

· 研究论文 ·

## 仿生天然橡胶生胶的流变行为表征

黄绍永 徐晓雷\* 叶峰\* 陈全

(高分子物理与化学国家重点实验室 中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

**摘要** 明确橡胶的流变行为对于理解其链结构和加工行为,以及二者之间的关系至关重要.本文中通过流变学测试手段对比研究了仿生天然橡胶和天然橡胶的生胶的线性黏弹行为和非线性流变行为.相比于商品化合成异戊橡胶,文中的仿生天然橡胶和天然橡胶表现出更为相近的线性黏弹行为,主要表现为近乎相同的平台模量、末端弛豫时间、复数黏度,以及在加工窗口区域相同的剪切黏度对剪切速率的依赖性.非线性松弛行为的结果表明,天然橡胶和仿生天然橡胶的松弛模量对于时间均表现为幂律关系,对时间和应变的依赖具有可分离性,二者的衰减函数对应变的依赖性由于链结构和微观精细结构的不同而存在一定差异.

**关键词** 仿生天然橡胶,天然橡胶,线性黏弹性,衰减函数

**引用:** 黄绍永,徐晓雷,叶峰,陈全.仿生天然橡胶生胶的流变行为表征.高分子学报,2024,55(3),359-368

**Citation:** Huang, S. Y.; Xu, X. L.; Ye, F.; Chen, Q. Rheological behavior of biomimetic rubber. *Acta Polymerica Sinica*, 2024, 55(3), 359-368

天然橡胶(NR)是一种具有高分子量、分子量双峰分布且具有长支链的聚合物材料,主要成分是顺式-1,4聚异戊二烯.此外,NR含有约6%的非橡胶成分,包括蛋白质(~2.2%)、脂质(~3.4%)、灰分(~0.2%)与其他(~0.1%).其中蛋白质和脂质与聚异戊二烯通过化学作用接枝到橡胶分子链末端,并通过物理作用生成交联结构,构成相当数量的凝胶相<sup>[1-3]</sup>,进而影响其加工性能、力学性能、阻尼性能等关键使役性能.研究表明,非橡胶组分,尤其是生物组分蛋白质和磷脂,被认为是NR优异力学性能的重要来源<sup>[1]</sup>.

NR被认为是综合性能最佳的橡胶材料,其诸多关键力学性能达到了良好的平衡,在轮胎、防振材料等领域有着重要应用.然而,相较于全球日益增加的需求,高性能NR的产量严重不足.合成异戊橡胶(IR)由于主要成分与NR相同,因此被认为是NR的最佳替代. IR根据催化剂可以分为钛系、锂系和稀土系.这3类催化剂均能

够得到高含量的顺式-1,4聚异戊二烯,但在链结构和微观精细结构等方面存在很大区别,导致其流变加工和使役性能等主要物理性能与NR存在一定差异.研究发现,在分子量和分布接近的前提下,NR在加工流变方面往往表现出更高的剪切黏度、更长的松弛时间、更宽的损耗峰<sup>[4]</sup>;在力学方向,NR表现出高强度、高模量、高定伸应力等.NR的这些特征主要归因于高分子量组分、长支链结构、蛋白质和磷脂等生物组分的存在所产生的微观精细结构,以及由此引起的较强的应变诱导结晶能力<sup>[5-10]</sup>.

对比NR的链结构和微观精细结构的特点,通过引入蛋白质、磷脂等方法对合成橡胶的分子链末端基团进行化学改性和仿生接枝,是制备仿生天然橡胶(BMR)成为替代高性能NR的关键. BMR被称为“合成天然橡胶”,它的分子链结构、微观精细结构,以及主要的物理性能与NR最为相近<sup>[11,12]</sup>.理解BMR的分子链结构和加工行

2023-10-23收稿,2023-11-15录用,2024-01-15网络出版;中国科学院先导项目(项目号XDC0600000)资助.

\*通信联系人, E-mail: xlxu@ciac.ac.cn; yefeng@ciac.ac.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23213

为, 以及二者之间的关系, 对于优化分子设计和材料的精准成型至关重要. 在实验和工业领域, 流变学方法已成为聚合物的基本表征方法, 能够揭示聚合物的链结构、加工流变性能、力学性能等重要信息<sup>[13]</sup>. 在过去几十年里, 聚合物的流变性能与分子结构之间的关系一直是重要的研究课题, 促进了分子流变学的发展, 如管子模型在微观上很好地描述了多种不同拓扑结构的聚合物的黏弹性; 同时也有助于建立并解释关键参量之间的标度关系<sup>[14-16]</sup>. 流变性质的链长和拓扑结构的依赖性提供了与分子结构的联系, 构建了分子结构和流变性质之间的相关性. 例如: 线形聚合物熔体的零剪切黏度  $\eta_0$  与分子量  $M$  之间的标度关系,  $\eta_0 = KM^\alpha$ , 其中随着分子量的增加,  $\alpha$  的取值从 $\sim 1$ , 到 $\sim 3.4$ , 最后是 $\sim 3$ , 该标度关系可以在管子理论的框架下很好地解释<sup>[17,18]</sup>.

本工作选用所制备的BMR作为研究对象, 比对一种商品化的高性能NR, 以一种进口IR作为对照, 采用旋转流变仪对比研究其线性黏弹性和非线性流变行为, 揭示材料的分子链结构特点和加工流变特性, 探索样品的分子结构与加工流变行为之间的关系.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

凝胶渗透色谱(GPC), 用于测试样品的分子量( $M_w$ ,  $M_n$ )及分子量多分散指数( $M_w/M_n$ ), 设备型号: 美国安捷伦PL-GPC 50, 检测器RI, 色谱柱PL gel Mined-B LS. 示差扫描量热仪(DSC), 主要用于测试样品的玻璃化转变温度( $T_g$ ), 设备型号: 美国TA公司的DSC TA Q20. 旋转流变仪, 用于构建橡胶样品的线性黏弹性主曲线, 以及测试非线性松弛行为, 设备型号: 美国TA公司ARES G2, 配套超低温单元可提供 $-50^\circ\text{C}$ 低温条件测试氛围. 配套PTD-200加热台, 样品的线性黏弹行为测试采用8 mm平板, 即PP8; 样品的非线性松弛行为的测试采用锥板CP8, 直径8 mm, 锥度0.0402 rad.

选用一种高标号NR烟片胶(标号RSS3, 泰国), 其中含有蛋白 $\sim 3.0\%$ , 磷含量 $\sim 0.1\%$  (其中的磷脂包括多种成分, 同时可能含有磷酸盐, 因此按磷含量计), 灰分 $\sim 0.2\%$ ; 一种商品化IR (标号SKI-5PM, 俄罗斯), 含有磷酸盐 $\sim 0.1\%$ , 灰分

$\sim 0.2\%$ ; 以及所制备的2种仿生天然橡胶, BMR-L和BMR-H, 其合成路线详见文献<sup>[11,12]</sup>. 其中-L和-H分别表示体系内部的非橡胶生物组分(主要是蛋白质和磷脂)的含量相对较低和相对较高, 其中蛋白质的含量分别为 $\sim 0.5\%$ 和 $\sim 2.0\%$ , 灰分 $\sim 0.2\%$ .

### 1.2 实验方法

采用GPC测试4种样品的分子量及分子量多分散指数, 测试标样是聚苯乙烯(PS), 流动相是四氢呋喃溶剂(THF), 流速1 mL/min. 样品在THF中充分溶解, 之后用孔径1  $\mu\text{m}$ 的滤膜过滤, 采用GPC测试溶液部分的分子量. 其中, 由GPC测试得到的各样品的重均( $M_w$ )和数均( $M_n$ )分子量和分子量多分散指数( $M_w/M_n$ ), 参见表1.

**Table 1** The weight-/number-average molecular weight and polydispersion index of the samples used.

Sample	$M_w (\times 10^6)$	$M_n (\times 10^6)$	$M_w/M_n$
NR	3.05	1.08	2.90
IR	1.87	0.72	2.60
BMR-H	1.48	0.65	2.27
BMR-L	1.17	0.47	2.47

采用DSC测试材料的玻璃化转变温度( $T_g$ ), 过程如下: 先称量约7 mg样品, 放入铝坩埚内并密闭. 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $145^\circ\text{C}$ , 等温3 min, 充分消除材料的热历史. 随后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温至 $-90^\circ\text{C}$ , 平衡1 min; 再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $145^\circ\text{C}$ , 记录二次升温过程中热流与温度的关系.

采用旋转流变仪ARES G2分别测试4种橡胶在不同温度下的频率扫描, 检测间距 $\sim 0.8$  mm, 角频率范围 $100\sim 0.1$  rad/s, 温度范围 $-50\sim 140^\circ\text{C}$ ; 流变测试过程在 $\text{N}_2$ 氛围下进行, 以防止橡胶材料老化.

非线性流变行为测试, 采用旋转流变仪ARES G2, 选用应力松弛模式, 锥板CP8 mm (锥度0.0402 rad), 测试间距0.0558 mm, 测试4种样品的松弛行为, 测试温度 $100^\circ\text{C}$ , 应变范围 $10\%\sim 1000\%$ .

构建样品的线性黏弹性主曲线: 基于时温等效原理, 对不同测试温度下的频率扫描结果进行叠加, 构建储能模量( $G'$ )和损耗模量( $G''$ )对角频率( $\omega$ )的主曲线. 选择合适的参照温度 $T_r=0^\circ\text{C}$ . 对不同温度下测量的 $G'$ 和 $G''$ 进行归一化处理, 使

用强度因子  $b_T = \rho_r(T_r + 273.15)/\rho(T + 273.15)$  进行模量的归一化处理, 其中  $\rho$  和  $\rho_r$  分别对应于在温度  $T$  和参照温度  $T_r$  时材料的密度. 相对于温度变化的大小, 密度在所测量的温度范围内变化很小, 因此取  $b_T = (T_r + 273.15)/(T + 273.15)$ . 通过  $b_T G'$  和  $b_T G''$  实施归一化. 根据横向位移因子  $a_T(T_r)$  进行时间-温度叠加, 获得线性黏弹性主曲线<sup>[19]</sup>. 复数黏度  $\eta^*$  和损耗因子  $\tan\delta$  分别通过  $\eta^* = (G'^2 + G''^2)^{0.5}/\omega$ ,  $\tan\delta = G''/G'$  计算获得<sup>[19]</sup>.

非线性松弛行为的数据分析: 橡胶在快速大形变下的剪切松弛模量  $G(t, \gamma)$  随着剪切应变  $\gamma$  的增加而减小, 在足够长的时间尺度上(远长于 Rouse 松弛时间), 剪切松弛模量对时间和应变的依赖性表现为可分离性, 即  $G(t, \gamma) = G(t) \cdot h(\gamma)$ . 其中,  $G(t)$  是线性松弛模量, 被称为记忆函数, 而  $h(\gamma)$  是衰减函数(damping function)<sup>[20-24]</sup>. Doi 和 Edwards 的管子模型理论认为, 分子链在大形变下, 被拉伸的链分子在起始阶段沿着管子发生快速回缩, 且衰减函数  $h(\gamma) = G(t, \gamma)/G(t)$  可以描述分子链在回缩过程中导致的解缠结和链初始取向和拉伸的衰减<sup>[19]</sup>. 具体的分析步骤就是将不同应变下测试的应力松弛结果做双对数图  $\lg G(t, \gamma) \sim \lg t$  曲线, 将曲线通过纵向平移与线性  $\lg G(t) \sim \lg t$  叠加, 纵向的平移因子即为  $-\lg h(\gamma)$ . 之后,  $\lg h(\gamma)$  对  $\lg \gamma$  作图, 其中  $\lg h(\gamma)$  对  $\lg \gamma$  的变化反映材料的非线性松弛行为.

## 2 结果与讨论

### 2.1 玻璃化转变行为

图1是4种橡胶样品的DSC二次升温曲线, 在-70~-60 °C可以观察到各个样品明显的玻璃化转变过程, 其中NR、IR、BMR-H和BMR-L的玻璃化转变温度( $T_g$ )分别为-66.4、-65.8、-65.7、-65.6 °C. 总体上, 4种橡胶生胶样品的  $T_g$  相差很小. 其中合成异戊橡胶IR和仿生天然橡胶BMR-L, BMR-H的  $T_g$  基本相同, 而NR的  $T_g$  略小. 由于4种橡胶样品的  $T_g$  几乎相同, 所以在构筑线性黏弹性主曲线过程中, 各个样品采用相同的参照温度  $T_r$ .

### 2.2 线性黏弹性行为

从表1可以看到NR的重均分子量明显地高于IR和BMR-H、BMR-L. 材料的链结构, 包括分子量及多分散指数, 对其线性黏弹行为有重要

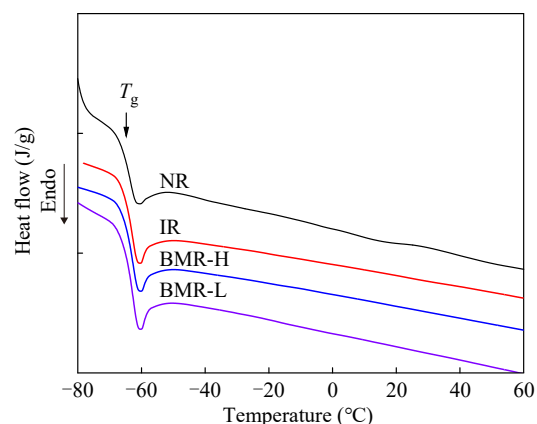
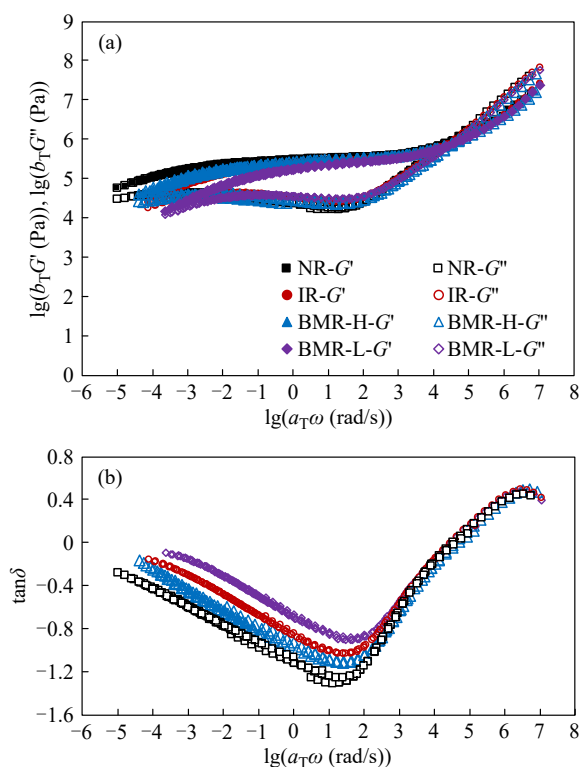


Fig. 1 The glass transition temperatures ( $T_g$ ) of NR, IR, BMR-H and BMR-L.

影响. 图2展示了4种样品的线性黏弹性(LVE)类主曲线(类主曲线表示在时温等效不完全成立下得到的平移曲线), 即储能模量  $G'$ , 损耗模量  $G''$  与角频率  $\omega$  的关系, 以及损耗因子  $\tan\delta (= G''/G')$  与  $\omega$  的依赖关系. 从图2(a)可以看到4种样品的线性黏弹性松弛过程, 包括高频Rouse区、橡胶平台区和固液转变区(即低频下  $G''$  和  $G'$  出现交点的区域), 由于高温下发生热交联或热降解, 测试中无法获得最终的末端松弛行为.

由于4种橡胶样品的  $T_g$  差别很小, 因此其Rouse区基本重合, 对应着聚异戊二烯Rouse链段的松弛行为. 随着  $\omega$  的降低, 4种样品的LVE都进入橡胶平台区, 该松弛过程对应着缠结或交联的网络结构. 由于所有的样品均为生胶, 平台模量应主要反映聚异戊二烯的链段缠结作用. 对于天然橡胶和仿生天然橡胶, 非橡胶生物组分所产生的物理交联作用对平台也可能有部分贡献. 通常, 平台模量可表达为  $G_N = \rho RT(1/M_c + 1/M_c)$ , 其中,  $M_c$  为缠结分子量,  $M_c$  为测试温度和频率下尚未松弛的物理交联点之间的分子量<sup>[15,16]</sup>. 在低频区, 样品的网络链段在发生解缠结之后,  $G'$  与  $G''$  逐渐接近, 二者相交时样品开始流动. 因此  $G'$  与  $G''$  的交点反映了类固体到类液体的转变在测试的温度和频率窗口的发生.

BMR-L和IR在实验窗口能够观察到  $G'$  与  $G''$  相交, 而BMR-H与NR的链末端松弛时间明显更长, 主要原因在于蛋白质和磷脂组分, 以及NR内部复杂精细结构导致链间出现较强的相互作用, 致使材料的链末端松弛明显地变慢. 同时NR的高分子量也是导致其末端松弛时间较长的



**Fig. 2** (a) Linear viscoelasticity (LVE) pseudo-master curves of storage modulus  $G'$  and loss modulus  $G''$ , as functions of angle frequency ( $\omega$ ) for nature rubber (NR), isoprene rubber (IR), and two biomimetic rubbers BMR-H and BMR-L. The reference temperature is  $T_r=0$  °C. (b) Plots of  $\tan \delta = G''/G'$  against angular frequency  $\omega$ , and the results of BMR-L, IR, BMR-H, NR are represented by lozenge, circle, triangle and square symbols, respectively.

原因之一。由此可见，BMR通过仿生接枝方法引入蛋白质、磷脂等非橡胶组分能够显著调控链结构以及微观精细结构，进而延迟链末端松弛，同时提高弹性模量 $G'$ ，使之具有与NR更为接近的线性黏弹行为。

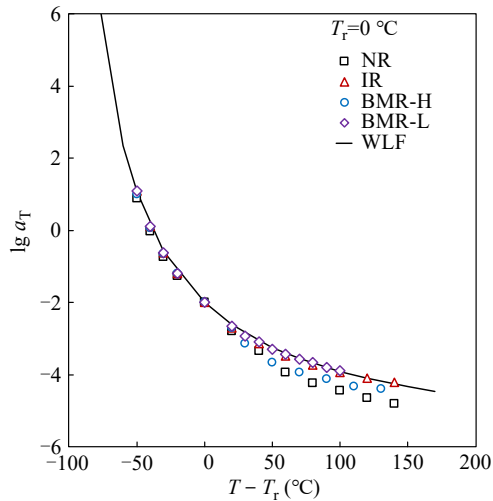
4个样品的区别在平台模量、固液转变温度、时温等效失效程度和平移因子上均有所体现，分别介绍如下。

**平台模量：**通过分析图2(a)中的LVE类主曲线，定义4种材料在 $G''$ 最低值所对应的 $G'$ 为平台模量 $G_N$ 。在 $T_r=0$  °C，平台模量的顺序是 $G_{N,NR} (\sim 10^{5.52} \text{ Pa}) > G_{N,BMR-H} (\sim 10^{5.50} \text{ Pa}) > G_{N,IR} (\sim 10^{5.49} \text{ Pa}) > G_{N,BMR-L} (\sim 10^{5.41} \text{ Pa})$ 。一方面，NR和BMR-H非橡胶生物组分的存在可能导致体系中物理交联或者少量的结晶有序结构，这些结构的物理交联作用有助于增加缠结和交联的总体数密度。另一方面，含非橡胶生物组分较少的BMR-L的模量非

但没增加，反而有下降趋势，这表明体系中的生物组成由于含量较少，没有形成有效的物理交联。此外，由于分子量分布的原因，少量的小分子量组分可能在平台区已经发生了松弛并充当溶剂的作用，造成 $G_N$ 下降。因此，上述平台模量的微弱区别还不能作为断定样品结构差异的充分证据。

**时温失效：**4个样品的时温失效情况在图2(a)和2(b)中均有体现，且在 $\tan \delta$ 中更为明显。4个样品的行为可归为两大类：IR和BMR-L比较类似，时温等效基本成立，而NR和BMR-H在低频区域，即 $G''$ 出现最低值更低频的区域则表现出明显的时温等效失效。这种失效行为是由于应力松弛机制变化所引起的。对于频率高于 $G''$ 最低值的区域(即 $10^2$  rad/s或者更高频的区域)，松弛是由于高分子Rouse链段的松弛所主导的，因此该频率范围内的模量可叠加。然而，当对于频率低于 $G''$ 最低值的区域，高分子链的链蠕动(reptation)导致了缠结松弛。对于IR和BMR-L，由于物理交联几乎可以忽略，因此主导reptation的链摩擦系数与主导Rouse链段运动的链摩擦系数随温度变化一致，使得高频和低频的模量的温度依赖性一致，时温等效成立；而对于NR和BMR-H，由于物理交联或者少量有序区域的存在，链的缠结松弛的温度依赖性除了受到链摩擦系数随温度的变化外，还受到这些物理交联随着温度的变化相关，因此高频和低频的模量的温度依赖性出现了不一致，进而导致了时温等效的失效，此外，物理交联的数量也存在着链间分布，导致不同链长的高分子链的温度依赖性也存在一定的分布，进一步加剧了时温等效的失效。

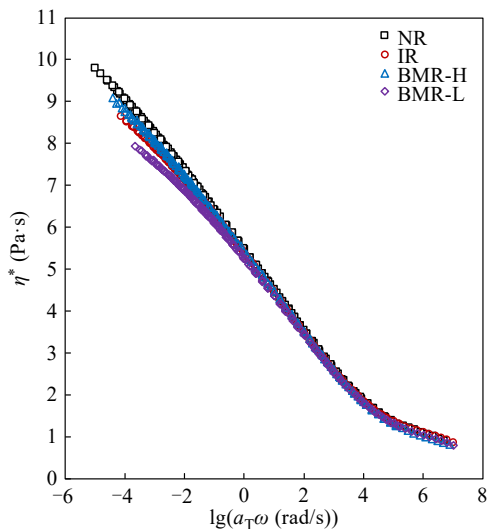
图3是样品的LVE位移因子 $a_T$ 对 $T - T_r$ 作图，其中 $T_r=0$  °C，二者的变化关系反映了材料的线性黏弹行为对温度依赖的强弱关系。采用Williams-Landel-Ferry (WLF)方程拟合IR的实验结果可以得到 $\lg a_T = [-6.233 \times (T - T_r)]/[117.460 + (T - T_r)]$ 。对比发现，BMR-L的实验结果与基于IR的WLF拟合曲线在 $-50 \sim 140$  °C的温度范围基本重合，说明二者的线性黏弹性的温度依赖性主要表现是链缠结与解缠结的温度依赖。而对于NR和BMR-H，其低温区( $T < 20$  °C)的线性黏弹性对温度的依赖关系与WLF拟合曲线基本重合，随着温度的升高，体系内部的非橡胶组分所引起



**Fig. 3** Plots of LVE shift factors  $a_T$  in Fig. 2 against  $T - T_r$ . Solid line represents predictions of WLF equation,  $\lg a_T = [-6.233 \times (T - T_r)]/[117.460 + (T - T_r)]$ .

的链间相互作用，比如物理交联和局部有序结构开始发生解离，这些作用叠加在 Rouse 链段摩擦系数的变化之上，使得解缠结和链蠕动的活化能增加，导致了更强的模量的温度依赖性<sup>[25]</sup>。其中，NR 的偏离程度相对更大。这说明 NR 当中的非橡胶生物组分以及内部的局部有序结构，导致松弛活化能的增加更加显著。

图 4 对比了 4 个样品的复数黏度  $\eta^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}/\omega$  对角频率  $\omega$  的依赖关系。在  $\omega > 10^2$  rad/s 的高频区，4 种橡胶材料的  $\eta^* \sim \omega$  基本重合；而在低频区，其  $\eta^*$  的大小关系依次为  $\eta^*(\text{NR}) > \eta^*(\text{BMR-H}) > \eta^*(\text{IR}) > \eta^*(\text{BMR-L})$ 。这些趋势均与图 2



**Fig. 4** Plots of complex viscosity  $\eta^*$ ,  $\eta^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}/\omega$ , against angular frequency  $\omega$  at  $T_r = 0$  °C for NR, IR, BMR-H and BMR-L.

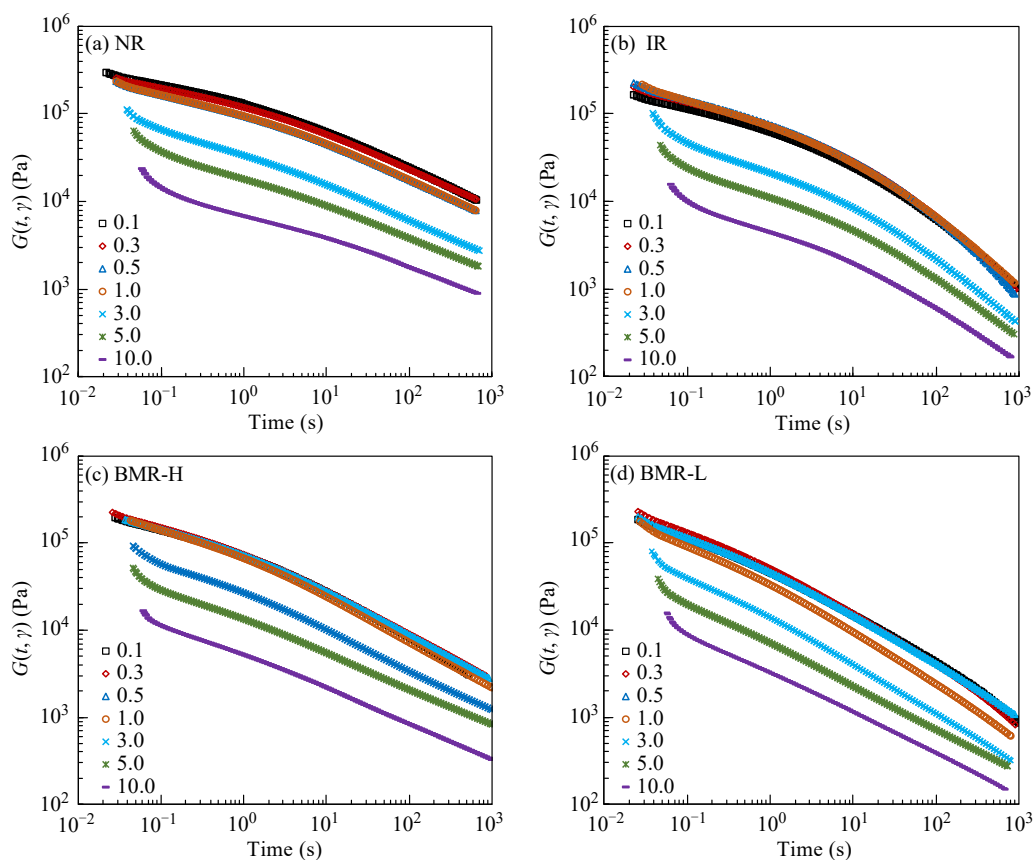
中的  $G'$  与  $G''$  随着频率的变化一致。根据 Cox-Merz 定则，中低剪切速率  $\dot{\gamma}$  下，剪切黏度的变化由剪切诱导的解缠结主导，此时剪切黏度  $\eta \sim \dot{\gamma}$  与 LVE 的  $\eta^* \sim \omega$  相一致。以上 4 种橡胶材料的制品加工主要以挤出和压延成型为主，对应的加工窗口的剪切速率通常为  $0.1 \sim 1000$   $\text{s}^{-1}$ ，此时的剪切应力和剪切黏度可以近似为幂律行为，即  $\sigma \cong K\dot{\gamma}^n$  和  $\eta_0 \cong K\dot{\gamma}^{n-1}$ ，其中  $n$  在 0 和 1 间取值。

### 2.3 非线性松弛行为

橡胶材料在挤出、压延、注塑等加工和应用过程中，通常经历连续、快速的大形变，这些过程都超出了材料的线性黏弹区，表现为非线性流变行为<sup>[26,27]</sup>。对于缠结高分子，其剪切松弛模量  $G(t, \gamma)$  随剪切应变  $\gamma$  的增加而减小。在 reptation 主导松弛行为的长时间区域，缠结高分子的松弛模量通常表现为对时间和应变依赖的可分离性，即  $G(t, \gamma) = G(t) \times h(\gamma)$ 。其中， $G(t)$  是线性松弛模量，与时间相关，反映其线性黏弹行为；而  $h(\gamma)$  与应变相关，反映分子链在快速大形变下的回缩这一非线性松弛行为。Doi-Edwards (DE) 对于时间和应变依赖性的可分离的理论解释被众多实验结果支持，得到了广泛的接受：Doi 和 Edwards 认为，在施加大应变后，高分子链沿着管子的轮廓长度回缩到无扰条件下该长度的特征时间要短于链蠕动 (reptation) 的特征时间。在链回缩时间之后，末端松弛时间之前，高分子链的松弛行为均由高分子链蠕动机理主导，因此模量随着时间的变化一致并与线性流变行为吻合，从而导致了时间和应变依赖的可分离性<sup>[19]</sup>。

对于分子量分布较窄的柔性缠结高分子，其  $h(\gamma)$  与分子量无关<sup>[17-23]</sup>。然而，对于分子量分布较宽，或者存在支化结构、长支链、物理交联的高分子材料，其衰减函数  $h(\gamma)$  与分子量及分布、支化结构、长支链等链结构因素和链间的物理交联作用密切相关<sup>[22]</sup>。这些作用甚至会导致时间应变可分离性的失效<sup>[19]</sup>。比较 4 种样品的衰减函数有助于理解链结构和加工行为的差别，对于理解材料的加工行为，构建本构方程至关重要<sup>[26, 27]</sup>。

图 5 比较了 4 种橡胶材料的应力松弛行为，对应的剪切模量  $G(t, \gamma)$  随时间的  $\lg$ - $\lg$  变化，在线性黏弹区，不同应变测试的  $G(t, \gamma) \sim t$  几乎完全重合；而在大应变条件下， $G(t, \gamma)$  随着应变的增加而减小。为了排除壁滑或者熔体破裂可能造成的



**Fig. 5** Plots of shear modulus  $G(t, \gamma)$  against time ( $t$ ) for (a) NR, (b) IR, (c) BMR-H and (d) BMR-L at 100 °C. The numbers inset represent various shear strain at 0.1~10.0.

影响,我们在剪切松弛测试的前后都进行了频率扫描以确认重复性,以此来确保板与样品的接触在测试过程中没有损失.

为了理解4种材料在大应变下的非线性松弛行为,获得与应变相关的衰减函数 $h(\gamma)$ ,将 $\lg G(t, \gamma)$ 对 $\lg t$ 的曲线纵向平移,以达到与线性松弛模量 $G(t)$ 进行归一化处理,得到 $\lg h(\gamma) = \lg(G(t, \gamma)/G(t))$ ,结果如图6所示.由图6可见,对于4种橡胶样品,在足够长的时间尺度上,大形变的松弛模量 $G(t, \gamma)$ 与线性区的松弛模量 $G(t)$ 基本重合,表明4种橡胶样品在应变区的剪切模量具有时间-和应变-依赖的可分离性.该结果和此前的线性流变结果均表明,含非橡胶生物组分较多的BMR-H样品的流变性能更接近于NR.

通过仔细比较每个样品不同应变下得到的模量可知,4种样品大应变下得到的曲线松弛分布均宽于线性黏弹模量(即应变在0.1条件下得到的结果).由于该松弛分布的变化,平移后的大应变测试结果(例如应变等于10.0的结果)在0.1~10 s区域内的模量略低于线性模量,而在100 s以上

略高于线性模量.由于0.1 s以上的测试区间内的模量均低于平台模量 $G_N (=10^{5.4} \sim 10^{5.5} \text{ Pa})$ ,因此可以认为松弛是由解缠结主导.在该时间窗口内,模量的衰减的程度应当具有时间依赖性,即越是增加松弛时间,则衰减的程度越弱.这种松弛模式随着应变的变化在IR和BMR-L中更加显著.

图7比较了上述4个样品的衰减函数 $h(\gamma)$ 对于应变 $\gamma$ 的依赖性,图中实线是Doi-Edwards(DE)模型的预测结果.DE模型认为剪切模式下的 $h(\gamma)$ 与描述分子应变的定向张量 $Q$ 相同<sup>[17, 18, 23]</sup>,即式(1):

$$h(\gamma) = Q_{\gamma\gamma}(\gamma) \quad (1)$$

其中下标 $x$ 和 $\gamma$ 分别表示剪切和剪切梯度方向. $Q$ 有严谨的表达式,如式(2):

$$Q = \frac{1}{\langle |E \cdot \tilde{u}_{\text{eq}}| \rangle} \left\langle \frac{(E \cdot \tilde{u}_{\text{eq}})(E \cdot \tilde{u}_{\text{eq}})}{|E \cdot \tilde{u}_{\text{eq}}|} \right\rangle \quad (2)$$

其中的 $\langle \dots \rangle$ 表示与缠结链段的末端矢量相平行的 $\tilde{u}_{\text{eq}}$ 在各向同性分布上的平均值.经无关联排列近似(independent alignment approximation)处理,得到式(3):

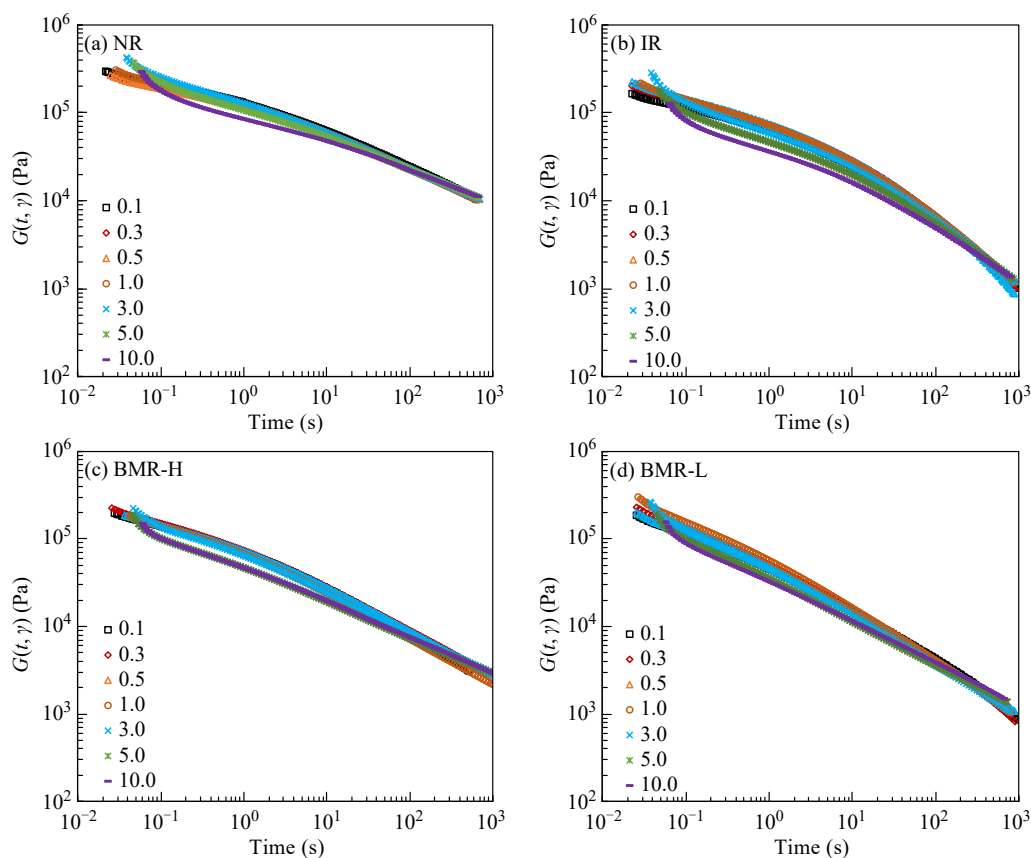


Fig. 6 Plots of the ratio between strain relaxation modulus  $G(t, \gamma)$  and damping function  $h(\gamma)$  to coincide the linear relaxation modulus  $G(t)$  at a long relaxation time scale, and thus  $h(\gamma)$  is obtained.

$$Q^{IAA} = \left\langle \frac{(E \cdot \tilde{\mathbf{u}}_{eq})(E \cdot \tilde{\mathbf{u}}_{eq})}{|E \cdot \tilde{\mathbf{u}}_{eq}|^2} \right\rangle \quad (3)$$

$Q$  和  $Q^{IAA}$  分别指严谨和近似的 DE 模型的定向张量，用于测量分子应变。

支化链的每一条臂都有一个末端，与线形链相同，因此由 DE 模型预测的支化链和线形链的衰减函数  $h(\gamma)$  是相同的。其中，严谨的  $h(\gamma)$  是由式(1)和式(2)计算得到的。当  $\gamma$  小于 10 时，DE 模型的预测结果可以用经验公式  $h(\gamma) = 1/(1 + 0.27\gamma^2)$  近似得到<sup>[18]</sup>。因此，在  $\gamma < 10$  区域，我们采用近似方法获得 DE 预测的  $h(\gamma) \sim \gamma$  结果，如图 7。

虽然 4 种样品出现模量衰减的起始应变略有不同，但在大应变条件下 ( $\gamma=10$ ) 的衰减趋于一致，均相对于 DE 模型预测更弱，表现为 Type-B 行为<sup>[21, 22]</sup>。4 种样品更弱的衰减表明大应变下解缠结的程度低于 DE 模型预测，这可能与体系中存在长链支化的结构相关<sup>[28, 29]</sup>。这是由于支化结构中，具有自由链末端的链段容易在施加阶跃应变后回弹，造成解缠结和相应的衰减行为；而没有链末端的主链部分则不易回弹，会造成衰减行

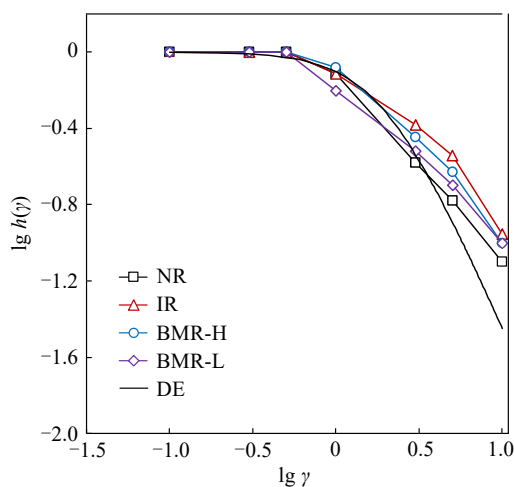


Fig. 7 Plots of damping function  $h(\gamma)$  against strain  $\gamma$  for NR and IR, BMR-H and BMR-L at various strain relaxation processes. The black solid curve represents the prediction of Doi-Edwards model.

为的减弱。对于星形结构，所有的臂都有末端，因此其衰减行为与线形链一致，与 DE 模型的预测基本吻合。然而，如果是 H 型或者是 Pom-Pom 型的链，具有链末端的链由于与中间主链部分相连接，就会造成相较于 DE 模型预测更弱的，即

Type-B型的衰减函数. NR、IR和BMR-H都具有支化结构,主链上的多支链结构在应变作用下形成H型或Pom-Pom型拓扑结构,因此其非线性表现为弱的Type-B类型的衰减行为.

结合线性黏弹性和非线性流变行为,可以发现BMR-H与NR的流变行为更为接近.

### 3 结论

通过流变学测试手段研究了BMR、NR和IR的线性黏弹性和非线性松弛行为.通过引入蛋白

质、磷脂等非橡胶生物组分,并化学接枝调控合成橡胶的链结构和微观精细结构制备BMR,能够调控其流变性能,使其线性黏弹行为和非线性松弛行为与高性能的NR非常相近,是提高合成橡胶加工性能使役性能的有效方法.未来通过引入高分子量的橡胶组分和一定长度的长支链,以及优化非橡胶生物组分进而精准调控体系的微观精细结构,有望进一步提高BMR生胶及其硫化混炼胶的强度、模量、损耗等关键使役性能,实现对高标号天然橡胶及其硫化混炼胶的替代.

### REFERENCES

- 1 Tanaka, Y.; Tarachiwin, L. Recent advances in structural characterization of natural rubber. *Rubber Chem. Technol.*, **2009**, 82(3), 283–314.
- 2 Montes, S.; White, J. L. A comparative rheological investigation of natural and synthetic *cis*-1,4 polyisoprenes and their carbon black compounds. *Rubber Chem. Technol.*, **1982**, 55(5), 1354–1369.
- 3 Ehabé, E.; Bonfils, F.; Aymard, C.; Akinlabi, A. K.; Sainte Beuve, J. Modelling of Mooney viscosity relaxation in natural rubber. *Polym. Test.*, **2005**, 24(5), 620–627.
- 4 Song, Y. H.; Huang, D. J. Linear rheology of natural rubber compounds filled with silica, short nylon fiber or both. *Polymer*, **2018**, 134, 71–74.
- 5 Rolere, S.; Cartault, M.; Sainte-Beuve, J.; Bonfils, F. A rheological method exploiting Cole-Cole plot allows gel quantification in natural rubber. *Polym. Test.*, **2017**, 61, 378–385.
- 6 Nie, S. L.; Lacayo-Pineda, J.; Willenbacher, N.; Wilhelm, M. Aging of natural rubber studied *via* Fourier-transform rheology and double quantum NMR to correlate local chain dynamics with macroscopic mechanical response. *Polymer*, **2019**, 181, 121804.
- 7 Nkayem, D. E. N.; Alegria, A.; Arrese-Igor, S.; Nkengafac, N. J. Rheological and thermal properties of purified raw natural rubber. *J. Rubber Res.*, **2021**, 24(5), 709–717.
- 8 Amnuaypornsi, S.; Sakdapipanich, J.; Tanaka, Y. Green strength of natural rubber: the origin of the stress-strain behavior of natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 111(4), 2127–2133.
- 9 Xu, H. L.; Fan, X. P.; Song, Y. H.; Zheng, Q. Reinforcement and Payne effect of hydrophobic silica filled natural rubber nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, **2020**, 187, 107943.
- 10 Huang, C.; Zhang, J. Q.; Cai, X. F.; Huang, G. S.; Wu, J. R. The effects of proteins and phospholipids on the network structure of natural rubber: a rheological study in bulk and in solution. *J. Polym. Res.*, **2020**, 27(6), 158.
- 11 Dai, Q. Q.; Zhang, X. Q.; Hu, Y. M.; He, J. Y.; Shi, C.; Li, Y. Q.; Bai, C. X. Regulation of the *cis*-1,4- and *trans*-1,4-polybutadiene multiblock copolymers *via* chain shuttling polymerization using a ternary neodymium organic sulfonate catalyst. *Macromolecules*, **2017**, 50(20), 7887–7894.
- 12 白晨曦, 代全权, 祁彦龙, 贺剑云, 崔龙. 一种多肽改性丁二烯-异戊二烯共聚物橡胶及其制备方法和硫化橡胶. 中国专利 CN114031702A. **2021-11-11**.
- 13 刘双, 曹晓, 张嘉琪, 韩迎春, 赵欣悦, 陈全. 流变技术在高分子表征中的应用: 如何正确地进行剪切流变测试. 高分子学报, **2021**, 52(4), 406–422.
- 14 Abdel-Goad, M.; Pyckhout-Hintzen, W.; Kahle, S.; Allgaier, J.; Richter, D.; Fetters, L. J. Rheological properties of 1,4-polyisoprene over a large molecular weight range. *Macromolecules*, **2004**, 37(21), 8135–8144.
- 15 Chen, Q. A.; Matsumiya, Y.; Masubuchi, Y.; Watanabe, H.; Inoue, T. Dynamics of polyisoprene-poly(*p*-*tert*-butylstyrene) diblock copolymer in disordered state. *Macromolecules*, **2011**, 44(6), 1585–1602.
- 16 Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Colby, R. H. Chain dimensions and entanglement spacings. In: *Physical Properties of Polymers Handbook*. New York: Springer, **2007**. 447–454.
- 17 Watanabe, H. Viscoelasticity and dynamics of entangled polymers. *Prog. Polym. Sci.*, **1999**, 24(9), 1253–1403.
- 18 McLeish, T. C. B. Tube theory of entangled polymer dynamics. *Adv. Phys.*, **2002**, 51(6), 1379–1527.



- 19 Doi, M.; Edwards, S. F. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford: Clarendon Press, **1986**. Chapter 7, 255–558.
- 20 Kimura, S.; Osaki, K.; Kurata, M. Stress relaxation of polybutadiene at large deformation. *J. Polym. Sci. B*, **1981**, 19, 151–163.
- 21 Osaki, K. On the damping function of shear relaxation modulus for entangled polymers. *Rheol. Acta*, **1993**, 32(5), 429–437.
- 22 Osaki, K.; Watanabe, H.; Inoue, T. Damping function of the shear relaxation modulus and the chain retraction process of entangled polymers. *Macromolecules*, **1996**, 29(10), 3611–3614.
- 23 Urakawa, O.; Takahashi, M.; Masuda, T.; Ebrahimi, N. G. Damping functions and chain relaxation in uniaxial and biaxial extensions: comparison with the Doi-Edwards theory. *Macromolecules*, **1995**, 28(21), 7196–7201.
- 24 Zhang, J. Q.; Zhang, Y. J.; Zhang, C. Y.; Chen, Q. Structural and rheological properties of PP/EPR/PE alloys. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2023**, 41(2), 240–249.
- 25 Wu, S. L.; Yang, H. H.; Huang, S. Y.; Chen, Q. A. Relationship between reaction kinetics and chain dynamics of vitrimers based on dioxaborolane metathesis. *Macromolecules*, **2020**, 53(4), 1180–1190.
- 26 Mu, Y.; Zhao, G. Q.; Wu, X. H.; Zhai, J. Q. Modeling and simulation of three-dimensional planar contraction flow of viscoelastic fluids with PTT, Giesekus and FENE-P constitutive models. *Appl. Math. Comput.*, **2012**, 218(17), 8429–8443.
- 27 Konaganti, V. K.; Ansari, M.; Mitsoulis, E.; Hatzikiriakos, S. G. Extrudate swell of a high-density polyethylene melt: II. Modeling using integral and differential constitutive equations. *J. Non Newton. Fluid Mech.*, **2015**, 225, 94–105.
- 28 Bick, D. K.; McLeish, T. C. B. Topological contributions to nonlinear elasticity in branched polymers. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 76(14), 2587–2590.
- 29 Archer, L. A.; Varshney, S. K. Synthesis and relaxation dynamics of multiarm polybutadiene melts. *Macromolecules*, **1998**, 31(18), 6348–6355.

## Research Article

## Rheological Behavior of Biomimetic Rubber

Shao-yong Huang, Xiao-lei Xu\*, Feng Ye\*, Quan Chen

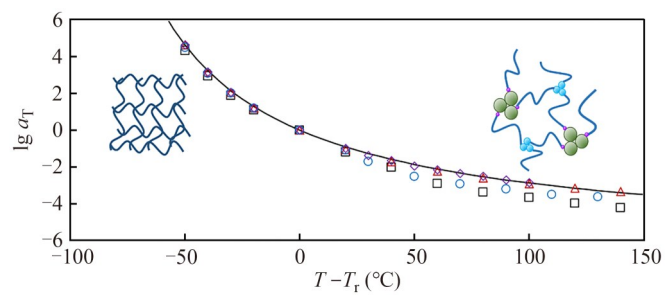
(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

**Abstract.** Proteins and phospholipids play crucial roles in the physical properties of natural rubber (NR), including ultra-high tensile strength, stress at 300% elongation, and excellent elasticity. Accordingly, a biomimetic rubber (BMR) was synthesized by grafting some proteins/phospholipids into poly(*cis*-1,4-isoprene) (PI) chain ends, endowing it with high mechanical performances that are identical to NR. It is of great importance to understand the chain structure and processing behavior of rubber materials, and their relationship. In this work, BMRs with ~0.5% and ~2.0% proteins grafting into PI chain ends were synthesized, and the linear viscoelasticity (LVE) and nonlinear rheological behavior of these BMRs were studied, comparison with that of a high-grade NR and a commercial IR. For the BMR sample with ~2.0% proteins (which is named BMR-H), its plateau modulus is nearly the same as that of NR, and the chain relaxation time is much larger than that of the IR sample. Moreover, the viscoelastic behavior of both BMR and NR deviate from Williams-Landel-Ferry (WLF)-like at temperatures above 30 °C, indicating that the associations/disassociation of the physical cross-links from proteins affect and finally predominate chain relaxation behavior. The shear modulus  $G(t, \gamma)$  of the samples all exhibit separable time- and strain-dependent. Damping function,  $h(\gamma) = G(t, \gamma)/G(t, \gamma)$  was reviewed, and all the  $h(\gamma)$  of the samples deviate from Doi-Edwards' prediction, showing a weak type-B relaxation behavior. The weaker damping indicates that the degree of disassociation is lower than that of the prediction of Doi-Edwards model, and it is probably to be

\* Corresponding authors: Xiao-lei Xu, E-mail: xlxu@ciac.ac.cn

Feng Ye, E-mail: yefeng@ciac.ac.cn

related to long-chain branched structure in the samples. This work shows that BMR is a more effective approach to preparing rubbers that possess identical high performance to NR by incorporating proteins and phospholipids into PI chain ends.



**Keywords** Biomimetic rubber, Natural rubber, Linear viscoelasticity, Damping function