Nano*, 2011, 5(5): 3858~3866.
- [41] Bhattacharyya S, Sinturel C, Bahloul O, Saboungi M-L, Thomas S, Salvétat J-P. *Carbon*, 2008, 46(7): 1037~1045.
- [42] Spitalsky Z, Tasis D, Papagelis K, Galiotis C. *Prog Polym Sci*, 2010, 35(3): 357~401.
- [43] Jiang M-J, Dang Z-M, Yao S-H, Bai J. *Chem Phys Lett*, 2008, 457(4-6): 352~356.
- [44] Thomas P S, Abdullateef A A, Al-Harhi M A, Atieh M A, De S K, Rahaman M, Chaki T K, Khastgir D, Bandyopadhyay S. *J Mater Sci*, 2012, 47(7): 3344~3349.
- [45] Subramaniam K, Das A, Heinrich G. *Compos Sci Technol*, 2011, 71(11): 1441~1449.
- [46] Subramaniam K, Das A, Steinhauser D, Klueppel M, Heinrich G. *Eur Polym J*, 2011, 47(12): 2234~2243.
- [47] Das A, Stoeckelhuber K W, Jurk R, Fritzsche J, Klueppel M, Heinrich G. *Carbon*, 2009, 47(14): 3313~3321.
- [48] Li B, Zhong W-H. *J Mater Sci*, 2011, 46(17).
- [49] Sengupta R, Bhattacharya M, Bandyopadhyay S, Bhowmick A K. *Prog Polym Sci*, 2011, 36(5): 638~670.
- [50] Lian H, Li S, Liu K, Xu L, Wang K, Guo W. *Polym Eng Sci*, 2011, 51(11): 2254~2260.
- [51] Zhan Y, Wu J, Xia H, Yan N, Fei G, Yuan G. *Macromol Mater Eng*, 2011, 296(7): 590~602.
- [52] Zhan Y, Lavorgna M, Buonocore G, Xia H. *J Mater Chem*, 2012, 22(21): 10464~10468.
- [53] Yan N, Xia H, Zhan Y, Fei G. *Macromol Mater Eng*, 2012.
- [54] Yang J, Zhang L Q, Shi J H, Quan Y N, Wang L L, Tian M. *J Appl Polym Sci*, 2010, 116(5).
- [55] Wang L, Zhang L, Tian M. *Wear*, 2011.
- [56] Yang H, Tian M, Jia Q-X, Shi J-H, Zhang L-Q, Lim S-H, Yu Z-Z, Mai Y-W. *Acta Mater*, 2007, 55(18): 6372~6382.
- [57] Yuqi L, Qihua W, Tingmei W, Guangqin P. *J Mater Sci*, 2012, 47(2).

- [58] Yang J, Tian M, Jia Q X, Shi J H, Zhang L Q, Lim S H, Yu Z Z, Mai Y W. *Acta Mater*, 2007, 55(18): 6372~6382.
- [59] Chen L, Chen G, Lu L. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(6): 898~904.
- [60] Chen L, Lu L, Wu D, Chen G. *Polym Composite*, 2007, 28(4): 493~498.
- [61] Mu Q, Feng S. *Thermochim Acta*, 2007, 462(1-2): 70~75.
- [62] Bai X, Wan C, Zhang Y, Zhai Y. *Carbon*, 2011, 49(5): 1608~1613.
- [63] Wang X, Dou W. *Thermochim Acta*, 2011.
- [64] Tang Z, Wu X, Guo B, Zhang L, Jia D. *J Mater Chem*, 2012, 22(15): 7492~7501.
- [65] Frank I W, Tanenbaum D M, Van Der Zande A M, Mceuen P L. *J Vac Sci Technol B*, 2007, 25(6): 2558~2561.
- [66] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J. *Science*, 2008, 321(5887): 385~388.
- [67] Geim A K, Novoselov K S. *Nature Mater*, 2007, 6(3): 183~191.
- [68] Geim A K. *Science*, 2009, 324(5934): 1530~1534.
- [69] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N. *Nano Lett*, 2008, 8(3): 902~907.
- [70] Du M, Guo B, Jia D. *Polym Int*, 2010, 59(5): 574~582.
- [71] Tian M, Qu C, Feng Y, Zhang L. *J Mater Sci*, 2003, 38(24): 4917~4924.
- [72] Song L, Fang S, Zhan J, Hu Y, Wu J. *Polym Composite*, 2010, 31(3): 405~410.
- [73] Shen S, Yang M, Ran S, Xu F, Wang Z. *Journal of Polymer Research*, 2006, 13(6): 469~473.
- [74] Tian M, Cheng L, Liang W, Zhang L. *Macromol Mater Eng*, 2005, 290(7): 681~687.
- [75] Guo B, Chen F, Lei Y, Liu X, Wan J, Jia D. *Appl Surf Sci*, 2009, 255(16): 7329~7336.
- [76] Guo B, Lei Y, Chen F, Liu X, Du M, Jia D. *Appl Surf Sci*, 2008, 255(5): 2715~2722.
- [77] Jia Z, Luo Y, Yang S, Du M, Guo B, Jia D. *J Nanosci Nanotechnol*, 2011, 11(12): 10958~10962.
- [78] Jia Z-X, Luo Y-F, Yang S-Y, Guo B-C, Du M-L, Jia D-M. *Chin J Polym Sci*, 2009, 27(6): 857~864.
- [79] Rooj S, Das A, Heinrich G. *Eur Polym J*, 2011, 47(9): 1746~1755.
- [80] Rooj S, Das A, Thakur V, Mahaling R N, Bhowmick A K, Heinrich G. *Mater Design*, 2010, 31(4): 2151~2156.
- [81] Pasbakhsh P, Ismail H, Fauzi M N A, Abu Bakar A. *Appl Clay Sci*, 2010, 48(3): 405~413.
- [82] Du M, Guo B, Lei Y, Liu M, Jia D. *Polymer*, 2008, 49(22): 4871~4876.
- [83] Lei Y, Tang Z, Zhu L, Guo B, Jia D. *Polymer*, 2011, 52(5): 1337~1344.
- [84] Tian M, Cheng L, Zhang L. *J Appl Polym Sci*, 2008, 110(1): 262~269.
- [85] Tian M, Cheng L, Liang W, Zhang L. *J Appl Polym Sci*, 2006, 101(5): 2725~2731.
- [86] Tian M, Su L, Cai W, Yin S, Chen Q, Fong H, Zhang L. *J Appl Polym Sci*, 2011, 120(3): 1439~1447.
- [87] Tian M, Liang W, Rao G, Zhang L, Guo C. *Compos Sci Technol*, 2005, 65(7): 1129~1138.
- [88] Ghanbari H, Kidane A G, Burriesci G, Ramesh B, Darbyshire A, Seifalian A M. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(11): 4249~4260.
- [89] Zhang Q, He H, Xi K, Huang X, Yu X, Jia X. *Macromolecules*, 2011, 44(3): 550~557.
- [90] Liao M, Zhang X, Fan C, Wang L, Jin M. *J Appl Polym Sci*, 2011, 120(5): 2800~2808.
- [91] Spoljaric S, Genovese A, Shanks R A. *J Appl Polym Sci*, 2012, 123(1): 585~600.
- [92] Chen D, Yi S, Wu W, Zhong Y, Liao J, Huang C, Shi W. *Polymer*, 2010, 51(17): 3867~3878.
- [93] 廖明义, 范诚, 张晓娟, 金美花. *合成橡胶工业*, 2011, 34(5): 346~351.
- [94] Tanaka K, Chujo Y. *J Mater Chem*, 2012, 22(5): 1733~1746.
- [95] Wu J, Mather P T. *Polymer Reviews*, 2009, 49(1): 25~63.
- [96] Mya K Y, Gose H B, Pretsch T, Bothe M, He C. *J Mater Chem*, 2011, 21(13): 4827~4836.
- [97] Knight P T, Lee K M, Chung T, Mather P T. *Macromolecules*, 2009, 42(17): 6596~6605.
- [98] Alvarado-Tenorio B, Romo-Urabe A, Mather P T. *Macromolecules*, 2011, 44(14): 5682~5692.
- [99] 赵阳, 张立群. *橡胶工业*, 2000, 47(8): 497~502.
- [100] Guo B, Chen F, Chen W, Lei Y, Jia D. *Express Polymer Letters*, 2010, 4(529~538).
- [101] Lei Y, Guo B, Chen F, Zhu L, Zhou W, Jia D. *J Nanosci Nanotechnol*, 2011, 11(12): 10701~10705.
- [102] Watcharakul N, Poompradub S, Prasassarakich P. *J Sol-gel Sci Techn*, 2011, 58(2): 407~418.
- [103] Guo B, Chen F, Lei Y, Jia D. *J Macromol Sci Part B-Phys*, 2010, 49(1): 111~121.
- [104] Guo B, Chen F, Lei Y, Chen W. *Polym J*, 2010, 42(4): 319~326.
- [105] 陈维维, 吴思武, 廖振斐, 郭宝春. “确成杯”第七届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文集, 杭州, 2011.
- [106] Chen W, Wu S, Lei Y, Liao Z, Guo B, Liang X, Jia D. *Polymer*, 2011, 52(19): 4387~4395.
- [107] Pradhan S, Costa F R, Wagenknecht U, Jehnichen D, Bhowmick A K, Heinrich G. *Eur Polym J*, 2008, 44(10): 3122~3132.
- [108] Kotal M, Srivastava S K, Bhowmick A K. *Polym Int*, 2010, 59(1): 2~10.
- [109] Thakur V, Das A, Mahaling R N, Rooj S, Gohs U, Wagenknecht U, Heinrich G. *Macromol Mater Eng*, 2009, 294(9):

561~569.

- [110] Kuila T, Srivastava S K, Bhowmick A K. *J Appl Polym Sci*, 2009, 111(2): 635~641.
- [111] Pradhan B, Srivastava S K, Ananthakrishnan R, Saxena A. *J Appl Polym Sci*, 2011, 119(1): 343~351.
- [112] Das A, Wang D-Y, Leuteritz A, Subramaniam K, Greenwell H C, Wagenknecht U, Heinrich G. *J Mater Chem*, 2011, 21(20): 7194~7200.
- [113] Haixia W, Changhua L, Jianguang C, Yajuan Y, Yun C. *Polym Int*, 2010, 59(7): 923~930.
- [114] Brandao L S, Mendes L C, Medeiros M E, Sirelli L, Dias M L. *J Appl Polym Sci*, 2006, 102(4): 3868~3876.
- [115] Bestaoui N, Spurr N A, Clearfield A. *J Mater Chem*, 2006, 16(8): 759~764.
- [116] Dal Pont K, Gerard J F, Espuche E. *Eur Polym J*, 2012, 48(1): 217~227.
- [117] Lu M, Wang Y, Wu Y, Quan Y, Wu X, Zhang L, Guo B. *Macromol Mater Eng*, 2012, 297(1): 20~25.
- [118] Wang X, Huang A, Jia D, Li Y. *Eur Polym J*, 2008, 44(9): 2784~2789.
- [119] Yehia A A, Akelah A M, Rehab A, El-Sabbagh S H, El-Nashar D E, Koriem A A. *Mater Design*, 2012, 33:11~19.
- [120] Sadhu S, Bhowmick A K. *J Polym Sci Polym Phys*, 2005, 43(14): 1854~1864.
- [121] Chakraborty S, Sengupta R, Dasgupta S, Mukhopadhyay R, Bandyopadhyay S, Joshi M, Ameta S C. *J Appl Polym Sci*, 2009, 113(2): 1316~1329.
- [122] Leone G, Boglia A, Bertini F, Canetti M, Ricci G. *J Polym Sci Polym Chem*, 2010, 48(20): 4473~4483.
- [123] Yuan X, Li X, Zhu E, Hu J, Cao S, Sheng W. *Carbohydr Polym*, 2010, 79(2): 373~379.
- [124] Chaichua B, Prasassarakich P, Poompradub S. *J Sol-gel Sci Techn*, 2009, 52(2): 219~227.
- [125] Bandyopadhyay A, De Sarkar M, Bhowmick A. *J Mater Sci*, 2005, 40(1): 53~62.
- [126] Xu C, Chen Y, Wang Y, Zeng X. *Polym Composite*, 2011, 32(12): 2084~2092.
- [127] Xu C, Chen Y, Zeng X. *J Appl Polym Sci*, 2012.
- [128] Lu Y, Liu L, Tian M, Geng H, Zhang L. *Eur Polym J*, 2005, 41(3): 589~598.
- [129] Bhowmick A K, Bhattacharya M, Mitra S, Maji P K, Choudhury A, George J J, Basak G C, Kumar K D. *Kgk-Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2010, 63(5): 192~196.
- [130] Mark J E. *Accounts Chem Res*, 2006, 39(12): 881~888.
- [131] Bokobza L. *Kgk-Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2009, 62(1-2): 23~27.
- [132] Mark J E, Erman B, Eirich F F R. *Science And Technology Of Rubber*. Academic Press, 2005.
- [133] Vilgis T A, Heinrich G. *Reinforcement of Polymer Nano-Composites: Theory, Experiments and Applications*. Cambridge University Press, 2009.
- [134] Kilian H, Strauss M, Hamm W. *Rubber Chem Technol*, 1994, 67(1): 1~16.
- [135] Kohls D, Beaucage G. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002, 6(3): 183~194.
- [136] Heinrich G, Klüppel M, Vilgis T A. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002, 6(3): 195~203.
- [137] Wang Z, Liu J, Wu S, Wang W, Zhang L. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12(12): 3014~3030.
- [138] Lu M, Zhou J, Wang L, Zhao W, Lu Y, Zhang L, Liu Y. *J Appl Polym Sci*, 2011, 120(4): 2459~2467.
- [139] Hamed G. *Rubber Chem Technol*, 2007, 80(3): 533~544.
- [140] Liu J, Cao D, Zhang L. *J Phys Chem C*, 2008, 112(17): 6653~6661.
- [141] Liu J, Cao D, Zhang L. *J Chem Phys*, 2009, 131(3): 034903~034903.
- [142] Liu J, Zhang L, Cao D, Wang W. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11(48): 11365~11384.
- [143] Liu J, Wu S, Zhang L, Wang W, Cao D. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13(2): 518~529.
- [144] Liu J, Wu Y, Shen J, Gao Y, Zhang L, Cao D. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13(28): 13058~13069.
- [145] Lu Y. *J Mater Sci*, 2003, 38(5): 1081~1085.
- [146] Balachandran M, Devanathan S, Muraleekrishnan R, Bhagawan S. *Mater Design*, 2012, 35:854~862.
- [147] Allegra G, Raos G, Vacatello M. *Prog Polym Sci*, 2008, 33(7): 683~731.
- [148] Yagyu H, Utsumi T. *Comp Mater Sci*, 2009, 46(2): 286~292.
- [149] Motamedi M, Eskandari M, Yeganeh M. *Mater Design*, 2012, 34:603~608.
- [150] Liu J, Gao Y, Cao D, Zhang L, Guo Z. *Langmuir*, 2011, 27(12): 7926~7933.
- [151] Stoeckelhuber K W, Das A, Jurk R, Heinrich G. *Polymer*, 2010, 51(9): 1954~1963.
- [152] Brown D, Marcadon V, Mele P, Alberola N D. *Macromolecules*, 2008, 41(4): 1499~1511.
- [153] Angellier H, Molina-Boisseau S, Dufresne A. *Macromol Symp*, 2006, 233:132~136.
- [154] Zhou J, Yu T, Wu S, Xie Z, Yang Y. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49(4): 1691~1696.
- [155] Bras J, Hassan M L, Bruzesse C, Hassan E A, El-Wakil N A, Dufresne A. *Ind Crop Prod*, 2010, 32(3): 627~633.
- [156] 古菊, 李雄辉, 贾德民, 罗远芳, 程镨时. *高分子学报*, 2009, 7:595~598.

- [157] 古菊, 林路, 罗远芳, 贾德民. 高分子学报, 2012(8): 852~860.
- [158] Heinrich G, Klüppel M. Filled Elastomers Drug Delivery Systems, 20021~44.
- [159] Kohjiya S, Kato A, Ikeda Y. Prog Polym Sci, 2008, 33(10): 979~997.

Some New Advances in Rubber Nanocomposites

FENG Wen-jiang, JIA De-min*, GUO Bao-chun

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

Abstract: In the last decade, many new rubber nanocomposite systems emerge. Comparing with more traditional systems, these new rubber nanocomposite systems exhibit design flexibility, new performance, especially various functional performance. This article reviews the new developments in designs and processing methods for rubber nanocomposites. Based on current status, the authors emphasize some valuable directions for rubber nanocomposites.

Key words: Rubber; Nanocomposite; Design; Processing method