

硅橡胶弹性行为的研究进展

周玉丰^{1,2}, 芦 艾^{1*}, 刘艳伟^{1,2}, 李静莉^{1,2}

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900; 2. 西南科技大学, 绵阳 621010)

摘要:硅橡胶特别是补强硅橡胶因其良好的抗疲劳性、高阻抗性以及宽的使用温度域而广泛地应用于工业的诸多方面。能够从网络结构上对硅橡胶材料的性能进行合理的解释、模拟以及预测是多年来很多研究者的追求。本文概述了部分过去的相关理论研究,即基于设计一定的理论模型对硅橡胶网络结构进行模拟并预测其性能的模拟理论,重点介绍了具有阶段性意义的经典模拟模型并说明其基本假设、实际应用范围以及缺陷所在,阐述了近些年来新的一些从分子角度计算模拟的研究成果,并与经典的网络模型进行比较,以找到一个到目前为止,综合模拟性能好、适用性强的模拟研究方法。

关键词:硅橡胶;理论模型;应用;发展

引言

硅橡胶有着不同于固体材料的特殊性质,可逆的弹性形变、热弹效应、松弛效应等,同时又具有一定的弹性模量,而这些性质都来自于硅橡胶本身由聚合物链组成的三维网络结构^[1]。就单纯的硅橡胶而言,其本身就具有良好的介电性能、宽的使用温度域、低的玻璃化转变温度^[2]。但是,其力学性能不足,如抗撕裂度、韧性等。现在在航天、机械工程、医疗、建筑、汽车行业等广泛使用的硅橡胶材料都是经过补强或改性过后的硅橡胶^[3,4],这是因为补强过后其力学性能如弹性模量、韧度等得到了很大的提高^[5]。

由于硅橡胶类材料的大量使用,对其在不同的环境条件下使用的期限以及随着时间性能有着怎样变化的研究就显得十分重要,而这些都与网络结构的老化有着直接的关系。目前人们对于特种硅橡胶材料的需求愈来愈多,根据人们的要求有目的地合成相关材料的需求也十分迫切。要实现上述诉求,就必须研究结构-性质之间存在的关系。目前对于网络结构的表征手段包括小角中子散射、动态光散射、溶胀实验以及固体 NMR 等^[6~8]。此外,还可以通过一些流变测试,以获得网络的交联密度、储能模量、剪切模量等来对网络结构有一个定性定量的分析研究^[9,10],而此方法的进行都必须建立在一定的基础模型上。在过去的几十年当中,基于此方法对网络结构进行的研究已有很多。另外,从分子角度来解释说明硅橡胶的弹性行为仍然是一个未解决的高分子物理问题,但也不乏一些相对成功的探索研究。

1 早期的理论与经典模型

最初,人们从物质分子结构的经典概念来解释橡胶的力学性能遇到了很大的困难。在引入了开放式的网络结构假说或分子为螺旋弹簧的假设之后,即使不完全放弃经典的概念,也能大体上绕过前述解释中的基本难点。在之后两种假设中,当在结构中的弹性单元上应变不大时即可得到比较大的总形变量。第一种设想的例子是“两相”理论,其中具有代表性的是 Ostwald(1926)理论;第二种类型的假设中 Fikentscher 和 Mark(1930)的螺旋弹簧理论是最著名的。但是,上述理论和其它类似理论都试图说明当时唯一普遍使用的天然胶的高弹性。它们对橡胶力学性能的解释是不足的,而对于著名的热弹效应的解释就更无能为力,Meyer(1932)等则提出了一个可以解释热弹效应的理论。为了得到橡胶一般性质的更为精确的数学表示式,Mooeny(1940)通过“唯象”的处理方法,即不涉及分子结构的概念而基于数学推

收稿:2013-03-11;修回:2013-05-17;

作者简介:周玉丰(1988—),男,硕士研究生,主要从事高分子材料基础研究;

* 通讯联系人,E-mail:ai_lu@vip.sina.com.

理的方法,去描述大弹性形变的问题。Mooney 理论包括两种形式:一般形式和特殊形式,而几乎所有的应用都仅仅只涉及其特殊形式。其理论假设主要有两个方面:一是橡胶是不可压缩的,在未应变状态下是各向同性的;二是不论是在拉伸、压缩以及剪切形变下,橡胶的应力-应变关系都遵循虎克定律。但在实际的实验测试中应力-应变关系是呈曲线关系的,可见其理论假设是存在着严重的问题。Rivlin(1948)对 Mooney 理论的经验公式进行了修正,但修正后的理论正确性也仅仅只限于形变小于 200% 的范围内。

随后,出现了以统计理论为基础的链模型。而所谓统计理论则是根据分子的构造定量地推导出橡胶的实际力学性能,但需要指出的是对真正分子最逼真的处理是需要考虑同一链中不同链段之间的相互作用的,而基于统计理论的链模型基本都没有这样的考虑。对于只有中等的伸长,用相对简单的高斯统计处理即可。其基本假设为:链端距必须远远小于链的绝对长度,并且链的波动形态不受其它链的影响。而对于比较高的伸长来说,随着分子链的两端接近完全伸长长度,高斯理论便不再适合,这时就必须采用更加精确的非高斯统计理论进行处理。非高斯理论主要包括两个简化的链理论,即三链网络理论和四链网络理论。但上述两种模型的缺陷在于非高斯区域内简单的四链单元就不再各向同性了,即性能在某种程度上与应变的方向有关,仅仅能够反应选定体系的特定几何因素下的性能^[11]。Ellen 等^[12]以三、四链模型为基础,提出了八链网络模型,其连接点的描述也类似于四链网络模型。由于八链模型中链数的增加以及高度的对称性,使得无论是在对单轴拉伸、压缩,还是双轴拉伸模型的预测描述都十分准确。这来源于在上述的形变状态下,模型中的每一个链都处于同等的拉伸状态,不同于三、四链模型当中由于各个链的形变状态不一致而导致的不适用问题。

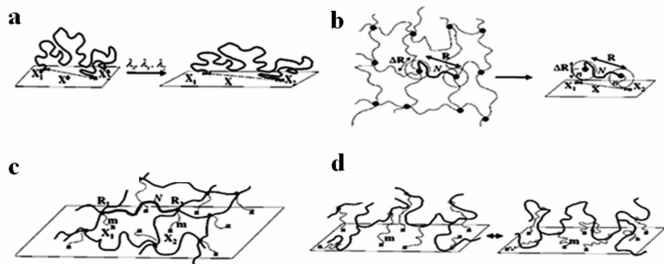


图 1 a:仿射模型 b:幻影模型 c:节点限制模型 d:非仿射伸缩管模型

Figure 1 a:Affine-model; b:Phantom-model; c:Constrained-junction model; d:Non-affine slip-tube model

就经典的理论模型而言,基本可以分为两大类:(1)是未考虑拓扑限制的基本模型;(2)考虑由化学交联所产生的拓扑效应的基本模型。而第一类当中具有代表性的有 Affine-model 和 Phantom-model。基本上所有的分子网络模型都是根据构成网络的分子链弹性熵来进行计算模拟的,然而在宏观上聚合物网络是以一个固态来呈现形变等弹性行为的。并没有一个直接将微观的网络结构与宏观形变联系在一起的理论模型。而 Kuhn^[13]提出的 Affine-model 则是第一个通过将代替实际分子链的理想弹性链的两端直接连接到一个非波动弹性场上,实现了微观与宏观的连接(如图 1a 所示)。这一非波动弹性场所代表的是一个网络的宏观形变。在作者所论述的模型中弹性场呈仿射形变。由于此模型中,链的两端是直接连接到弹性场上的,所以其链端距是一个有限固定的值。这与高斯统计理论的假设类似,因而 Affine-model 也仅仅适用于较小形变的应力-应变关系描述。此模型的缺陷在于:将弹性链直接连接到非波动性的弹性场上,这样链端的波动性极大受限。而在大多的实用网络模型中弹性链的波动则是对应力有贡献的不能忽略不计。James 等^[14]提出的 Phantom-model 是第一个考虑链的波动性的理论模型,不同于 Affine-model 考虑的单个链,而是将整个网络看作由无数个重复的单元网络组成,并且单元网络在形变中是可以在一个相对的范围波动(如图 1b 所示)。之后 Rubinstein 等^[15]对此模型进行了改进,将 Affine-model 中的一些考虑应用到 Phantom-model 中,即:将单元网络中的交联点通过一个有效链连接在弹性场上,这一有效链的使用也仅仅是为了说明微观结构与宏观形变存在着联系。虽然两个模型在一定的范围内对于应力-应变关系有着很好的定性描述,但是其定量描述则与实验值不一致。这一不同来源于网络中链之间的拓扑效应,而这两种网络模型并没有对此进行任何描述。

第二类模型当中,具有典型代表的是 Ronca 等^[16]提出的 Constrained-junction model。其基本描述为:在网络中一个有着物理缠结的链,受周围链的影响,此链的波动性将会受到很大程度上的限制。在具体模型中,以 Phantom-model 为基础,额外在网络交联点上施加一个限制位能来代替拓扑效应,而这一位能则是通过一个虚拟链的引入实现的(如图 1c 所示),即:将网络中的交联点通过虚拟链连接到非波动的弹性场上。由于链可以波动,限制位能就不能为一定值,而是随着网络的形变而改变的。但此模型中,当交联点的限制位能达到最大值时,即交联点的波动性完全受限,可以认为整个链的波动性消失。而实际的情况是链中的部分链节并没有受到完全的限制,其波动性依然存在,对于整个网络的应力-应变关系仍有着影响。此时,本模型就不能准确的描述网络中真实拓扑效应。Kloczkowski 等^[17]提出的 Diffused-constraint model 则试图对网络链上每一个链节的拓扑效应进行准确模拟,即将限制位能作用到链中的每一个链节上。但即便如此,其考虑仍然是不完整的,因为忽视了交联点是具有多种官能度的事实,一个交联点会连接着三个四个甚至八个网链,而此时这一个交联点上仅仅由一个虚拟链连接到非波动弹性场上。因此,对于整体拓扑效应的描述将会比实际的偏小,不能够对拓扑效应进行充分的说明。

此外,还有一些致力于解决某一类具体弹性行为的成功模型。其中具有代表性的便是 Tobolsky 等^[18]提出描述网络永久形变的 Tobolsky-model 和 Gennes^[19]提出描述应力松弛的 Reptation-model (如图 2 所示)。

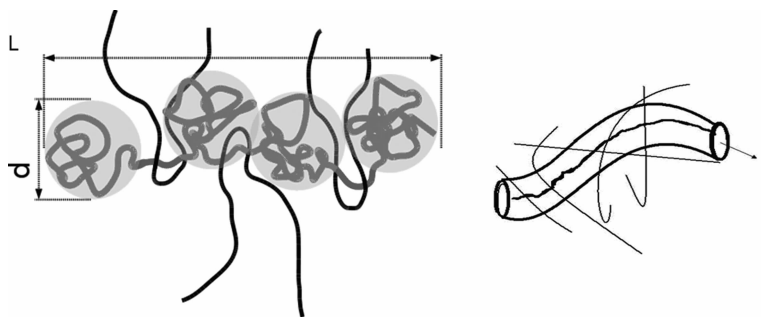


图 2 蛇形轨道模型

Figure 2 Reptation blob model

2 理论的应用与发展

如上所述,基本模型都或多或少的存在着一些缺陷。因而,其应用方面局限性很大,在某些问题的描述中一个基本模型仅仅能对其中一个概念进行准确的描述,甚至于仅仅用到模型的某个理论方程,或者对基本模型加以修改之后才能用于较准确的预测。另外,随着计算机,特别是超级计算机的发展,以模拟计算为基础的分子动力模型在近些年来对于弹性行为一些模拟预测显示出了良好的发展前景。

McLoughlin 等^[20]利用²H-NMR 对 PDMS 网络结构进行研究,其测试数据为弹性链和悬挂链的特征移相时间(t_{el} 、 t_{pen}),分别对应于 PDMS 网络结构中的对弹性模量有贡献的实际交联部分和网络缺陷部分。将上述参数与通过 Affine-model 和 Phantom-model 模拟溶胀过程得出的参数弹性链数均分子量(M_{nei})相对比,结果显示弹性链的特征移相时间与数均分子量(M_{nei})有着确定的比例关系,证实了 Affine-model 和 Phantom-model 两个经典模型的有效适用性。同时也说明了上述两种经典模型仅仅考虑的真实网络中理想网络结构(单纯的化学交联)的部分,而对于悬挂链或者其它的网络缺陷并没有相关描述。Walter 等^[21]通过与上述基本类似的研究测试方法(double quantum low-field NMR,即 DQ NMR),对通过 Affine-model 和 Phantom-model 模拟预测的 M_c (有效弹性链的数均分子量)值的有效性进行了验证,其验证结果显示 M_c 是有效的。Rodolfo 等^[22]在通过 DQ NMR 研究硅橡胶网络中缠结结构的松弛动力问题中,分别测定了通过三官能度偶联剂和四官能度偶联剂合成 PDMS 橡胶的 RDC (residual dipolar couplings)值,结果显示后者的 RDC 值大于前者,即后者的弹性模量大于前者,在对弹性模量增加的定性描述上和 Phantom-model 的模拟描述是一致的。

Ronald 等^[23]在对 PDES 网络的溶胀行为研究中,将 PDES (polydiethylsiloxane) 和 PDMS (polydimethylsiloxane) 在甲苯中的溶胀行为进行了对比。结果显示对于达到相同溶胀比的 PDES 和 PDMS,前者所需要的甲苯剂量大于后者,同样在加入相同剂量的甲苯后测试两种橡胶的弹性模量显示 PDES 小于 PDMS。而通过粘度测定仪所获得的两种橡胶与甲苯的相互作用参数是基本一致的,并且在溶胀前两种橡胶的弹性模量也是相近的,显然不能对前述的实验结果做出合理的解释。作者通过 Affine-model 和 Phantom-model 的计算方程重新获得 PDES、PDMS 分别与甲苯的相互作用参数,计算结果显示 PDES 小于 PDMS,这一结果则可以对上述的实验结果做出合理的解释。

Skander 等^[24]在研究高温时 TEMPO(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)对 PDMS 网络交联过程控制的课题中,通过分别计算由化学交联贡献的弹性模量值 G_{ch} 和由物理缠结贡献的弹性模量值 $T_e G_N$ 来获得最终 PDMS 总的弹性模量值。其化学交联贡献值则是使用 constrained-junction model 中对 G_{ch} 的计算方程获得,其最终的总的弹性模量计算值与通过 RMS(rheometrics mechanical spectrometer)获得的弹性模量值是一致的,这说明了 constrained-junction model 的有效实用性。

Sarah 等^[25]使用 Unilateral NMR relaxometry 和 MQ NMR (multiple quantum NMR)对经过硫化补强的 PDMS,在定拉伸-辐射环境下导致化学结构变化而引起的永久形变问题进行研究。通过 NMR 所获得的松弛时间表明,在辐射存在条件下网链的流动性降低,即存在着辐射诱导的额外交联。MQ NMR 的测试结果显示,在定拉伸-辐射环境下导致的网络结构变化(永久形变)主要来源于链结构的重组与再交联,而不是填料-网络之间结构的变化。这一实验结果与 Tobolsky-model 的基本假设是十分一致的。但是随着辐射剂量的加大,模型预测与实验结果之间的偏离愈来愈大。这是因为随着辐射剂量的加大,不仅仅存在着诱导交联,而且还会导致网络缺陷的增加,比如更多的悬挂链、成环链的形成等。而在模型假设中,其针对的仅仅是拉伸状态下的永久形变,对于网络缺陷的描述是一个定值,并没有考虑辐射形变过程中网络缺陷的变化。因此,会导致上述偏离的出现。

Amitesh 等^[26]通过修改后的 Tobolsky-model,即二级 Tobolsky-model 以及 Fricker 应力转移函数的应用,成功的对所测辐射剂量范围内(0~250kGray)定拉伸状态下硅橡胶网络的永久形变进行了预测。此外作者还在形变率小于 20% 的范围内,使用 Mooney-Rivlin (MR)理论对在辐射环境下网络的应力-应变关系进行了准确的预测,而在形变率大于 20% 以后其预测值相对实验值就会出现偏差,这说明了 MR 理论的使用局限性。Larsen 等^[27]在研究以非化学计量反应形成的 PDMS 网络的弹性行为的课题中,也利用了 MR 唯象理论。在对小型变范围(形变率小于 200%)内的应力-应变关系描述时与实验测试结果有着很好的一致性。

Rubinstein 等^[28]在借鉴了前述经典模型中一些成功概念基础上。通过假设网络中单个链的运动由于受到周围链的影响,其运动区域仅仅限制于一个管道状的范围内,链的形变过程呈非仿射。但是,在这一管状区域内链可以有所波动,其链端距可以再分布。在考虑化学交联对弹性模量的影响(模型表示参数为 G_c)的基础上,又引入物理缠结对弹性模量的影响(模型表示参数为 G_e)因素。建立了 Non-affine slip-tube model (NAST)(如图 1d 所示),并对聚丁二烯、PDMS、天然硅橡胶单轴拉伸的应力-应变关系进行了正确的预测。Seong 等^[29]研究了网络结构对 PDMS 应力-应变关系的影响,在其研究中使用 NAST 和 MR 分别对 PDMS 的单轴拉伸和压缩的应力-应变关系进行了预测。在与实验结果一致的前提下,发现前者计算方程中的系数 G_e 、 G_c 和后者计算方程中的系数 C_1 、 C_2 对应成比例。不仅验证了之前有关于 C_1 是描述化学交联对弹性模量影响系数的解释,还对之前没有予以具体解释的系数 C_2 有了一个说明,即其代表的是物理缠结对弹性模量的影响系数。

Kenji 等^[30]对 PDMS 橡胶的弹性行为也进行了研究,并以多种不同分子量的前驱链来合成具有不同分子量分布的网络。网络结构主要分为两种:(1)网络结构以缠结为主;(2)网络结构以化学交联为主。主要研究问题为:在定拉伸下,网络松弛时间与分子量之间的关系,而松弛滞后现象仅仅出现在第一种网络结构中。通过相应的力学测试如 DMA(dynamic mechanical analysis)等,测定含不同分子量的 PDMS 网络的弛豫时间并与蛇形理论的预测结果相比较,结果是两者的弛豫时间是相一致的。

对于经典模型理论的验证,需要合成与经典理论假设基本一致的材料网络结构才能进行。目前,合成实验样品的方法主要是:将具有一定官能度的硅烷偶联剂与有着相对较窄分子量分布的橡胶(一般为 PDMS)前驱链混合,通过自由交联合成具有单分散分子量分布的实验样品,并通过调节加入不同量的偶联剂和不同分子量的橡胶链,来合成所要求的实验样品材料。然而,偶联剂与前驱链的反应程度对合成的网络性质有着很大影响,因为没有形成交联的自由链或者悬挂链对于材料的力学性能有着重要的贡献。就大多数的情况而言,反应度仅仅能达到 80%~90%(PDMS),也就是说不能完全合成目的样品。因此,这就限制了实验结果与经典网络模型进行直接的对比。而分子动力模型则提出了一个相比于实验控制更加简单且可以从分子水平控制网络形成的方法。这一模型使得我们可以更为本质地理解材料的应力-应变关系,定性地分析链段长度、反应完成度以及链段拓扑对网络物理性能的影响,还可以对经典的理论模型进行验证。

David 等^[31]建立一个研究 PDMS 的结构与松弛行为的原子模型,在计算模拟过程中用符合化学计量的大小不同圆球来代替 PDMS 中的 Si、O、CH₃ 等原子或基团,所形成的具体结构以及网络中相互作用参数采用 Frischknecht 等^[32]建立的联合原子力场中的描述。然后,通过改变模型中相应的参数来模拟相应的网络结构以及不同的形变过程。其应力-应变关系以及弹性模量的计算采用 NAST 模型当中的应用方程,通过将模拟计算出单轴拉伸的弹性模量与实验测试值进行比较,得出这一原子计算模型有着可靠的实用性。Naida 等^[33]通过更为准确混合单元原子模型(如图 3 所示)模拟研究了单轴拉伸条件下 PDMS 网链有序度。之所以更为精准是因为在这一混合模型中 Si-O 之间有着更为强烈的相互作用描述,从而增加了 PDMS 的热稳定性,更符合实际的化学键作用。经研究发现在单轴拉伸作用下网链的有序度增加,并且随着应力或者应变的增加会发现模拟的网络中有空穴的出现,而空穴的形成与网络力学性能的丧失有着直接的联系,因此可以推断填料的加入一定会影响材料的力学性能。因为,填料的加入会产生新的微观结构,改变原有单一的链-链之间相互作用,并且填料-链之间的相互作用势能不同于链-链之间的作用势能,可以说这一模型为进一步研究填料对硅橡胶的补强机理提供了理论基础。

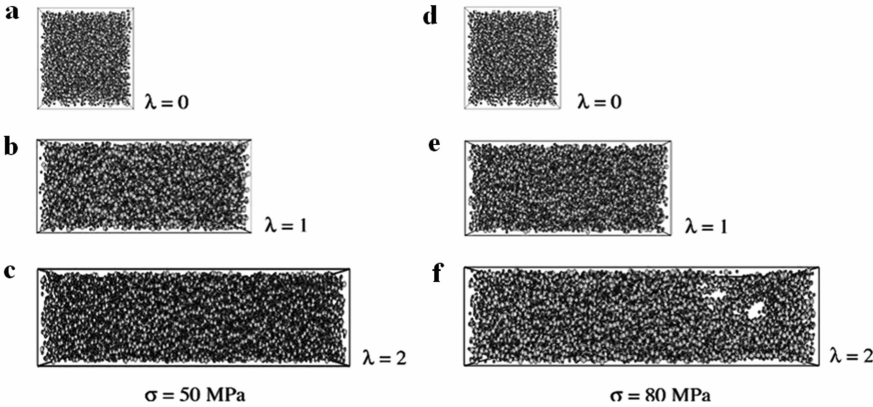


图 3 PDMS 单轴拉伸下的模拟图像

Figure 3 Snapshots of simulations of PDMS under extension

相对于严重依赖于电脑计算的分子动力模型,一类介观的粗化分子动力网络模型逐渐的发展起来。这一类模型不同于分子动力模型需要众多的参数来进行模拟描述,而是通过一个节点来代替一个单元体积内的交联点或者填料颗粒,一个 FENE (finitely extensible nonlinear elastic) 键来代替所有网络内部的相互作用,这一键的最大特点为对链的有限伸长做了描述。参数数量大幅减少,相应的模拟计算的条件要求降低,计算过程也得到简化。Todd 等^[34]建立了一个针对网络永久形变问题的介观数值模型,仅仅通过节点和描述节点间 FENE 键的势能,便建立一个介观的弹性体模型,并且可以通过改变节点数和成键数来适用于不同交联密度、缠结影响和填料组分不同弹性体。在模型中将整个网络假定为多个重复的立方格子的集合,这样通过具体研究单个立方格内的参数变化和微结构改变便可通过放大得出宏观的物理变化。在具体实验中描述的是 PDMS 网络在单轴拉伸下的永久形变过程,在模拟过程中仅仅需要

额外的二个参数:交联密度和键的最大伸长率便可对整个网络的拉伸过程进行描述。作者模拟的永久形变结果与 Tobolsky 模型的结果是相符的,当然与实验结果也是相一致的。Brian 等^[35]建立了一个用于模拟 PDMS 力学行为的介观模型(如图 4 所示),其参数(网络中分子量分布)通过可靠性强的 MQ NMR 测试结果来设定,并将通过模型计算获得的 PDMS 的弹性模量值与 DMA 测试值比较,结果显示这一介观模型能够对 PDMS 的弹性行为进行准确的模拟预测。

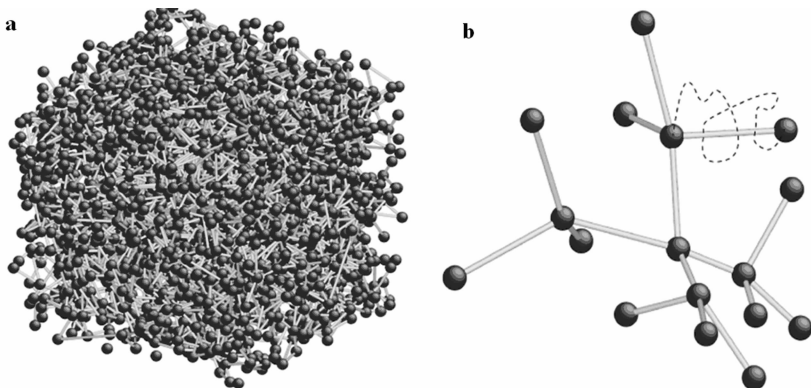


图 4 a:介观模型中典型单元结构(圆珠-弹性链单元)的模拟图像。其中,圆珠代表交联点,弹性链代表聚合物分子链,圆珠半径呈随机分布;b:a 则是由大量的 b(以一个圆珠为中心通过弹性链与最近的圆珠和次近程圆珠相连接)构成。

其中,虚线代表真实的网链

Figure 4 a:Representation of typical beadspring cell employed in the mesoscopic model approach. Cross-link junctions are represented schematically as beads connected through springs (straight bars) which serve as the polymer chains. For simplicity of the image, the bead radius has been chosen arbitrarily; b:Breakout consisting of one central bead connected to nearest and next-nearest neighbors. The dashed line represents schematically the real chain that has been replaced by a single

除此之外, Hanson^[36]也建立一个关于填充硅橡胶(PDMS)力学性能研究的介观计算模型。其主要关注问题是填料的随机分布位置和链段长度的非均一性对填充硅橡胶弹性性能的影响。作者的模型假设包括填料为网络中的节点,聚合物的链为 FENE 链,填料在网络中呈随机分布,链长分布符合高斯统计,节点间键的势能高低表示受力大小,只有一端与填料链接的分子链对网络的弹性模量没有贡献。基于此,介观计算模型理论上可以预测屈服应力、永久性变、断裂长度和应力滞后等现象。在其研究中对填充硅橡胶(PDMS)的拉伸、压缩、剪切过程中的应力-应变关系进行了计算预测,其结果与应力-应变实验结果是一致的。

3 结论与展望

致力于对硅橡胶弹性行为理论研究的经典模型,虽然由于其对橡胶网络过于理想化的描述以及对真实网络拓扑效应描述的不足,使得对于硅橡胶弹性行为的描述仅仅局限于当真实的网络结构接近模型假设的范围内。但同时也提出了诸如网链波动、拓扑作用(由化学交联结构导致)、物理缠结等正确的高分子物理概念,而更加本质描述弹性行为的分子机理则仍未解决。

以计算为基础的分子动力模型,从分子尺度上对 PDMS 的单轴拉伸形变进行了数值模拟,并准确模拟了拉伸过程的应力-应变关系。但其模拟过程严重依赖于高速计算,对于网络结构相对简单的 PDMS 的模拟就需要较多的相关参数,而对于双重网络结构或者多重网络结构的参数设定和计算模拟则会更加困难,目前也未见复杂网络分子动力的模拟。而介观模型则避免了分子动力模型参数多、计算复杂的缺点,同时保持了分子动力模型的功能性和预测性。显然,基于介观模型对于复杂网络结构以及补强硅橡胶弹性行为的模拟研究将是一个有效的途径。

参考文献:

- [1] Kenji U, Takanobu K, Shinzo K. Polymer, 2009, 50:347~356.
- [2] Mustafa M D, Yusuf Z M, Burak E. Polymer, 2005, 46:4127~4134.

- [3] Nam Y, Musick K, Wheeler B C. Biomed Microdevices, 2006, 8(4):375~381.
- [4] Nam Y, Chang J C, Wheeler B C. IEEE Trans Biomed Eng, 2004, 51(1):158~165.
- [5] Osamn M A, Atallah A, Müller M, Suter U W. Polymer, 2001, 42:6545~6556.
- [6] Sivalaisam K, Cohen C. J Rheol, 2000, 44:897~916.
- [7] Gilra N, Cohen C, Panagiotopoulos A Z. J Chem Phys, 2000, 112:6910~6916.
- [8] Braun J L, Mark J E, Eichinger B E. Macromolecules, 2002, 35:5273~5282.
- [9] Watanabe H, Matsumiya Y, Inoue T. Macromolecules, 2002, 35:2339~2357.
- [10] Vega D A, Sebastian J M, Russel W B, Register R A. Macromolecules, 2002, 35(1):169~177.
- [11] L R G 特雷劳尔. 橡胶弹性物理学. 王梦蛟, 王培国, 薛广智. (第三版). 北京:化学工业出版社, 1982 年. 84~102.
- [12] Ellen M, Arruda M C, Boyce. J Mech Phys Solid, 1993, 41(2):389~412.
- [13] Kuhn W J. Polym Sci, 1946, 1(5):380~388.
- [14] James H M, Guth E. Jame H M. J Chem Phys, 1948, 11:455~481.
- [15] Rubinstein M, Panyukov S V. Macromolecules, 1997, 30(25):8036~8044.
- [16] Ronca G, Allegra G. J Chem Phys, 1975, 63:4990~4997.
- [17] Kloczkowski A, Mark J E, Erman B. Macromolecules, 1995, 28(14), 5089~5096.
- [18] Tobolsky A V, Prettyman I B, Dillon J H. J Appl Phys, 1944, 15:380~395.
- [19] De Gennes P G. J Chem Phys. 1971, 55:572~579.
- [20] McLoughlin K, Szeto C, Duncan T. M, Cohen C. Macromolecules, 1996, 29:5475~5483.
- [21] Walter C, Michael L, Jens-uwe S, Kay S. Macromolecules, 2012, 45:899~912.
- [22] Rodolfo H A, Gustavo A M, Marcelo A V, Enrique M V, Daniel A V. Macromolecules, 2009, 42:4674~4680.
- [23] Ronald C H, Himanshu S, Claude C. Macromolecules, 2000, 33:8676~8684.
- [24] Skander M, Philippe C, Mosto B, Philippe C. Macromolecules, 2009, 42:8460~8467.
- [25] Sarah C, Steve T, April S, Al S, Bryan B, Robert S M. Polym Degrad Stab, 2006, 91:555~564.
- [26] Amitesh M, Richard H G, Todd H W, Sarah C, Robert S M. Polym Degrad Stab, 2008, 93:2226~2229.
- [27] Larsen A L, Hansen K, Sommer L P, Hassager O, Bach A, Ndoni S, Jørgensen M. Macromolecules, 2003, 36:10063~10070.
- [28] Rubinstein M, Panyukov S. Macromolecules, 2002, 35:6670.
- [29] Seong H Y, Leslie Y, Claude C. Polymer, 2010, 51:1608~1613.
- [30] Kenji U, Keisuke Y, Shinzo K. Macromolecules. 2001, 34:4513~4518.
- [31] David R H, Gary S G, Christian D, Mesfin T, Mark J S. Macromolecules 2004, 37, 3857~3864.
- [32] Frischkencht A L, Curro J G. Macromolecules, 2003, 36(6), 2122~2129.
- [33] Naida M L, Robert S M, Andrew S, Richard H G. J Phys Chem. B 2006, 110, 3588~3594.
- [34] Todd H W, Richard H D, Amitesh M, David S C, Sarah C, Robert S M. Polymer, 2009, 50: 5613~5617.
- [35] Brian P M, James P L, Todd H W, Ward S, Sarah C, Robert S M. Macromolecules 2011, 44(20):8106~8115.
- [36] Hanson D E. Polymer, 2004, 45:1055~1062.

Research Progress of Silicone Rubber Elastic Behavior

ZHOU Yu-feng^{1,2}, LU Ai^{1*}, LIU Yan-wei^{1,2}, LI Jing-li^{1,2}

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

2. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Silicon rubber and especially reinforced silicone rubber were widely applied in many aspects of industry because of its good tolerance, high resistance and wide temperature domain. Over the years, It was the pursuit of many researchers to reasonable explanation, simulation, prediction of silicon rubber material performance from the network structure of silicon rubber. The last decades of the relevant theoretical research were summarized in this article, which is based on the design of certain theoretical model on silicone rubber network structure to simulate and predict its performance simulation theory, focused on introduced meaningful classic simulation model and illustrated its basic hypothesis, applicable scope and limitation. Elaborated some new simulation results from molecular level and compared with the classic network model. In order to find a simulation method which have comprehensive simulation performance and feasibility.

Key words: Silicone rubber; Theoretical model; Application; Development