

# 一个橡胶补强的新观点

刘力<sup>1</sup>, 张法忠<sup>1</sup>, 温世鹏<sup>1,2</sup>, 杨海波<sup>2</sup>

(1. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 提出一个观点: 在橡胶中填料之间相互作用的强弱可直观地用填料粒子间作用距离的不同来表示, 同一种填料体系中, 颗粒间存在着由强到弱的多级相互作用, 这种多级相互作用距离服从正态分布, 橡胶在外力作用下的应力-应变行为和动态性能均与填料颗粒间作用距离在外界应力作用下的变化有关。以此观点为基础, 可细致分析并很好地解释应力-应变曲线中应力上翘现象、不同粒径的填料对橡胶材料模量的影响、填充橡胶的伸长率比纯胶大的现象、橡胶材料的疲劳生热问题、周期应力作用下滚动阻力测试中的温升现象以及炭黑补强橡胶的 Payne 效应。

**关键词:** 橡胶; 补强机理; 动态性能; 填料粒子相互作用距离

**中图分类号:** TQ330.1+5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2013)05-0261-07

绝大部分的橡胶都需要补强, 炭黑作为橡胶有效的补强填料已被研究了 100 多年, 伴随着新型填料如白炭黑等的出现, 人们对填充体系的补强作用越来越感兴趣, 不仅继续关注其对橡胶静态力学性能的影响, 而且更多地关注其对橡胶动态性能的影响。较早的填料对橡胶的补强机理很多, 均存在一些缺陷, 仅能对橡胶补强的部分现象做出解释, 或者能够很好地解释静态性能, 但不能解释动态性能。例如较早的体积效应机理, 能够对球形填料对橡胶的补强做出解释, 但对其他填料以及橡胶的动态性能未进行说明。弱键和强键学说<sup>[1]</sup>能够解释橡胶复合材料发生破坏的过程, 但对填料所起的作用解释不充分。炭黑粒子间橡胶链的有限伸长学说<sup>[2]</sup>能够充分解释补强和拉断伸长率, 但对填料间的相互作用以及橡胶的动态性能不能进行说明。应用十分广泛的分子链滑动学说<sup>[3-4]</sup>可很好地说明模量、强度以及 Mullins 应力软化效应<sup>[5]</sup>, 但对动态生热以及 Payne 效应<sup>[6-7]</sup>没有能够很好地解释。随着研究的深入, 炭黑对橡胶的补强主要来自于其纳米效应<sup>[8-10]</sup>的观点普遍被认可, 即尺寸效应更为重要, 许多试验也验证了这一观点的正确性, 补强填料特别是炭黑对橡胶的补强, 主要取决于填料与橡胶间的物理作用

而不是化学作用的观点说明传统补强机理存在明显局限性。自此, 人们更多地从纳米填料在橡胶中的聚集形态或分散状态来分析和判断其对橡胶各种性能的影响。S. Wolff 等<sup>[11]</sup>从纳米补强粒子在橡胶中易产生聚集的角度出发, 用填料聚集在动态作用力下会被破坏, 逐步释放出其聚集体包覆的橡胶分子, 从而使体系储能模量( $G'$ )逐渐减小的观点, 很好地解释了 Payne 效应。不过该种聚集体难以进行衡量和观察。

阐明补强填料对橡胶的补强作用最理想的方式是直观地看到填料在橡胶中的分散状况, 然后加以解析。然而, 从目前的实验表征手段来看, 表征填料分散及聚集形态所用的扫描电子显微镜和透射电子显微镜(TEM)等分析方法不能涵盖分析样品的宏观尺度, 尽管有三维的 TEM 方法, 但测试过程复杂, 信息准确度受到影响, 仍处于发展阶段。更困难的是现有的实验表征手段并不能直观地给出填料的聚集状态, 人们所提出的炭黑在橡胶中的各种聚集体存在形式也仅依赖于主观定性判断, 很难说清在补强橡胶体系中, 哪个区域属于强聚集, 哪个区域属于弱聚集, 聚集区的划分更是难以界定。有学者提出补强橡胶体系中存在双网络模型, 认为除化学交联网络外, 炭黑粒子由于与橡胶产生相互作用<sup>[12-13]</sup>或以炭黑为交联点形成了超网络结构, 但这一认识又太过复杂和笼统, 缺乏详细的信息, 众多的炭黑粒子是如何与橡胶相

**作者简介:** 刘力(1970—), 男, 吉林省吉林市人, 北京化工大学教授, 博士, 主要从事橡胶基础性能的研究以及高性能橡胶制品的研发工作。

互作用的,炭黑粒子形成的超网络亦很难像化学交联网络那样容易被理解。

## 1 本文的观点

借鉴以前的理论基础,基于对国内外补强理论的分析,本文提出无需考虑填料聚集体大小或形态,而用填料在橡胶基体中客观存在的作用距离来分析判断填料补强机理以及对橡胶动态性能影响的新观点。本研究认为,从几何尺度看,填料在橡胶中分散的最真实形式是填料粒子间存在着不同的作用距离,用作用距离的不同来表示填料在橡胶中的分散更为简单和客观。因此,本文力图通过分析炭黑颗粒间距离在外界应力作用下的变化,引出填料对橡胶补强理论的新认识。本研究的后续讨论均假设橡胶复合材料不存在内部缺陷或瑕疵,以便于对补强机理进行分析。

填料颗粒彼此之间以及填料与橡胶分子链间存在相互作用,这种相互作用主要来源于填料间的范德华力和填料的表面性质(包括颗粒表面的电性质、官能团种类及含量等)。这些作用使得橡胶和填料之间有大量的物理吸附,不同填料颗粒的表面性质也不尽相同,因此与橡胶分子的作用点有多有少。不同的填料颗粒被橡胶分子相互连接起来,在外力作用下受到橡胶分子拉扯的力也不相同,导致不同填料颗粒受到的作用力不同。由此在填充体系中就形成了填料颗粒间的多级相互作用,这种多级相互作用与填料颗粒之间的作用距离最为相关。当外力作用使填料颗粒破坏时,随着形变量的增大,按照作用距离的不同,会发生从大到小逐级渐近式的破坏。在炭黑补强体系中,炭黑颗粒(可以是一个原生粒子,也可以是由多个原生粒子组成的聚集体,该聚集体如果在混炼过程中不能被打开,可将其视为一个颗粒)之间存在较强的范德华力,因而表现出较强的聚集倾向。虽然炭黑颗粒的聚集形式丰富多样,也有人用网络概念来解释,但其中的任意两个炭黑颗粒间必然存在橡胶分子,表现为对炭黑表面的浸润。这是由于在混炼过程中,炭黑颗粒会在外部强剪切力的作用下破碎,形成的空隙则由橡胶分子填充。只不过任意两个炭黑颗粒间的橡胶分子数量不尽相同,间隙中橡胶分子少的两个颗粒间

范德华力强,则颗粒间距离小;如果颗粒间橡胶分子多,则表明两个颗粒间的范德华力弱,颗粒间距离大。

由于橡胶分子占有一定体积,因此炭黑颗粒间隙中橡胶分子的多少就可以代表任意两个炭黑颗粒间作用距离的不同,而且不同种类炭黑颗粒的尺寸是不同的,即使对于同一种炭黑,其粒径也是不一样的,存在着近似的正态分布,见图1,而颗粒间的范德华力主要取决于粒径大小。例如粒径最小的两个颗粒间产生的相互作用最强,距离最小,如果许多尺寸最小的颗粒靠近在一起,则形成所谓的聚集体结构;而粒径最大的两个颗粒间产生的相互作用最弱,而且其距离也较大。



图1 填料颗粒多级相互作用示意

因此在同一种炭黑中,颗粒间的相互作用存在许多等级,这种多级的相互作用体系由强到弱的分布,也与炭黑粒径分布相吻合,服从正态分布,见图2。从分布曲线上看,存在这样一个区间 $\Delta\epsilon$ ,在 $\Delta\epsilon$ 区间内的粒子任意组合容易成为强相互作用,本研究称之为强作用区,如图3所示(填料相互作用距离的统计方法:任选一颗粒a,选取与a距离最近的另一个颗粒b,这时a与b的作用力最强,因a与其他颗粒作用力相对小,相互作用距离不被统计,如果同时有多个颗粒与颗粒a距离相同或相近,则把这些距离个数都统计下来,然后依此方法统计其他颗粒的作用距离,将所有的作用距离统计完毕,即得作用距离的分布)。由此可以推断,橡胶材料即使在最终断裂时,也存在着一些最强相互作用的炭黑粒子间作用距离(距离很小)未被改变。这是因为炭黑补强体系中,分布几率最大及附近区间的强相互作用的炭黑粒子储存着体系中绝大部分的能量,当它们被破坏时,粒子间的橡胶分子解脱-断裂现象将大量出现,使材料迅速破坏。

因为在后续分析中会多次提到分子链滑动的概念,这里补充一下对橡胶分子滑动学说的解释,

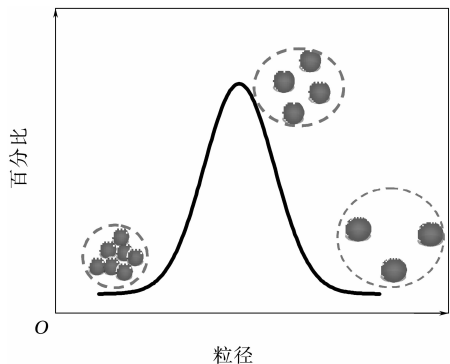


图 2 基体中填料颗粒大小分布示意

本研究认为,该学说更适合于解释周期外力作用下橡胶分子在炭黑颗粒上物理吸附的变化。如图 4 所示。分子链①在两个颗粒间有缠绕,当伸长变形量较小时,其很容易被拉开,而橡胶分子与炭黑颗粒表面上的作用点几乎不被破坏;分子链②在两个颗粒间接近于紧绷状态,当伸长时橡胶分子或者被拉断,或者破坏物理吸附点,释放的橡胶分子链长提供伸长和变形。在继续拉伸过程中能

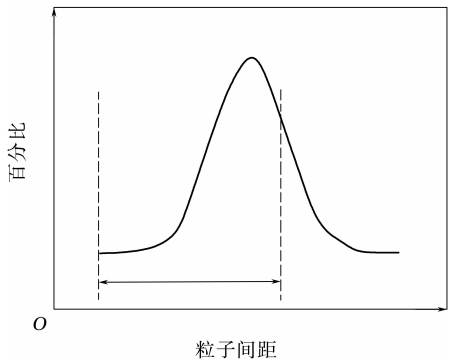
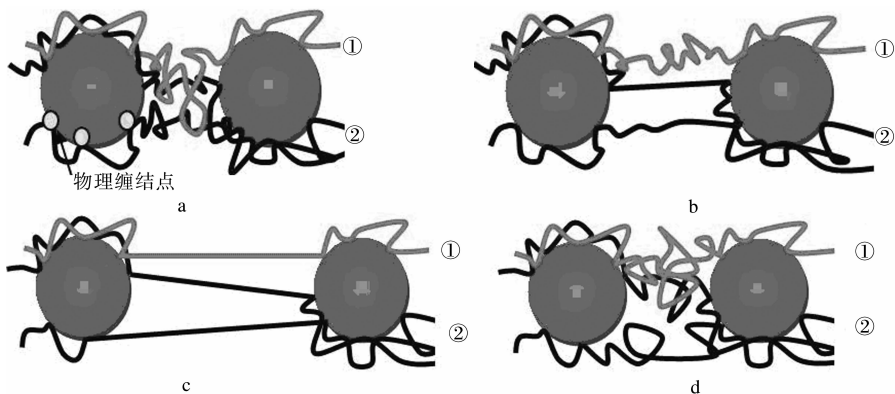


图 3 填料之间相互作用距离分布示意

量被消耗,颗粒间的橡胶分子链也趋于等长,当外力回缩后再伸长变形时,两颗粒间的橡胶分子再伸长不需要再克服更多的物理吸附,因此达到相同伸长时所需应力下降,这很好地解释了应力软化现象。

## 2 对填料补强作用的解释

在外力作用下炭黑颗粒发生破坏的程度与外



a—初始状态;b—小形变下,部分分子链被拉伸;c—较大形变下,分子链被拉直,并在填料表面产生滑移;d—去掉应力之后,分子链没能恢复到原始状态。分子链①为填料颗粒间较长的分子链,相互缠绕;分子链②为填料颗粒间较短的分子链,与填料之间产生物理吸附。

图 4 填充橡胶拉伸过程中的分子链滑移机理示意

界施加的形变密切相关。当作用于复合材料的形变量较小(如小于 5%)时,相互作用距离较大的填料彼此被解离;而相互作用距离较小即两个颗粒间橡胶分子很少的填料则不会发生解离,而是随着周围橡胶分子的变形而运动,体现出填料与橡胶分子整体移动的特点。这是因为施加的应变能不足以使相互作用距离小的填料解离。只有当形变增大或者施加的形变能足够克服炭黑颗粒间相互作用力时,相互作用距离更小的填料结构才

被破坏,随着形变继续增大,将破坏更多相互作用距离小的填料结构,且破坏程度递增,直至全部破坏为止,这时出现一个全部结构被破坏所需的最大形变量。

用外界应力作用下炭黑粒子间作用距离的变化可以对一些宏观静态性能作出很好的解释。

### 2.1 强度

当外界形变较小时,其所施加的形变克服相互作用距离大的颗粒与橡胶分子上的作用点更

多,从而产生分子链滑移,符合分子链滑动学说。炭黑表面微晶层平行于炭黑表面的排列方式也有利于分子链的滑移。在这个过程中分子链,尤其是部分弱键会发生断裂,但是从整体来看,分子链的运动还是以滑动为主,同时体系中含量较小、相互作用距离最大的颗粒之间发生解离。当外界形变较大时,其克服的相互作用距离较小的炭黑颗粒之间的范德华力较多,此时炭黑颗粒解开,进而克服炭黑表面与橡胶分子形成的物理吸附点,使分子链按滑动方式从炭黑颗粒上解脱,并滑移至两个颗粒解开后形成的空隙中,这表明此时很大程度破坏的是彼此之间相互作用距离较小的填料颗粒,并导致颗粒间的橡胶分子解吸附并伸长填充空隙。由于这个区间的粒子数占填料粒子总数中的大部分,使得瞬时破坏大量发生,所需外界能量突然增大,因此应力出现在较小形变范围内迅速上升的现象,之后迅速导致橡胶材料断裂。与前述一致,橡胶材料最终断裂时,不一定会破坏到相互作用最强、相互作用距离最小的炭黑粒子,否则强度会非常高甚至达到理论强度,之所以无法做到最强破坏是因为体系中存在缺陷。

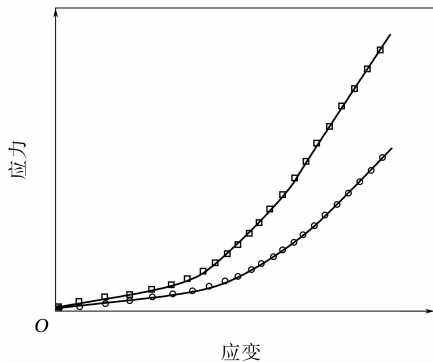
以往橡胶补强理论的观点认为,由于橡胶分子滑动产生颗粒之间分子链长度均匀、取向并均匀承受应力,而本研究认为,测试橡胶拉伸强度等静态性能时,在非周期性外力作用过程中,特别是形变速度较快时,橡胶分子链来不及均匀地分布于两个炭黑颗粒间,并不像动态疲劳过程中尚有充足的时间和条件来产生均匀的分布。其断裂时,主要克服了在一定作用距离范围内的大量粒子间的多级相互作用,进而使吸附在炭黑上的橡胶分子滑移、脱落、断裂,这是橡胶破坏的主要原因。

因此,在形变前的橡胶试样中,如果炭黑粒子间的橡胶分子以均匀分布的形式存在,则对强度的贡献较大,但这仅是一种理想状态,炭黑粒子尺寸的多级分布特性决定了这一情况难以出现。由此可见,粒径小且分布窄的填料是人们所需要的,这样的填料如果能够实现基体中分散状态可控,就能够实现橡胶材料强度可控,例如粒径小且分布窄的炭黑若在橡胶中实现了均匀分布,则不仅可以产生更多的相互作用距离小的填料粒子,

还可产生较多在粒子间均匀分布的橡胶分子,从而大幅度提高材料强度。

## 2.2 模量

为了很好地比较填料粒径对模量的影响,选择炭黑 N330 与炭黑 N990 进行对比,假设在相同的质量比下,且不考虑结构性的影响,胶料的应力-应变曲线见图 5。从图 5 可以看出,炭黑 N330 填充胶料的模量比炭黑 N990 填充胶料的模量高。



□—炭黑 N330 填充胶料;○—炭黑 N990 填充胶料。

图 5 填料粒径对模量的影响

由于炭黑 N330 的粒径比炭黑 N990 小很多,因此炭黑 N330 粒子的作用距离会小很多,这样炭黑 N330 填充橡胶体系中将形成更多相互作用距离更小的填料粒子,当它们被破坏时,即使在较小的形变下,也需要较大的外界能量,因此胶料模量较高。相比之下,炭黑 N990 填充橡胶体系中填料颗粒之间的相互作用距离较大,较低的外部能量就能使其产生足够大的形变。从实际的应力-应变曲线中也能看出形变在 5% 以内时,炭黑 N330 填充胶料的模量比炭黑 N990 填充胶料的模量高。

## 3 对部分动态性能的解释

### 3.1 Payne 效应

Payne 效应曲线可以描述为:在初始形变过程中,在一段很小的应变范围内, $G'$  基本不变,而之后一段应变范围内, $G'$  迅速下降,如图 6 所示。基于本文提出的理论,认为以下因素导致了 Payne 效应。(1)在应变很小时,克服的主要是相互作用距离较大的填料颗粒上橡胶分子的物理吸附,而颗粒间的范德华力克服的较少,主要是由于

范德华力基本上被混炼过程中填充于颗粒间的较多的橡胶分子克服掉了。此时,复合材料中填料之间的作用距离未发生大的变化。(2)在应变较大区域,更多破坏的是相互作用距离较小的炭黑间的范德华力,进而使其上吸附的橡胶分子发生解吸附,因此复合体系中的炭黑粒子间距离出现大幅度变化,从而使  $G'$  迅速下降。 $G'$  下降的速度即曲线斜率取决于炭黑粒子的粒径分布。

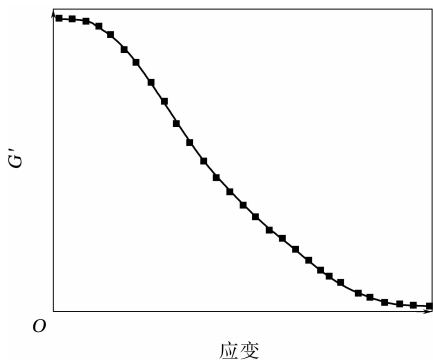


图 6 填充橡胶的 Payne 效应

### 3.2 周期应变作用下的生热过程

本研究认为由于填料颗粒之间存在多级的作用距离,而不同的应变会提供不同的应变能,这就使得不同作用距离的填料颗粒发生破坏,当达不到破坏该作用距离所需要的应变时,该作用距离以及该作用距离以内的填料颗粒不会被解离。在固定振幅的周期应变作用下,能够被解离的这部分填料颗粒在外力的拉伸下其作用距离不断改变,随着外力的增大,填料颗粒之间的作用距离增大,消耗能量,当外力减小或者撤掉之后填料颗粒又彼此重新靠近,作用距离减小,这样就达到一个动态平衡的过程,这一过程导致的能量损耗产生疲劳生热。这一解释与以往的认识有明显不同,以往的观点从聚集体角度出发,认为在一个填料补强橡胶体系中,疲劳生热主要来自于填料聚集体间的相对滑动,该体系中的某个聚集体粒子在其作用半径范围内吸附着很多其他粒子,伴随着交变外力的作用,该粒子将与周围粒子出现往复相对滑动,粒子彼此间存在的橡胶分子充当了一个临时刚性过渡薄层,粒子可以在这一薄层上滑动,从而产生摩擦,导致生热。该观点认为,当受到外界一定的形变作用时,体系中所有的粒子(不

论填料相互作用强的强聚集体,还是填料相互作用较弱的聚集体)均会受到外力作用而产生滑动,只不过强聚集体粒子间的摩擦更强,对疲劳生热的贡献更大些。而本文的观点是,一定的应变对应着一组具有一定作用距离的可平衡解离的填料粒子,在这一应变下,作用距离更小的填料粒子彼此之间不会发生解离,也不会发生对生热有贡献的摩擦。当形变量足够大并能够作用到作用距离更小的填料颗粒时,由于相互作用距离更小的粒子间开始发生平衡解离,同时释放大量的热,这就使得生热变得更加明显。

众所周知,车辆的负荷与轮胎生热有直接关系,随着负荷的增大,相同行驶速度下轮胎的温升也会增大。因此在一个平稳运行的体系内,保持速度不变,阶段性增大负荷,可以得到如图 7 所示的温升曲线。在阶段①中,前期温度曲线迅速上升,到达某一温度以后曲线平坦,如果保持负荷不变,该曲线可在很长时间内保持平坦。在阶段②中,负荷增大到一定值后,初期温度曲线依旧上升到一定温度,之后亦保持平坦。该结果说明,在固定负荷作用下,在匀速运行过程中,试样中任何一点都可以看作受到周期应力的作用。阶段①,在周期应力作用下,炭黑填充橡胶体系中存在多级作用距离,其中相互作用距离较大的填料颗粒开始破坏,炭黑粒子之间逐渐发生平衡解离,期间释放出的能量转化为热能,使温度升高,直到这部分填料完全破坏,体系稳定,温度不再上升。阶段②,由于负荷增大使得应力增大,导致多级相互作用中作用距离更小的填料颗粒开始破坏,温度继续升高,经过一段时间后体系稳定,温度不再升高,曲线趋于平稳,与阶段①相似。

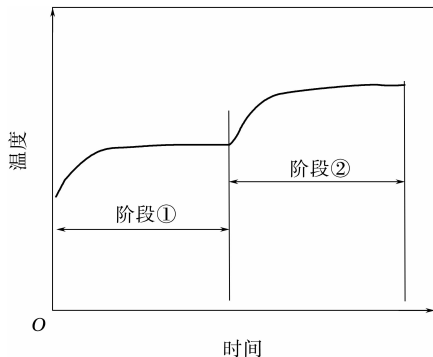
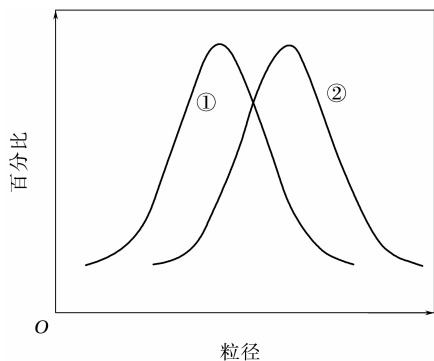


图 7 滚动阻力测试中分阶段施加负荷时的温度曲线

从以往的经验可以知道,对于不同粒径的填料填充体系,大粒径填料填充的橡胶制品生热较慢,在大应变的周期作用下才会产生较高的温度,而小粒径填料填充的橡胶制品生热较快,在较小应变的周期作用下就会产生较高的温度。本研究也注意到,两种体系在不同的形变下产生相同温升的情况也是存在的。本文所提出的观点认为,对于两种不同粒径分布的炭黑填充体系,二者有可能在某一形变范围内,在相同的频率作用下,出现近似的疲劳生热,其前提是两种填料中有部分颗粒的作用距离是相同的,即分布曲线出现交集,如图8所示。图8中,有两种不同粒径分布的炭黑填充体系,一种是细粒子体系,另一种是粗粒子体系。横坐标的右侧表示炭黑粒径大,相互作用距离也比较大,越往左炭黑粒径越小,相互作用距离也越小,从图8可以看出,两种填料在作用距离上存在重合的部分。对于粗粒子体系,由于体系内颗粒的作用距离较大,因此外界作用能量较小时就会产生形变,随着形变的增大,体系内相互作用距离较小的填料颗粒才会被解离。对于细粒子体系,体系内都是相互作用距离较小的填料颗粒,因此为了引发形变就需要较大的外界能量。从图8还可以看出,当各自施放到两种填料填充的橡胶材料上的外界能量能够作用到交集部分并使其解离时,细粒子体系形变小并产生相应的生热,粗粒子体系形变大,而且相对于细粒子体系,粗粒子分布曲线坐标轴右侧未交集的部分填料颗粒在平衡解离时所产生的热量不会对温升有很大影响,即其温升主要源于交集部分的填料颗粒发生解离的贡献。此时两种体系可能出现相似的生热。因此,可以认为,细粒子体系小形变下的生热与粗粒子体系大形变下的生热是等效的。

#### 4 结论

基于对传统理论的分析和一些实验现象的认识,提出了一种用于分析填料对橡胶补强作用的观点。该观点认为,在橡胶中填料之间相互作用的强弱可以用填料粒子间作用距离的不同来表示。同一种填充体系中,填料颗粒之间存在着强弱不同的多级相互作用,也就存在不等的多级相互作用距离,从统计的角度来看,这种多级相互作



曲线①是粒径较小的炭黑粒径分布曲线;曲线②是粒径较大的炭黑粒径分布曲线。

图8 两种炭黑的粒径分布曲线

用距离服从正态分布。在不同外力的作用下,不同作用距离的填料聚集体被逐级破坏,由此产生一种多级的破坏过程,这种破坏过程可以直观地用来分析橡胶在外力作用下的应力-应变行为和动态性能。为了便于讨论填料对橡胶的补强作用,该观点没有更多地考虑填料与橡胶的界面作用、橡胶分子相互作用及化学交联网络的影响,同时由于尚缺少实验验证,难免有不当之处。不过这一观点的确可以解释许多现象,而且将填料对橡胶补强的复杂作用机理简化为粒子间距离的作用这一简单模式,对认识填料在橡胶补强中的作用以及分析橡胶的动、静态性能具有积极作用。

#### 参考文献:

- [1] Blanchard A F. Applied Science of Rubber[M]. London: Edward Arnold, 1961.
- [2] Bueche F. Reinforcement of Elastomers[M]. New York: Interscience Publishers, 1965.
- [3] Boonstra B B. Mixing of Carbon Black and Polymer: Interaction and Reinforcement[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1967, 11(3): 389-406.
- [4] Smith T L, Rinde J A. Ultimate Tensile Properties of Elastomers. V. Rupture in Constrained Biaxial Tensions[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 1969, 7(4): 675-685.
- [5] Mullins L. Effect of Stretching on the Properties of Rubber [J]. Journal of Rubber Research, 1947, 16: 275-289.
- [6] Payne A R. The Dynamic Properties of Carbon Black-loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part I [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1962, 6(19): 57-63.
- [7] Payne A R, Whittaker R E. Low Strain Dynamic Properties of Filler Rubbers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1971,

44(2):440-478.

- [8] Hamed G R. Reinforcement of Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2000, 73(3):524-533.
- [9] Hamed G R. Rubber Reinforcement and Its Classification[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2007, 80(3):533-544.
- [10] Zhang Q, Tian M, Wu Y P, et al. Effect of Particle Size on the Properties of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -filled Rubber Composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94(6):2341-2346.
- [11] Wolff S, Wang M J. Filler-Elastomer Interactions. Part VI.

The Effect of the Surface Energies of Fillers on Elastomer Reinforcement[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1992, 65(2):329-342.

- [12] Wang M J. Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1998, 71(3):520-589.
- [13] Wang M J. The Role of Filler Networking in Dynamic Properties of Filled Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1999, 72(2):430-448.

收稿日期:2013-01-31

## A Novel View of Rubber Reinforcement

LIU Li, ZHANG Fa-zhong, WEN Shi-peng, YANG Hai-bo

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A novel view is proposed that the interaction distance of particles could be used to visually indicate the strength of filler interaction in rubber matrix. There are multilevel interactions (from strong to weak) among particles. The multilevel interaction distances obeys normal distribution. Mechanical and dynamic properties of filled rubber are related to the change of the interaction distance of particles under stress. On the basis of this view, it is simple to accurately analyze and explain some phenomenon of filled rubber, such as the strain hardening in the stress-strain curve, the effect of filler on modulus, the effect of filler on elongation, heat build-up of rubber, temperature rise during the rolling resistance test, and Payne effect of filled rubber.

**Key words:** rubber; reinforcement mechanism; dynamic property; interaction distance

### 合成橡胶过剩不可避免

中图分类号:TQ333 文献标志码:D

近年来,随着各国大干快上合成橡胶项目,全球合成橡胶市场供大于求已经不可避免。

顺丁橡胶和丁苯橡胶过剩主要是因为中国近几年对这两个品种大幅扩产,趋于自给自足。安讯思(ICIS)最近发布的《世界合成橡胶市场2012》报告显示,2012年中国顺丁橡胶自给率已达到70%,进口量估计为30万t,而中国丁苯橡胶自给率已达约80%,进口量约为42万t。

业界普遍预计,随着轮胎的绿色化,尤其是在新兴市场,溶聚丁苯橡胶和钕系顺丁橡胶需求将快速增长。德国朗盛公司、韩国锦湖石化公司、中国石油化工集团公司和中国石油天然气集团公司都在继续扩大顺丁橡胶和丁苯橡胶的产能。

生产绿色轮胎通常会增加10%~20%的顺丁橡胶用量,但同时会减少5%~10%的乳聚丁

苯橡胶需求。业内由此认为,全球合成橡胶市场供应过剩局面将进一步恶化。预计到2014年,中国顺丁橡胶和丁苯橡胶的年产能还将分别增加162万和112万t,进一步加剧世界合成橡胶产能过剩和市场竞争程度,进而促进行业加快重组。

产能过剩还将涉及到三元乙丙橡胶和丁腈橡胶,这些橡胶主要用于生产车辆零部件。未来市场竞争将非常激烈,除了有新商家进入之外,更主要的原因是新兴经济体汽车工业快速发展带动全球合成橡胶产能增长的环境正在发生变化。以中国为例,2009年中国汽车销量上涨46%,2010年增长32%,然后市场开始回归理性,2011年销量增长了2.5%,2012年增幅为4.3%。由于汽车拥有量对空气质量和基础设施造成很大压力,未来环境因素将成为制约新兴市场汽车增长的关键因素,也将对全球合成橡胶行业产生一定的负面影响。

(摘自《中国化工报》,2013-03-08)