

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.06.011

橡胶复合材料的Mullins效应

宋义虎^{1,2}, 李承宇^{1,2}

(1. 高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 杭州 310027; 2. 浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州 310027)

摘要: 橡胶复合材料在大应变加载-卸载循环作用下总是发生应变软化和滞后性回复行为, 即Mullins效应。该效应显著影响材料在循环载荷作用下的服役行为及其结构稳定性, 但120年以来Mullins效应机理争议极大, 其理论模型难以有效指导橡胶材料加工和Mullins效应调控。通过分析已提出的“填料结构”、填料-橡胶界面、橡胶相“破坏”等主要Mullins效应机理及其缺陷, 结合Mullins效应所伴随的微观结构变化扼要介绍“破坏模型”及其理论的主要学术思想、应用和局限性, 阐明理论研究分歧的主要原因。结合作者课题组的工作提出Mullins效应的黏弹性机制, 展示若干Mullins效应调控策略, 进一步展望理论研究和调控技术的发展方向。

关键词: 橡胶; 复合材料; Mullins效应; 应变软化; 交联网络

中图分类号: TQ330.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)06-0070-12

Mullins effect of rubber composites

SONG Yihu^{1,2}, LI Chengyu^{1,2}

(1. MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Hangzhou 310027, China;

2. China Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract : Rubber composites always undergo strain softening and hysteresis recovery behaviors, i.e., Mullins effect, under the action of large strain loading-unloading cycles. This effect significantly affects the service behavior and structural stability of materials under cyclic load, but the mechanism of Mullins effect has been extremely controversial for 120 years, and its theoretical models are difficult to effectively guide the processing of rubber composites and regulate the Mullins effect. Herein the main Mullins effect mechanisms involving damages in “filler structure”, the filler-rubber interface, and the rubber phase and the defects of such mechanisms were listed. The main academic ideas, applications and limitations of developed “damage models” and their theories in combination with the microstructural changes accompanying the Mullins effect were also briefly introduced for clarifying the main reasons for the academic debate in theoretical research. Based on the work of the author's group, the viscoelastic mechanism of the Mullins effect was proposed, and several regulatory strategies of the Mullins effect were demonstrated so as to further prospect the development directions of theoretical research and regulation technology in the future.

Keywords : rubber ; composite ; Mullins effect ; strain softening ; crosslinking network

硫化橡胶复合材料在大应变(ϵ)循环拉伸下发生Mullins效应, 表现为应变软化和滞后性回复行为。Mullins效应的主要特点有^[1-3]: ①在某预应变(ϵ_{pre})下进行循环拉伸时, 卸载应力(σ)低于加载 σ , 在卸载过程中发生滞后性回复行为; ②后序加载 σ 低于前一次, 材料发生应变软化行为; ③软化行为随 ϵ_{pre} 增加而增强, 但在相同 ϵ_{pre} 下随着循环次数增加而变得不明显, 循环次数足够多时 σ - ϵ 关系曲线构成稳定的滞后圈; ④加载-卸载后, 材料变形无法完全回复, 且不可回复应变(残余应变)随 ϵ_{pre} 增加而增大; ⑤当 ϵ 超过前序循环 ϵ_{pre} 后, σ - ϵ 关系曲线与单轴拉伸曲线接近; ⑥每个 ϵ_{pre} 下的第一次加

载曲线所构成的包络线, 与单轴拉伸曲线接近; ⑦给定速率下的残余应变是临时性的, 经高温热处理或长时间停放后可(部分)回复; ⑧温度和加载速率影响Mullins效应, 该效应随温度降低或加载速率提高而增强; ⑨Mullins效应与填料种类和粒子-橡胶界面相互作用有关, 随橡胶交联密度(v_c)增加而增强; ⑩溶胀材料的Mullins效应以滞后性回复为主, 软化特征不明显, 此特征与水凝胶等低固含量材料的循环拉伸曲线相似。

Mullins效应反映黏弹变形过程所伴随的能量耗散、热-机耦合行为, 显著影响轮胎胎面胶等结构材料和柔性电子等

通信作者: 宋义虎, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事橡胶纳米复合材料流变行为等方面的研究

收稿日期: 2024-05-11

引用格式: 宋义虎, 李承宇. 橡胶复合材料的Mullins效应[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(6): 70-81.

SONG Yihu, LI Chengyu. Mullins effect of rubber composites[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(6): 70-81.

功能材料的服役行为及其稳定性,其机制长期以来备受关注。笔者综述了橡胶复合材料 Mullins 效应的研究进展和调控策略。

1 Mullins 效应的传统机理

Mullins 效应是循环拉伸过程中发生的典型应变软化行为,其研究比熵弹性理论研究更早,但其机制迄今仍是公认的难题。该效应是 1903 年 Bouasse 和 Carrière 在天然橡胶(NR)硫化胶中发现的^[4]。1931 年, Holt^[5]发现 NR 硫化胶及其复合材料在不同加载条件下呈现 Mullins 效应。1939 年, Rohde^[6]在合成橡胶胎面胶复合材料中也发现 Mullins 效应。因 Mullins^[7]在 1947 年—1969 年间的系统工作,该效应被称为 Mullins 效应。

Mullins^[7]因生胶硫化胶 Mullins 效应太弱而认为胎面胶显著的 Mullins 软化是“永久性(permanent)”,拉伸性能的变化来自于所谓“填料结构”,包括粒子团聚体/粒子链破坏(breakdown of both agglomerates and chains of filler particles)和填料粒子在橡胶中的吸附(adsorption of the filler particles on the rubber)过程。不久之后, Mullins 及其合作者纠正了原先的错误观点^[8-11],认识到该效应可能完全发生在橡胶相,其可能的机理涉及链滑移、交联网络链节断裂等所造成的橡胶分子网络非仿射变形。1969 年, Mullins^[12]在其综述论文中指出,软化的主要原因是橡胶分子网络的构象变化,而填料可阻碍、限制橡胶网络回复过程,软化的次要原因包括粒子-粒子、粒子-橡胶结合点的破坏或滑移。然而,人们迄今多认为填料结构、粒子-橡胶界面结构、交联网络结构“破坏过程”是 Mullins 效应的主要原因^[1,13-19],提出各种难以证实的“破坏模型(damage models)”。简而言之, Mullins 效应可能的机理包括粒子团聚体破坏、吸附链脱吸附(粒子-橡胶界面结合点破坏)、链滑移及其造成的分子链缠结密度降低、粒子-橡胶界面结合层(吸附层)屈服等^[13,19-27]。

现将 Mullins 效应机理主要分为 3 类^[28]:包括内摩擦、空化、断链、解缠结、 v_c 变化等过程的弹性体破坏^[16,29];包括粒子聚集、粒子团聚、粒子网络破坏等在内的粒子网络结构演化^[30];包括链摩擦、链解吸附/吸附、粒子表面键断裂等在内的粒子-橡胶界面演化过程^[31]。被破坏的粒子团聚体卸载后仅部分重新聚集,脱吸附的分子链也仅部分被粒子重新吸附,故产生部分不可逆形变,且再次加载过程中定伸应力降低(软化)。根据界面破坏和化学键断裂机理,橡胶复合材料拉伸过程中橡胶-粒子间相互作用被破坏,进一步拉伸后,较短链达到最大伸长状态,导致部分化学键破坏而发生软化现象^[32]。根据分子链滑移机理,橡胶复合材料拉伸过程中分子链沿粒子表面滑移,粒子-分子链结合位点也发生滑移,卸载后部分破坏的结合位点随时间延长会得以重建^[16]。在临界应变和临界粒子含量以下,橡胶复合材料的破坏方式被认为是由交联网络破坏转变为界面破坏^[33],结合胶从粒子表面脱落而变成桥接链^[34]。

图 1 为橡胶体系的 Mullins 效应。图 1a 展示的是 1903 年

观察到的 NR 生胶硫化胶的 Mullins 效应^[4];图 1b 为 Kinloch 和 Young 在专著 *Fracture Behaviour of Polymers* (Springer Science+Business Media Dordrecht 出版,1995 年)中总结的生胶硫化胶及其复合材料的 Mullins 效应;图 1c 为打结绳的类 Mullins 效应^[35];图 1d 为 80 °C 热处理对丁腈橡胶(NBR)生胶硫化胶(上)及其复合材料(下)室温 Mullins 效应的影响^[36];图 1e 为温度对 NBR 生胶硫化胶(上)及其复合材料(下)Mullins 效应的影响^[37];图 1f 为 NBR 生胶硫化胶及其复合材料约化滞后性回复能密度 $E_{\text{h}}/(1-\varphi)$ -基体微观应变 $A_e \varepsilon$ 关系叠加曲线(左)、累计软化能密度 $\Sigma E_{\text{h}}/(1-\varphi)$ - $A_e \varepsilon$ 关系叠加曲线(右)^[37]。图 1d 中细线表示初始样品,粗线表示拉伸后经 80 °C 热处理不同时间的样品;生胶硫化胶拉伸后经 5 h 热处理后即可回复至初试力学状态,而复合材料经 48 h 热处理后仅部分回复。图 1e、图 1f 中数字显示拉伸温度,降低温度可提高 Mullins 效应滞后性回复能,降低软化能。图 1d、图 1f 提供了否定复合体系 Mullins 效应“粒子网络破坏”机理的证据。这里, φ 为填料体积分, A_e 为应变放大因子。

图 2 为 Mullins 效应传统机理示意图^[1,13-19]。传统机理包括界面结合点破坏^[14-15](图 2a)、分子链沿粒子表面滑移^[16](图 2b)、粒子聚集或团聚体结构破坏^[17-18](图 2c)、弹性有效链滑移所造成的缠结密度降低^[19](图 2d)及粒子间取向分子束的形成与屈曲^[13](图 2e)等。图 2b 中, A, B, C 显示粒子-橡胶结合点, A', B', C' 显示链滑移后的结合点。图 2d 中, A, B, C, D 粒子通过吸附分子链而形成 2 条相互缠结的弹性有效链,链滑移使得缠结点消失。图 2e 中, GH, SH 相分别表示炭黑粒子表面的玻璃化硬内层、黏着性硬外层。硬外层在拉伸过程中发生取向,在回复过程中发生屈曲。

Mullins 效应的可能机理如下。

(1) 粒子结构对应的软化机制,包括但不限于:聚集体内粒子接触面积降低^[38];粒子聚集体动态破坏/重建^[18,22,39-51];分子链从“链簇”中拔出^[52]、粒子表面亚玻璃化层屈服^[13,53]、吸留橡胶成分释放^[54-59]所造成的“硬-软粒子簇转变”^[12,18,60-64];分子链从吸留橡胶中拔出而造成的粒子有效体积分降低^[32];粒子网络动态破坏/重建^[28,30,65-68]。

(2) 粒子-橡胶界面对应的软化机制,包括但不限于:分子链在粒子表面滑移^[11,16,26,28,68-71]、解吸附^[12,15,26,28,47-49,68-69,72-78]、键断裂^[14,28,79-81]而造成界面破坏^[82-84];“分子链簇”形成^[85];空穴形成^[28];吸附链相互滑移、解缠结^[19,86]并在空隙中形成柔性纤维^[87];玻璃化内层分子滑移、取向及屈服^[13,53];粒子间(短)桥接链断裂^[15,70,72,79];玻璃态链桥塑性变形(动态形成/破坏)^[20,23,42,44,88-90]。

(3) 橡胶基体对应的软化机制,包括但不限于:分子链卷曲-伸展构象转变^[91];网络链节、桥接链^[29,92-93]、交联点滑移^[94];化学键断裂/重建^[52,95-96](网链断裂^[18,28,96-101]、交联点破坏等^[102])所造成的交联网络破坏/重建^[95,103-108];网络链节尺寸因分子滑移或交联点破坏而增加^[22,96]、短链完全伸展^[9-12,47,98,109]等原因所造成的分子网络(局部)非仿射变形^[9,11,17,109-112];悬挂链运

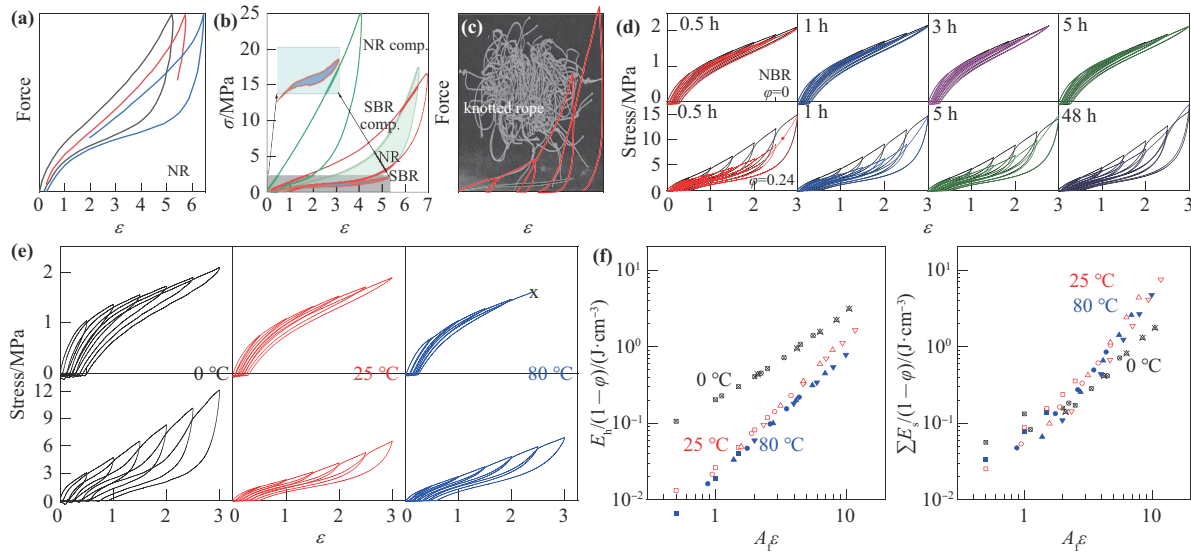
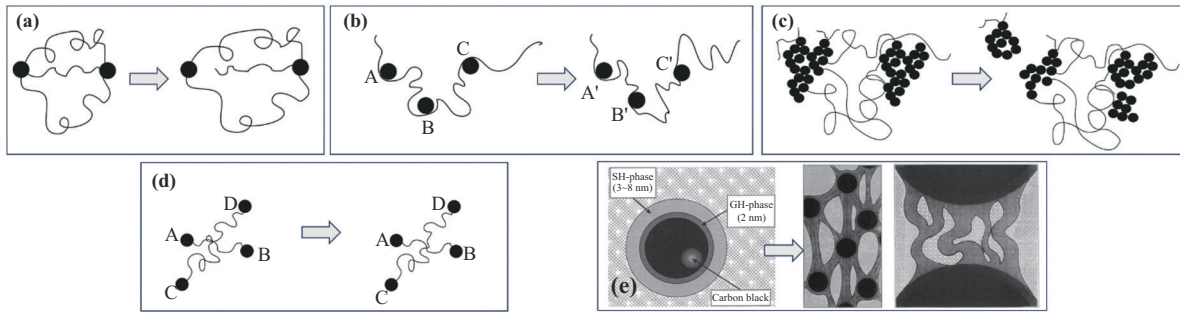


图1 橡胶体系的Mullins效应

Fig. 1 Mullins effect of rubber systems

图2 Mullins效应传统机理示意图^[1,13-19]Fig. 2 Traditional mechanisms for Mullins effect^[1,13-19]

动^[113]; 缠结悬挂链不可逆解缠结^[12,19,28,32,38,99,113-116]、断裂^[99]及其导致的有效交联密度降低^[32]; 网络链节末端臂收缩, 链段密度局部不平衡的调整^[110,115]; 橡胶相取向硬化与黏弹性变形^[117]。

2 Mullins效应所伴随的微观结构变化

Mullins效应模型将Mullins效应归于材料的损伤过程, 研究人员常将界面脱黏^[54,70-71,73,118-120]、粒子簇破坏^[42-43,45-47,54,62-64,70-71,73,118-119,121-124]、粒子间桥接链断裂/重建^[93]、交联网络破坏^[96,125]、缠结悬挂链解缠结与断裂^[38,93,113]、非缠结悬挂链运动等^[38,93,113]假设的“网络演化过程”与交联网络熵弹性(entropic elasticity)、超弹性(hyperelasticity)或伪弹性(pseudo-elasticity)理论^[126]相结合来描述Mullins行为, 认为“破坏过程”特别是“粒子结构”破坏是应变软化特别是高含量高结构化填料填充橡胶复合材料低温、高速软化的主要原因^[127]。付宾等^[128]采用Edwards管模型描述分子链间相互作用和约束, 采用 A_t 描述粒子含量的影响, 将修正三链模型与橡胶分子网络重构理论相结合, 提出可描述Mullins效应的本构模型。Simo^[118]在变形梯度依赖性弹性势中加入损伤量, 以解释软化过程中出现的微结构损伤。Ogden等^[54]基于伪弹性

模型将单轴拉伸应变能密度(W)写为拉伸比(λ)和损伤参数(η)的函数, 见式(1)~式(3)。

$$W(\lambda, \eta) = \eta W_0(\lambda) + \phi(\eta) \quad (1)$$

$$-\phi'(\eta) = m \text{Erf}^{-1}[r(\eta - 1)] + W_m \quad (2)$$

$$\eta = 1 - \frac{1}{r} \text{Erf} \left\{ \frac{1}{m} [W_m - W_0(\lambda)] \right\} \quad (3)$$

式中: r 和 m 为正值参数; $W_0(\lambda)$ 为 $\eta = 1$ (无损伤)时的应变能密度; Erf 为误差函数; Erf^{-1} 为反误差函数; $\phi(\eta)$ 为耗散函数; W_m 为拉伸过程中预应变为 ε_{pre} 时的应变能密度。

为描述残余变形, Dorfmann等^[129]将 W 表达为损伤参数(η_1)、残余应变参数(η_2)的函数, 见式(4)。

$$W(\lambda, \eta_1, \eta_2) = \eta_1 W_0(\lambda) + \eta_2 W_{\text{res}}(\lambda) + \phi(\eta_1, \eta_2) \quad (4)$$

式中: $W_{\text{res}}(\lambda)$ 与残余应变有关。

Mullins等^[60]将橡胶材料内部划为“硬区”和“软区”, 认为Mullins效应与“硬区”-“软区”转变有关。Qi等^[55]基于硬相-软相转变和应变放大概念提出一个三维本构模型, 采用“软区”应变能描述材料的应变能密度函数, 将“软区”含量表达为链节长度(此指链节所含单元单元的数目)和应变历史

上最大拉伸比的函数^[130]。Mossi Idrissa 等^[59]则将“软区”含量表达为 ε 的函数。然而,所假设的“硬区”-“软区”转变是不可逆耗散过程,与 Mullins 效应的可回复性特征不符。Wang 等^[131]则强制采用 Arrhenius 型关系引入“硬区”-“软区”转变“回复”项^[131]。为描述加载-卸载曲线之间的差异,Alkhoury 等^[132]进一步引入应变速率依赖性无尺度参数演化方程。郭鑫等^[133]采用分子链分布微球模型修正宏观-微观变形转换关系,将分子链构象演化扩展至有限个方向上,将非仿射网络模型与网络演化理论相结合,提出交联网络和缠结网络的演化函数。王银龙等^[134]提出了一个基于八链模型的超弹性网络和两个基于 Bergström-Boyce 流动模型的非线性黏塑性网络构成的三网络黏弹塑性本构模型,可较好地表征 Mullins 软化特征。Kontou^[135]采用改进的 Gent-Zene 流变模型和损伤函数分析 Mullins 效应的滞后、损伤和残余应变,引入模型参数随应变演变的唯象方程。Ghoreishy 等^[136]提出的多组分模型(multicomponent model)则由 3 个并列网络组成,分别为无时间依赖性的弹性网络、时间依赖性非线性黏弹性网络、与粒子网络刚度及其破坏和重组有关的网络。

循环拉伸导致的化学键可逆断裂-重建过程被认为是 Mullins 效应的机理之一。Clough 等^[27]采用力化学发光交联点来交联橡胶,利用应力诱导发光法证明基体共价键断裂对硅橡胶复合材料不可逆软化应力有显著贡献。Chen 等^[137]采用螺吡喃力敏交联剂交联白炭黑填充的聚丙烯酸乙酯橡胶,利用力致变色原理和卸载样品中活化螺吡喃浓度来研究 Mullins 效应,发现力活化程度取决于加载-卸载循环 ε_{pre} 和最大工程应力。不管粒子-橡胶界面是否存在化学相互作用,活化螺吡喃浓度与最大工程应力间的关系不随白炭黑含量而变化,说明大应变下应力主要由高度伸展的橡胶分子链承受,而不是粒子团聚体的横向压缩变形。另一方面,伴随 Mullins 软化,后序拉伸循环产生稍弱(10%~20%)的力活化程度。Chen 等^[138]认为,小应变下应力主要由粒子聚集体承受,而大应变下应力由粒子网络传递到高度伸展橡胶分子链上。在小应变下,复合材料因分子链蛇行、断裂、解缠结、链伸展和界面破坏等而发生“永久性破坏(permanent damage)”,但探测不到力致变色现象。在大应变下,力致发光强度随 ε 而增加。交联点破坏和网络链节断裂观念被引入分子网络重构理论(network alteration theory)中。该理论认为,加载过程中一部分极限伸展的分子链发生断裂,网络交联点数量降低,网络链节长度(所含单体单元的数目)增加^[96]。在卸载阶段,网络链节长度保持恒定。Diani 等^[125]假设网络链节长度随 ε 而增加(交联点破坏),基于超弹性模型预测应力软化、残余变形和各向异性特征。Guo 等^[139]采用统计力学描述橡胶分子链行为,引入键拉伸和断裂方程来描述链构象与键长变化间的耦合效应,以解释 Mullins 效应与渐进式链断裂所引起的损伤积累的关系。王晓明等^[140-141]采用耗散参数表征软性行为,假设其随卸载 ε 的变化符合双曲正切函数形式。Zhu 等^[142]提出了网络演化微球模型,采用经验

方程描述链节长度随 ε 的变化。

界面相互作用的破坏常导致粒子网络动态破坏。Göktepe 等^[79]将网络结构分解成交联结构和粒子结构,认为 Mullins 效应引起的结构损伤和各向异性主要发生在粒子结构中。Chen 等^[30]采用高分辨率(100 nm)原位同步辐射 X 射线纳米断层技术研究循环载荷作用下炭黑网络在 NR 基体中的结构演化重组行为,发现炭黑网络在小应变下发生弹性变形,在大应变下发生结构破坏并耗散应变能。Lame^[143]采用原子力显微镜观察 15 份炭黑聚集在丁苯橡胶中的运动,发现聚集体尺寸为 50~1 000 nm 时,微观(小于 1 μm)变形与宏观变形的差异约为 50%。变形非均质性在 1 μm 以上尺度上逐渐降低,在 50~100 μm 尺度上呈均质行为。在 30%~120% 应变范围内,一些聚集体的变形程度从低于平均值发展到高于平均值,Lame 将其归于粒子网络破坏。Plagge 等^[144]采用电阻和应变同步测试法研究 NR/炭黑(40 份)复合材料在循环拉伸过程中的导电粒子网络结构演化及其与循环拉伸曲线的关系,发现电阻变化是不可逆的($\varepsilon_{pre}=100\%$ 时,残余电阻增加一个数量级以上),而 σ - ε 关系曲线具有部分回复特性($\varepsilon_{pre}=100\%$ 时,残余应变低于 10%)。对于聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸导电粒子和白炭黑填充的未硫化 NR 乳胶复合材料膜,循环拉伸电阻不可逆变化与填料组成有关,所导致的粒子网络结构变化与 Mullins 效应无关^[145]。即便如此,Plagge 等^[144]仍采用非仿射管模型描述橡胶的力学行为,利用高载下粒子-橡胶区域破坏、 A_f 降低和介质均化效应来描述应力软化行为,利用 Kramers 逃逸速率来描述结构连续重组过程的临界应力,提出可描述 Mullins 效应的 7 参数本构模型。根据拟合参数,滞后发生在纳米尺度上,其活化能能量约为 100 kJ/mol,处于链段在粒子表面的吸附能的水平。Kluppel 等^[45]将非仿射管模型与应变依赖性应变放大因子 $A_f(\varepsilon)$ 相结合,从熵弹性和粒子结构破坏角度来解释 Mullins 效应,其中 $A_f(\varepsilon) = A_{f\infty} + (A_0 - A_{f\infty})(1 + \varepsilon)^{-x}$ 或 $A_f(\varepsilon) = A_{f\infty} + (A_0 - A_{f\infty})\exp(-y\varepsilon)$ 。在后序拉伸过程中,若 $\varepsilon < \varepsilon_{pre}$,则应变放大因子始终为 $A_{fpre} = A_{f\infty} + (A_0 - A_{f\infty})(1 + \varepsilon_{pre})^{-x}$ 或 $A_{fpre} = A_{f\infty} + (A_0 - A_{f\infty})\exp(-y\varepsilon_{pre})$ 。其中, $A_0, A_{f\infty}$ 分别为 $A_f(\varepsilon)$ 初始值和大应变极限值, x, y 为与分维度有关的参数。Plagge 等^[146]基于非仿射管弹性模型和粒子柔性链三维 Kantor-Webman 模型提出微观力学模型,描述粒子簇变形和断裂。

图 3 为炭黑填充 NR 硫化胶 Mullins 效应的模型参数。Carleo 等^[147]考虑 A_f 的局部分布与弛豫行为以及黏弹性应变松弛行为,利用非仿射管弹性模型来解释 Mullins 效应,确定了交联模量 G_c 、缠结模量 G_e 、应变放大因子初始值 A_0 、放大因子分布参数 χ 和 C 、与填料含量相关的应力权重因子 Φ 、放大因子弛豫参数 c_1 和 c_2 、黏弹性应力弛豫时间 τ 、网络链节所含统计单元数 n 等 10 个参数随 φ 的变化(图 3a)。然而,所确定的 A_0 值随 φ 增加而降低,与流体动力学效应不符。Song

等^[148]基于应变-浓度叠加原理研究白炭黑对丁苯橡胶硫化胶 Mullins 效应的影响,采用非仿射管弹性模型(粗线)拟合 Mullins 效应曲线(细线;图 3b),发现应变放大因子与弹性有效网络模量的变化一致,均随 ϕ 增加而增大,且复合材料的 G_e 、缠结捕获因子 n_e/T_e 、可回复应变 ε_r 和不可回复应变 ε_{ir} 等均可叠加到橡胶基体上(图 3c~图 3d)。另一方面, $A_f(\phi)$ 和约化缠结模量 $G_e(\phi)/G_e$ 均随 ϕ 增加而增大,二者变化趋势一致。图 3d 中, a_e 是模量约化因子。

Liang 等^[149]采用原子力显微镜发现,应力主要集中于界面区,界面区的破坏为低应变、中等应变下 Mullins 软化的主要机理。在大应变下,界面破坏达到极限,橡胶基体逐渐分

散应力,发生解缠结,即橡胶相为大应变 Mullins 效应的主要原因。在回复过程中,复合材料先后发生界面区厚度增加和基体模量回复行为。粗粒化模拟结果显示,低交联密度纯橡胶的 Mullins 效应源于分子链伸展和滑移,而高交联密度橡胶的 Mullins 效应源于键断裂^[25]。对复合材料,化学键合界面发生键断裂,而物理相互作用界面主要发生链滑移。然而,也有研究认为,低填充复合材料的损伤主要发生在橡胶网络中,而在高填料含量(>40 份)时,损伤最初位于弹性活性橡胶网络中,但在大应变下主要发生于粒子网络附近^[150]。这归因于粒子重新聚集。粒子重新聚集可提高承载能力并释放部分结合胶。

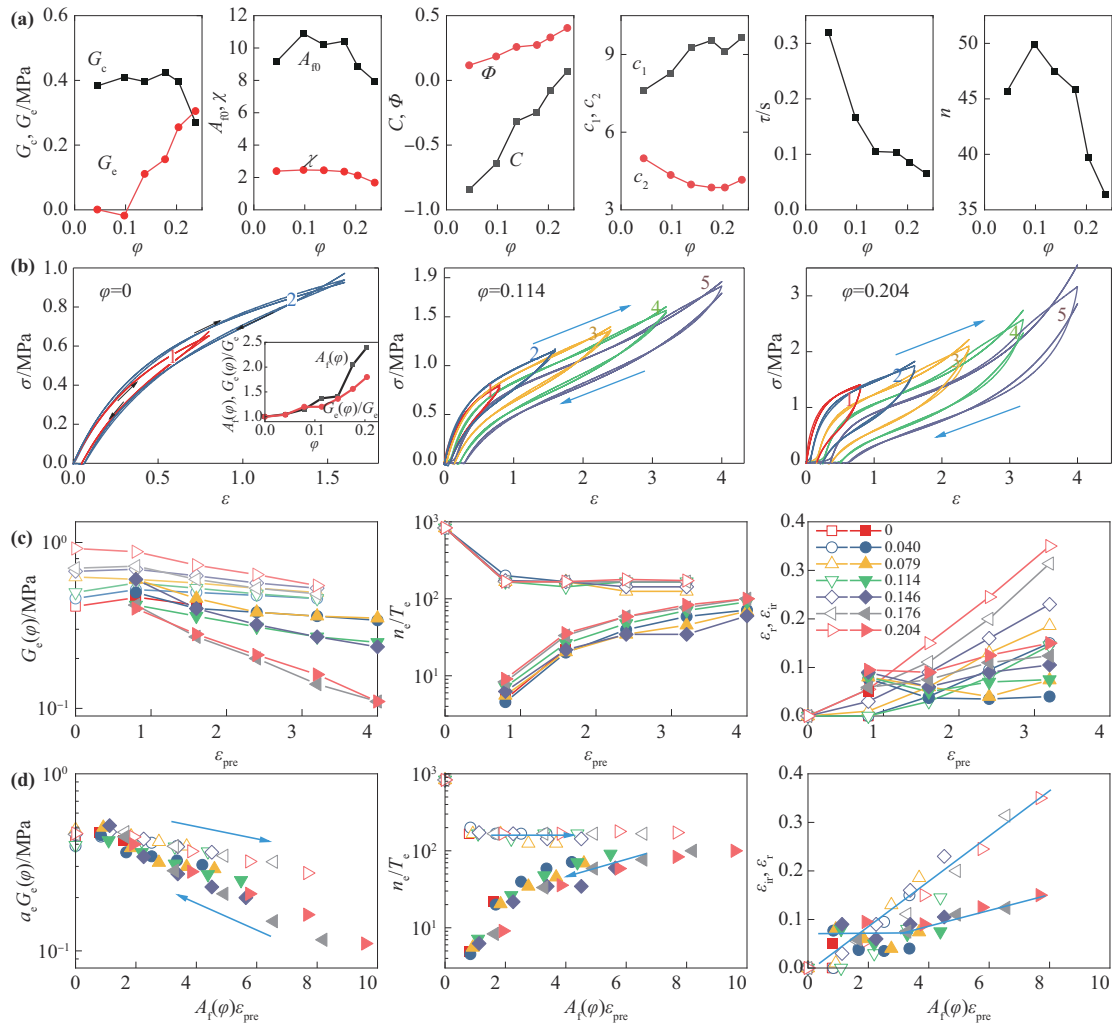


图3 炭黑填充NR硫化胶Mullins效应的模型参数

Fig. 3 Model parameters of Mullins effect of carbon black filled NR vulcanizate

Mullins 效应可能与微孔的形成与闭合有关。大应变弹性变形理论显示,应力的负等静压力成分超过临界值后,橡胶复合材料会发生空化(cavitation)^[151],在加载-卸载过程发生纳米孔的形成与闭合^[152]。实时小角X射线散射观察结果显示,粒子间隙纳米空化(nanocavitation)^[153]可改变局部应力状态,促进粒子发生局部剪切运动,产生强剪切应力,引起粒子团聚体重排以及局部几何约束的形成和释放。根据原位电

阻/广角X射线散射/小角X射线散射研究,炭黑填充三元乙丙橡胶的力学状态与分子链取向、炭黑网络重组和纳米空化有关^[154]。根据原位三维数字影像关联技术和X射线微断层扫描研究,白炭黑/丁苯橡胶复合材料在循环拉伸过程中发生空化现象,而热处理可增加力学滞后和体积应变。空化现象源于粒子团聚体极点附近脱黏、团聚体内部破坏及二者的结合^[155]。150 °C硫化复合材料的微孔形成以脱黏为主^[156],而

三种机理对 170 °C 硫化胶的空化现象均有贡献。利用四维单色 X 射线断层扫描技术, Mashita 等^[157]发现微孔形成与粒子含量阈值有关。粒子含量较低时,微孔形成和发展可导致材料断裂。粒子含量高于阈值时,硬橡胶相网络的形成可阻止微孔发展成宏观尺寸的空洞。在循环实验中,弱物理键数量减少,链滑移减弱,使得孔腔闭合,防止橡胶网络进一步发生不可逆损坏^[150]。Candau 等^[158]采用红外热成像和数字影像关联技术分别研究炭黑/三元乙丙橡胶的自发热温度和孔洞含量,发现体积应变主要与破坏有关,热膨胀的贡献可忽略。在高速循环变形下, Mullins 效应主要源于孔洞成核和加速生长所决定的耗散型空化过程的活化。随应变速率增加,粒子网络重组和自热现象加剧,可减轻加载过程中的开孔破坏并促进卸载过程中的闭孔回复行为^[159]。

基于 Mullins 早期研究关于软化行为是不可逆性^[49]“去补强”(disappearance of reinforcing effect)过程^[7]、硫化胶基体性能不重要^[49]等观点来研究“粒子网络”破坏等“破坏过程”对应变软化的主要贡献,而忽视 1971 年 Harwood 等^[35]用一团打结的麻绳证明 Mullins 效应是橡胶基体的性质且与复合材料中的橡胶相密切相关(due to the gum phase of the composite; 图 1c)这一启发性结论,所发展的破坏模型多难以与材料微观结构相关联^[160]。将软化视为填料填充的副效应(粒子-橡胶界面破坏、“粒子网络”破坏机理)^[17-18]、填料粒子尺寸与空间分布非均质性^[82]或交联网络破坏^[18,28,96-101](化学键断裂^[52,95-96])的学术观点,无法解释 Mullins 效应在加载/卸载过程中的部分回复性^[28,161-167]和热处理所造成的滞后性完全回复行为(图 1d)^[11,28,168]。粒子簇破坏通常发生在小应变(如 20%)下^[22,169-170],无法引起硫化胶复合材料百分之几百应变范围内的 Mullins 效应及其所伴随的黏弹性变化^[171-176],且“粒子网络”破坏/重建假设一直缺乏实验证据^[170],既无类似于橡胶理想交联网络或缠结网络的清楚物理图像,也在解释未填充、低填充(远低于逾渗阈值)硫化胶的 Mullins 效应^[177-183]特别是非应力诱导结晶型生胶硫化胶的 Mullins 效应^[51,177-179,181-184]方面遇到不可克服的困难^[185]。实验证据显示,拉伸变形所造成的 v_c ^[33]、溶胀度、体积^[186]、粒子聚集尺寸的变化很小^[34],否定了 Mullins 效应的分子链断裂和界面破坏机理。或者说,这些过程至少对 Mullins 效应的贡献没有像破坏模型所假设的那么重要。

橡胶复合材料 Mullins 效应模型研究取得不少进展,但同时也不断受到质疑。2009 年, Diani 等^[1]在其综述论文中认为,除橡胶复合材料外,仅结晶性生胶的硫化胶具有 Mullins 效应(注:该观点是错误的;不管是否具有应力诱导结晶能力,生胶及其硫化胶均具有 Mullins 效应),发现连续体损伤力学近似(damage continuum mechanics approach)模型以及所谓基于粒子簇破坏、分子链滑移、化学键断裂、分子链回缩与解缠结、网络重排、微结构形成等物理过程的理论均不具备明确的物理意义。Ricker 等^[187]总结了具有初始态变量、损伤变量和放大变量的三类损伤模型及其 19 个损伤函数表达

式。损伤模型可以与任意各向同性超弹性应变能函数相结合,其选择是在数值仿真和材料行为的真实性之间进行权衡。很多损伤模型经数值计算后可相对准确描述 Mullins 效应,其问题在于如何赋予其诸多(如 11~23 个^[188])参数以明确的物理意义并正确指导橡胶复合材料 Mullins 效应的调控。2024 年, Zhan 等^[189]在其综述论文中详细回顾了连续体损伤模型(continuum damage model)、伪弹性模型(pseudo-elastic model)、两相模型(two-phase model)、网络重组理论、渐进破坏模型(progressive damage model)等。同年, Denora 等^[190]在其综述论文中指出,已有理论模型很难准确描述 Mullins 效应的各向异性和热致回复行为。

3 Mullins 效应的黏弹性机理

因界面层和吸附链的存在,橡胶复合材料中存在“软复合网络(soft composite network)”(可称为“粒子网络”,指填料粒子与吸附链共同构成的网络)与本体相橡胶网络^[191]。Fukahori^[13]将粒子附近的橡胶划分为玻璃化硬内层和黏着性硬外层,外层在高填充程度时相互重叠,在拉伸和回复过程中分别发生取向、屈曲,造成应变软化。该机理显然无法解释未填充生胶硫化胶的 Mullins 效应及其回复行为和温度依赖性(图 1d~图 1e)。

橡胶材料是黏弹性的,经硫化后形成非理想网络结构。工业上广泛采用硫磺硫化体系制造橡胶制品,但必须使用包括氧化锌活化剂在内的多种助剂来提高硫化效率^[192]。氧化锌和填料可吸附硫磺及其他助剂^[193],导致交联网络不均匀^[194-196],存在极宽的 v_c 和网络链节长度分布^[197],且氧化锌粒子附近约 200 nm 范围内 v_c 偏高^[198-200]。平均交联密度相同时,过氧化物硫化胶中交联点分布比硫磺硫化胶更不均匀^[201]。硫化胶中还存在大量悬挂链(dangling chains)、链圈(loops)和少量游离链(溶胶组分)等非弹性有效链,且网络链节之间、弹性与非弹性有效长链之间存在遗传自生胶熔体“天生的”缠结^[202]。轻度交联时,缠结密度对模量的贡献远大于 v_c ^[148]。形变较大时,蛇行管因非弹性有效链回缩(arm retraction)而发生长度涨落^[203],链节发生非线性 Rouse 运动和/或大尺度变形,能动性缠结(mobile entanglement)链因滑移而发生解缠结,从而产生非线性黏弹性^[204]。除“粒子网络”、橡胶-粒子界面相互作用等广泛研究的因素外,广为接受的软化效应模型均忽略了橡胶基体自身的黏弹性,后者显然与橡胶种类、 v_c 、交联键类型和分布等密切相关^[192]。分子动力学模拟结果显示,分子链解缠结足以产生 Mullins 效应^[114]。硬粒子干扰其附近应力场和应变分布,而橡胶基体的高应力特征对 Mullins 效应起着重要作用^[205]。

笔者所在课题组以橡胶黏弹性为基础研究复合材料补强与软化机制,发现循环拉伸 σ - ε 关系取决于橡胶相黏弹性微观变形,符合非仿射管道模型^[148];忽略填料对 v_c 影响时,循环拉伸滞后性回复能密度、累计软化能密度的 ε 依赖性符合应变-浓度叠加原理(图 1f)^[37];将 φ 依赖性应变放大因子 $A(\varphi)$ 与基体黏弹性变形相结合,根据应变能守恒原则将单轴拉伸

弹性应变能、应力分别表达为 $E(\varepsilon, \varphi) = v_c RT(1 - \varphi) D_1[A_1(\varphi)\varepsilon]$, $\sigma(\varepsilon, \varphi) = v_c RT(1 - \varphi) A_1(\varphi) D_1[A_1(\varphi)\varepsilon]$ ^[206] (其中, R 为气体常数, T 为温度, D_1 为单轴拉伸应变函数), 揭示了基体[交联密度 v_c , 微观应变 $A_1(\varphi)\varepsilon$ 对 Mullins 效应的贡献以及填料[体积分数 φ , 应变放大因子 $A_1(\varphi)$]的影响。可见, 橡胶基体非理想交联网络决定的非线性黏弹性变形, 是橡胶复合材料应变变化的直接原因。

同时, 笔者所在课题组基于橡胶基体交联网络结构来调控复合材料的软化行为, 发现 Mullins 与 v_c 密切相关, 发现同 v_c 下低分子量液体异戊橡胶可通过在异戊橡胶硫化胶中引入网络缺陷而推迟和减缓应力诱导结晶行为, 从而减弱 Mullins 效应(图 4), 提供了交联网络结构显著影响应变软化行为的直接证据^[207-208]。在复合材料中, 液体异戊橡胶可在提高或不显著影响拉伸强度的情况下降低滞后比(滞后能密

度与应变能密度之比)。采用离子液体调控 NR 非胶组分(主要是蛋白质和磷脂)所形成的缔合网络结构, 可在不影响结合胶含量及 v_c 的前提下降低炭黑/NR 复合材料的变形应力和滞后比, 减弱 Payne 效应和 Mullins 效应(图 5)^[209]。针对过氧化物硫化效率低和交联网络缺陷多等问题, 采用多丙烯酸酯化合物来捕捉交联反应的自由基, 提高顺丁橡胶及其白炭黑复合材料硫化胶的 v_c ^[210], 发现 Mullins 效应与 v_c 密切相关(图 6, 其中, 图 6b 中的图例也适用于图 6a、图 6c 和图 6d, 图 6k 中的图例也适用于图 6l~图 6r)^[211]。在不同的过氧化物用量下, 复合材料 Mullins 效应滞后性回复能密度(以第三次循环拉伸滞后能密度 E_{h3} 来近似)、累计软化能密度 [$\Sigma E_s = \Sigma(E_{h1} - E_{h3})$] (E_{h1} 为第一次循环拉伸滞后能密度)随 ε_{pre} 的变化符合应变-浓度叠加原理, 且溶胶成分(低于 20%)的影响几乎可以忽略。

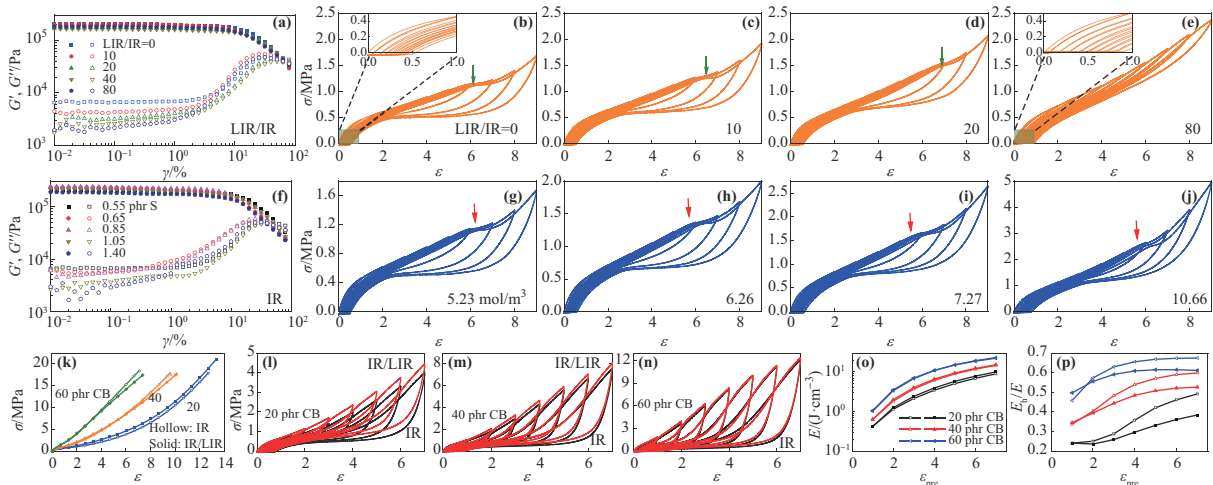


图4 液体异戊橡胶/异戊橡胶(LIR/IR)硫化胶(图4a~图4e显示LIR/IR质量比)、IR硫化胶(图4f~图4j显示硫磺含量或 v_c)、炭黑(CB)/LIR/IR复合材料(图4k~图4p)的Payne效应储能模量(G')和损耗模量(G'')曲线(图4a和图4f)、循环拉伸 σ - ε 关系曲线(图4b~图4e、图4g~图4j和图4l~图4n)、单轴拉伸 σ - ε 关系曲线(图4k)和Mullins效应参数(图4o~图4p)^[207-208]

注:图中箭头显示应力诱导结晶临界应变,LIR/IR质量比为0.8时硫化胶不发生应力诱导结晶(图4e),提高IR硫化胶 v_c 不影响应力诱导结晶能力(图4g~图4j)。在复合材料中,LIR可提高变形应力(图4l~图4n),不影响应变能密度(E ,图4o),显著降低滞后比(E_{h1}/E_{h3} ,图4p)。

Fig. 4 Payne effect storage modulus (G') and loss modulus (G'') curve (Fig. 4a and Fig. 4f), cyclic tensile σ - ε relationship curves (Fig. 4b-Fig. 4e, Fig. 4g-Fig. 4j and Fig. 4l-Fig. 4n), uniaxial tensile σ - ε relationship curves (Fig. 4k) and Mullins effect parameters (Fig. 4o-Fig. 4p) for liquid isoprene/isoprene rubber (LIR/IR) vulcanizates (Fig. 4a-Fig. 4e, the LIR/IR mass ratios are indicated), IR vulcanizates (Fig. 4f-Fig. 4j, sulfur contents or v_c are shown), and carbon black (CB)/LIR/IR composites vulcanizates (Fig. 4k-Fig. 4p)^[207-208]

Notes: The arrows show the critical strain of stress-induced crystallization that does not occur when mass ratio of LIR/IR is 0.8 (Fig. 4e). The increase of v_c of the IR vulcanizates does not affect the stress-induced crystallization (Fig. 4g-Fig. 4j). In the composites, LIR can improve the deformation stress (Fig. 4l-Fig. 4n) and significantly reduce the hysteresis ratio (E_{h1}/E_{h3} , Fig. 4p) without affecting the straining energy density (E , Fig. 4o).

4 结语与展望

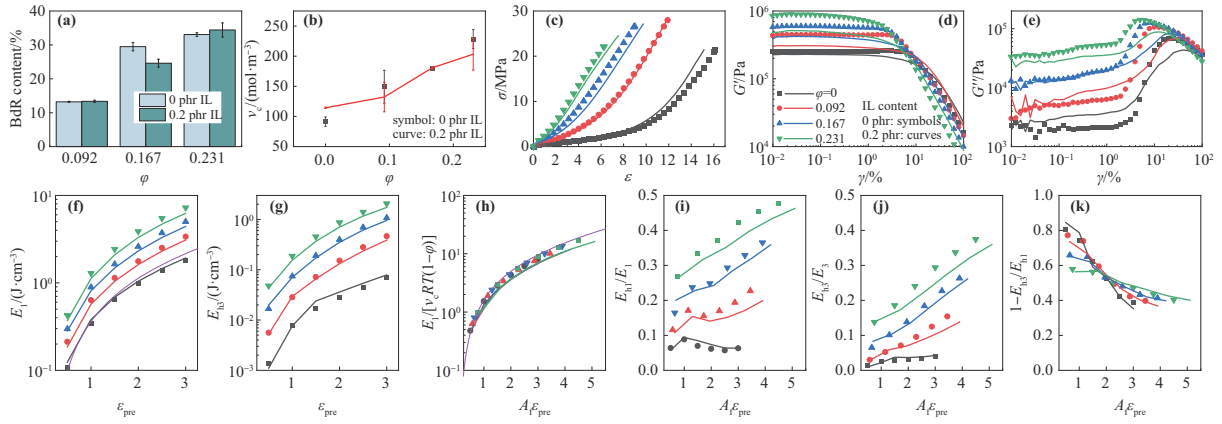
详细介绍了橡胶纳米复合材料Mullins效应机理研究的争议,评述了粒子结构、粒子-橡胶界面、基体“破坏模型”的不合理性。相反,Mullins效应与橡胶基体的非线性黏弹性密切相关,可在无“结构破坏”的情况下发生。研究和调控橡胶纳米复合材料Mullins效应应关注以下几点:

(1)详细研究不同种类橡胶硫化胶在较宽温度/速率区间的Mullins效应,定量揭示生胶硫化胶非线性黏弹性与Mullins效应软化、滞后性回复能密度的关系;

(2)详细研究粒子-橡胶间界面相互作用对Mullins效应软化、滞后性回复能密度的影响,定量研究不同填料和不同界面相互作用下Mullins效应的滞后性回复和软化行为;

(3)发展基于生胶硫化胶非理想网络、非线性黏弹性和粒子应变放大效应的Mullins效应新模型;

(4)发展基于橡胶硫化工艺的Mullins效应调控策略,进而为制备高强度、低滞后性橡胶复合材料奠定理论和实验依据。

图5 炭黑/NR复合材料结构与Mullins效应^[209]

注:离子液体(IL,0.2份)对结合胶(BdR)含量(图5a)、基体 ν_e (图5b)、单轴拉伸 σ - ε 关系曲线(图5c)、Payne效应储能模量(G')和损耗模量(G'')曲线(图5d~图5e)、Mullins效应参数(图5f~图5k)的影响。图5d中的图例也适用于图5c~图5k。 ε_{pre} 为加载-卸载循环预应变, A_f 为应变放大因子, E_1 为第一次拉伸应变能密度, E_{h3} 为第三次循环滞后能密度, E_{h1}/E_1 为复合材料滞后比, E_{h3}/E_3 为“去Mullins化”材料滞后比, $1-E_{h3}/E_{h1}$ 为软化比。图5f、图5h中细线代表高斯链网络约化熵弹性应变能密度 $\varepsilon_{pre}^2/2+\varepsilon_{pre}-\ln(\varepsilon_{pre}+1)$ 。

Fig. 5 Structures and Mullins effect of carbon black/NR nanocomposite^[209]

Notes: Effect of ionic liquid (IL, 0.2 phr) on bound rubber (BdR) content (Fig. 5a), ν_e of NR matrix (Fig. 5b), uniaxial tensile σ - ε relationship curves (Fig. 5c), Payne effect storage modulus (G') and loss modulus (G'') curves (Fig. 5d-Fig. 5e), and Mullins effect parameters (Fig. 5f-Fig. 5k). The legends in Fig. 5d are also suitable for Fig. 5c-Fig. 5k. ε_{pre} is prestrain during loading-unloading cycles, A_f is the strain amplification factor, E_1 is the first tensile strain energy density, E_{h3} is the hysteretic energy density in the third cycle, E_{h1}/E_1 is the hysteretic ratio of nanocomposites, E_{h3}/E_3 is the hysteretic ratio of "deMullins" materials, and $1-E_{h3}/E_{h1}$ is the softening ratio. The thin curves in Fig. 5f and Fig. 5h represent the normalized entropic elastic strain energy density $\varepsilon_{pre}^2/2+\varepsilon_{pre}-\ln(\varepsilon_{pre}+1)$ of the network of Gaussian chains.

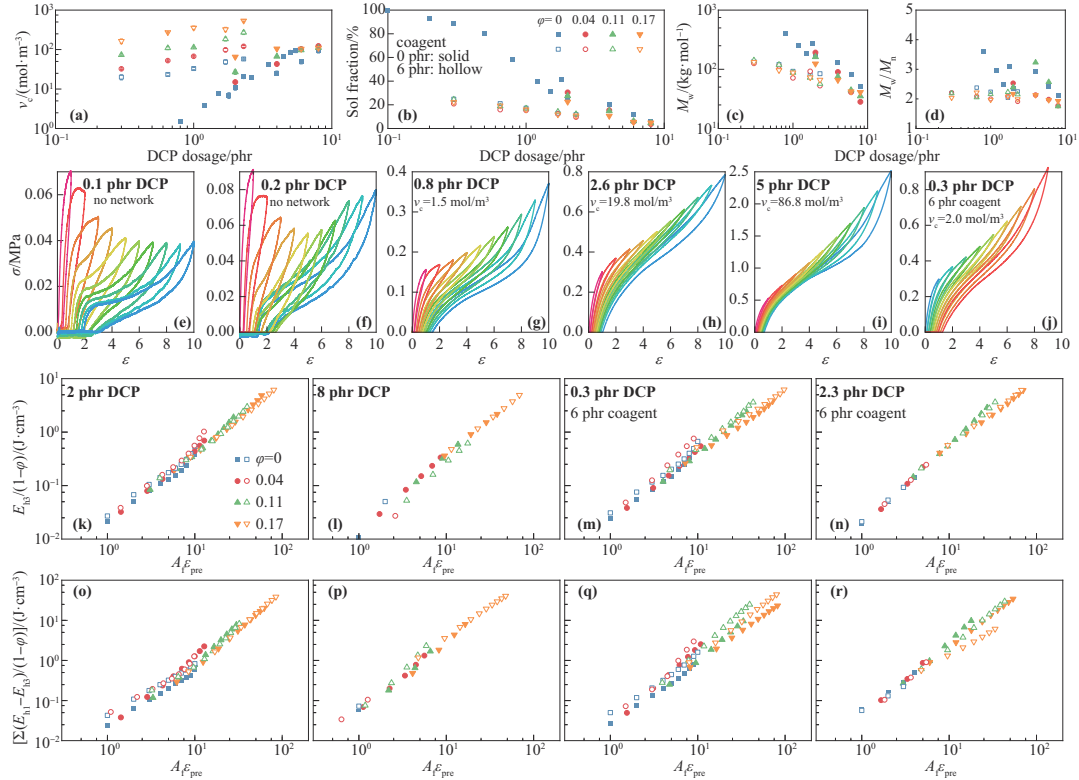


图6 过氧化二异丙苯(DCP)和多丙烯酸酯类共剂硫化白炭黑/顺丁橡胶复合材料的 ν_e (图6a)、溶胶分数(图6b)、溶胶重均分子量(M_w ,图6c)及分子量多分散性(M_w/M_n ,图6d)、生胶硫化胶的Mullins效应(图6e~图6j),以及生胶硫化胶、白炭黑复合材料(实心符号)及其溶剂萃取物(空心符号)滞后性回复能密度(E_{h3} ,图6k~图6n)、累计软化能密度($\Sigma E_s=\Sigma(E_{h1}-E_{h3})$,图6o~图6r)叠加曲线^[211]

Fig. 6 ν_e (Fig. 6a), sol fraction (Fig. 6b), weight-averaged molecular weight (M_w , Fig. 6c) and polydispersity of molecular weight distribution of the sol fraction (M_w/M_n , Fig. 6d) of butadiene rubber vulcanizates and composites with various amounts of dicumyl peroxide (DCP) and silica with 0 phr or 6 phr polyacrylate coagent, and the Mullins effect of the gum vulcanizates (Fig. 6e-Fig. 6j), and the superposed curves of hysteresis restoring energy density (E_{h3} , Fig. 6k-Fig. 6n) and cumulative softening energy density [$\Sigma E_s=\Sigma(E_{h1}-E_{h3})$, Fig. 6o-Fig. 6r] for the gum vulcanizates, the silica composites (solid symbol) and their solvent extracts (hollow symbol)^[211]

参考文献

- [1] DIANI J, et al. *European Polymer Journal*, 2009, 45(3):601–612.
- [2] HARWOOD J A C, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 1965, 9(9):3 011–3 021.
- [3] HARWOOD J A C, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 1966, 10(8):1 203–1 211.
- [4] BOUASSE H, et al. *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse: Mathématiques*, 1903, 5(3):257–283.
- [5] HOLT W L. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1931, 23(12): 1 471–1 475.
- [6] ROHDE E. *Rubber Chemistry and Technology*, 1939, 12(4): 799–804.
- [7] MULLINS L. *Journal of Rubber Research*, 1947, 16:275–289.
- [8] HARWOOD J A C, et al. *Rubber Chemistry and Technology*, 1966, 39(5):1544–1 552.
- [9] HARWOOD J A C, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 1966, 10(2):315–324.
- [10] HARWOOD J A C, et al. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1965, 3(2):119–122.
- [11] HARWOOD J A C, et al. *Rubber Chemistry and Technology*, 1967, 40(3):840–848.
- [12] MULLINS L. *Rubber Chemistry and Technology*, 1969, 42(1): 339–362.
- [13] FUKAHORI Y. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 95(1): 60–67.
- [14] BLANCHARD A F, et al. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1952, 44(4):799–812.
- [15] BUECHE F. *Journal of Applied Polymer Science*, 1960, 4(10): 107–114.
- [16] HOUWINK R. *Rubber Chemistry and Technology*, 1956, 29(3): 888–893.
- [17] GOVINDJEE S, et al. *International Journal of Solids and Structures*, 1992, 29(14):1 737–1 751.
- [18] KRAUS G, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 1966, 10 (2):229–244.
- [19] HANSON D E, et al. *Polymer*, 2005, 46(24):10 989–10 995.
- [20] SODHANI D, et al. *Macromolecules*, 2014, 47(9):3 161–3 169.
- [21] YATSUYANAGI F, et al. *Polymer*, 2001, 42(23):9 523–9 529.
- [22] MEISSNER B, et al. *Polymer*, 2006, 47(23):7 997–8 012.
- [23] MERABIA S, et al. *Macromolecules*, 2008, 41(21):8 252–8 266.
- [24] SUZUKI N, et al. *Polymer*, 2005, 46(1):193–201.
- [25] WAN H X, et al. *Macromolecules*, 2019, 52(11):4 209–4 221.
- [26] CLÉMENT F, et al. *Rubber Chemistry and Technology*, 2001, 74 (5):847–870.
- [27] CLOUGH J M, et al. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26 (48):9 063–9 074.
- [28] DIAZ R, et al. *Polymer*, 2014, 55(19):4 942–4 947.
- [29] CANTOURNET S, et al. *International Journal of Solids and Structures*, 2009, 46(11):2 255–2 264.
- [30] CHEN L, et al. *Macromolecules*, 2015, 48(21):7 923–7 928.
- [31] STÖCKELHUBER K W, et al. *Macromolecules*, 2011, 44(11): 4 366–4 381.
- [32] MAITI A, et al. *Physical Review E*, 2014, 89. DOI:10.1103/PhysRevE.89.012602.
- [33] CANDAU N, et al. *Polymer*, 2020, 197. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122435.
- [34] VAROL H S, et al. *Polymer*, 2020, 200. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122529.
- [35] HARWOOD J A C, et al. *Journal of Macromolecular Science-Physics B*, 1971, 5(2):473–486.
- [36] LI Z Y, et al. *Polymer*, 2019, 171:106–114.
- [37] LI Z Y, et al. *Polymer*, 2020, 193. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122350.
- [38] GUO Q, et al. *International Journal of Plasticity*, 2018, 101:58–73.
- [39] DARGAZANY R, et al. *Physical Review E*, 2013, 88. DOI: 10.1103/PhysRevE.88.012602.
- [40] HARISH A B, et al. *Computational Mechanics*, 2016, 57(4): 653–677.
- [41] HOEI Y. *Journal of Macromolecular Science:Part B*, 2014, 53(10): 1 665–1 679.
- [42] KLÜPPEL M, et al. *Modeling of stress softening and filler induced hysteresis of elastomer materials[M]//Constitutive Models for Rubber IV*. London: Taylor & Francis Group, 2005: 171–177.
- [43] KLÜPPEL M. *Advances in Polymer Science*, 2003, 164:1–86.
- [44] KLÜPPEL M, et al. *Modelling of soft matter viscoelasticity for FE-applications[M]//Constitutive Models for Rubber II*. Lisse: A. A. Balkema Publishers, 2001:11–20.
- [45] KLÜPPEL M, et al. *Macromolecular Theory and Simulations*, 2000, 9(9):742–754.
- [46] LORENZ H, et al. *Macromolecular Theory and Simulations*, 2011, 20(2):110–123.
- [47] LORENZ H, et al. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2012, 60(11):1 842–1 861.
- [48] MERCKEL Y, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123(2):1 153–1 161.
- [49] MULLINS L. *Rubber Chemistry and Technology*, 1948, 21(2): 281–300.
- [50] MULLINS L. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 1950, 54(2):239–251.
- [51] NAITO Y, et al. *Nippon Gomu Kyokaishi*, 2009, 82(9):394–399.
- [52] JOHNSON M A, et al. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, 1993, 5(2):83–115.
- [53] FUKAHORI Y. *Rubber Chemistry and Technology*, 2007, 80(4): 701–725.
- [54] OGDEN R W, et al. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1999, 455(1988):2 861–2 877.

- [55] QI H J, et al. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2004, 52(10):2 187–2 205.
- [56] BERGSTRÖM J S, et al. *Rubber Chemistry and Technology*, 1999, 72(4):633–656.
- [57] BEATTY M F, et al. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2000, 48(9):1 931–1 965.
- [58] HORGAN C O, et al. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2004, 460(2046):1 737–1 754.
- [59] MOSSI IDRIS A K, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(6):4 368–4 375.
- [60] MULLINS L, et al. *Rubber Chemistry and Technology*, 1957, 30(2):555–571.
- [61] LORENZ H, et al. *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, 2012, 92(8):608–631.
- [62] RAGHUNATH R, et al. *Finite element simulation of inelastic and viscoelastic effects using a micro-structure based model for filled elastomers[M]//Constitutive Models for Rubber IX*. London: CRC Press, 2015:331–338.
- [63] RAGHUNATH R, et al. *International Journal of Plasticity*, 2016, 78(Supplement C):223–241.
- [64] FREUND M, et al. *International Journal of Plasticity*, 2011, 27(6): 902–919.
- [65] KLÜPPEL M, et al. *Rupture of filler-filler bonds in strained elastomers: A molecular dynamics investigation[M]//Constitutive Models for Rubber VIII*. London: CRC Press, 2013:287–292.
- [66] JIANG B W, et al. *Polymer Composites*, 2017, 38(6):1 112–1 117.
- [67] SONG L X, et al. *Macromolecules*, 2017, 50(18):7 249–7 257.
- [68] DARGAZANY R, et al. *International Journal of Plasticity*, 2014, 63:94–109.
- [69] DANNENBERG E M. *Rubber Chemistry and Technology*, 1975, 48(3):410–444.
- [70] GOVINDJEE S, et al. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1991, 39(1):87–112.
- [71] GOVINDJEE S, et al. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1992, 40(1):213–233.
- [72] BUECHE F. *Journal of Applied Polymer Science*, 1961, 5(15): 271–281.
- [73] KHAJEHSAEID H. *International Journal of Solids and Structures*, 2016, 80:158–167.
- [74] CHAGNON G, et al. *International Journal of Solids and Structures*, 2006, 43(22):6 817–6 831.
- [75] KHIÊM V N, et al. *International Journal of Plasticity*, 2017, 90: 96–115.
- [76] BESDO D, et al. *International Journal of Plasticity*, 2003, 19(7): 1 001–1 018.
- [77] DARGAZANY R, et al. *International Journal of Solids and Structures*, 2009, 46(16):2 967–2 977.
- [78] DARGAZANY R, et al. *Journal of Mechanics of Materials and Structures*, 2012, 7(8-9):861–885.
- [79] GÖKTEPE S, et al. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2005, 53(10):2 259–2 283.
- [80] BLANCHARD A F, et al. *Rubber Chemistry and Technology*, 1952, 25(4):808–842.
- [81] BLANCHARD A F. *Journal of Polymer Science*, 1954, 14(76): 355–374.
- [82] JIANG B W. *Acta Mechanica*, 2014, 225(4):1 121–1 140.
- [83] TEHRANI M, et al. *Macromolecular Theory and Simulations*, 2017, 26. DOI:10.1002/mats.201700038.
- [84] ILENG A, et al. *Mechanics of Materials*, 2017, 106:44–57.
- [85] LEE M C H, et al. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1985, 23(11):2 243–2 271.
- [86] HAMED G R, et al. *Rubber Chemistry and Technology*, 1989, 62(1):143–156.
- [87] SVISTKOV A L, et al. *Polymer Science Series A*, 2008, 50(5): 591–599.
- [88] SEMKIV M, et al. *Journal of Computational Physics*, 2017, 350: 184–206.
- [89] PAPON A, et al. *Macromolecules*, 2012, 45(6):2 891–2 904.
- [90] DE TOMMASI D, et al. *Journal of Rheology*, 2006, 50(4): 495–512.
- [91] DROZDOV A D, et al. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, 2001, 13(3):183–205.
- [92] EHRBURGER-DOLLE F, et al. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2014, 52(9):647–656.
- [93] GUO Q, et al. *European Polymer Journal*, 2017, 96:145–158.
- [94] DROZDOV A D. *Multidiscipline Modeling in Materials and Structures*, 2010, 6(4):438–460.
- [95] RAJAGOPAL K R, et al. *International Journal of Plasticity*, 1992, 8(4):385–395.
- [96] MARCKMANN G, et al. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2002, 50(9):2 011–2 028.
- [97] YIHUI P, et al. *International Journal of Damage Mechanics*, 2016, 26(6):933–948.
- [98] HARWOOD J A C, et al. *Rubber Chemistry and Technology*, 1966, 39(4):814–822.
- [99] AYOUB G, et al. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2011, 59(2):473–495.
- [100] REESE S. *International Journal of Plasticity*, 2003, 19(7): 909–940.
- [101] HUNTLEY H E, et al. *IMA Journal of Applied Mathematics*, 1997, 59(3):309–338.
- [102] ITO M, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 108(3): 1 385–1 392.
- [103] AYOUB G, et al. *International Journal of Plasticity*, 2014, 54: 19–33.
- [104] ITO M. *Nippon Gomu Kyokaishi*, 2010, 83(12):401–406.
- [105] TAKAGI R, et al. *Nippon Gomu Kyokaishi*, 2010, 83(10):

- 311–317.
- [106] FUNATSU J, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 113(5):2 791–2 795.
- [107] WINEMAN A S, et al. *International Journal of Solids and Structures*, 1994, 31(23):3 295–3 313.
- [108] HUGH E H, et al. *Mathematics and Mechanics of Solids*, 1996, 1(3):267–299.
- [109] HARWOOD J A C, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 1967, 11(10):1 835–1 850.
- [110] ROLAND C M. *Journal of Rheology*, 1989, 33(4):659–670.
- [111] HARWOOD J A C, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 1967, 11(10):1 825–1 834.
- [112] SEPTANIKA E G, et al. *Mechanics of Materials*, 1998, 30(4):265–273.
- [113] GUO Q, et al. *International Journal of Plasticity*, 2018, 101:106–124.
- [114] MA C, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(29):19 468–19 477.
- [115] ROLAND C M. *Rubber Chemistry and Technology*, 1989, 62(5):880–895.
- [116] TOMITA Y, et al. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2006, 48(2):108–116.
- [117] TOMITA Y, et al. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2008, 50(5):856–868.
- [118] SIMO J C. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 1987, 60(2):153–173.
- [119] MIEHE C, et al. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2000, 48(2):323–365.
- [120] KHAJEHSAEID H. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2017, 123:43–53.
- [121] LUO H J, et al. *Macromolecules*, 2004, 37(21):8 000–8 009.
- [122] HEINRICH G, et al. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002, 6(3):195–203.
- [123] JUHRE D, et al. A microstructure-based model for filled elastomers including time-dependent effects[M]//*Constitutive Models for Rubber VIII*. London: CRC Press, 2013: 293–298.
- [124] FLECK F, et al. *Soft Materials*, 2014, 12: S121–S134.
- [125] DIANI J, et al. *European Journal of Mechanics A: Solids*, 2006, 25(3):483–496.
- [126] ARRUDA E M, et al. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1993, 41(2):389–412.
- [127] MEERA A P, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(42):17 997–18 002.
- [128] 付宾, 等. *固体力学学报*, 2015, 36(5):421–428.
FU Bin, et al. *Acta Mechanica Solida Sinica*, 2015, 36(5):421–428.
- [129] DORFMANN A, et al. *International Journal of Solids and Structures*, 2004, 41(7):1 855–1 878.
- [130] CH' NG S Y, et al. *International Journal of Solids and Structures*, 2014, 51(21):3 522–3 531.
- [131] WANG S L, et al. *Mechanics of Materials*, 2018, 126:88–98.
- [132] ALKHOURY K, et al. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2024, 188. DOI:10.1016/j.jmps.2024.105650.
- [133] 郭鑫, 等. *力学学报*, 2023, 55(6):1 308–1 318.
GUO Xin, et al. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2023, 55(6):1 308–1 318.
- [134] 王银龙, 等. *上海交通大学学报*, 2023, 57(8):1 086–1 095.
WANG Yinlong, et al. *Journal of Shanghai Jiao Tong University*, 2023, 57(8):1 086–1 095.
- [135] KONTOU E. *Meccanica*, 2018, 53(9):2 353–2 362.
- [136] GHOREISHY M H R, et al. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 2023, 27(3):805–828.
- [137] CHEN Y J, et al. *Macromolecules*, 2023, 56(14):5 336–5 345.
- [138] CHEN W, et al. *ACS Macro Letters*, 2020, 9(4):438–442.
- [139] GUO Q, et al. *International Journal of Plasticity*, 2021, 140. DOI:10.1016/j.ijplas.2021.102976.
- [140] 王晓明, 等. *力学学报*, 2021, 53(7):1 999–2 009.
WANG Xiaoming, et al. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2021, 53(7):1 999–2 009.
- [141] 王晓明, 等. *力学学报*, 2019, 51(2):484–493.
WANG Xiaoming, et al. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2019, 51(2):484–493.
- [142] ZHU P P, et al. *Applied Mathematical Modelling*, 2021, 97:19–35.
- [143] LAME O. *Macromolecules*, 2010, 43(13):5 881–5 887.
- [144] PLAGGE J, et al. *International Journal of Plasticity*, 2017, 89:173–196.
- [145] JIANG X, et al. *Composites Communications*, 2022, 29. DOI:10.1016/j.coco.2021.101030.
- [146] PLAGGE J, et al. *Polymers*, 2020, 12. DOI: 10.3390/polym12061350.
- [147] CARLEO F, et al. *Polymers*, 2020, 12. DOI: 10.3390/polym12040841.
- [148] SONG Y H, et al. *Polymer*, 2019, 177:131–138.
- [149] LIANG X B, et al. *Macromolecules*, 2022, 55(14):6 023–6 030.
- [150] CANDAU N, et al. *Polymer*, 2020, 197. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122435.
- [151] GENT A N, et al. *Rubber Chemistry and Technology*, 1961, 34(3):925–936.
- [152] ZHANG H, et al. *Macromolecules*, 2013, 46(3):900–913.
- [153] ZHANG H, et al. *Macromolecules*, 2012, 45(3):1 529–1 543.
- [154] BEUTIER C, et al. *Polymer*, 2022, 254. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125077.
- [155] FEDERICO C E, et al. *Polymer Testing*, 2021, 100. DOI:10.1016/j.polymertesting.2021.107274.
- [156] FEDERICO C E, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 247. DOI:10.1016/j.compositesb.2022.110337.
- [157] MASHITA R, et al. *Scientific Reports*, 2023, 13. DOI:10.1038/

- s41598-023-33137-8.
- [158] CANDAU N, et al. *Polymer Testing*, 2020, 91. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106838.
- [159] CANDAU N, et al. *Polymers*, 2020, 12. DOI: 10.3390/polym12123021.
- [160] RENDEK M, et al. *International Journal of Solids and Structures*, 2010, 47(21):2 918–2 936.
- [161] STÜBLER N, et al. *Polymer Engineering & Science*, 2011, 51(6): 1 206–1 217.
- [162] GEBERTH E, et al. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2012, 297(9):914–922.
- [163] YAMAGUCHI K, et al. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2003, 41(17):2 079–2 089.
- [164] BUSFIELD J J C, et al. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2005, 43(13):1 649–1 661.
- [165] BUSFIELD J J C, et al. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004, 42(11):2 161–2 167.
- [166] DE FOCATIIS D S A, et al. *Plastics, Rubber and Composites*, 2012, 41(7):301–309.
- [167] NAUMANN C, et al. *International Journal of Solids and Structures*, 2015, 69–70:360–369.
- [168] AMIN A F M S, et al. *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, 2010, 90(5):347–369.
- [169] DARGAZANY R, et al. *Physical Review E*, 2016, 94. DOI: 10.1103/PhysRevE.94.042501.
- [170] KUCHERSKII A M. *Polymer Testing*, 2005, 24(6):733–738.
- [171] SUPHADON N, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 113(2):693–699.
- [172] SUPHADON N, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(3):1 290–1 297.
- [173] AZOUG A, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(3):1 772–1 780.
- [174] AZOUG A, et al. *Polymer Testing*, 2013, 32(2):375–384.
- [175] THORIN A, et al. *Polymer Testing*, 2012, 31(8):978–986.
- [176] SUPHADON N, et al. *Polymer Testing*, 2011, 30(7):779–783.
- [177] HAJIALI F, et al. *Composites Science and Technology*, 2017, 142:227–234.
- [178] SAATCHI M M, et al. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528(24):7 161–7 172.
- [179] BUCKLEY C P, et al. *Polymer*, 2010, 51(14):3 213–3 224.
- [180] BERGSTRÖM J S, et al. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1998, 46(5):931–954.
- [181] REY T, et al. *Polymer Testing*, 2013, 32(3):492–501.
- [182] LOUKIL M T, et al. *European Polymer Journal*, 2018, 98: 448–455.
- [183] HE X Z, et al. *Polymer Testing*, 2016, 53:257–266.
- [184] PARKINSON D. *British Journal of Applied Physics*, 1951, 2(10): 273–280.
- [185] STERNSTEIN S S, et al. *Macromolecules*, 2002, 35(19):7 262–7 273.
- [186] DANNENBERG E M, et al. *Rubber Chemistry and Technology*, 1966, 39(3):597–608.
- [187] RICKER A, et al. *Archive of Applied Mechanics*, 2021, 91(10): 4 097–4 119.
- [188] SRIKANTH K, et al. *International Journal of Plasticity*, 2023, 163. DOI:10.1016/j.ijplas.2023.103517.
- [189] ZHAN L, et al. *Acta Mechanica Solida Sinica*, 2024, 37: 181–214.
- [190] DENORA I, et al. *Polymer Testing*, 2024, 133. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2024.108399.
- [191] LEBLANC J L. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109(2):1 271–1 293.
- [192] CORAN A Y. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 87(1): 24–30.
- [193] CHOI S-S, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 118(5):3 074–3 081.
- [194] HOSSEINI S M, et al. *Polymer*, 2017, 133:8–19.
- [195] HOSSEINI S M, et al. *Polymer*, 2014, 55(24):6 426–6 434.
- [196] TANG M Z, et al. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2014, 32(5):658–666.
- [197] IKEDA Y, et al. *Macromolecules*, 2009, 42(7):2 741–2 748.
- [198] YASUDA Y, et al. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2014, 215(10):971–977.
- [199] IKEDA Y, et al. *Macromolecules*, 2015, 48(3):462–475.
- [200] IKEDA Y, et al. *Organometallics*, 2019, 38(11):2 363–2 380.
- [201] VALENTIN J L, et al. *Macromolecules*, 2010, 43(9): 4 210–4 222.
- [202] CAMPISE F, et al. *Macromolecules*, 2017, 50(7):2 964–2 972.
- [203] DOI M, et al. *Dynamics of a polymer in a fixed network[M]// The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford: Oxford University Press, 1988:188–216.
- [204] VANDOO LAEGHE W L, et al. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 2007, 40(49):14 725–14 743.
- [205] MIAO Y G. *Plastics, Rubber and Composites*, 2019, 48(5): 226–233.
- [206] SONG Y H, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 254. DOI:10.1016/j.compositesb.2023.110552.
- [207] HOU F Y, et al. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 36. DOI:10.1002/mame.202000802.
- [208] HOU F Y, et al. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2021, 39: 887–895.
- [209] ZHOU J W, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, 167. DOI: 10.1016/j.compositesa.2023.107432.
- [210] ZHONG X K, et al. *Polymer*, 2021, 212. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.123298.
- [211] ZHONG X K, et al. *Polymer*, 2023, 267. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125634.