

· 综述 ·

橡胶材料的结构与黏弹性*

宋义虎** 杜 森 杨红梅** 郑 强

(高分子合成与功能构造教育部重点实验室 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 橡胶基体与补强剂粒子通过界面相互作用而形成高度“结构化”的三维黏弹性材料. 讨论了结合橡胶(BdR)形成机制、分子弛豫特性、补强机理、非线性黏弹性的基础研究进展, 分析了已有研究成果所存在的矛盾或争议, 结合本课题组在高填充橡胶材料黏弹性方面的研究, 探讨了结构-性能关系并提出展望. 虽然BdR形成机制(物理吸附、化学吸附)、补强机理(针对“孤立粒子”的Einstein-Smallwood、Guth-Gold方程及其修正形成、针对“粒子团簇”的粒子簇动态团聚模型、针对“粒子网络”的逾渗模型和拥挤网络模型)、非线性行为(粒子-粒子相互作用说、粒子-橡胶(界面)相互作用说、粒子网络说、互穿网络说)等长期存在争议, 长达一个多世纪的研究已基本弄清橡胶材料的结构(动力学)非均质性、应变(应变速率)放大效应、界面相互作用(粒子表面高分子存在能动性梯度)等基本事实. 在分析BdR对橡胶黏弹行为影响研究结果的基础上, 提出今后橡胶科学研究的两个重要方向, 即将结构(动力学)非均质性纳入补强与非线性黏弹性理论范畴, 以BdR或粒子-橡胶凝胶为纽带建立微观效应(多时间尺度的分子运动、多空间尺度的粒子分散状态)-宏观性能关系.

关键词 橡胶, 粒子填充, 结合橡胶(BdR), 分子弛豫特性, 补强机理, 非线性黏弹性

橡胶补强研究已持续100余年. 硫化胶中补强剂体积分数(φ)高达20 vol%以上, 是典型的高填充复杂体系. 其特点为: (1) 组分多, 含橡胶、补强剂(炭黑、白炭黑等)、多种添加剂(如硫化剂、促进剂、偶联剂、加工助剂等), 其中高填充量的补强剂对提高硫化胶强度、弹性、耐磨性、抗穿刺性等性能指标至关重要; (2) 组分间相互作用强, 存在粒子-橡胶(P-R)、粒子-粒子(P-P)等相互作用, 橡胶基体与补强剂粒子通过相互作用而形成高度“结构化(structured)”三维黏弹性材料^[1]; (3) 结构复杂且难以控制, 粒子在橡胶混炼、储存、硫化过程中发生聚集而形成复杂形态, 添加剂、加工工艺显著影响该行为; (4) 使用性能强烈依赖于粒子分散性与微观相互作用, 难以定量预测, 难以与生胶、混炼胶、硫化胶结构直接关联. 除显著提高力学性能外, 高填充橡胶材料呈现复杂的黏弹行为, 包括线性黏弹区消失、壁滑效应、挤出收缩与熔体破裂等.

粒子团聚体可吸留、包裹、固定化高分子, 形成结合橡胶(bound rubber, BdR), 显著增加有效

体积分数(φ_e , 粒子与BdR的总体积分数). 认识P-R相互作用及其在外界激励下的响应, 是橡胶补强机理和非线性黏弹性研究的核心. 炭黑与橡胶间存在自发相互作用, 而白炭黑只有通过偶联处理后才与橡胶分子发生相互作用. 周期变形中, 稳定的“粒子网络”可降低滞后效应, 而“粒子网络”的破坏-重组过程则造成额外的能量耗散和滞后损失. 因而, 国际上长期关注橡胶材料非线性黏弹性的物理机制及其调控方法, 并以BdR(表征P-R相互作用)、Payne效应幅度(低应变、高应变弹性模量差 $\Delta G'$, 表征粒子分散)为指导, 开发提高抗轮胎磨损性、降低滚动阻力与汽车燃油消耗相关的橡胶加工技术. 现在, 我们在橡胶加工、结构与性能控制上已能够做到得心应手. 然而, 混炼(硫化)胶弛豫特性、补强机理、非线性黏弹性等若干基础科学问题尚未得以解决, 或仍处于争论之中.

1 结合橡胶(BdR)

橡胶分子链可扩散进炭黑等高结构填料孔隙

* 2013-04-15 收稿, 2013-06-03 修稿; 国家自然科学基金(基金号 51073136, 51073137)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: s_yh0411@zju.edu.cn; Yanghongmei@zju.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13135

中,动力学受限^[2]并形成“结构化”形态.90年前即发现,高填充炭黑混炼胶含有不溶于良溶剂的粒子-橡胶凝胶(particle-rubber gel, PRG),其所含橡胶为 BdR.低填充(粒子体积分数 φ 低于或稍高于逾渗阈值 φ_c)时,孤立炭黑聚集体吸附橡胶分子而形成可分散于溶剂的粒子-橡胶分散体(particle-rubber dispersions, PRD),其尺寸与炭黑聚集体相当^[3].BdR 测量几乎不存在溶剂效应^[4,5].炭黑含量足够高且分散均匀时,溶胀的 PRG 在萃取操作中保持完整性^[6];萃取可溶性橡胶后,PRG 炭黑间隙^[7]随 φ 增加而降低.显微观察证实,混炼胶中存在三维“结构化”形态^[8].萃取后的混炼胶与普通硫化胶的行为相似,但其因 BdR 含量较高、缺陷较多而强度降低^[7],且破碎后无法采用模压法再次成形.然而,BdR 层并不是均匀的,可溶性橡胶存在于炭黑表面许多地方.炭黑混炼胶中存在紧密结合橡胶(tightly bound rubber, TBdR)、松散结合橡胶(loosely bound rubber, LBdR)和自由橡胶等不同组分.在炭黑/天然胶(NR)混炼胶中,TBdR、LBdR 含量均随 φ 而增大^[9].在 80~110 phr 炭黑填充丁苯橡胶(SBR)混炼胶中,TBdR 占总 BdR 的 67%~80%,BdR 与 TBdR 含量均随炭黑含量和结构度而增大^[10].

1.1 BdR 的影响因素

1.1.1 粒子含量与结构及表面性质

炭黑结构与表面性质显著影响 BdR 形成^[11].高填充条件下,BdR 含量随炭黑比表面积而增大;但比 BdR 含量(单位界面面积所对应的 BdR 含量)随比表面积、 φ 而降低^[3].该现象与混炼所造成的聚集体间多重吸附、粒子团聚、橡胶分子量变化有关.在临界凝胶含量下,高比表面积炭黑所形成的比 BdR 含量更大.

在硝酸氧化炭黑(提高表面活性)填充橡胶中,BdR 含量仅与橡胶-炭黑反应活性有关^[12],BdR 形成涉及 P-R 主价键合(primary bond formation)化学过程.事实上,硝酸氧化造成天然胶(NR)混炼胶的 TBdR、LBdR 含量升高^[9](图 1).相反,臭氧化可在不改变比表面积前提下显著增加炭黑的表面氧浓度,却引起 NR 混炼胶的 BdR 含量降低^[13].

高结构白炭黑也吸附橡胶链段,但粒子间氢键作用强,需通过双官能度偶联剂建立 P-R 相互作用(抑制粒子团聚^[14]),促使 P-R 化学键合^[15]

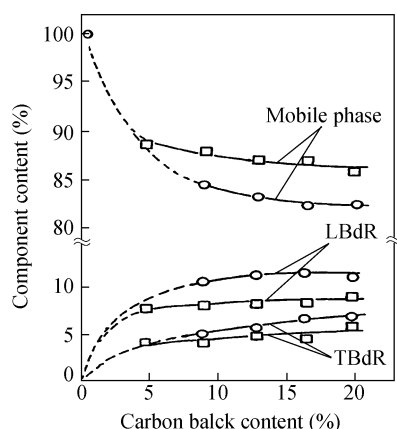


Fig. 1 Volume fractions of TBdR, LBdR and mobile rubber phases against φ of unoxidized ($\square$) and oxidized carbon black ($\circ$) (Reproduced with permission from Ref. [9]; Copyright 1991 Wiley)

而形成 BdR.偶联剂影响白炭黑/NR 混炼胶的 BdR 含量^[16].纯白炭黑产生 15% BdR,巯基硅烷、丙基硅烷改性后 BdR 含量分别降至 13%、1%.对于溶液法制备的白炭黑/聚异戊二烯混炼胶,BdR 形成机制则主要是物理吸附^[17],其中沉淀法白炭黑 BdR 含量高于气相法白炭黑.

1.1.2 橡胶种类与分子量

BdR 含量随橡胶分子量增加而增大^[18],相同 φ 下 BdR 含量则与橡胶种类^[11]及化学性质有关^[19].炭黑 RPG 中,SBR 主链乙烯基质子的固定化程度高于芳香基与亚甲基,说明橡胶不饱和性对 BdR 有重要贡献^[20].与 SBR 混炼胶相比,BdR 中丁二烯/苯乙烯比值较大^[21],说明丁二烯、苯乙烯单元与粒子间的结合能不同.炭黑混炼胶物理相互作用本质上是粒子表面对橡胶分子链的拓扑限制,关键因素不是橡胶的不饱和度,而是链节刚度^[22].

1.1.3 混炼

橡胶材料在混炼初期即开始建立 P-R 相互作用,BdR 形成动力学特征明显.混炼时,炭黑因混合而发生润湿、团聚体破碎、聚集体分散、BdR 形成,炭黑润湿与分散过程远快于橡胶链段-粒子表面拓扑限制的建立过程.炭黑 PRG 的形成主要涉及炭黑-橡胶相互作用、炭黑凝胶与非结合橡胶的物理交联两个过程^[23],TBdR、LBdR 含量以及橡胶分子能动性均随混合时间而变化^[24],BdR 随混炼时间(混合能)或粒子分散程度(混炼薄通次数)而增加至最大值^[25-27],随后因橡胶分子链断裂而降低.混炼初期,橡胶分子一接触到新生(机

械破碎)炭黑表面就产生低能动性性的 TBdR 固定化层^[24],并从固定化层长出 LBdR,二者先快速增长,随后在分子能动性保持不变的情况下缓慢增长至平衡值。

1.1.4 胶料储存时间

有观点认为,“粒子网络”在刚混炼好的混炼胶中并不存在,而是在胶料储存、成形、硫化中形成的^[28]。在炭黑、白炭黑填充 SBR 中,BdR 含量随储存时间而增加^[19, 29]。混炼后 1 个月内,炭黑填充通用胶的 BdR 随时间而增加至平衡值,初期变化与时间平方根呈正比^[19]。胶料熟化过程中,高分子量橡胶组分逐渐代替低分子量组分而在粒子表面吸附^[20, 30]。添加偶联剂(对白炭黑更有效)或升高储存温度可加速 BdR 形成过程^[31]。加热炭黑混炼胶可在炭黑表面原位接枝高分子,偶联剂可促进该过程,提高硫化胶的动态性能^[32]。即使是非活性丁基橡胶,添加化学促进剂或表面改性炭黑可建立有效 P-R 相互作用。热处理(40~140℃)过程中,白炭黑 Bronsted 酸性位点可引发 BdR、自由橡胶形成交联结构,造成 BdR 含量增加。

1.2 BdR 的形成机制

给定 φ 下,橡胶分子结构与分子量、粒子结构与表面活性以及混合状态、混炼胶储存条件等,均影响 BdR 含量。取决于粒子表面活性、橡胶化学结构与官能度,分子链在粒子表面的吸附可以是物理的,也可以是化学的^[33],所产生的 P-R 结合是永久性的,仅可在高温萃取条件下被破坏。25~80℃范围内,炭黑/NR 混炼胶的对数比凝胶量与温度倒数成正比,吸附能数值说明 PRG 含大量弱物理键^[34]。高温(>80℃)萃取后,炭黑填充二烯类通用胶的 BdR 接近 0^[30, 35],说明化学作用不是 BdR 形成的主要因素。早期关于“结合橡胶是通过粒子间分子链相连的三维网络状炭黑粒子凝胶”^[33]的观念,现仍被广泛认可。分子链在炭黑表面主要发生物理吸附^[3],但也不排除少量化学作用^[33],如橡胶分子因机械作用所产生的自由基^[36]与炭黑表面类富勒位点发生 Diels-Alder^[37]反应。

溶胀的炭黑 PRG 在超声条件下易分散于良溶剂,超声分散所得 PRG 橡胶的分子量高于(苯)可溶性橡胶^[7],说明炭黑优先吸附高分子量橡胶组分。相比于生胶,可萃取橡胶组分的分子量分布向低分子量侧移动^[6, 38, 39]。炭黑/SBR 混炼胶中,

BdR 含量与可溶性橡胶组分的分子量间存在直接关联^[40]。Villars 理论^[18]认为,链段对炭黑粒子具有相同的附着概率,吸附链段所占据的面积为炭黑吸附位点面积 A_0 ,橡胶分子在炭黑表面形成永久性吸附键并完全覆盖炭黑粒子,BdR 线性依赖于 φ 。橡胶吸附理论^[18]将粒子作为多重交联剂,炭黑吸附位点面积 A_0 (NR/SBR/顺丁胶 BR 中, $A_0=10^2\text{ nm}^2$ ^[41])决定吸附链段尺寸,吸附层厚 2~7 nm^[42]。考虑粒子表面拓扑限制与物理吸附, A_0 约为橡胶结构单元侧面积的一半^[30]。对于 Schulz 分布,BdR 量与分子量分布弱相关,而与吸附指数 $M_w cA/A_0 N_A$ 强相关^[41]。这里, M_w 为橡胶重均分子量, c 、 A 分别为粒子含量与比表面积, N_A 为 Avogadro 常数。该理论仅含一个参数(A_0),能合理描述 BdR 随粒子浓度与比表面积、橡胶分子量分布的变化^[38]。高分子-粒子凝胶理论^[6]假设橡胶分子量呈 Schulz-Zimm 分布,可预测凝胶点处 BdR 含量^[39]以及混炼胶中 BdR、PRG、PRD 含量随 φ 的变化^[6]。炭黑/乙丙胶(EPDM)混炼胶中,吸附链平均末端距(邻吸附点间橡胶分子量约 $1.8 \times 10^3 \sim 2.5 \times 10^3$)与相邻炭黑聚集体间距相当^[43],说明炭黑聚集体在 BdR 中通过 EPDM 桥接而形成连续的 EPDM/炭黑物理网络,其 LBdR 有数个吸附位点,可萃取组分仅有极少数吸附位点。

2 分子弛豫特性

粒子-橡胶接触面积巨大,P-R 作用极为显著,部分橡胶分子链因粒子表面吸附而固定化(chain immobilization),形成 BdR、高玻璃化转变温度(T_g)界面层^[44],导致弹性有效链段分子量与能动性降低^[45]。橡胶材料的结构非均质化是人们在长期研究中所形成的共识,橡胶材料的分子弛豫特性与其非均质结构密切相关。然而,橡胶分子弛豫特性的研究结果存在诸多矛盾之处。

2.1 结构非均质性

炭黑表面吸附层有 3 种组分^[46]:位于粒子表面石墨板之间的包覆(encapsulated)组分;链构象垂直于表面的有序表面层厚(2 nm);与有序层相邻的无序近表面层。有序表面层与无序近表面层均可萃取。分子动力学研究表明,炭黑混炼胶中至少有 TBdR(受限组分)、LBdR(中等受限组分,包裹粒子聚集体)、自由橡胶或非结合橡胶(非受限组分)等 3 种不同能动性的区域^[43, 47~51]。非受限组分分

子链一端通过界面相与 BdR 相连,另一端或者为自由端或者与其它粒子聚集体相连^[52]. 丝状(长 25 ~ 50 nm,与高分子量橡胶无规线团尺寸 50 nm 相

当) LBdR 桥接不同的粒子/橡胶单元^[22],与非结合橡胶(包括可萃取组分)形成相互贯穿的三维网络(图 2).

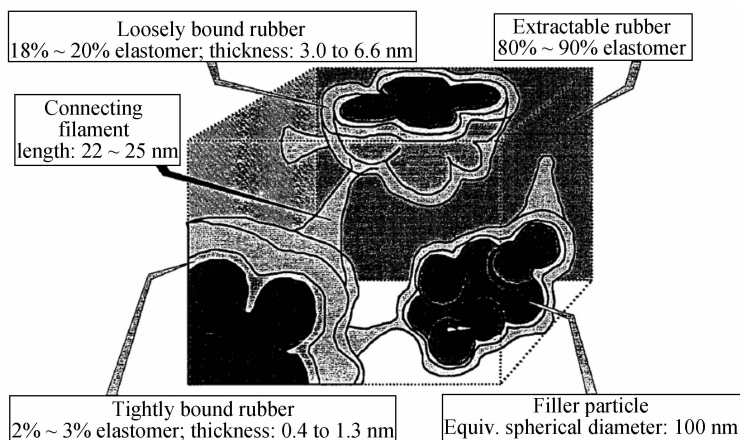


Fig. 2 Morphology of uncured filled rubber compound (Reproduced with permission from Ref. [22]; Copyright 2000 Wiley)

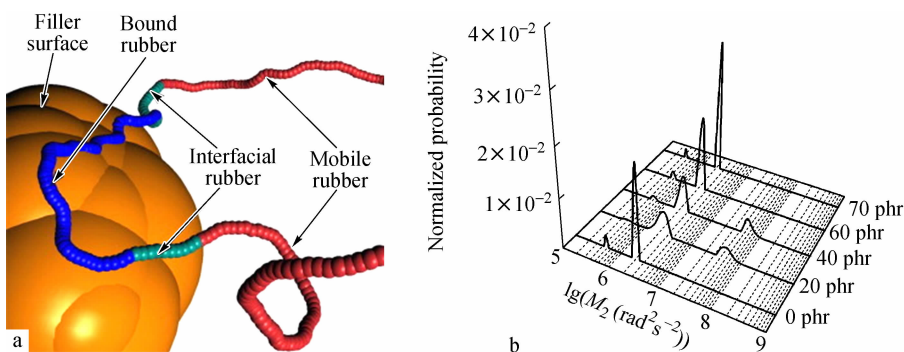


Fig. 3 (a) Schematic of polymer chains at the interface between the EPDM rubber chains and clustered filler particles; (b) normalized probability distribution of ^1H residual second moment M_2 for carbon-black filled EPDM (Reproduced with permission from Ref. [52]; Copyright 2011 Wiley)

2.2 分子弛豫非均质性

2.2.1 核磁共振(NMR)

SBR 混炼胶中,炭黑吸附层厚度大于白炭黑^[53]. $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,炭黑/SBR 混炼胶中 3 种 ^1H -NMR 自旋-自旋弛豫时间组分的含量均正比于 BdR 含量^[54]. 炭黑/BR 混炼胶中,紧密、松散结合层各占 2% ~ 3%、10% ~ 20%^[49],其厚度随炭黑比表面积、聚集体团聚程度增大而降低. 也有人将橡胶组分划分为 BdR(强吸附受限链段)、BdR-非受限组分界面相、非受限组分(图 3)^[52]. P-R 直接相互作用显著限制 BdR 能动性,同时也影响界面相链段动力学. ^1H -NMR 横向弛豫谱能够检测出低填充(20 phr, 40 phr 炭黑)EDPM 混炼胶的界面相残余二阶矩^[52],但高填充(60 phr, 70 phr 炭黑)时观测不到界面弛豫. 分析 BR、EPDM 的炭黑

BdR 的分子弛豫特性,发现 BdR 至少有固定化区和中等能动性区^[47],后者相对生胶显示受限行为. 对于白炭黑填充丙烯酸酯橡胶^[55]、BR 与 EPDM^[47]混炼胶,其 BdR 含固定化(紧密结合)、相对自由(松散结合)两种成分^[47].

2.2.2 动态力学热分析(DMTA)

由于粒子表面橡胶组分运动受限,混炼胶玻璃化转变在高温侧或低频区变宽^[56],高填充炭黑/溶液聚合丁苯胶(SSBR)混炼胶的模量-温度曲线显示低能动性吸附链的弛豫特性^[57]. 在炭黑填充 BR、硅烷改性白炭黑填充 SBR 中,粒子比表面积不影响链段松弛(玻璃化转变)所对应的损耗模量峰,但粒子拥挤网络的存在造成力学损耗($\tan\delta$)峰幅度与高温侧形状发生变化^[58]. Tsagaropoulos 与 Eisenberg 将白炭黑填充体系的

高温(T_g 以上)次级 $\tan\delta$ 峰归属为粒子表面固定化层^[59, 60]或 LBdR 组分^[61]的 T_g .

2.2.3 示差扫描量热分析(DSC)

因 TBdR, LBdR 间存在合作运动, DSC 并不能敏感地检测炭黑表面所存在的少量固定化 TBdR^[48]. 对于分子量相同(数均分子量 $M_n \approx 150 \times 10^3$)而结构不同(1,2-聚丁二烯含量 9.0% ~ 96.4%, 顺式 1,4-聚丁二烯含量 0.8% ~ 40.9%)的单分散(多分散指数 $M_w/M_n = 1.1$)聚丁二烯, 50 phr 炭黑混炼胶及其溶剂萃取产物(PRG)的 T_g 几乎相同, 仅比热有所不同, 说明强固定化橡胶组分可能不发生玻璃化转变^[62]. 有确切的例子说明纳米粒子填充不影响链段动力学与玻璃化转变^[63]. 炭黑可能影响微观结构与橡胶分子的局部弛豫特性, 但 SBR 混炼胶具有与生胶相同的 T_g ^[64].

2.2.4 其它研究

准弹性中子散射谱研究表明, 硅橡胶分子能动性随亲水纳米白炭黑比表面积增加而降低^[61], 但粒子仅显著影响弹性(动力学受限)组分的能动性. 在炭黑、炭黑-白炭黑双相填料(CSDPF)、纳米黏土填充氯丁胶硫化胶中, 玻璃化转变(DMTA)变宽, 但 T_g 不变^[65, 66]. 与炭黑相比, CSDPF 混炼胶 BdR 含量较低, 自由体积分数(正电子甄灭)较高, 界面层介电松弛($1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5$ Hz)明显. 炭黑、CSDPF 可降低硫化胶 $\tan\delta$ 强度; 相反, 纳米黏土可提高 $\tan\delta$ 强度, 但硫化胶不存在次级松弛峰^[66]. 显然, 采用插层分子链受限运动、界面约束层等概念无法解释分子弛豫的复杂变化. 根据正电子甄灭谱研究, 炭黑-EPDM 界面区的行为与橡胶本体并无本质差别^[67].

2.3 分子弛豫研究所存在的问题

Robertson 与 Rackaitis^[68]认为, 数纳米尺度上的分子链固定化不足以影响链段松弛, 填充体系的高温 $\tan\delta$ 峰源于粒子物理交联所导致的不完整的终端松弛. Robertson 与 Rackaitis^[63]发现, T_g 或链段松弛时间(力学、介电、NMR)的研究结果之间存在极大的差别(T_g 升高、降低或不变, 链段松弛时间增加或不变). 这些差别可能反映 P-R 相互作用, 但大部分可能源于模棱两可的数据分析方法.

粒子形成复杂结构的聚集体时, 增强效果超过均匀分散情况, 其中类炭黑树枝状聚集体的增强效果更明显^[69, 70]. 相反, 纳米粒子均匀分散时,

其表面受限吸附链形成固定化界面层(1 ~ 3 nm), 引起 T_g 升高, α 松弛变慢^[71 ~ 74]. 均匀分散的白炭黑(10 nm)造成 NR 受限链段松弛比本体慢 2 ~ 3 个数量级^[75], 但纳米粒子聚集体(数十到数百纳米, 炭黑、白炭黑的典型结构)不影响高分子动力学.

可见, 人们对橡胶材料分子弛豫及其与力学行为间关系的认识尚存在巨大争议. 普遍接受的观点是, (纳米)粒子附近分子运动受限, 而远离粒子的橡胶分子链段呈现本体或弱受限行为. 未来的研究应更加关注粒子表面橡胶分子的能动性梯度及其随粒子结构与表面性质、P-R 相互作用、粒子聚集行为的变化规律.

3 补强效应

虽有大量工作根据“线性黏弹模量”探讨橡胶补强机理, 但“混炼胶的线性黏弹性”存在与否长期存在争议. Payne 在 50 年前即注意到高填充混炼胶的屈服问题^[76], 近期非线性流变测试也说明高填充混炼胶可能不存在线性黏弹响应^[77]. 门尼黏度计或毛细管流变仪测试表明, 高填充混炼胶在 1 ~ 10 MPa 应力范围内发生屈服; 但也有结果表明, 高填充混炼胶在极低应变速率(10^{-5} s^{-1} , 对应 10 MPa 应力)下既不出现牛顿平台, 也不发生屈服^[78]. 应变扫描测试中, 炭黑/BR 混炼胶显示明显的非线性扭矩齐次谐波^[79]. 对扭矩、应变(γ)信号进行 Fourier 转换处理, 可得到包括动态模量(一级谐波)在内的一系列谐波^[80], “粒子网络”的非线性响应随 γ 增加而与基体非线性叠加. 临界应变以上, 基体非线性响应能够回复, 但粒子结构因位错而不可回复. 作为近似, 应在足够低的 γ 下讨论混炼胶补强机理.

3.1 橡胶材料的黏度(模量)

在混炼胶中, 粒子、橡胶间表面能差异造成粒子聚集体絮凝^[81], 形成动态聚集体团簇(cluster)网络^[82]. 逾渗(percolating)理论认为, ϕ 较低时, 粒子簇是孤立的; 在 ϕ_c 附近, 粒子簇相互联结而形成逾渗网络, 出现跨越整个体系的长程联结性. 另一方面, 随 ϕ 增加, 短程排斥系统会在临界点(J 点, 对应粒子零接触-有限数目接触转变, 或无摩擦刚性粒子无规密堆积体积分数)处发生拥挤(jamming)转变, 产生贯穿体系的刚性承力接触骨架和具有一定刚度的粒子相. 粒子运动的“笼蔽效应(cage effect)”或“自诱导约束(self-induced

constraint)”作用造成相空间动力学受限,非均质性增强.由于复杂的微观相互作用,橡胶材料补强并不是简单的“粒子网络”流体力学(hydrodynamics)效应^[83],Einstein 方程,Guth 方程失效.在仅考虑粒子几何效应的情况下,常采用 Einstein-Smallwood 方程、Guth-Gold 方程修正形式(引入三体相互作用^[84]、粒子有效体积分数 φ_e ^[85]、粒子聚集体各向异性参数^[42]等)描述橡胶材料黏度(模量)随 φ 的变化^[86].显然,这对高填充橡胶这样的非牛顿流体是缺乏严格意义的.

粒子间橡胶组分因受限效应而转变为强受限中间相^[87],其厚度随界面黏接功增加而增大^[88].中间相构成强而柔的“粒子网络”结点,应力作用下可弯曲甚至发生破坏^[87],增加橡胶分子链沿粒子表面的运动阻力,提高混炼胶动态黏度与模量^[88].近年来,人们更倾向于采用粒子簇动态团聚(dynamic cluster-cluster aggregation, CCA)模

型^[89]与逾渗模型^[90]来说明“粒子网络”的补强效应. $\varphi > \varphi_c$ 时,CCA 模型、刚度逾渗模型分别预测“平衡模量” $G_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega) - \varphi^x \cdot G_0 - (\varphi - \varphi_c)^y$.对于三维体系,标度指数 $x = 3.5$ (考虑粒子在其平衡位置涨落)或 4.2 (忽略粒子位置涨落),临界指数 y 的理论值为 $3.30 \sim 3.75$ ^[91-93].CCA 模型、逾渗模型被广泛用于橡胶补强机理研究,但实验值 $x = 3.4 \sim 7.2$ ^[44, 94-97]、 $y = 1.0 \sim 4.1$ ^[97-106]范围极宽,几乎无法解释填充体系的结构形成机制.

简单而直观的方法,根据 Guth-Gold 方程可大致推算填料粒子的流体力学补强效应(低 γ 模量极限, $\varphi < \varphi_c$;高 γ 模量极限,全组成),但必须考虑结合/吸留(bind/occluded)橡胶的额外贡献($\varphi > \varphi_c$ 时显著)^[107]、粒子逾渗或拥挤网络($\varphi > \varphi_c$)的补强效应(图4).一般认为,“粒子网络”对 γ 敏感,是橡胶材料非线性黏弹性的主要原因(事实并非如此简单,见本文第4节).

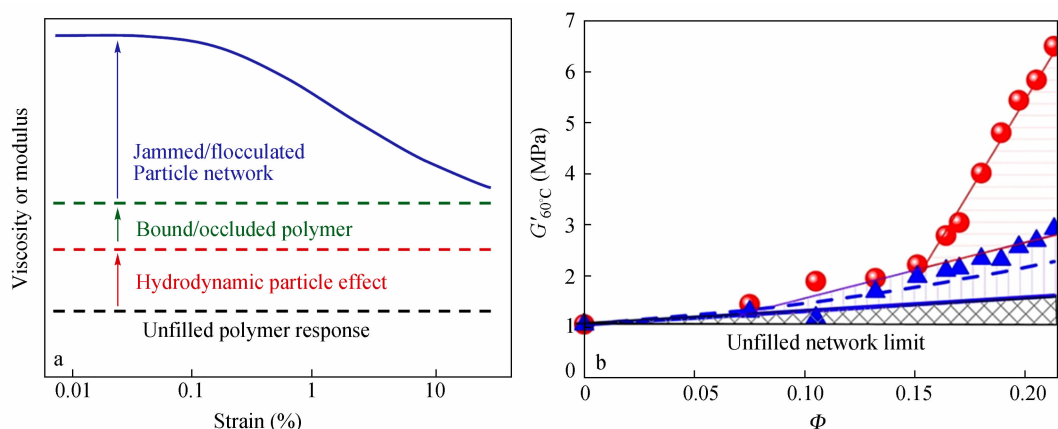


Fig. 4 (a) Illustration of reinforcement effects in particle-filled elastomers and (b) comparison of G' at $\gamma \rightarrow 0$ (circles) and $\gamma \rightarrow \infty$ (triangles) for silica filled SSBR at 60 °C (Reproduced with permission from Ref. [83]; Copyright 2012 ACS). In the (b) plot, contributions of “filler network” (horizontal hatch), due to “glassy layer” and “occluded rubber” (vertical hatch) and hydrodynamic effects of the pure filler particles (cross hatch) are indicated. The thin solid line (unfilled network limit) is plateau modulus of SSBR, and the thick solid and dashed curves correspond to the predictions of the Einstein-Smallwood and the Guth-Gold model equations.

3.2 类液-类固转变

随 φ 增大,混炼胶发生类液-类固转变.其可能机理有^[108]: (1) 粒子表面所吸附分子的松弛变慢; (2) 粒子间长链桥结; (3) 粒子拥挤网络的形成; (4) 高 φ 时粒子间胶体与摩擦相互作用、间接接触粒子润滑条件的破坏,等等.唯象模型^[109]、分子模型^[110]引入微观相互作用以说明粒子对线性流变行为的影响,微流变模型^[111]引入粒子表面玻璃层概念以说明粒子间高应力作用.

计算机仿真结果显示,粒子通过扭曲应力场而影响分子松弛与黏弹性^[112],但纳米吸附层的分子受限运动与宏观黏弹性并不直接相关^[58].

混炼胶中,分散于软而可高度变形基体中的刚性粒子具有应变放大效应^[113].在大应变(低温)下,粒子所产生的应变(应变速率)放大效应造成模量增大^[107].Song 与 Zheng 基于纳米粒子(物理或化学)吸附高分子链而形成黏弹性“粒子相”、“粒子相”与“高分子本体相”协同作用的学

术思想,将应变放大因子^[114]、“粒子相”黏弹性相结合,提出描述填充熔体类液、类固线性黏弹性统一机制的“两相模型”(图 5)^[108],发现“粒子相”复模量、松弛指数与 φ 的关系具有可标度性。“两相模型”将粒子及其表面受限层归于“粒子相”,“粒子相”不影响“本体”橡胶动力学,随 φ 增加而发生聚集-Jamming-玻璃化转变^[115],其分维结构与应变放大因子共同决定补强效应^[114].该模型

揭示了高分子量、多分散性橡胶填充体系类液、类固非终端线性黏弹性的统一机制(图 6)^[116].然而,“粒子相”与 PRG 的黏弹行为是否等价、“粒子相”(PRG)如何与“本体”橡胶(混炼胶可萃取组分)协同作用,值得深入研究.有趣的是,采用核-壳结构粒子完全屏蔽 P-P 相互作用、抑制白炭黑核-基体相互作用后,核-壳结构粒子无机核的补强效果反略强于裸白炭黑^[117, 118].

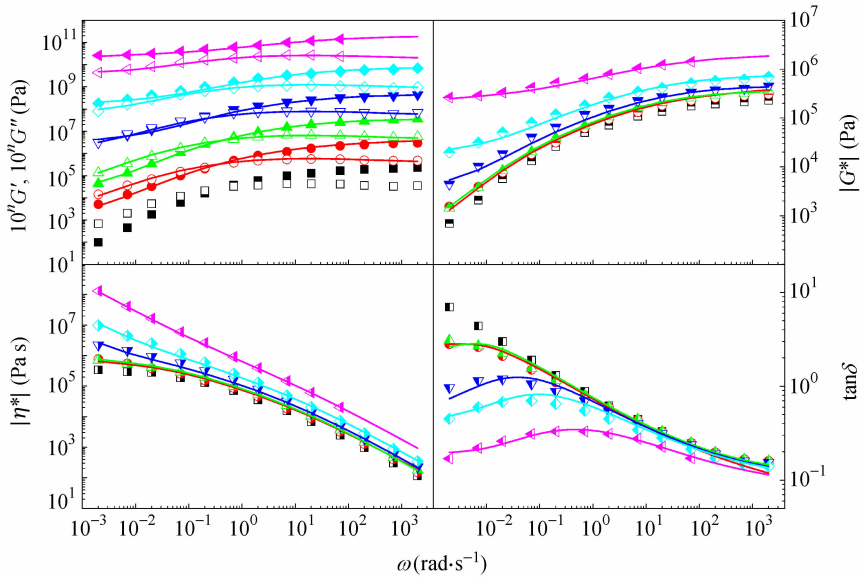


Fig. 5 Linear viscoelasticity at 120 °C for CB (φ up to 0.20) filled polyisobutylene terpolymer (Reproduced with permission from Ref. [116]; Copyright 2011 Elsevier)
The solid lines are drawn according to the two-phase model.

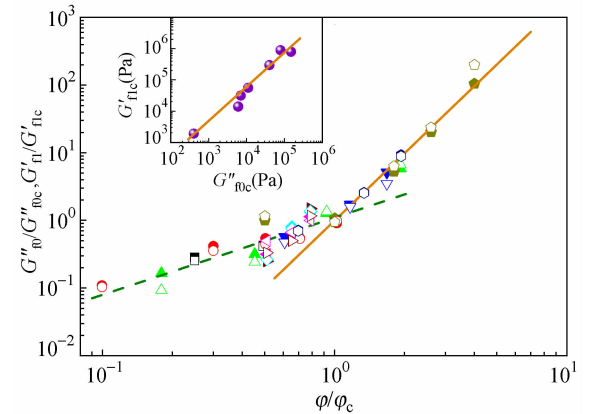


Fig. 6 Normalized complex moduli of “filler phase” against φ/φ_c for clay filled EPDM, nitrile rubber and maleated ethylene-propylene rubber, CB filled EPDM and polyisobutylene, silica filled EPDM (Reproduced with permission from Ref. [116]; Copyright 2011 Elsevier)

3.3 结构-“线性黏弹性”关系

γ 幅度足够低时低,动态应力不会破坏低填

充橡胶的聚集态结构,橡胶材料处于线性黏弹区,具有恒定的模量值(如图 4 低 γ 部分所示).低 γ 动态黏弹性测试(包括频率谱与温度谱)是研究橡胶材料结构与动态行为的常用方法.橡胶材料随 φ 增加而发生类液-类固转变,动态频率谱(如图 5)上逐渐出现复数模量低频平台,而动态温度谱的时-温叠加原理失效.

结构分析表明,橡胶材料的“线性黏弹性”可能与相邻粒子间受限高分子层、BdR 层有关.由介电谱评估载流子隧道效应,得到相邻炭黑粒子间距,所对应的粒子间玻璃桥分子(glassy-like polymer bridges)长度随炭黑比表面积、 φ 增加而降低^[56].BdR 所含固定化玻璃状高分子层对 G' 的温度或频率依赖性有贡献^[119],从而影响“粒子网络”动力学与橡胶材料低频黏弹性^[120].高频下,混炼胶发生动态软化,与粒子间桥结组分或固定化界面层的软化有关^[119].

一般来说,橡胶基体的动态行为服从 Vogel-

Fulcher 方程,而 P-P 相互作用、粒子间玻璃桥的动态行为呈 Arrhenius 热活化过程. 粒子网络化及粒子表面高分子动力学变慢效应^[120],玻璃桥热活化^[56]及基体-“粒子网络”松弛偶合^[120],导致混炼胶时-温叠加原理失效,建立黏弹主曲线需要引入模量平移因子. 白炭黑(10 nm)在 SBR(14k,端硅醇基)中形成分维度 2.4 的“粒子网络”,树枝状聚集体尺寸(平均半径 35~40 nm)与聚集数具有多分散性^[121]. φ 从 0.084 增至 0.211 时,白炭黑聚集体的体积分数从 0.45 增加到 0.70. 小幅震荡流变在 $\varphi < 0.127$ 时可形成叠加曲线,而高频 G' 可分解为 φ_c 以下的流体力学补强效应与 φ_c 以上的逾渗效应.

4 Payne 效应

周期变形中,低填充橡胶在低 γ 幅度下具有恒定模量值,而高填充混炼胶不出现模量平台. 相反,其储能模量 $G'(\gamma)$ 随 γ 增加而降低(Payne 效应);损耗模量 $G''(\gamma)$ 在 $G'(\gamma)$ 开始降低时呈最大值,或与 $G'(\gamma)$ 同步降低^[122]. Payne 效应与频率、温度、预载荷等密切相关,是橡胶材料在诸如轮胎滚动等周期变形下能量耗散、热-机偶合(如生热)的主要来源.

4.1 Payne 效应的影响因素

Warring 在 60 年前发现填充胶的非线性黏弹性,认为周期变形中一种以上黏着键(cohesive bond)发生触变性破坏^[123],大幅变形滞后对应炭结构(C structures)破坏所致硫化胶刚性降低^[124]. 此后,人们长期关注 Payne 效应的影响因素,发现混炼条件、胶料热处理、粒子结构(比表面积、表面活性、尺寸)、测试温度等均影响粒子分散状态与 Payne 效应幅度 $\Delta G'$ ^[122, 125, 126]. 除 P-P 相互作用(团聚、逾渗)外,P-R 相互作用对非线性行为也起重要作用^[127]. 促进粒子均匀分散、提高 P-R 相互作用的手段,如对白炭黑进行表面改性^[128]、对橡胶分子链进行硅烷改性^[129]或末端官能化改性^[28, 130, 131]、以环氧化橡胶^[132]或马来酸酐改性高分子^[133]作补强改性剂等,均可促进粒子分散,有助于粒子表面形成 BdR 层,从而降低 $\Delta G'$ ^[134],提高依时性流变稳定性与 Payne 效应非线性临界应变. 其中,锡末端改性 SSBR 可使混炼胶 G'' 、 $\tan\delta$ 降低 60%,炭黑网络对滞后的贡献降低 85%^[135]. 降低 P-P 相互作用有利于分散,增强 P-R 相互作用有利于补强^[136],二者均可降低

$\Delta G'$ ^[137],但仅后者可显著降低 $\tan\delta$.

4.2 Payne 效应模型

鉴于 Payne 效应是研究橡胶材料动态行为的重要窗口,人们对其物理机制进行了大量探索. 已提出的可能机制包括:(1) P-P 相互作用说,局域化应力放大作用造成粒子团簇破坏、软化、重组(P-P 结构重新形成^[76]),相邻聚集体间桥结数目随 γ 而降低(Kraus 模型^[138])导致软化(触变、屈服)^[139], G'' 与聚集体破坏-重组动态过程有关;(2) P-R(界面)相互作用说(Maier-Göritz 可变网络密度模型^[140]),P-R 相互作用(分子链吸附)在应变作用下发生破坏与重建,弱(不稳定)吸附链发生脱附(活化能处于 van der Waals 作用范围^[127]),造成相邻聚集体间平均接触点数目随 γ 而降低^[139], (吸附所致)有效缠结点得以释放;(3) 粒子网络说,粒子仿射位移在一定 γ 下转变为剪切位移以释放局部应力集中,产生粒子团聚体重组(滞后的重要原因^[141]);(4) 互穿网络说,粒子簇/吸附链形成贯穿于橡胶连续相的骨架,应变作用导致粒子簇附近 BdR 变化及粒子网络破坏^[142]. 这些假说的出发点和侧重点有所不同,但均不否认 P-R 相互作用(分子链吸附、界面相)对 Payne 效应的贡献. 比如,P-R 相互作用是粒子团簇、“粒子网络”形成的桥梁.

作为粒子网络说的典型代表,Payne 模型^[143]认为“粒子网络”破坏类似于胶体触变行为,其破坏能与粒子间 van der Waals-London 吸引能相当;van de Walle-Tricot-Gerspacher 模型^[144]假设应力作用下粒子聚集体从“结合(bound)”向“非结合(unbound)”状态转变,高分子连续体能量损耗增大, $G''(\gamma)$ 出现最大值^[144];Links-Nodes-Blobs(LNB)模型^[145, 146]认为,刚性粒子(blob,初级粒子,或初级粒子与 BdR 所形成的聚集体)通过弱键(link,粒子簇及吸附链)相连而构成 LNB 链,其屈服、破坏是滞后的重要来源. 模量的 γ 敏感程度取决于粒子簇联通性. 刚性“粒子网络”决定低 γ 模量;粒子团簇在高 γ 下发生破碎后,基体决定弹性模量^[147].

P-R(界面)相互作用的典型代表包括“分子链滑移”学说^[148]、粒子网络结点(particle network junction)模型^[149]、BdR/缠结模型^[150]、“局域化玻璃层(localized glassy layer)”模型^[111]等.“分子链滑移”学说^[148, 151]认为橡胶材料含“孤立”粒子,呈两相结构;外力造成粒子表面的

橡胶分子产生滑移,致使材料软化,能量损失主要源于界面分子链与粒子间相对运动所产生的摩擦热. 假设粒子通过结点橡胶(junction rubbers)相连而形成“粒子网络”,粒子网络结点模型^[149]预测小 γ 周期变形的滞后反比于结点宽度(聚集体间距),主要源于结点分子链摩擦,而不是粒子-橡胶界面滑移. BdR/缠结模型^[150]、“局域化玻璃层”^[111]模型均假设材料呈三相(分散粒子-界面层-连续相)结构,粒子表面存在“类玻璃”层. 除高 γ 流体力学效应外,BdR/缠结模型^[150]认为TBdR/自由橡胶缠结网络提供了额外的低 γ 补强,Payne效应主要与BdR-自由橡胶过渡区有效交联(缠结)点的动态破坏-形成过程有关.“局域化玻璃层”模型则认为,粒子表面玻璃层重叠、粒子团簇-玻璃层发生逾渗^[111]时,补强效应特别强,模量依赖于玻璃桥结寿命(lifetime of glassy bridges);界面层银纹化^[152]是非线性的重要原因,桥结寿命低于变形周期时,体系发生Payne效应.

4.3 Payne效应的复杂性

已有Payne效应唯象理论均不能全面把握橡胶材料非线性黏弹性的微观机制. 例如,根据粗粒耗散粒子动力学研究,P-P相互作用对 $G'(\gamma)$ 有贡献,但其本身不能解释Payne效应^[153];P-R桥结的破坏对Payne效应的贡献可能更大^[154]. 事实上,Ulmer等^[135]在1998年就已认识到,炭黑网络、自由链端、有效网络链均对炭黑填充SSBR的低幅($\gamma = 0.02 \sim 0.07$) $\tan\delta$ 贡献1/3;炭黑网络对 G' 贡献60%,自由链端、有效网络链各贡献20%. 在非极性NR与极性丁腈胶中,粒子网络化、高分子吸附分别被认为是白炭黑、炭黑混炼胶Payne效应的主要机理^[155].

白炭黑表面改性^[156]、升高温度^[157],均造成Payne效应幅度降低. Kraus, Huber-Vilgis模型可解释Payne效应随 ϕ 的变化,Maier-Göritz模型可解释温度对Payne效应的影响,但均不能采用一套物理意义明确的参数解释不同因素的影响^[156]. 分子链-粒子界面滑移模型^[151]无法解释橡胶低幅Payne效应,特别是极低填充程度(不存在粒子团聚体,粒子聚集体间距远大于van der Waals-London作用范围)下的Payne效应^[158]. 另外,局部应力超过吸附强度时,吸附链发生脱附,界面分子链能动性增加,BdR内层易发生应力软化而不可能构成粒子表面硬玻璃层^[149]. 不太冒

险但同时也不太有价值的说法是,除流体力学效应外,吸留橡胶(occluded rubber)、缠结(化学)网络、P-P相互作用等均随 γ 增大而遭受不同程度的破坏^[43].

硬粒子簇的存在,使得橡胶材料的宏观形变仅发生在全部体积的一小部分,局部应力放大效应使粒子簇破坏、软化,诱发更大体积发生软化^[159]. 将“两相”模型思想引入白炭黑/SSBR混炼胶Payne效应研究,发现Payne效应仅与橡胶分子链解缠结有关,粒子通过应变放大效应促进解缠结(图7)^[160]. 同时,阻尼函数具有时间-浓度可叠加性(图8)^[161],说明混炼胶非线性应力松弛与Payne效应具有相同的机制. Meera^[125]等进一步认为,BdR与自由橡胶均发生解缠结,产生Payne效应. 采用交联壳层屏蔽微观相互作用、抑制白炭黑团聚,发现核-壳结构粒子填充体系的非

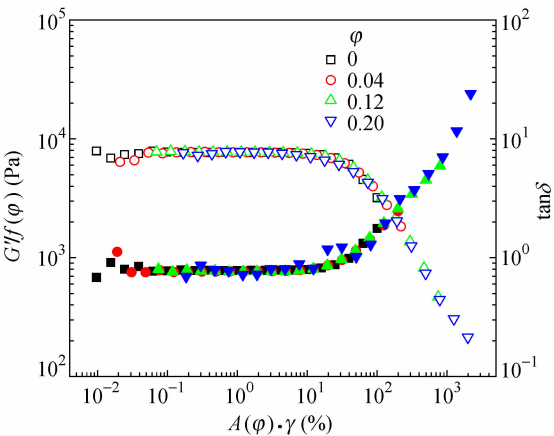


Fig. 7 Master curve of Payne effect at 150 °C for silica/SSBR containing silane HXT (Reproduced with permission from Ref. [160]; Copyright 2007 Wiley)

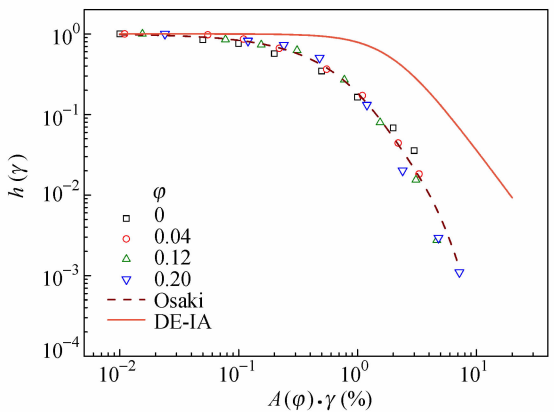


Fig. 8 Master curve of damping function $h(\gamma)$ against strain γ for silica/SSBR at 150 °C (Reproduced with permission from Ref. [161]; Copyright 2009 Wiley)

线性黏弹性本质上与白炭黑填充体系相同^[117].

通过添加硅烷偶联剂、混炼胶热处理可调控白炭黑/SBR 硫化胶的 $\Delta G'$ ^[128]; 50 份白炭黑不影响 T_g , 但硫化胶 $\Delta G'$ 为非填充硫化胶的 100 ~ 230 倍, 说明“粒子结构”对非线性具有重要的贡献. 毋庸置疑的是, 硫化胶的 Payne 效应与基体分子链解缠结无关.

此外, 现有理论也无法解释混炼胶低幅振荡老化 (aging at low strain amplitudes) 所造成的损耗谱缺陷 (dynamic spectrum drop) 或应变烧孔 (strain hole burning) 现象^[162]、高分子纳米粒子的

补强效果与炭黑相当但混炼胶 Payne 效应较弱^[163]以及 Payne 效应的频率依赖性^[164]、应变速率依赖性^[158]、缓慢而可逆的回复行为^[158]、特殊老化行为 (P-R 相互作用逐渐代替 P-P 相互作用而导致 G' 随老化时间而降低)^[165] 等实验现象. 值得注意的是, 将约化复数模量对应变能 (应力幅度与应变幅度乘积 $\sigma\gamma$, 正比于涨落-耗散“有效温度”) 作图, 可归一化填充硫化胶的 Payne 效应 (图 9)^[166], 且临界应变能与 ϕ 无关, 说明 Payne 效应可能是等能 (isoenergetic) 或恒定“有效温度”下的弹性-黏性或 jamming-dejamming 转变^[167].

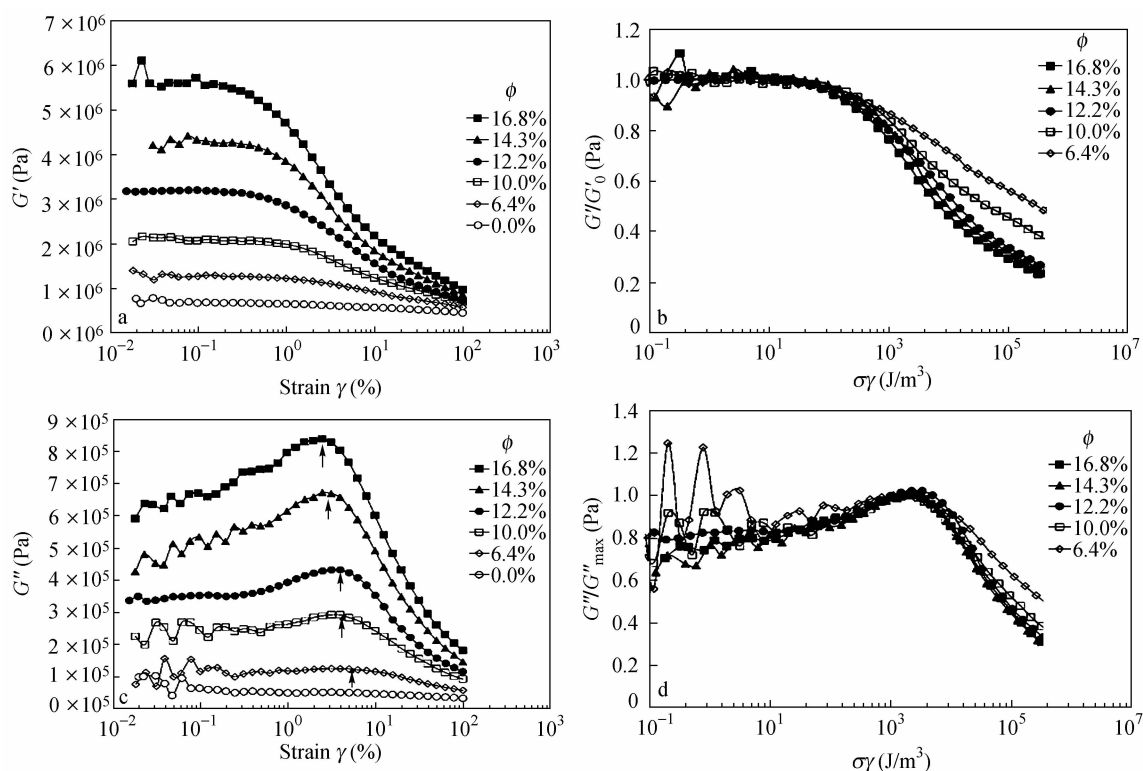


Fig. 9 (a, c) Strain dependence of complex moduli and (b, d) normalized complex moduli against the mechanical energy input for CB filled polybutadiene tested at 0.5 Hz and 30 °C (Reproduced with permission from Ref. [166]; Copyright 2007 The American Physical Society)

5 BdR 对黏弹行为的影响

高填充混炼胶 (硫化胶) 可视为 PRG 与缠结橡胶 (化学交联) 网络所形成的互穿网络结构. LBdR 通过若干吸附点将粒子/固定化层黏合在一起而形成三维网络^[22, 43], 贯穿橡胶基体网络. 炭黑 PRG 为多相体系, 每一相均影响混炼胶的动态力学行为 (力学损耗、滞后生热)、线性 (频率谱) 与非线性 (Payne 效应) 流变行为等黏弹性^[54]. 人们一直比较关心 BdR 对混炼胶加工、流

变与储存稳定性以及硫化胶力学与动态行为的影响^[33, 42], 橡胶工业常用 BdR 表征 P-R 相互作用^[81].

5.1 BdR 的黏弹性

BdR 或 PRG 的 T_g 或与生胶相同, 或稍高于生胶. 白炭黑/SBR 混炼胶的 BdR (71%) 具有与生胶相同的 T_g ^[128]; 溶剂萃取后, 50 份炭黑/聚丁二烯混炼胶 (PRG) 的 T_g 不发生变化^[62]. 炭黑、CSDPF、沉淀法白炭黑 ($\phi = 0.26$) 不影响 SBR 的 T_g , 但使 BdR 的 T_g 升高 4 ~ 5 °C^[168].

BdR 特别是粒子表面强吸附层 (TBdR) 分子运动受限是诸多唯象理论的基本假设,“局域化玻璃层”模型甚至认为粒子表面玻璃层是补强效应、Payne 效应的重要原因,在应变作用下可发生银纹化(典型的玻璃态高分子行为)。然而,不管是原子力显微实测(氢化丁腈胶混炼胶中,基体、BdR 模量分别为 4、53 MPa^[169];NR 混炼胶中,基体、中间相、炭黑模量分别为 7.4、57、1010 MPa^[170]),还是根据 Clausius-Mossotti (炭黑 BdR 低 γ 模量为生胶的 3~4 倍^[171])或 Christensen-Lo 模型(20℃,白炭黑($\varphi = 0.057 \sim 0.15$)/SBR 混炼胶、BdR 模量分别为生胶的 1.3~13.4、4.0~15.0 倍)^[172]估计,均显示 BdR 相的受限程度并非模型所假设的那样高。BdR 的主要成分是 LBdR^[43],粒子表面应存在分子动力学模拟^[173]所揭示的玻璃化转变、分子弛豫、弹性模量梯度。

5.2 BdR-橡胶黏弹性关系

炭黑表面吸附层与渗透入炭黑粒子表面空隙的橡胶均对材料力学性能有贡献。高分子量组分构成吸留橡胶,增大 φ_e 并影响胶料黏度^[40]。提高 P-R 相互作用可在一定程度上提高 BdR 含量,降低 Payne 效应幅度^[2]。BdR 含量与混炼胶门尼峰黏度间存在线性关系^[174, 175],有利于降低滞后生热^[176]。炭黑初级粒子尺寸相同而结构度不同时,填充所造成的 SBR 混炼胶黏度增加取决于 BdR 含量,而 TBdR 的影响比总 BdR 更显著^[10]。

混炼胶储存过程中的流变行为变化与 BdR 老化有关。炭黑缓慢团聚,高分子量橡胶组分逐渐取代低分子量组分而在粒子表面吸附^[30],导致混炼胶预硫化^[175, 177]并造成门尼黏度随 BdR 线性增加^[30]。采用 RFL 浸渍液(由间苯二酚-甲醛树脂和胶乳组成)改性炭黑(45 phr),使 SBR 混炼胶 BdR 含量由 18.3% 降至 10.6%,造成混炼胶 G' 降低,硫化胶 G' 增大,硫化胶低温滞后损失增加,高温滞后损失降低^[178],是调控橡胶材料加工工艺和动态性能的重要途径。

6 总结与展望

补强是提高实用弹性体如轮胎橡胶性能的有效方法。补强弹性体是典型的“结构化”复杂体系,其中橡胶基体提供延展性与弹性,补强剂通过复杂的 P-R、P-P 相互作用而提高硫化胶物理性能如抗磨损、拉伸强度、撕裂强度等。高填充橡胶材料在周期变形(如轮胎滚动)发生显著的滞后损

失(增加轮胎滚动阻力,降低燃油利用效率),研究其非线性黏弹性有助于掌握降低轮胎滚动阻力与汽车燃油消耗的方法,具有重要的社会经济意义。然而,橡胶补强与非线性黏弹性机制仍是长期困惑学术界与产业界的基础科学问题;如何建立橡胶材料的微观效应(P-P、P-R 相互作用)-宏观黏弹行为关系,仍是长期困惑学术界的难题。传统研究涉及橡胶分子弛豫特性(结构与弛豫非均质性已成为共识)、补强机理(针对“孤立粒子”的 Einstein-Smallwood、Guth-Gold 方程及其修正形成、针对“粒子团簇”的 CCA 模型、针对“粒子网络”的逾渗模型和拥挤网络模型)、非线性行为(包括“粒子网络”、界面相互作用、互穿网络模型),但试图直接建立微观效应-宏观性能关系仍是困难的。当然,工业用途的橡胶材料成分复杂(补强剂填充量大、添加剂种类多),补强剂粒子种类与结构度、橡胶分子结构与极性、加工条件以及补强剂与硫化剂、促进剂、加工助剂之间复杂的相互作用等,无疑增加了橡胶材料结构-性能关系研究的难度。

经长达一个多世纪的研究,结构(动力学)非均质性、应变(应变速率)放大效应、界面相互作用(纳米界面吸附层高分子受限;更确切地说,粒子表面高分子存在能动性梯度)等科学事实已基本清楚或基本达成共识。如何将这些结构(动力学)研究结果纳入橡胶材料补强与非线性黏弹性理论范畴,厘清补强剂粒子流体力学效应、结合/吸留橡胶的贡献、“粒子网络”的补强效应及其非线性贡献,是今后橡胶科学研究的重要方向。

混炼胶的诸多特异流变行为与 P-R 相互作用所形成的复杂三维形态有关,而 PRG、BdR 是高填充体系(在 PRD-PRG 转变浓度以上)微观效应的直接体现,又能敏感地反映混炼胶黏度^[22]、挤出操作工艺性^[40]、储存稳定性^[175, 177]以及硫化胶拉伸强度^[179]、耐磨性、滞后生热^[176]等宏观性能。能否以 PRG 或 BdR 为纽带建立微观效应(多时间尺度的分子运动、多空间尺度的粒子分散状态)-宏观性能关系,值得深入研究。抛开 BdR 分子起源、橡胶补强、混炼(硫化胶)胶非线性黏弹性等问题所存在的巨大争议,橡胶科学研究亟待回答的基础问题是,BdR 含量随良溶剂萃取温度而降低^[33],应力作用是否也可降低 BdR 含量或破坏 PRG 网络?若是,PRG 网络破坏应为滞后效应的重要来源之一。研究 PRG 网络黏弹性、PRG

网络与可萃取组分(包括 PRD)间相互作用,有望 应-宏观性能关系提供理论基础.
简化橡胶材料研究技术方案,为建立橡胶微观效

REFERENCES

- 1 Byers J T, Wagner M P. Fillers. In: Morton M, editor. Rubber Technology; Springer US, 1987. 59 ~ 104
- 2 Jacobi M M, Braum M V, Rocha T L A C, Schuster R H. Kaut Gummi Kunst, 2007, 60: 460 ~ 466
- 3 Wolff S, Wang M J, Tan E H. Rubber Chem Technol, 1993, 66: 163 ~ 177
- 4 Stickney P B, Falb R D. Rubber Chem Technol, 1964, 37: 1299 ~ 1340
- 5 Kraus G, Gruver J T. Rubber Age, 1968, 100: 84 ~ 85
- 6 Karasek L, Meissner B. J Appl Polym Sci, 1998, 69: 95 ~ 107
- 7 Hamed G R, Hatfield S. Rubber Chem Technol, 1989, 62: 143 ~ 156
- 8 Ban L L, Hess W M, Papazian L A. Rubber Chem Technol, 1974, 47: 858 ~ 894
- 9 Asai S, Kaneki H, Sumita M, Miyasaka K. J Appl Polym Sci, 1991, 43: 1253 ~ 1257
- 10 Choi S-S. J Appl Polym Sci, 2004, 93: 1001 ~ 1006
- 11 Wardell G E, McBrierty V J, Marsland V. Rubber Chem Technol, 1982, 55: 1095 ~ 1107
- 12 Roychoudhury A, De P P. J Appl Polym Sci, 1995, 55: 9 ~ 15
- 13 Sheng E, Sutherland I, Bradley R H, Freakley P K. Eur Polym J, 1996, 32: 35 ~ 41
- 14 Rong M Z, Zhang M Q, Ruan W H. Mater Sci Tech-Lond, 2006, 22: 787 ~ 796
- 15 Wu J H, Shen Z, Hu D H, Huang J L, Chen N S. Rubber Chem Technol, 2000, 73: 19 ~ 24
- 16 ten Brinke J W, Litvinov V M, Wijnhoven J E G J, Noordermeer J W M. Macromolecules, 2002, 35: 10026 ~ 10037
- 17 Ono S, Kiuchi Y, Sawanobori J, Ito M. Polym Int, 1999, 48: 1035 ~ 1041
- 18 Villars D S. J Polym Sci, 1956, 21: 257 ~ 271
- 19 Leblanc J L, Hardy P. Kaut Gummi Kunst, 1991, 44: 1119 ~ 1124
- 20 Dutta N K, Choudhury N R, Haidar B, Vidal A, Donnet J B, Delmotte L, Chezeau J M. Rubber Chem Technol, 2001, 74: 260 ~ 280
- 21 Choi S-S. J Anal Appl Pyrol, 2000, 55: 161 ~ 170
- 22 Leblanc J L. J Appl Polym Sci, 2000, 78: 1541 ~ 1550
- 23 Kida N, Ito M, Yatsuyanagi F, Kaido H. J Appl Polym Sci, 1996, 61: 1345 ~ 1350
- 24 Serizawa H, Ito M, Kanamoto T, Tanaka K, Nomura A. Polym J, 1982, 14: 149 ~ 154
- 25 Cotten G R. Rubber Chem Technol, 1984, 57: 118 ~ 133
- 26 Cotten G R. Elastomerics, 1983, 115: 32 ~ 32
- 27 Cotten G R. Plast Rub Proc Appl, 1987, 7: 173 ~ 178
- 28 Bohm G A, Tomaszewski W, Cole W, Hogan T. Polymer, 2010, 51: 2057 ~ 2068
- 29 Wagner M P, Sellers J W. Ind Eng Chem, 1959, 51: 961 ~ 966
- 30 Leblanc J L. J Appl Polym Sci, 1997, 66: 2257 ~ 2268
- 31 Choi S-S. Polym Test, 2002, 21: 201 ~ 208
- 32 Dannenberg E M. Rubber Chem Technol, 1975, 48: 410 ~ 444
- 33 Dannenberg E M. Rubber Chem Technol, 1986, 59: 512 ~ 524
- 34 Dessewffy O. Rubber Chem Technol, 1962, 35: 611 ~ 614
- 35 Wang M J, Wolff S, Tan E H. Rubber Chem Technol, 1993, 66: 178 ~ 195
- 36 Cashell E M, McBrierty V J. J Mater Sci, 1977, 12: 2011 ~ 2020
- 37 Cataldo F. Fullerene Sci Techn, 2000, 8: 105 ~ 112
- 38 Meissner B. J Appl Polym Sci, 1993, 50: 285 ~ 292
- 39 Karasek L, Meissner B. J Appl Polym Sci, 1994, 52: 1925 ~ 1931
- 40 Cotten G R. Rubber Chem Technol, 1975, 48: 548 ~ 557
- 41 Meissner B. J Appl Polym Sci, 1974, 18: 2483 ~ 2491
- 42 Pliskin I, Tokita N. J Appl Polym Sci, 1972, 16: 473 ~ 492
- 43 Litvinov V M, Steeman P A M. Macromolecules, 1999, 32: 8476 ~ 8490
- 44 Zhu Z Y, Thompson T, Wang S Q, von Meerwall E D, Halasa A. Macromolecules, 2005, 38: 8816 ~ 8824
- 45 Luo H, Kluppel M, Schneider H. Macromolecules, 2004, 37: 8000 ~ 8009
- 46 Leu G, Liu Y, Werstler D D, Cory D G. Macromolecules, 2004, 37: 6883 ~ 6891

47 Kaufman S,Slichter W P,Davis D D. J Polym Sci A2,1971,9:829 ~ 839

48 Kenny J C,Mcbrierty V J,Rigbi Z,Douglass D C. Macromolecules,1991,24:436 ~ 443

49 Obrien J,Cashell E,Wardell G E,Mcbrierty V J. Macromolecules,1976,9:653 ~ 660

50 Luchow H,Breier E,Gronski W. Rubber Chem Technol,1997,70:747 ~ 758

51 Svensson L G,Svanson S E. Rubber Chem Technol,1980,53:975 ~ 981

52 Moldovan D,Fechete R,Demco D E,Culea E,Blümich B,Herrmann V,Heinz M. J Magnet Reson,2011,208:156 ~ 162

53 Takenaka M,Nishitsuji S,Amino N,Ishikawa Y,Yamaguchi D,Koizumi S. Rubber Chem Technol,2012,85:157 ~ 164

54 Yatsuyanagi F,Kaidou H,Ito M. Rubber Chem Technol,1999,72:657 ~ 672

55 Ou Y C,Yu Z Z,Vidal A,Donnet J B. J Appl Polym Sci,1996,59:1321 ~ 1328

56 Fritzsche J,Kluppel M. J Phys:Condens Matter,2011,23:035104

57 Zhai J X,Wang H,Shi X Y,Zhao S G. J Macromol Sci B,2012,51:496 ~ 509

58 Robertson C G,Lin C J,Rackaitis M,Roland C M. Macromolecules,2008,41:2727 ~ 2731

59 Tsagaropoulos G,Eisenberg A. Macromolecules,1995,28:396 ~ 398

60 Tsagaropoulos G,Eisenberg A. Macromolecules,1995,28:6067 ~ 6077

61 Gagliardi S,Arrighi V,Ferguson R,Telling M T F. Physica B,2001,301:110 ~ 114

62 Mansencal R,Haidar B,Vidal A,Delmotte L,Chezeau J M. Polym Int,2001,50:387 ~ 394

63 Robertson C G,Roland C M. Rubber Chem Technol,2008,81:506 ~ 522

64 Kraus G,Gruver J T. J Polym Sci A2,1970,8:571 ~ 572

65 Sridhar V,Chaudhary R N P,Tripathy D K. J Appl Polym Sci,2006,101:4320 ~ 4327

66 Sridhar V,Chaudhary R N P,Tripathy D K. J Appl Polym Sci,2006,100:3161 ~ 3173

67 Bielinski D M,Slusarski L,Dobrowolski O,Glab P,Dryzek E,Dryzek J Kaut Gummi Kunst,2005,58:239 ~ 245

68 Robertson C G,Rackaitis M. Macromolecules,2011,44:1177 ~ 1181

69 Pryamtisyn V,Ganesan V,Panagiotopoulos A Z,Liu H J,Kumar S K. J Chem Phys,2009,131:221102

70 Akcora P,Liu H,Kumar S K,Moll J,Li Y,Benicewicz B C,Schadler L S,Acehan D,Panagiotopoulos A Z,Pryamitsyn V,Ganesan V,Ilavsky J,Thiyagarajan P,Colby R H,Douglas J F. Nat Mater,2009,8:354 ~ 359

71 Harton S E,Kumar S K,Yang H C,Koga T,Hicks K,Lee E,Mijovic J,Liu M,Vallery R S,Gidley D W. Macromolecules,2010,43:3415 ~ 3421

72 Sargsyan A,Tonoyan A,Davtyan S,Schick C. Eur Polym J,2007,43:3113 ~ 3127

73 Fragiadakis D,Pissis P. J Non-Cryst Solids,2007,353:4344 ~ 4352

74 Fragiadakis D,Pissis P,Bokobza L. Polymer,2005,46:6001 ~ 6008

75 Fragiadakis D,Bokobza L,Pissis P. Polymer,2011,52:3175 ~ 3182

76 Payne A R. J Appl Polym Sci,1960,3:127 ~ 127

77 Leblanc J L. Rubber Chem Technol,2005,78:54 ~ 75

78 Barres C,Leblanc J L. Polym Test,2000,19:177 ~ 191

79 Leblanc J L. J Appl Polym Sci,2006,100:5102 ~ 5118

80 Leblanc J L. J Appl Polym Sci,2008,109:1271 ~ 1293

81 Wang M J. Rubber Chem Technol,1998,71:520 ~ 589

82 Heinrich G,Kluppel M. Adv Polym Sci,2002,160:1 ~ 44

83 Mujtaba A,Keller M,Ilisch S,Radusch H J,Thurn-Albrecht T,Saalwachter K,Beiner M. Macromolecules,2012,45:6504 ~ 6515

84 Lee D I. Thansactions of The Society of Hheology,1969,13:273 ~ 288

85 Brennan J J,Jermyn T E,Boonstra B B. J Appl Polym Sci,1964,8:2687 ~ 2706

86 Ahmed A,Jones F R. J Mater Sci,1990,25:4933 ~ 4942

87 Geberth E,Kluppel M. Macromol Mater Eng,2012,297:914 ~ 922

88 Shang S W,Williams J W,Soderholm K J M. J Mater Sci,1995,30:4323 ~ 4334

89 Kluppel M. Advances in Polymer Science,2003,164:1 ~ 86

90 Sahimi M,Arbabi S. Phys Rev B,1993,47:703 ~ 712

91 Kantor Y,Webman I. Phys Rev Lett,1984,52:1891 ~ 1894

92 Feng S C,Sahimi M. Phys Rev B,1985,31:1671 ~ 1673

93 Arbabi S,Sahimi M. Phys Rev B,1988,38:7173 ~ 7176

94 Paquien J N,Galy J,Gerard J F,Pouchelon A. Colloid Surface A,2005,260:165 ~ 172

95 Gurovich D,Macosko C W,Tirrell M. Rubber Chem Technol,2004,77:1 ~ 12

96 Hobbie E K,Fry D J. Phys Rev Lett,2006,97:0361011 ~ 0361014

- 97 Marceau S, Dubois P, Fulchiron R, Cassagnau P. *Macromolecules*, 2009, 42: 1433 ~ 1438
- 98 Cassagnau P. *Polymer*, 2003, 44: 2455 ~ 2462
- 99 Wilbrink M W L, Michels M A J, Vellinga W P, Meijer H E H. *Phys Rev E*, 2005, 71: 031402
- 100 Grant M C, Russel W B. *Phys Rev E*, 1993, 47: 2606 ~ 2614
- 101 Hough L A, Islam M F, Janmey P A, Yodh A G. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 168102
- 102 Yanez J A, Laarz E, Bergstrom L. *J Colloid Interf Sci*, 1999, 209: 162 ~ 172
- 103 Kanai H, Navarrette R C, Macosko C W, Scriven L E. *Rheol Acta*, 1992, 31: 333 ~ 344
- 104 Trappe V, Prasad V, Cipelletti L, Segre P N, Weitz D A. *Nature*, 2001, 411: 772 ~ 775
- 105 Romeo G, Filippone G, Fernandez-Nieves A, Russo P, Acierno D. *Rheol Acta*, 2008, 47: 989 ~ 997
- 106 Trappe V, Weitz D A. *Phys Rev Lett*, 2000, 85: 449 ~ 452
- 107 Medalia A I. *Rubber Chem Technol*, 1972, 45: 1171 ~ 1194
- 108 Song Y H, Zheng Q. *Polymer*, 2010, 51: 3262 ~ 3268
- 109 Kagarise C, Koelling K W, Wang Y R, Bechtel S E. *Rheologica Acta*, 2008, 47: 1061 ~ 1076
- 110 Sarvestani A S, Picu C R. *Polymer*, 2004, 45: 7779 ~ 7790
- 111 Merabia S, Sotta P, Long D R. *Macromolecules*, 2008, 41: 8252 ~ 8266
- 112 Pryamitsyn V, Ganesan V. *Macromolecules*, 2006, 39: 844 ~ 856
- 113 Rault J, Marchal J, Judeinstein P, Albouy P A. *Macromolecules*, 2006, 39: 8356 ~ 8368
- 114 Song Yihu(宋义虎), Sun Jin(孙晋), Zheng Qiang(郑强). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (8): 729 ~ 734
- 115 Song Y, Zheng Q. *Polymer*, 2011, 52: 6173 ~ 6179
- 116 Song Y, Zheng Q. *Polymer*, 2011, 52: 593 ~ 596
- 117 Yin X, Tan Y, Gao Y, Song Y, Zheng Q. *Polymer*, 2012, 53: 3968 ~ 3974
- 118 Yin Xianze(殷先泽), Tan Yeqiang(谭业强), Lin Lei(林雷), Song Yihu(宋义虎), Zheng Qiang(郑强). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (11): 1335 ~ 1341
- 119 Heinrich G, Kluppel H. *Kaut Gummi Kunstst*, 2004, 57: 452 ~ 454
- 120 Kluppel M. *J Phys: Condens Mat*, 2009, 21: 035104
- 121 Baeza G P, Genix A C, Degrandcourt C, Petitjean L, Gummel J, Couty M, Oberdisse J. *Macromolecules*, 2013, 46: 317 ~ 329
- 122 Payne A R, E W R. *J Appl Polym Sci*, 1972, 16: 1191 ~ 1192
- 123 Waring J R S. *Ind Eng Chem*, 1951, 43: 352 ~ 362
- 124 Waring J R S. *Trans Inst Rubber Ind*, 1950, 26: 4 ~ 26
- 125 Meera A P, Said S, Grohens Y, Thomas S. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 17997 ~ 18002
- 126 Payne A R, Watson W F. *Rubber Chem Technol*, 1963, 36: 147 ~ 155
- 127 Sternstein S S, Zhu A J. *Macromolecules*, 2002, 35: 7262 ~ 7273
- 128 Robertson C G, Lin C J, Bogoslovov R B, Rackaitis M, Sadhukhan P, Quinn J D, Roland C M. *Rubber Chem Technol*, 2011, 84: 507 ~ 519
- 129 Bailly M, Kontopoulou M, El Mabrouk K. *Polymer*, 2010, 51: 5506 ~ 5515
- 130 Lin C J, Hogan T E, Hergenrother W L. *Rubber Chem Technol*, 2004, 77: 90 ~ 114
- 131 Wang L, Zhao S H, Li A, Zhang X Y. *Polymer*, 2010, 51: 2084 ~ 2090
- 132 George K M, Varkey J K, George B, Joseph S, Thomas K T, Mathew N M. *Kaut Gummi Kunst*, 2006, 59: 544 ~ 549
- 133 Bailly M, Kontopoulou M. *J Rheol*, 2013, 57: 407 ~ 426
- 134 Montes H, Chaussee T, Papon A, Lequeux F, Guy L. *Eur Phys J E*, 2010, 31: 263 ~ 268
- 135 Ulmer J D, Hergenrother W L, Lawson D F. *Rubber Chem Technol*, 1998, 71: 637 ~ 667
- 136 Vidal A, Hao S Z, Donnet J B. *Kaut Gummi Kunst*, 1991, 44: 419 ~ 423
- 137 Seurati A, Lin C J. *Rubber Chem Technol*, 2006, 79: 170 ~ 197
- 138 Kraus G. *Appl Polym Symp*, 1984: 75 ~ 92
- 139 Leblanc J L. *J Appl Polym Sci*, 2011, 122: 599 ~ 607
- 140 Maier P G, Goritz D. *Kaut Gummi Kunst*, 1996, 49: 18 ~ 21
- 141 Rharbi Y, Cabane B, Vacher A, Joanicot M, Boue F. *Europhys Lett*, 1999, 46: 472 ~ 478
- 142 Drozdov A D, Dorfmann A. *Polym Eng Sci*, 2002, 42: 591 ~ 604
- 143 Payne A R. *J Appl Polym Sci*, 1962, 6: 57 ~ 63
- 144 vandeWalle A, Tricot C, Gerspacher M. *Kaut Gummi Kunst*, 1996, 49: 172 ~ 179
- 145 Lin C R, Lee Y D. *Macromol Theor Simul*, 1996, 5: 1075 ~ 1104
- 146 Lin C R, Lee Y D. *Macromol Theor Simul*, 1997, 6: 339 ~ 350
- 147 Huber G, Vilgis T A, Heinrich G. *J Phys: Condens Mat*, 1996, 8: L409 ~ L412

148 Houwink R. Rubber Chem Technol,1956,29:888 ~ 893

149 Ouyang G B. Kaut Gummi Kunst,2006,59:332 ~ 343

150 Funt J M. Rubber Chem Technol,1988,61:842 ~ 865

151 Dannenberg E M. Trans Inst Rubber Ind,1966,42:26 ~ 32

152 Fukahori Y. Rubber Chem Technol,2003,76:548 ~ 565

153 Raos G,Moreno M,Elli S. Macromolecules,2006,39:6744 ~ 6751

154 Xi H,Hentschke R. Eur Polym J,2012,48:1777 ~ 1786

155 Freund B,Niedermeier W. Kaut Gummi Kunst,1998,51:444 ~ 449

156 Clement F,Bokobza L,Monnerie L. Rubber Chem Technol,2005,78:232 ~ 244

157 Clement F,Bokobza L,Monnerie L. Rubber Chem Technol,2005,78:211 ~ 231

158 Chazeau L,Brown J D,Yanyo L C,Sternstein S S. Polym Comp,2000,21:202 ~ 222

159 Lorenz H,KlÜppel M. A microstructure-based model of the stress-strain behaviour of filled elastomers. In:Heinrich G ,Kaliske M ,Lion A , Reese S,ed. Constitutive Models for Rubber VI;CRC Press,2009. 423 ~ 428

160 Sun J,Song Y H,Zheng Q,Tan H,Yu J,Li H. J Polym Sci Polym Phys,2007,45:2594 ~ 2602

161 Sun J,Li H,Song Y H,Zheng Q,He L,Yu J. J Appl Polym Sci,2009,112:3569 ~ 3574

162 Robertson C G,Wang X. Europhys Lett,2006,76:278 ~ 284

163 Vieweg S,Unger R,Heinrich G,Donth E. J Appl Polym Sci,1999,73:495 ~ 503

164 Martin R,Alexander L. Int J Solids Struct,2010,47:2918 ~ 2936

165 Piau J M,Dorget M,Palierne J F. J Rheol,1999,43:305 ~ 314

166 Wang X,Robertson C G. Phys Rev E,2005,72:031406

167 Robertson C G,Wang X. Phys Rev Lett,2005,95:075703

168 Ma J H,Zhang L Q,Wu Y P. J Macromole Sci B,2012,52:1113 ~ 1126

169 Qu M,Deng F,Kalkhoran S M,Gouldstone A,Robisson A,van Vliet K J. Soft Matter,2011,7:1066 ~ 1077

170 Nishi T,Nukaga H,Fujinami S,Nakajima K. Chinese J Polym Sci,2007,25:35 ~ 41

171 Scobbo J J. Rubber Chem Technol,1990,63:523 ~ 539

172 Mélé P,Marceau S,Brown D,de Puydt Y,Albérola N D. Polymer,2002,43:5577 ~ 5586

173 Starr F W,Schroder T B,Glotzer S C. Macromolecules,2002,35:4481 ~ 4492

174 Leblanc J L,Staelraeve A. J Appl Polym Sci,1994,53:1025 ~ 1035

175 Schaal S,Coran A Y. Rubber Chem Technol,2000,73:225 ~ 239

176 Fang X L,Huang X,Lu Z,Chen L,Chen S. Polym Comp,2010,31:1628 ~ 1636

177 Schaal S,Coran A Y. Rubber Chem Technol,2000,73:240 ~ 252

178 Han J J,Zhang X L,Guo W H,Wu C F. J Appl Polym Sci,2006,100:3707 ~ 3712

179 Wang M J,Morris M D,Kutsovsky Y. Kaut Gummi Kunst,2008,61:107 ~ 117

STRUCTURE AND VISCOELASTICITY OF RUBBER MATERIALS

Yi-hu Song, Miao Du, Hong-mei Yang, Qiang Zheng

(MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Highly filled elastomers are “structured” three-dimensionally viscoelastic materials formed through interfacial interactions between the rubbery matrix and the fine reinforcing particles such as carbon black and silica. There exist great disputes or contradictory research results about mechanisms of the formation (physical or chemical absorption) of bound rubber (BdR), molecular relaxation of the matrix, reinforcement (Einstein-Smallwood and Guth-Gold equations and their modified forms for “isolated particles”, dynamic cluster-cluster aggregation model for “particle clusters”, and rigidity percolation and jamming models for “particle network”) and nonlinear viscoelasticity (hypotheses in relation to destroying and rebuilding of particle-particle interaction, particle-rubber interaction, particle network and particle-rubber interpenetrating network) of highly filled rubbers in a long time. Nevertheless, the structure and dynamics heterogeneities, strain (strain rate) amplification effect introduced by presence of particles, and the interfacial interactions featured by the presence of a molecular dynamics gradient in the close vicinity around the particles become clear and well-accepted throughout the scientific researches more than one century. On the basis of summarizing some primary results involving influences of BdR on the macroscopic viscoelasticity of rubber materials, the authors propose two important research directions for rubber science in relation to their investigating the viscoelasticity of highly filled rubbers. The first one is to include the structure and dynamics heterogeneities in theories of reinforcement and nonlinear viscoelasticity and the second is to create relationships between microscopic effects (molecular relaxation on different time scales and particle dispersion on different spatial scales) and macroscopic properties for rubber materials *via* BdR or the particle-rubber gel in filled compounds.

Keywords Rubber, Filling, Bound rubber (BdR), Molecular relaxation, Reinforcement, Nonlinear viscoelasticity