综述与专论

DOI：10.11949/0438-1157.20251327

颗粒填充橡胶复合材料的多尺度模拟研究进展

胡建波[1]，宋先雨[2]，王轩[3]，徐小飞[3]，赵双良[1]

（[1]广西大学化学化工学院，广西石化资源加工与过程强化技术重点实验室，广西 南宁 530004；[2]重庆三峡科技大学环境与化学工程学院，三峡库区水环境演变与污染防治重庆市重点实验室，重庆 404020；[3]华东理工大学化工学院，化学工程与低碳技术全国重点实验室，上海 200237）

摘要：颗粒填充橡胶复合材料的性能受到填料分散程度、分子链构象和界面作用等跨尺度结构耦合作用的影响，单一尺度的研究方法难以描述微观特征与宏观性能之间的联系。为系统理解颗粒填充橡胶复合材料的结构-性能关系，需要构建能够贯通微观结构演化与宏观响应行为的多尺度计算模拟框架。首先综述了颗粒填充橡胶复合材料多尺度模拟的研究方法，重点梳理了从微观、介观再到宏观的主流方法和核心问题。其次，介绍了如何通过多尺度模拟实现信息传递，以及人工智能在辅助多尺度耦合中的作用，为高性能橡胶复合材料的设计与应用提供了理论见解。

关键词：橡胶；多尺度；复合材料；分子模拟；机器学习

中图分类号：TB 332　　**文献标志码**：A

文章编号：0438-1157（2026）10-5722-17

Progress in multi-scale simulation research of particulate-filled rubber composites

HU Jianbo[1], SONG Xianyu[2], WANG Xuan[3], XU Xiaofei[3], ZHAO Shuangliang[1]

([1]*Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing and Process Intensification Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning* 530004, *Guangxi, China*; [2]*Chongqing Key Laboratory of Water Environment Evolution and Pollution Control in Three Gorges Reservoir, School of Environmental and Chemical Engineering, Chongqing Sanxia University of Science and Technology, Chongqing* 404020, *China*; [3]*State Key Laboratory of Chemical Engineering and Low-carbon Technology, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai* 200237, *China*)

Abstract: The properties of particulate-filled rubber composites are influenced by cross-scale structural coupling effects, including filler dispersion, molecular chain conformation, and interfacial interactions. Single-scale research methods are insufficient to describe the relationship between microscopic features and macroscopic properties. To systematically understand the structure-property relationship of particulate-filled rubber composites, a multi-scale computational simulation framework capable of connecting microscopic structural evolution and macroscopic response behavior is needed. This paper first reviews research methods for multi-scale simulation of particle-filled rubber composites, focusing on the mainstream methods and core issues from the microscopic, mesoscopic, and macroscopic levels. Secondly, we introduce how to achieve information transfer through multi-scale simulation and

收稿日期：2025-11-26　　**修回日期**：2026-01-21

通信作者：赵双良（1979—），男，博士，教授，szhao@gxu.edu.cn

第一作者：胡建波（1999—），男，博士研究生，jbhu256@163.com

基金项目：国家自然科学基金项目（22178072）；广西科技重大项目（桂科 AA23073019，桂科 AA23062019，桂科 AA23062020）；广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室开放课题基金项目（2025K004）

引用本文：胡建波, 宋先雨, 王轩, 徐小飞, 赵双良. 颗粒填充橡胶复合材料的多尺度模拟研究进展[J]. 化工学报, 2026, 77(10): 5722-5738

Citation: HU Jianbo, SONG Xianyu, WANG Xuan, XU Xiaofei, ZHAO Shuangliang. Progress in multi-scale simulation research of particulate-filled rubber composites[J]. CIESC Journal, 2026, 77(10): 5722-5738

the role of artificial intelligence in assisting multi-scale coupling, providing theoretical insights for the design and application of high-performance rubber composites.

Keywords: rubber; multi-scale; composites; molecular simulation; machine learning

引　言

橡胶是一类以高分子为主体的弹性材料，能够在外力的作用下发生大变形并在卸载外力后恢复原状，典型代表包括天然橡胶顺式-1,4-聚异戊二烯及多种合成橡胶（如丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶等）。凭借优异的弹性、回弹性和韧性，橡胶广泛应用于轮胎、密封件、减震器、输送带和医疗器械等领域[1]。然而，随着高端装备制造业的发展，传统橡胶由于分子链柔顺，内聚能密度低，难以满足复杂条件下的服役需求。因此，通过引入无机或有机颗粒填充，在橡胶基体中构建具有承载与约束作用的多级网络结构，成为提升橡胶综合性能的有效途径。

目前，已有大量研究表明，纳米或微米级填充颗粒在橡胶基体中的增强作用并非来源于单一机制，而是由多种结构与相互作用共同决定。从填料的角度看，不同形貌与结构特征的填充颗粒在橡胶基体中表现出不同的行为，传统的无机填料（如炭黑和白炭黑等）通常呈现球形结构，具有较高的比表面积，其增强作用主要来源于填料表面对橡胶分子链的物理吸附与链段约束[2-3]。相比之下，黏土等层状结构则是通过高长径比和取向结构，来增强载荷传递效率，提升材料整体性能[4]。此外，一维纳米材料（如碳纳米管和纤维素等）则更易在橡胶基体中构建贯通网络，并在外载荷作用下通过网络的破坏和重构实现应力传递和耗散，赋予材料优异的导电、导热及多功能响应特性[5-6]。从改性策略角度来看，现有研究主要是借助偶联剂接枝、表面官能化等化学手段来构建稳定的化学界面，从而提升性能[7]。例如，翁佩锦等[8]发现炭黑在橡胶混炼过程中难以分散，易发生聚集形成团聚体，而对炭黑表面进行化学修饰，可以增强炭黑表面的极性，从而改善填料的分散状态，提升整体的性能。此外，引入硅烷偶联剂强化填料-橡胶之间的界面作用，也被证明能够提高应力传递效率[9-10]。尽管上述研究在性能增强方面取得了一定进展，但颗粒填充橡胶复合材料的性能优化仍面临一个核心问题：其具有明显的多尺度层级结构，即宏观尺度的橡胶试件，内部包含微米到纳米级的颗粒填料，而微观尺度则由填料表面与橡胶基体的分子链段及其官能团所构成（图1）。体系中纳米尺度的强界面键合作用、介观尺度的颗粒网络演变和逾渗[11]以及宏观尺度下填料与橡胶主体之间的多层级耦合作用共同决定了橡胶的宏观性能，而这些微观特征与宏观性能表现出高度的非线性关联，单一尺度的研究方法难以揭示其中的机理。例如，实验表征虽能反映材料整体的力学响应水平，却无法区分界面作用与填料网络的贡献。相反，原子尺度的模拟能描述界面的作用机制，但可能缺乏对介观尺度下微结构演化如何影响整体性能的理解。整体来说，单一尺度的研究方法往往只能反映局部特征，而难以揭示复合材料在不同尺度上的行为以及内在联系，因此开展多尺度模拟研究成为理解橡胶结构-性能关系的必要补充[12-14]。

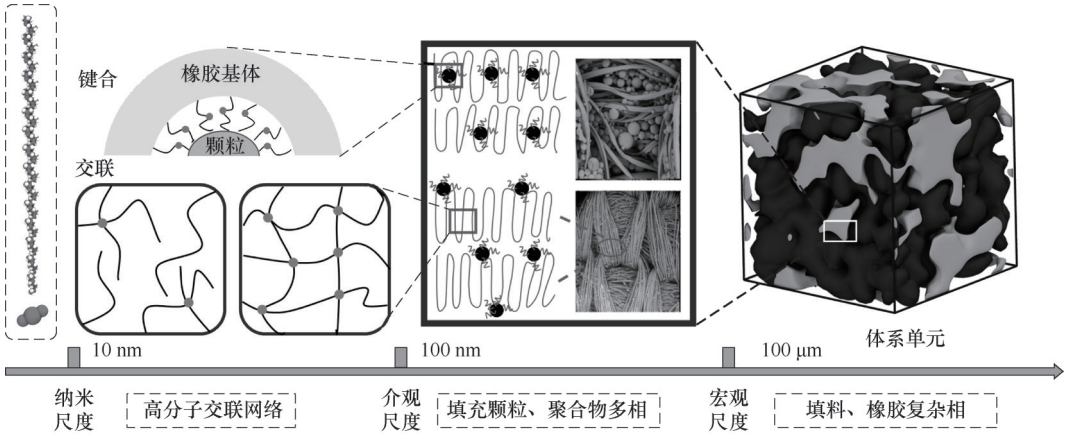


图1　颗粒填充橡胶的多尺度结构

Fig.1　Multi-scale structure of particle-filled rubber

因此，多尺度方法已成为理解和设计颗粒填充橡胶复合材料的关键手段。通过在微观、介观与宏观尺度间建立关联，有望实现不同尺度之间传递结构特征与物理参数，从而有助于弥合微观结构描述与宏观性能表征之间的尺度鸿沟（图2）[15]。由于不同尺度关注的内容存在显著差异，微观尺度以原子或分子层面的结构和动力学行为为研究核心，注重填料表面、橡胶分子链段及其官能团之间的相互作用机理，包括界面吸附、键合作用、链段构象变化及局部动力学受限等过程。介观尺度则关注由原子和分子构成的大体系行为，重点刻画填料在橡胶基体中的分散状态、团聚行为、网络形成与演化过程，以及应变作用下微结构的重构与破坏机制。而宏观尺度主要聚焦于颗粒填充橡胶复合材料在工程应用条件下的整体力学与功能性能。鉴于此，本文总结近年来的多尺度模拟研究进展，分别梳理各个尺度下的主流模拟方法以及核心问题，并探讨跨尺度信息传递与耦合策略，为深入理解颗粒增强机理及实现跨尺度性能预测提供参考。

1 颗粒填充橡胶复合材料的微观尺度研究

1.1 量子化学方法

颗粒填充橡胶复合材料是典型的多相软物质体系，其宏观性能高度依赖于填料-橡胶界面的微观结构与弱相互作用，而这些相互作用本质上则由微观电子结构调控。在颗粒填充橡胶复合材料研究中，量子化学方法能够在电子结构层面量化填料与橡胶基体交联网络的键合能、电荷转移与吸附能，还能计算过渡态和反应能垒，为宏观力学、热力学、界面稳定性或老化等实验现象提供微观解释，同时还能结合分子动力学，实现多尺度信息传递[16-17]。Shi 等[18]通过密度泛函理论（density functional theory，DFT）研究了硫化剂与橡胶链段发生交联的微观反应机理，结果表明，二乙基二硫代氨基甲酸锌与硫分子反应具有较低的能垒，易形成活性硫化物中间体，这些中间体能够进一步发生桥接反应，促进分子间交联[图3(a)、(b)]。此外，DFT能精确计算橡胶与填料之间的结合能，这是评估橡胶与填料相容性的关键参数，也是优化材料性能的研究重点。Chailad 等[19]利用密度泛函理论研究了天然橡胶链段与铜改性活性炭表面的相互作用，结果表明，铜改性提高了活性炭吸附能，并伴随显著的电荷转移，使得界面结合更牢固且极化效应增强，从而改善了材料介电和力学性能。类似地，Geng 等[20]通过DFT计算氯化天然橡胶与填料之间的结合能，发现碳纳米管比石墨烯表现出更低的结合能，说明其界面结合状态在能量上更稳定。这一差异并非单纯源于填料尺寸或比表面积效应，而主要与

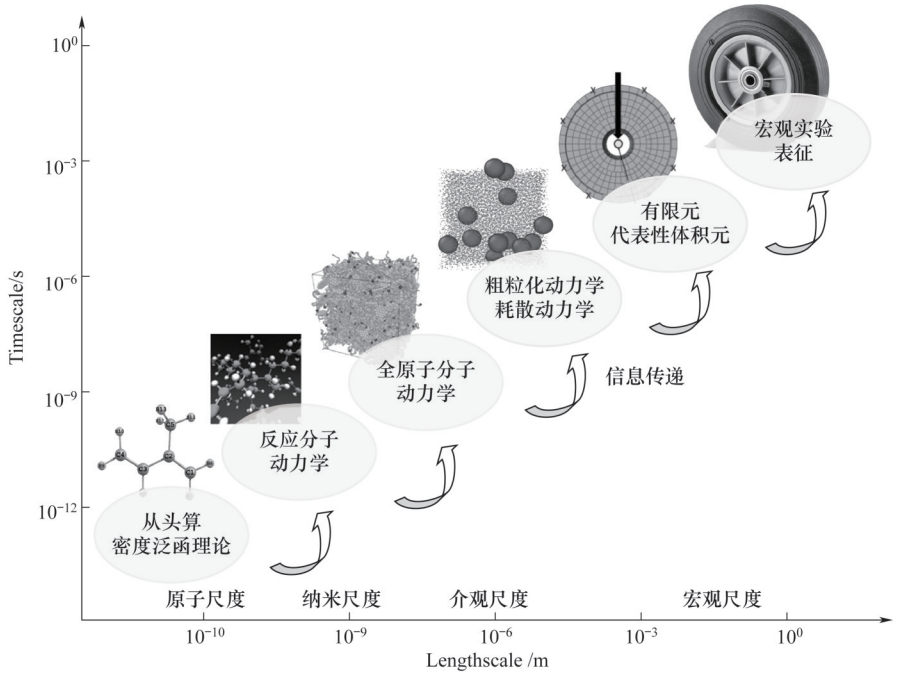


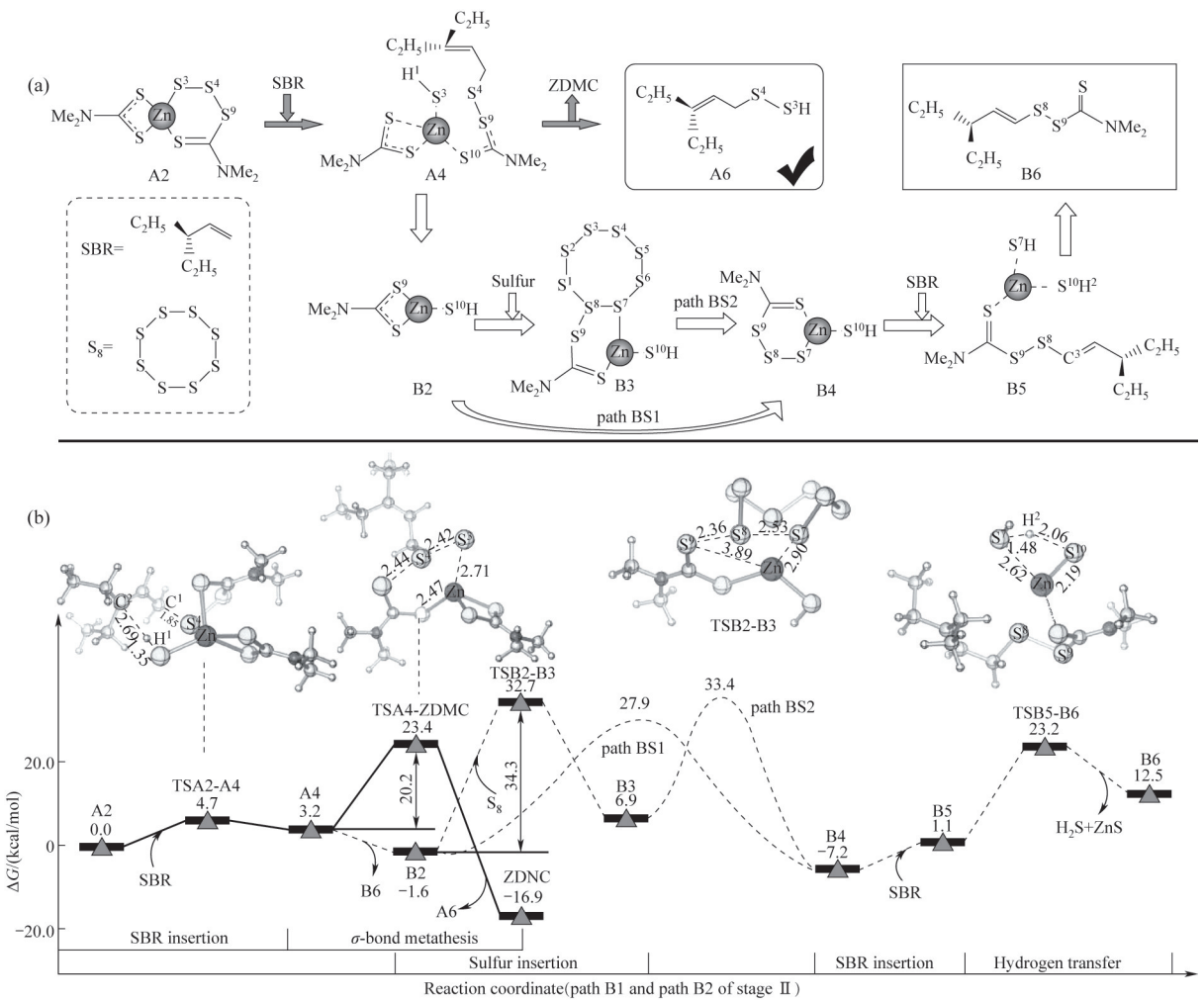
图2 多尺度建模示意图

Fig.2 The schematic diagram of multi-scale modeling

碳纳米管曲率表面与柔性橡胶链之间更为有利的构型匹配有关[图3(c)、(d)]。此外，DFT还可与实验表征结合，用于揭示橡胶的老化机理。Zhu等[21]结合DFT计算和热老化实验，发现橡胶链段上的弱键（如烯丙位C—H）易被氧化生成自由基，导致链断裂，降低交联密度，通过添加防老化剂，可以捕获自由基或阻断氧化反应，从而延缓橡胶的老化。总的来说，量子化学方法在研究橡胶和填料的相互作用中发挥了重要作用，但受限于计算尺度和动力学描述能力，仍难以直接刻画颗粒填充橡胶复合材料的复杂结构演化以及宏观力学行为，未来可着重于利用量子计算提供高精度的势函数，为介观尺度的模拟提供精确输入。

1.2 全原子分子动力学模拟

随着计算机技术的发展，全原子分子动力学（all-atom molecular dynamics，AAMD）模拟能够研究原子尺度上的材料物理行为，并从原子/分子水平研究材料的力学、化学和热力学性质[22-24]。在颗粒填充橡胶体系中，AAMD在揭示界面、结构与动力学层面的关键微观机制中发挥了重要作用。研究表明，填料-橡胶界面处的结构与作用机制是性能调控的关键环节[25]。本课题组[26]通过AAMD模拟结合实验测量，发现丁苯橡胶单体侧基可以通过空间位阻改变聚合物链构型，抑制界面密度波动，苯基和乙烯基吸附于二氧化硅表面，提高了吸附层密度，从而增强了力学性能。橡胶纳米复合材料的热力学行为也受到填料和界面结构的显著影响。如图4(a)、(b)所示，Yang等[27]系统研究了氧化石墨烯/丁二烯-苯乙烯-吡啶橡胶（vinyl pyridine rubber，VPR）复合材料的界面结构与导热性能，研究表明，VPR中的吡啶基团与GO表面相互作用构筑了稳定的界面层，随着GO氧含量的增加，分子间的氢键数量相应增加，从而发生更多的物理纠缠，形成较厚的界面层，有利于提高声子传递效率。进一步的研究发现，热导率变化往往伴随橡胶-填料界面的破坏，填料与基底的结合能会发生变化，这些界面相互作用



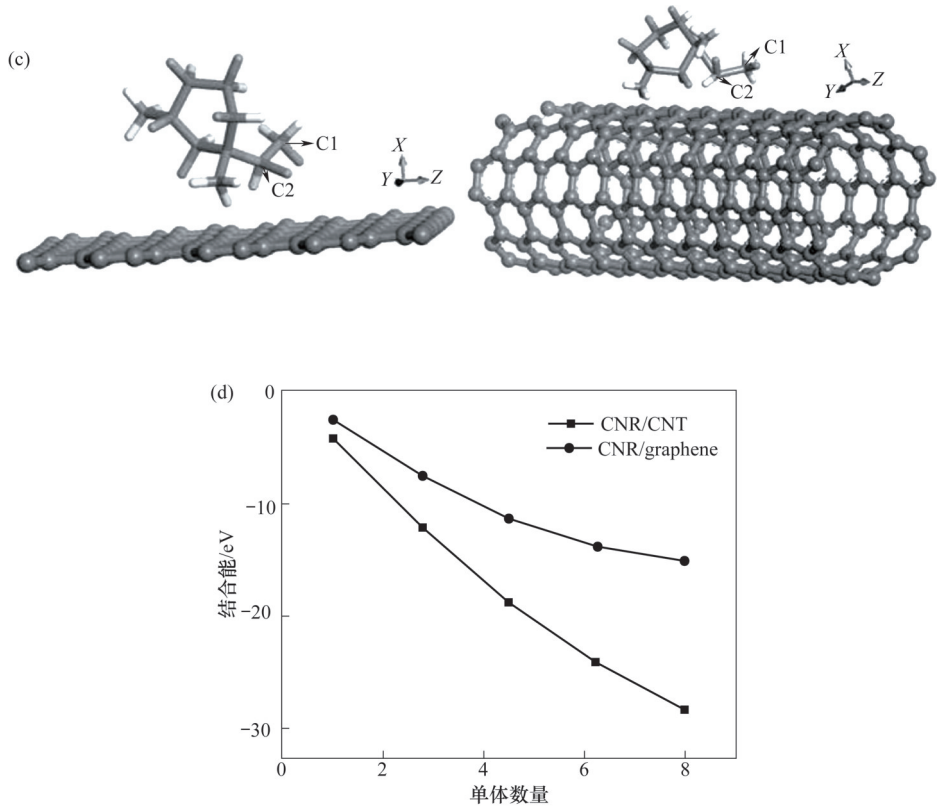


图3 (a) 硫醇交联前体形成途径和二硫代氨基甲酸酯交联前体形成途径(路径BS1和路径BS2,标记了反应路径沿途驻点的关键原子);(b) 第二阶段(硫化诱导期交联前体形成)路径B1和路径B2的吉布斯自由能(1 cal= 4.184 J);(c) 氯化天然橡胶单体/石墨烯与氯化天然橡胶单体/碳纳米管的优化结构;(d) 结合能随吸附在碳纳米管和石墨烯表面的单体数量变化曲线[18, 20]

Fig.3 (a) Proposed perthiol cross-link precursor formation pathway and dithiocarbamate cross-link precursor formation pathway (path BS1 and path BS2, the key atoms of stationary points along reaction pathways are labeled); (b) Gibbs free energies for path B1 and path B2 of stage Ⅱ (cross-link precursor formation of the vulcanization induction period); (c) Optimised structures of CNR monomer/graphene and CNR monomer/CNT; (d) Variation in binding energy with the number of monomers adsorbed onto the surface of CNT and graphene[18, 20]

的本质在于分子间的化学作用力,其演化过程可结合分子动力学模拟加以刻画,并进一步揭示界面微观结构变化与宏观热输运性能退化之间的内在关联[图4(c)、(d)][28]。也有研究者尝试从橡胶基体结构本身出发,例如,Chen等[29]通过对天然橡胶化学改性的模拟,引入氢键供体和受体基团,通过这种改性,橡胶链之间建立了可逆的非共价相互作用的网络结构,显著增强了链间结合力,从而显著提升了材料的性能[图4(f)、(g)]。

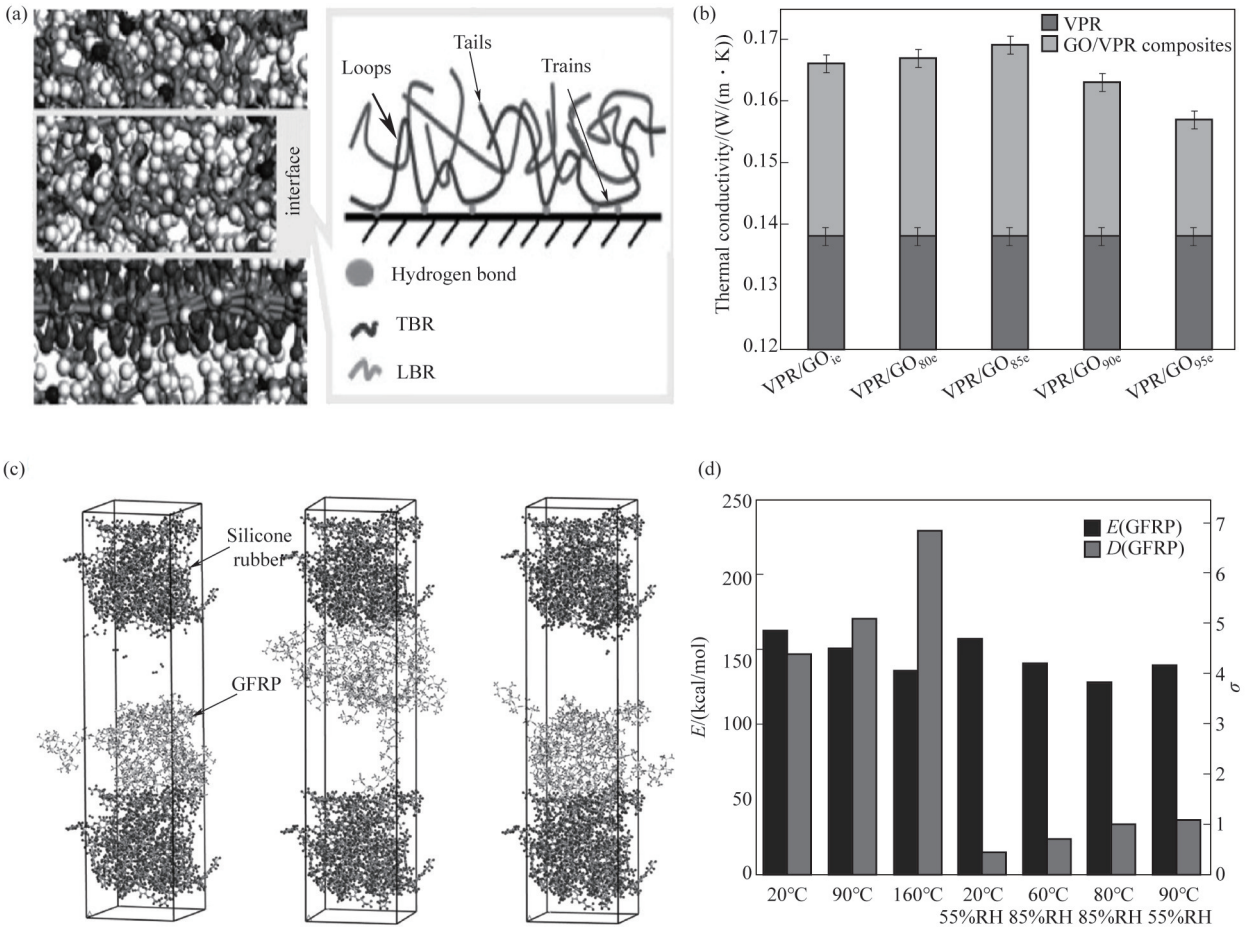
2 颗粒填充橡胶复合材料的介观尺度研究

2.1 粗粒化分子动力学和耗散粒子动力学

在颗粒填充橡胶体系中,填料网络的构建与动态重排主导着材料性能演化,微观尺度的模拟难以直接刻画,因此介观尺度模拟成为理解性能演化过程的重要研究途径[30]。其中粗粒化分子动力学模拟(coarse-grained molecular dynamics, CGMD)方法通过将若干原子单元映射为一个“超原子”或“粒子”,在保留关键特征的同时显著降低了体系自由度[31-32]。如图5(a)~(c)所示,Chen等[33]基于珠-簧模型发现,非橡胶组分质量分数以及氢键强度是提升橡胶性能的关键因素。在高质量分数和高氢键数目下,链段的运动受到限制并被诱导发生结晶,拉伸强度得到提升。该结果表明,原子尺度的氢键作用可通过调控构象和动力学行为,在介观尺度放大最终通过宏观力学体现,通过调控填料间的空间关联和聚合物链的约束程度,可以直接影响填料网络的致密性与连通性。也有研究者发现,提高纳米颗粒的填充率以及减小颗粒的尺寸,有利于在介观层面构建高度致密的填料网络,并形成连续高效的能量

传输通道[图5(d)~(g)][34-35]。此外，颗粒表面形貌对界面相互作用的调控作用也在介观尺度上得到体现。研究发现，炭黑颗粒表面越粗糙，界面相互作用越强，力学性能的提升效果也越明显。进一步地，粗糙椭球形填料不仅增强了界面强度，还在介观尺度上优化了填料取向与应力分布，使材料表现出低滞后损耗、低永久变形和优异的抗疲劳性能[图5(h)、(i)][36]。值得注意的是，有研究表明，填料含量和界面相互作用强度共同影响了体系在不同应变区间内的力学响应机制。在小应变阶段，体系应力提升主要源于聚合物链的取向与拉伸，随着应变增大，界面附近受限链段的取向与拉伸程度显著提高，并通过填料-填料接触和界面耦合作用参与应力传递[图5(j)~(l)][37-38]。因此，从介观结构演化的角度来看，如何在增强效果与结构稳定性之间取得平衡，是填充橡胶设计中亟须解决的关键问题。

耗散粒子动力学（dissipative particle dynamics，DPD）是CGMD的一种拓展形式，通过将多个原子或者分子视为一个粒子，并在粒子间引入保守力、耗散力和随机力，可以弥合微观与宏观之间的尺度差距[39-40]。在橡胶共混体系中，介观尺度的相结构并非简单由组分比例决定，而是通过链段相容性与动力学约束的协同作用自发形成。如图6(a)、(b)所示，Ma等[41]利用DPD结合动态热机械分析发现，天然橡胶/氯丁橡胶在高质量分数比时，一方组分趋向于富集，中等比值趋势相反，等比例下，两者呈镜像式的交替聚集，形成稳定的微相分离结构，且未显著削弱力学性能。这一现象表明，介观尺度上的相结构自组织可在不显著削弱性能的前提下实现组分功能分化，为橡胶共混体系的性能协同优化提供了新的设计思路。进一步地，Meyer等[42]基于DPD构建了二氧化硅填充顺式-1,4-聚异戊二烯模型，研究了硅烷偶联剂密度、交联密度及化学键合等多因素的影响。结果表明，损耗峰值对应链段松弛温度，这说明界面化学和交联密度直接决定了颗粒-颗粒作用强度与能量耗散水平[图6(c)、(d)]。除了填料-基体相互作用对橡胶性能的显著影响外，聚合物本身的网络结构和链段动力学同样是决定力学行为的关键因素。为此，Schneider等[43]结合DPD和滑移弹簧法来模拟聚合物链纠缠，通过参数自由的交联模



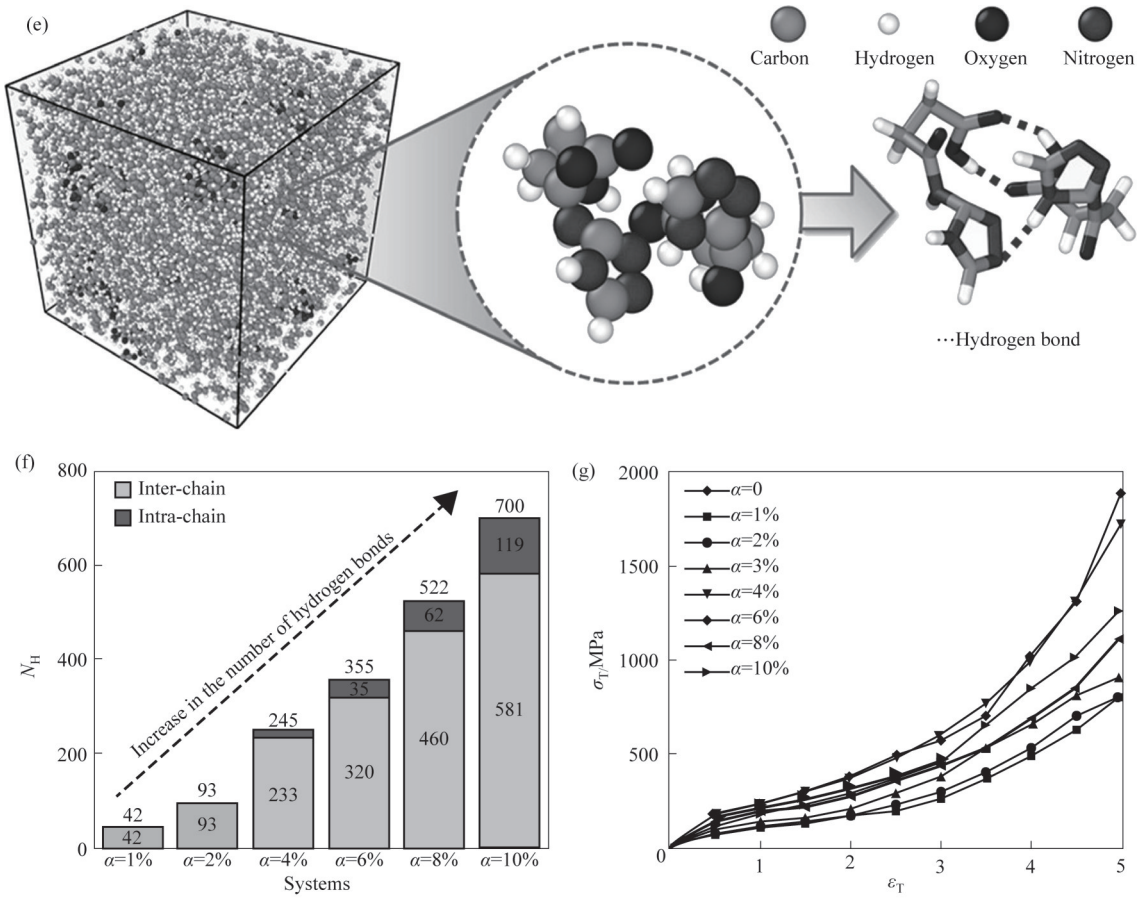


图4 (a) GO/VPR系统界面结构示意图;(b) VPR/GO复合材料的热导率;(c) 玻璃纤维增强塑料5层胶接结构在热老化条件、55%RH湿热老化条件、85%RH湿热老化条件下的性能;(d) 分子模拟计算的相互作用能E和扩散系数D;(e) α=6%平衡态系统快照(放大视图显示了由不同修饰基团形成的小团簇);(f) 不同体系的链间、链内和总氢键数量;(g) 不同体系的应力应变曲线[27-29]

Fig.4 (a) Schematic diagram of GO/VPR system interface structure; (b) Thermal conductivity of the VPR/GO composites; (c) 5-layer bonding structures of glass fiber reinforced plastic (GFRP) under thermal aging conditions, hygrothermal aging conditions of 55% RH, and hygrothermal aging conditions of 85% RH; (d) Interaction energy E and diffusion coefficient D calculated by MD study; (e) Snapshot of the system with α=6% in equilibrium(A small cluster formed by different modified groups is shown in the magnified view); (f) The number of inter-chain, intra-chain, and total hydrogen bonds for different α systems; (g) Stress-strain curves for different α systems[27-29]

拟,揭示了橡胶的黏弹性行为,得到的储能模量和损耗模量与实验值高度一致,进一步提升了DPD在橡胶网络结构与力学性能研究中的适用性。

2.2 格子模型

格子模型(lattice model)是一类基于离散化空间的统计与数值模拟方法,其中链段或颗粒被简化为格点单元,链的运动通过格点跳跃实现,主要用于揭示链构象、填料-链相互作用以及界面层的统计规律。常见形式包括自避行走格子模型(self-avoiding walk model, SAWM)、Flory-Huggins格子模型和格子弹簧模型(lattice spring model, LSM)等[44-45]。Masatsuji等[46]利用随机行走(random walk, RW)和自避行走格子模型,结合蒙特卡洛模拟,系统研究了聚合物链在拉伸作用下的弹性响应行为。结果表明,RW链在小外力下表现为近似线性弹性,而SAW链因自避约束在较小力下即呈非线性,表明链段间空间约束会提前触发非线性响应。进一步分析表明,链长、溶剂条件和空间维度显著影响线性-非线性弹性转变,这为理解橡胶网络中非高斯链的力学行为提供了参考。在网络结构表征方面,Leyva-Porras等[47]通过溶胀实验和Flory-Rehner方程研究了顺丁橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶及其混合物的交联密度和热力学参数。结果表明,溶胀比随交联时间的延长而降低,溶胀度最低的橡胶共混物

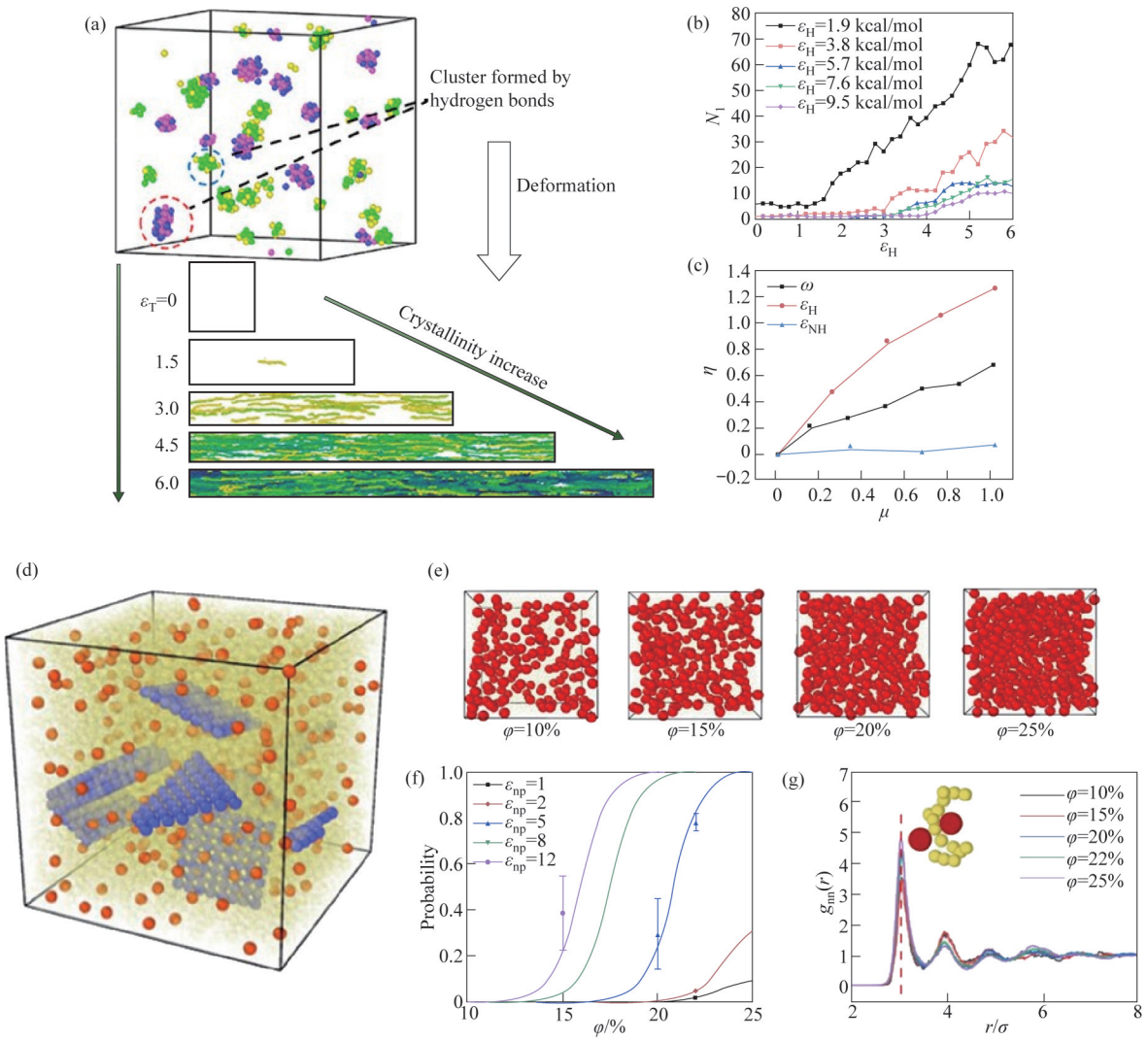
具有最高的交联密度和拉伸强度。格子模型也常用来模拟材料形变与损伤过程。Cui等[48]基于格子弹簧模型提出了一种用于模拟聚合物复合材料的力学行为与损伤演化的黏弹性模型，结果显示，低变形下填料聚集会引发初始损伤，应变速率升高会增强刚度与强度，而界面黏结强度不足会削弱性能。这些模型为揭示加工取向、填料结构与界面黏结对复合材料性能的影响发挥了重要作用。

3 颗粒填充橡胶复合材料的宏观尺度研究

3.1 本构模型

连续体的复杂行为，本质上由微元行为组成，而橡胶的本构模型(constitutive models)则反映的是材料的应力-应变关系。针对橡胶的大变形特性，已发展出多种本构模型，其中基于唯象理论的本构模型包括Neo-Hookean、Mooney-Rivlin、Yeoh、Gent、Yeoh-Fleming、Ogden和Valanis-Landel等[49-50]，基于统计理论的模型则包括Gaussian、James-Guth、Flory、Arruda-Boyce、Flory-Erman等[51-52]。它们通过不同形式的应变能函数来拟合实验获得的应力-应变曲线。如表1所示，不同的本构模型在颗粒填充橡胶的宏观力学描述中各有侧重。

在工程服役条件下，橡胶复合材料往往同时经历老化、介质侵蚀及循环载荷作用，其力学响应表现出显著的时间依赖性与环境敏感性。针对这一问题，Zhao等[53]提出了一种改进的Mooney-Rivlin本构模型，通过干湿循环、老化和海水腐蚀实验获取橡胶材料在不同条件下的应力-应变数据，发现材料常数C_{10}随老化和腐蚀时间呈指数增长，而C_{01}呈指数衰减。并基于这些规律建立了结合NAR神经网络的参数预测模型，能够准确描述橡胶隔震支座在海洋环境中力学性能随时间演化的过程。类似



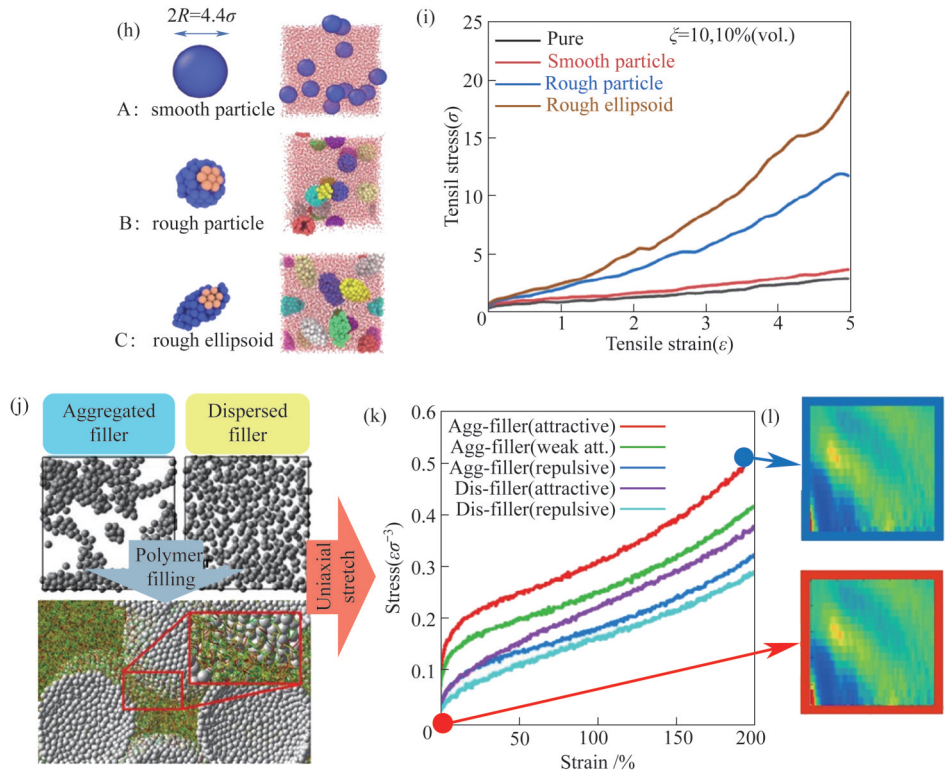


图5 (a) 天然橡胶的拉伸模型;(b) 不同ε_H下拉伸过程中自由链末端数量随应变的变化;(c) 不同因素下的η-μ曲线;(d) 纳米颗粒、纳米板和聚合物的粗粒化模型;(e) 不同填料比例的系统快照;(f) 具有不同填料-聚合物相互作用(ε_{np})和不同填充纳米粒子分数的系统的热传导概率;(g) ε_{np}=5.0时不同填料分数的纳米粒子-纳米粒子相互作用的径向分布函数;(h) 纳米颗粒和填充橡胶的粗粒化模型;(i) 填充体系聚合物链的应力-应变曲线;(j) 填料分散和聚集情况下的拉伸模型;(k) 聚合物纳米复合材料(PNC)的应力-应变曲线以及对应的结构因子二维图;(l) 纳米颗粒的结构因子[33, 35-37]

Fig.5 (a) Tensile model of natural rubber; (b) Number of free-chain ends as a function of strain during the tensile process at different ε_H; (c) η-μ curves at different factors; (d) Coarse-grained models of the nanoparticles, nanosheets, and polymers; (e) Snapshots of systems with different filler fractions; (f) Thermal conduction probability of systems with different filler-polymer interactions (ε_{np}) and varying fractions of filled nanoparticles; (g) Radial distribution function of nanoparticle-nanoparticle interactions for different filler fractions at ε_{np}=5.0; (h) The coarse grained model of the nanoparticles, and the filled rubber; (i) Stress-strain curves of the polymer chains of the filled system; (j) Tensile model for filler dispersion and aggregation; (k) Stress-strain relations of PNC and 2D patterns of structure factor; (l) Structure factor of the nanoparticles[33, 35-37]

地,Lou等[54]提出了一种考虑热氧老化效应的硅橡胶泡沫压缩本构模型。通过加速老化实验获得不同老化时间下的压缩应力-应变数据,发现模型参数会随温度和老化时间变化。通过在模型中引入指数函数,将参数与老化时间和温度定量关联。除了环境和老化因素外,材料在加工与成型过程中的初始结构同样会影响本构参数的取值与适用范围。Ding等[55]研究了不同凝固方法对天然橡胶Yeoh超弹性本构模型参数的适用性。通过拉伸实验,发现原始Yeoh模型在低应变区误差较大,因此引入应变速率相关修正因子,可以显著改善描述精度。总体来看,界面本构关系的物理一致性及疲劳与损伤演化的预测和泛化能力仍然有限,如何将微观界面作用、介观填料网络演化与宏观本构参数建立更具物理内涵的尺度关联关系,仍然是未来的研究重点。

3.2 有限元模拟与应用

随着计算力学和数值方法的发展,有限元方法(finite element method, FEM)逐渐成为颗粒填充橡胶性能预测和工程设计的重要工具。与本构模型相比,FEM通过将材料离散为有限单元,结合代表性体积元(representative volume element, RVE)引入填料形貌、分布及界面相互作用,可以刻画颗粒填充橡胶在不同加载下的应力、应变分布和整体性能。基于此,Zhao等[65]利用RVE数值模拟载荷,揭示了纳米颗粒可通过应力分散、裂纹偏转和桥接等微观耗散与阻裂机制提高复合材料的强度、刚度和

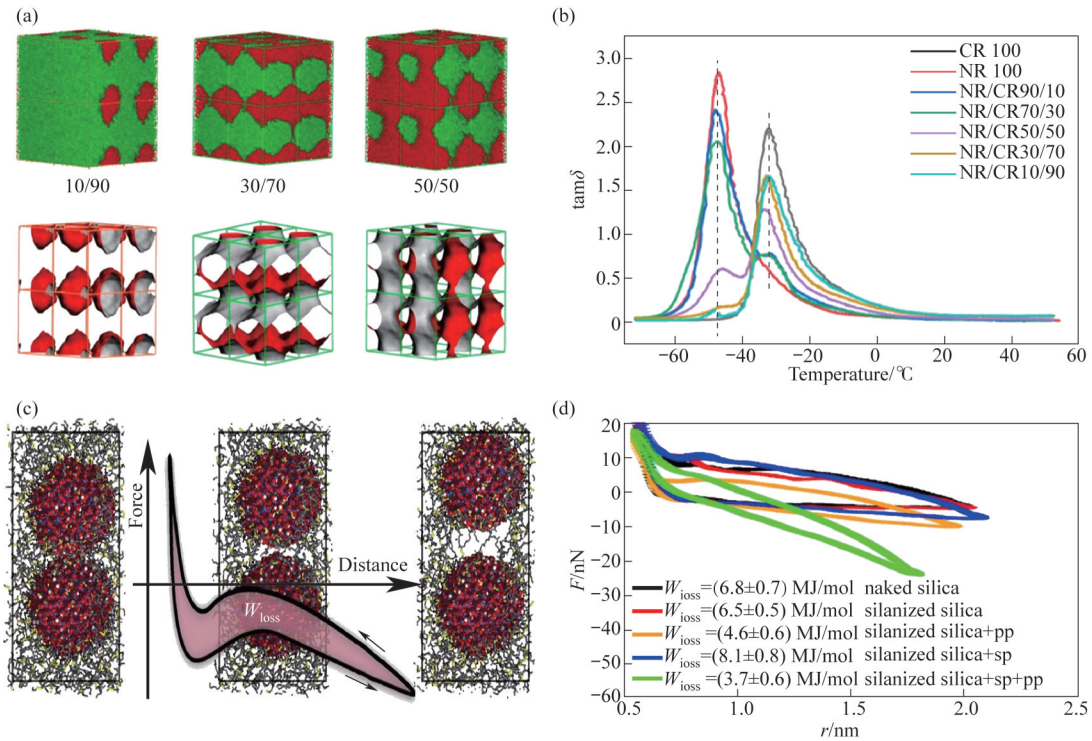


图6 (a) 不同质量比的NR/CR共混物的形貌和等值面图;(b) 不同质量比NR/CR共混物的耗散因子随温度的变化曲线;(c) 纳米颗粒循环变形过程中的力-位移关系与能量耗散示意图;(d) 颗粒间力曲线对表面化学和交联(聚合物与聚合物以及聚合物与硅烷)的基本依赖性[41-42]

Fig.6 (a) Morphologies and iso-surface of the NR/CR blends with different mass ratios; (b) Curves of tanδ *versus* temperature for the NR/CR blends with different mass ratios; (c) Schematic diagram of the force-displacement relationship and energy dissipation during cyclic deformation of nanoparticles; (d) Basic dependencies of interparticle force curves on surface chemistry and cross-linking (polymer-to-polymer and polymer-to-silane)[41-42]

表1 不同本构模型的应用范围以及优缺点

Table 1 Application scope, advantages and disadvantages of different constitutive models

模型名称	应用范围	物理意义	优点	缺点
Neo-Hookean	小-中等形变	链段高斯统计近似,变形越大能量越高	简单、易于求解	精度差,不能描述大变形或剪切复杂行为[56]
Mooney-Rivlin	中等形变、老化、环境腐蚀等	基于应变不变量形式,刻画剪切主导的非线性弹性响应	形式简单,有较好的工程实用性	拟合复杂,参数必须通过实验获得[57-58]
Yeoh	大变形应变	通过高阶应变不变量刻画链取向诱导的应变硬化效应	高伸长率下,拟合应力-应变性能好,参数数量适中	未考虑链段的有限伸长效应,参数需要实验数据拟合[57]
Ogden	全范围大变形	基于主应变形式的非线性弹性描述	精度高,拟合能力强	参数多、拟合复杂、物理意义不直观,可能引发非凸性问题[59]
Arruda-Boyce	有限伸长行为	基于微观链段伸长理论	能反映链有限伸长效应,适合大应变	小变形改进不明显,参数识别复杂,物理意义不直观[60]
Gent	极限拉伸场景	强调链段不可无限拉伸	描述变形极限(拉断前)非常好	模型在接近极限时发散,物理意义不直观[61]
黏弹性模型	需要考虑时间效应	表征时间-应力响应,含能量耗散特性	能描述滞后、损耗、迟滞现象	实验标定困难,参数拟合复杂[62]
混合模型	大变形、滞后过程	同时考虑非线性形变+耗散	可模拟真实加载-卸载过程	参数多、模拟耗时[63]
自定义本构模型	特殊材料、定制需求	与分子结构、填料作用或温度耦合	灵活、可嵌入分子机制	编程复杂,需自行推导和验证[64]

断裂韧性。类似地,大量研究发现,填料与橡胶基体的网络在循环载荷下会发生可逆破坏和重构,产生Mullins效应和Payne效应[66]。这说明,经典非线性力学行为并非单纯由橡胶基体的黏弹性决定,而

是与填料网络在介观尺度上的动力学演变密切相关，FEM在一定程度上为这些经验现象提供了结构层面的解释[67]。进一步地，如图7所示，Georgantzinos等[68]利用有限元模拟系统分析了单壁碳纳米管（single-walled carbon nanotube，SWCNT）体积分数、断裂效应和界面刚度对橡胶复合材料应力-应变行为的影响。结果表明，SWCNT体积分数和界面刚度的增加可显著提高复合材料的刚度；当考虑断裂时，SWCNT在约19%应变时断裂，强化作用随SWCNT断裂而丧失，纳米复合材料的失效应变随界面刚度增加而增大。该研究表明，SWCNT增强橡胶的宏观力学性能不仅取决于填料含量，还受界面力学性质与填料断裂行为的协同控制，其增强失效本质上由纳米尺度填料断裂通过介观载荷传递机制向宏观力学响应传递，这为界面工程优化及多尺度本构建模提供了明确的物理依据。

4 颗粒填充橡胶复合材料的多尺度模拟研究

在颗粒填充橡胶研究中，要实现填充橡胶的性能跨尺度预测，关键在于如何高效、精确地实现不同尺度模型的划分和信息传递[69]。围绕这一核心问题，并行多尺度模拟方法在同一模型中同时引入不同尺度的模型，通过空间区域的划分或嵌套实现在同一计算域内的变量实时耦合。例如，Raghavan等[70]通过在材料响应相对均匀的宏观区域采用传统有限元方法描述整体力学行为，在宏观模型精度不足的区域，引入微观代表性体积单元来刻画微结构对局部应力-应变分布的影响，在强非均匀区域，则通过显式构建真实微结构以捕捉微观力学响应，实现了不同尺度模型在全局中的有效衔接。类似地，Tong等[71]则结合多尺度微态分子动力学（multiscale micromorphic molecular dynamics，MMMD）和近场动力学的并发多尺度方法，在裂纹尖端等关键区域使用高精度的原子模型来捕捉微观物理机制，而在远离裂纹的宏观区域使用计算效率更高的连续体模型，可以对材料动态断裂过程实现精确描述[图8(a)、(b)]。而分层多尺度模拟方法则是在各尺度上采用不同的方法，通过逐级传递结构参数等信息，实现微观机制到宏观性能的桥接。例如，Wu等[72]利用CGMD获取纤维-基体局部自由体积分布与力学性能关系，进而转化为位置依赖本构模型，无须额外参数即可将分子结构信息嵌入有限元分析，实现更真实的复合材料力学表征。类似地，分层多尺度模拟也是研究材料损伤的重要方法，它可以实现填料与橡胶界面演化过程的精确描述，而这在传统实验中是难以观测到的。Cui等[73]通过AAMD结合CGMD研究表明，识别并量化界面失效等关键机制，可为宏观损伤模型提供物理基础，从而实现对橡胶复合材料增强效果及失效行为的可预测建模。2023年，本课题组[74]将分子动力学模拟、连续介质模型与实验有机衔接，开发了一种多尺度模型，通过对微观结构参数的计算，将这些效应逐层传递，实现宏观性能预测[图8(c)~(e)]。总体来说，并行多尺度模拟方法虽能精确描述微观机制对宏观响应的即时影响，但计算代价高、实现复杂，主要适用于机理研究，分层多尺度方法通过逐级参数传递实现跨尺度预测，计算效率高、工程适用性强，但难以反映尺度间的动态反馈与非线性演化。因此，在颗粒填充橡胶研究中，常需结合具体研究目标加以选择。

近年来，机器学习（machine learning，ML）作为一种数据驱动的辅助手段，被逐步引入多尺度模拟研究，其核心价值并不在于替代物理模型或机理，而在于提高跨尺度信息传递与参数获取的效率[75-76]。传统橡胶材料研发长期依赖经验驱动的试错过程，尤其在多组分填充体系中，填料类型、含量、界面作用及加工条件高度耦合，使得实验探索成本高、效率低，且难以形成可迁移的设计规律。Deng等[77]开发了一种名为“机器学习增强试错法”的创新方法，通过巧妙地将正交试验设计和符号回归算法相结合，将传统试错法一次只能改变一个变量，拓展为一次可以改变多个变量，同时利用符号回归提取若干变量同时改变时性能与变量之间的数学关系。基于此，可以针对性地对橡胶配方进行精细调控，诸如提升强度、增强韧性、改善耐候性等多目标协同优化，使橡胶复合材料更好地满足不同应用场景的严苛需求。

5 总结与展望

5.1 总结

本研究系统总结了多尺度方法在橡胶纳米复合材料研究中的最新进展，梳理了从微观量子计算揭示界面作用、分子动力学揭示链段运动与界面结构，到介观粗粒化模型描述填料聚集与网络演化，

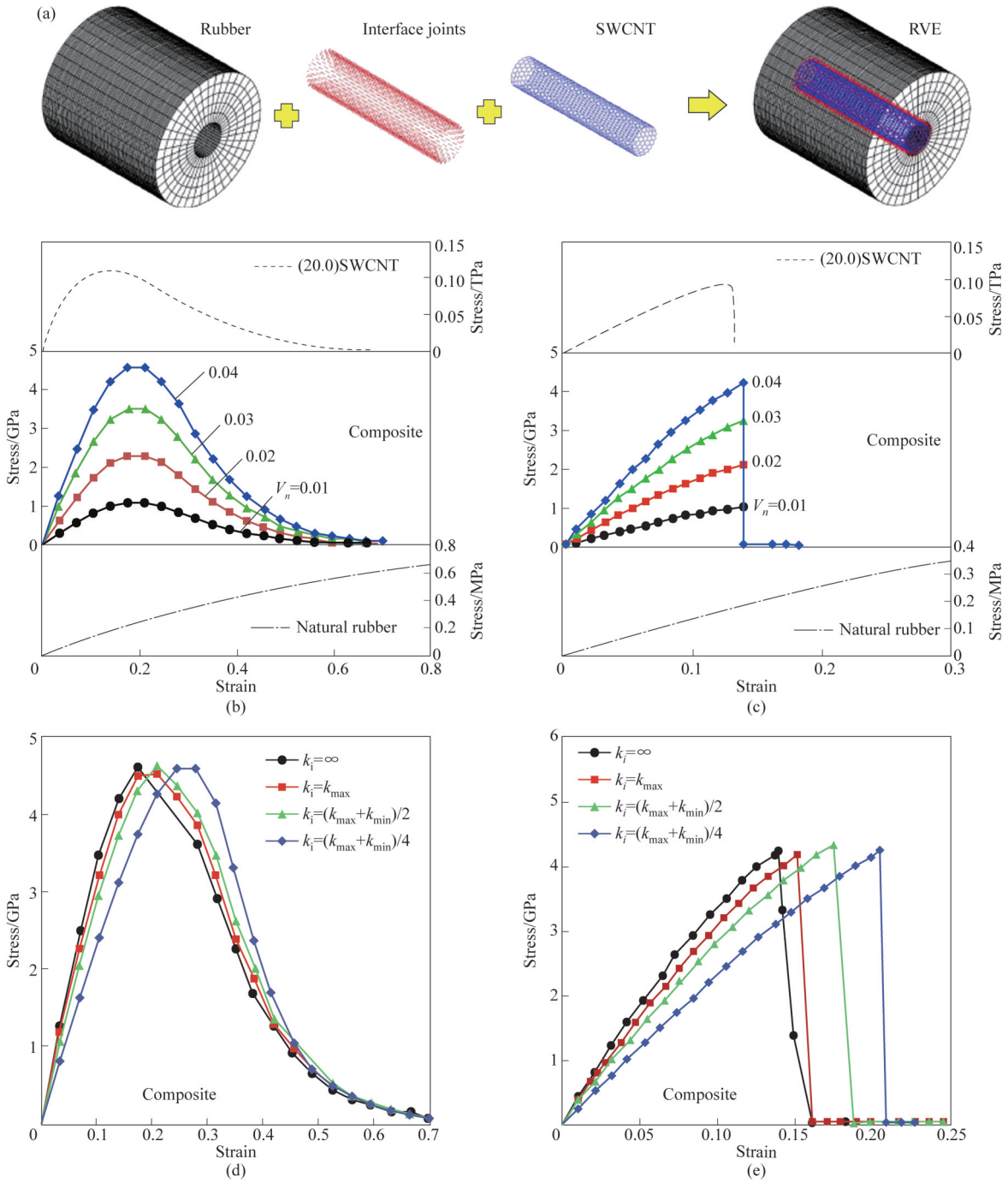


图7 (a) RVE及其组件的有限元网格;(b) 不考虑无限界面刚度的键断裂的纳米复合材料的拉伸应力-应变行为;(c) 考虑无限界面刚度的键断裂的纳米复合材料的拉伸应力-应变行为;(d) 不考虑键断裂的情况下,体积分数为4%且界面刚度具有不同值时增强纳米复合材料的拉伸应力-应变行为;(e) 考虑键断裂的情况下,体积分数为4%且界面刚度具有不同值时增强纳米复合材料的拉伸应力-应变行为[68]

Fig.7 (a) Finite element mesh of the RVE and its components; (b) Tensile stress-strain behavior of the nanocomposite without considering bond break for infinite interfacial stiffness; (c) Tensile stress-strain behavior of the nanocomposite considering bond break for infinite interfacial stiffness; (d) Tensile stress-strain behavior of the reinforced nanocomposite, without considering bond break, for 4% volume fraction and various values of interfacial stiffness; (e) Tensile stress-strain behavior of the reinforced nanocomposite, considering bond break, for 4% volume fraction and various values of interfacial stiffness[68]

再到有限元模拟解析宏观力学响应的多尺度研究体系,最后探讨了机器学习在跨尺度信息传递中的潜在应用。该方法不仅有效弥补了实验手段在时空尺度上的局限性,也为理解橡胶纳米复合材料的

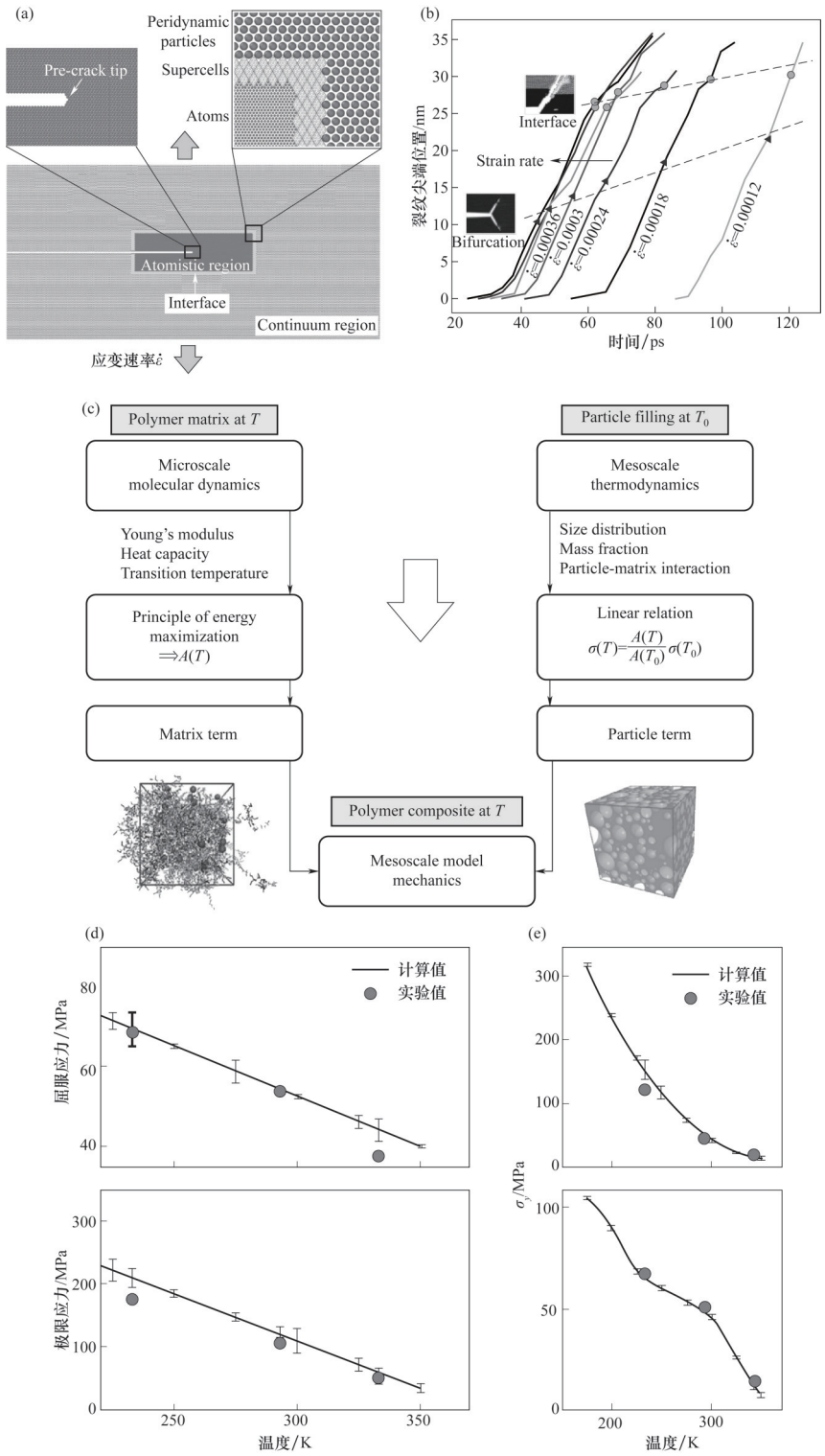


图8 (a) 计算模型示意图;(b) 不同应变率下裂纹尖端位置随时间变化的X坐标(三角形表示分叉点,圆圈表示界面点);(c) 用于预测聚合物复合材料力学性能的多尺度建模流程图;(d) 多尺度模型预测的聚合物基体Ⅰ的屈服应力和极限应力;(e) 含高氯酸铵(ammonium perchlorate,AP)填料的聚合物复合材料Ⅱ的屈服应力和极限应力的理论预测值与实验测量值的比较[71, 74]

Fig.8 (a) Schematic illustration of the computational model; (b) X-coordinates of the crack tip position versus time under different applied strain rates(The triangles mark the bifurcation points and the circles represent the interface points); (c) Flow scheme of multiscale modelling for predicting the mechanical properties of polymer composites; (d) Yield and the ultimate stresses of polymer matrix Ⅰ predicted by the multiscale model; (e) Comparisons of the yield and ultimate stresses of polymer composite Ⅱ with AP filler from theoretical predictions and experimental measurements[71, 74]

结构-性能关系提供了重要理论依据。然而，当前方法仍存在界面模型准确性不足、多尺度耦合机制不够完善、不同尺度间精度与计算成本矛盾突出，以及复杂填料-基体作用难以完全捕捉等问题。总体而言，现有研究为橡胶纳米复合材料的设计与优化提供了基础，但仍需进一步完善理论方法和模拟策略。

5.2 展望

目前，颗粒填充橡胶复合材料的多尺度模拟研究取得了一定成果，但由于材料的多尺度关联特征，仍有许多关键问题需要继续深入研究。

（1）由于纳米填料与橡胶基体间存在复杂的界面，界面结构和力学性能等难以在实验与模拟中准确描述与参数化，无法实现由微观参数到宏观性能的定量预测。未来研究需要聚焦于在不同尺度上进行更精细的参数表征以及尺度划分，从而实现不同尺度之间可靠的参数传递。

（2）现有研究主要集中于不同尺度的局部模拟，尚未形成高效、准确、统一的计算框架。这种结构的复杂性也体现在材料的trade-off效应上（如轮胎魔鬼三角），即不同性能之间难以同时得到优化。理论上克服这一限制的关键在于精细化调控多级结构，包括新型界面设计、多重纳米填料协同，以及引入动态可逆化学键和自修复机制，从而实现对材料性能的协同调控。

（3）颗粒填充橡胶复合材料在长期服役过程中，多轴加载、湿热氧化、机械疲劳等老化过程涉及长时间尺度，目前的模拟方法难以实现。可以在关键界面区域引入反应力场模拟键的断裂生成过程，同时结合DFT计算和实验表征，定量关联界面结构与老化过程，提升材料抗老化性能预测能力。

（4）不同尺度之间的参数映射存在信息缺失，且参数依赖于特定的体系，难以实现泛化预测。后续研究应更多关注机器学习辅助的跨尺度构效关系映射，从量子计算或全原子模拟中学习关键描述符，实现界面结构、填料网络拓扑及复合材料宏观性能之间的快速关联。

综上所述，未来颗粒填充橡胶复合材料的多尺度研究应围绕界面精确表征、填料网络演化、跨体系泛化建模及机器学习辅助设计等方向展开。通过多层级方法与智能化工具的结合，有望实现从微观结构到宏观性能的高效耦合与预测，推动材料设计向更高精度、更大尺度和更广泛适用性发展，为新型橡胶复合材料的创新设计提供理论指导和方法支撑。

参考文献

[1] Guerra N B, Sant'Ana Pegorin G, Boratto M H, et al. Biomedical applications of natural rubber latex from the rubber tree Hevea brasiliensis[J]. Materials Science and Engineering: C, 2021, **126**: 112126.

[2] 张小兵, 张洪影, 闫发辉, 等. 白炭黑改性及其对橡胶应用性能的影响[J]. 科学通报, 2016, **61**(31): 3338-3347.
Zhang X B, Zhang H Y, Yan F H, et al. Modification of silica and the effect on application of rubber [J]. Chinese Science Bulletin, 2016, **61**(31): 3338-3347.

[3] 宋名实, 张焕芝. 炭黑填充硫化胶的网络结构同力学性能间相关性(Ⅱ): 炭黑的补强作用和它的表征[J]. 化工学报, 1988, **39**(1): 32-43.
Song M S, Zhang H Z. Relationship between the structure of networks and the mechanical properties of rubber vulcanizates (Ⅱ): The reinforcement of elastomers by carbon black and its characteristics[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 1988, **39**(1): 32-43.

[4] Zhang L Q, Wang Y Z, Wang Y Q, et al. Morphology and mechanical properties of clay/styrene-butadiene rubber nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, **78**(11): 1873-1878.

[5] Gan L, Dong M, Han Y, et al. Connection-improved conductive network of carbon nanotubes in a rubber cross-link network[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, **10**(21): 18213-18219.

[6] Balachandrakurup V, Gopalakrishnan J. Enhanced performance of cellulose nanofibre reinforced styrene butadiene rubber nanocomposites modified with epoxidised natural rubber[J]. Industrial Crops and Products, 2022, **183**: 114935.

[7] Yu S M, Tang Z H, Wu S W, et al. Use of naturally small molecule as an intelligent interfacial modifier for strengthening and toughening silica-filled rubber composite[J]. Composites Science and Technology, 2022, **227**: 109624.

[8] 翁佩锦, 吴思武, 郭宝春. 纳米填料的分散以及界面作用对橡胶复合材料动态性能的影响[J]. 科学通报, 2016, **61**(31): 3359-3370.
Weng P J, Wu S W, Guo B C. Influence of dispersion of nanofillers and interface interaction on dynamic performance of rubber composites[J]. Chinese Science Bulletin, 2016, **61**(31): 3359-3370.

[9] Jantachum P, Khumpaitool B, Utara S. Effect of silane coupling agent and cellulose nanocrystals loading on the properties of acrylonitrile butadiene rubber/natural rubber nanocomposites[J]. Industrial Crops and Products, 2023, **195**: 116407.

[10] 潘其维, 王兵兵, 周瑛, 等. 一种硅烷偶联剂的合成及其在白炭黑/天然橡胶复合材料中的应用[J]. 高分子学报, 2014, **45**(2): 202-209.
Pan Q W, Wang B B, Zhou Y, et al. Synthesis of a silane coupling agent and its application in silica/NR composites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2014, **45**(2): 202-209.

[11] Wang Z H, Liu J, Wu S Z, et al. Novel percolation phenomena and mechanism of strengthening elastomers by nanofillers[J]. Physical

Chemistry Chemical Physics, 2010, **12**(12): 3014-3030.

[12] Chen J H, Liu J, Peng Z L, et al. The microscopic mechanism of size effect in silica-particle reinforced silicone rubber composites [J]. Engineering Fracture Mechanics, 2021, **255**: 107945.

[13] Amrollahi A, Razzaghi-Kashani M, Hosseini S M, et al. Carbon black/silica hybrid filler networking and its synergistic effects on the performance of styrene-butadiene rubber composites[J]. Polymer Journal, 2022, **54**(7): 931-942.

[14] Zeng Q H, Yu A B, Lu G Q. Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites[J]. Progress in Polymer Science, 2008, **33**(2): 191-269.

[15] 刘军, 沈建祥, 张立群. 橡胶纳米复合材料计算机模拟研究进展与挑战[J]. 中国材料进展, 2014, **33**(4): 232-237, 253.
Liu J, Shen J X, Zhang L Q. Achievements and challenges of computer simulation study of rubber nanocomposites[J]. Materials China, 2014, **33**(4): 232-237, 253.

[16] 于双鹏, 杨启容, 陶礼, 等. 基于分子动力学模拟的轮胎橡胶气相热解产物反应机理[J]. 化工进展, 2021, **40**(6): 3119-3131.
Yu S P, Yang Q R, Tao L, et al. Gas phase pyrolysis products of tire rubber based on molecular dynamics simulation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, **40**(6): 3119-3131.

[17] Xu X, You Y, Liu X Y, et al. Experimental and density functional theory investigations on the antioxidant mechanism of carbon nanotubes[J]. Carbon, 2021, **177**: 189-198.

[18] Shi F X, Li X L, Bai Y N, et al. Mechanism of the zinc dithiocarbamate-activated rubber vulcanization process: a density functional theory study[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, **3**(10): 5188-5196.

[19] Chailad W, Ariyawiriyanan W, Pavasupree S, et al. Elastomeric dielectric materials from natural rubber/copper-modified coconut-shell-derived activated carbon composite: combined experimental and density functional theory study[J]. Industrial Crops and Products, 2025, **234**: 121511.

[20] Geng H H, Gu H F, Wang D Y, et al. Comparative studies on mechanical properties and dehydrochlorination of chlorinated natural rubber-based composites containing carbon nanotubes and graphene through DFT and experiments[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2022, **51**(9): 463-471.

[21] Zhu M, Huang H Y, Li H Y, et al. A study on the aging mechanism and anti-aging properties of nitrile butadiene rubber: experimental characterization and molecular simulation[J]. Polymers, 2025, **17**(11): 1446.

[22] Hollingsworth S A, Dror R O. Molecular dynamics simulation for all[J]. Neuron, 2018, **99**(6): 1129-1143.

[23] Zhou M Y, Liu J, Hou G Y, et al. Study on structures, dynamics and mechanical properties of styrene butadiene rubber (SBR)/silica interfaces: a fully atomistic molecular dynamics[J]. Polymer, 2021, **218**: 123523.

[24] 刘力涵, 王琪君, 王轩, 等. 丁苯橡胶应力软化的全原子分子动力学模拟[J]. 化工进展, 2025, **44**(8): 4331-4340.
Liu L H, Wang Q J, Wang X, et al. All-atom molecular dynamics simulation on stress softening of styrene-butadiene rubber [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, **44**(8): 4331-4340.

[25] 唐黎明, 李云龙, 何恩球, 等. 分子模拟纳米ZnO/丁腈橡胶复合材料的摩擦学行为[J]. 复合材料学报, 2020, **37**(3): 690-695.
Tang L M, Li Y L, He E Q, et al. Molecular simulation of tribology behavior of nano ZnO/nitrile-butadiene rubber composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, **37**(3): 690-695.

[26] Shi R F, Ma J L, Song X Y, et al. Composition effects on thermodynamic properties and interfacial structure in styrene-butadiene rubber: a combined experimental and simulation study [J]. Chemical Engineering Science, 2023, **275**: 118750.

[27] Yang H L, Cai F, Luo Y L, et al. The interphase and thermal conductivity of graphene oxide/butadiene-styrene-vinyl pyridine rubber composites: a combined molecular simulation and experimental study[J]. Composites Science and Technology, 2020, **188**: 107971.

[28] Li S, Gao Y F, He S J, et al. Coupling of aging mechanism and lifetime prediction for silicone rubber bonding structure over MD simulation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, **63**(38): 16419-16431.

[29] Chen Q H, Huang W H, Zhang L Q, et al. Fully atomistic molecular dynamics simulation of chemically modified natural rubber with hydrogen-bonding network[J]. Polymer, 2023, **284**: 126284.

[30] 郭洪霞. 高分子粗粒化分子动力学模拟进展[J]. 高分子通报, 2011, **24**(10): 154-163.
Guo H X. Progress on coarse-grained molecular dynamics simulation of polymers [J]. Polymer Bulletin, 2011, **24**(10): 154-163.

[31] Rudd R E, Broughton J Q. Coarse-grained molecular dynamics and the atomic limit of finite elements[J]. Physical Review B, 1998, **58**(10): R5893-R5896.

[32] Baschnagel J, Binder K, Paul W, et al. On the construction of coarse-grained models for linear flexible polymer chains: distribution functions for groups of consecutive monomers[J]. The Journal of Chemical Physics, 1991, **95**(8): 6014-6025.

[33] Chen Q H, Zhang Z Y, Huang Y D, et al. Structure–mechanics relation of natural rubber: insights from molecular dynamics simulations[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, **4**(5): 3575-3586.

[34] Gao Y Y, Liu J, Shen J X, et al. Uniaxial deformation of nanorod filled polymer nanocomposites: a coarse-grained molecular dynamics simulation[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, **16**(30): 16039-16048.

[35] Wang R H, Zhao H H, Yue T K, et al. Understanding thermal conductivity of polymer composites with hybrid fillers: a molecular dynamics simulation study[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2025, **7**(2): 878-888.

[36] Zhang Z Y, Fang Y, Chen Q H, et al. Molecular dynamics simulation of the impact of the surface topology of carbon black on the mechanical properties of elastomer nanocomposites[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, **25**(7): 5602-5612.

[37] Hagita K, Morita H, Doi M, et al. Coarse-grained molecular dynamics simulation of filled polymer nanocomposites under uniaxial elongation[J]. Macromolecules, 2016, **49**(5): 1972-1983.

[38] 任宗文, 钱黄海, 程丽君, 等. 蒙脱土增强EPDM纳米复合材料网络结构演变过程的研究[J]. 特种橡胶制品, 2016, **37**(6): 42-46.
Ren Z W, Qian H H, Cheng L J, et al. Study on the evolution process of network structure of montmorillonite reinforced EPDM nanocomposites[J]. Special Purpose Rubber Products, 2016, **37**(6): 42-46.

[39] Groot R D, Warren P B. Dissipative particle dynamics: bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation[J]. The Journal of Chemical Physics, 1997, **107**(11): 4423-4435.

[40] Schlijper A G, Hoogerbrugge P J, Manke C W. Computer simulation of dilute polymer solutions with the dissipative particle dynamics method[J]. Journal of Rheology, 1995, **39**(3): 567-579.

[41] Ma Y B, Yuan X Q, Jiang R F, et al. Molecular dynamic and dissipative particle dynamic simulation on the miscibility of NR/CR blends[J]. Polymers, 2023, **15**(4): 856.

[42] Meyer J, Hentschke R, Hager J, et al. Molecular simulation of viscous dissipation due to cyclic deformation of a silica-silica contact in filled rubber[J]. Macromolecules, 2017, **50**(17): 6679-6689.

[43] Schneider J, Fleck F, Ali Karimi-Varzaneh H, et al. Simulation of elastomers by slip-spring dissipative particle dynamics[J]. Macromolecules, 2021, **54**(11): 5155-5166.

[44] Hrennikoff A. Solution of problems of elasticity by the framework method[J]. Journal of Applied Mechanics, 1941, **8**(4): A169-A175.

[45] Amit D J, Parisi G, Peliti L. Asymptotic behavior of the "true" self-avoiding walk[J]. Physical Review B, 1983, **27**(3): 1635-1645.

[46] Masatsuji S, Nakagawa N, Ohno K. Crossover between linear and nonlinear elastic behaviors in random and self-avoiding walks[J]. Macromolecules, 2008, **41**(11): 4037-4041.

[47] Leyva-Porras C, Estrada-Moreno I A, Piñón-Balderrama C I, et al. Thermodynamic parameters of crosslinked elastomers (BR, SBR and NBR) and their blends[J]. Polymers, 2024, **16**(3): 351.

[48] Cui Z W, Huang Y M, Liu H L. Viscoelastic lattice spring model for mechanical behavior of polymeric particle filled composites[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2018, **199**: 555-566.

[49] Yeoh O H. Characterization of elastic properties of carbon-black-filled rubber vulcanizates[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1990, **63**(5): 792-805.

[50] Ogden R W. Large deformation isotropic elasticity—on the correlation of theory and experiment for incompressible rubberlike solids[J]. Proceedings of the Royal Society of London A Mathematical and Physical Sciences, 1972, **326**(1567): 565-584.

[51] James H M, Guth E. Theory of the elastic properties of rubber[J]. The Journal of Chemical Physics, 1943, **11**(10): 455-481.

[52] Flory P J, Rehner J Jr. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks(Ⅰ): Rubberlike elasticity[J]. The Journal of Chemical Physics, 1943, **11**(11): 512-520.

[53] Zhao G F, Ma Y H, Li Y M, et al. Development of a modified Mooney-Rivlin constitutive model for rubber to investigate the effects of aging and marine corrosion on seismic isolated bearings [J]. Earthquake Engineering and Engineering Vibration, 2017, **16**(4): 815-826.

[54] Lou W T, Xie C Y, Guan X F. Thermal-aging constitutive model for a silicone rubber foam under compression[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, **198**: 109873.

[55] Ding L, Huang H H, Wang Y K, et al. The influence of fresh latex coagulation on the parameter characteristics of the Yeoh hyperelastic constitutive model for natural rubber[J]. Polymers, 2024, **16**(24): 3601.

[56] Kim B, Lee S B, Lee J, et al. A comparison among Neo-Hookean model, Mooney-Rivlin model, and Ogden model for chloroprene rubber[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2012, **13**(5): 759-764.

[57] Ali A, Hosseini M, Sahari B B. A review of constitutive models for rubber-like materials[J]. American Journal of Engineering and Applied Sciences, 2010, **3**(1): 232-239.

[58] 付宾, 杨晓翔, 李庆. 炭黑填充橡胶材料改进 Mooney 模型[J]. 固体力学学报, 2017, **38**(5): 408-415.
Fu B, Yang X X, Li Q. A revised Mooney model of carbon black filled-rubber materials[J]. Chinese Journal of Solid Mechanics, 2017, **38**(5): 408-415.

[59] Anssari-Benam A, Destrade M, Saccomandi G. Modelling brain tissue elasticity with the Ogden model and an alternative family of constitutive models[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2022, **380**(2234): 20210325.

[60] Boyce M C, Arruda E M. Constitutive models of rubber elasticity: a review[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2000, **73**(3): 504-523.

[61] Puglisi G, Saccomandi G. The Gent model for rubber-like materials: an appraisal for an ingenious and simple idea[J]. International Journal of Non-Linear Mechanics, 2015, **68**: 17-24.

[62] 张希. 橡胶弹性模型的新进展[J]. 高分子学报, 2022, **53**(5): 441-444.
Zhang X. Progress in model for the elasticity of vulcanized rubber [J]. Acta Polymerica Sinica, 2022, **53**(5): 441-444.

[63] Beda T, Chevalier Y. Hybrid continuum model for large elastic deformation of rubber[J]. Journal of Applied Physics, 2003, **94**(4): 2701-2706.

[64] Dal H, Açıkgöz K, Badienia Y. On the performance of isotropic hyperelastic constitutive models for rubber-like materials: a state of the art review[J]. Applied Mechanics Reviews, 2021, **73**(2): 020802.

[65] Zhao B B, Zhao Y Q, Shen Y O, et al. Numerical simulation and comparison of the mechanical behavior of toughened epoxy resin by different nanoparticles[J]. ACS Omega, 2023, **8**(34): 31123-31134.

[66] Barghamadi M, Ghoreishy M H R, Karrabi M, et al. Multiscale modeling of hyperviscoelastic behavior of particulate rubber composites based on hybrid silica/carbon black filler system[J]. Polymer Composites, 2024, **45**(5): 4359-4373.

[67] 张心怡, 贾均红, 高飒飒, 等. 碳纤维/橡胶和炭黑/橡胶复合材料力学性能及裂纹扩展损伤有限元模拟[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, **40**(7): 94-102.
Zhang X Y, Jia J H, Gao S S, et al. Finite element simulation of mechanical properties and crack propagation damage of carbon fiber and carbon black reinforced rubber composite materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, **40**(7): 94-102.

[68] Georgantzinos S K, Giannopoulos G I, Anifantis N K. Investigation of stress-strain behavior of single walled carbon nanotube/rubber composites by a multi-scale finite element method[J]. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2009, **52**(3): 158-164.

[69] Bergström J S, Boyce M C. Deformation of elastomeric networks: relation between molecular level deformation and classical statistical mechanics models of rubber elasticity[J]. Macromolecules, 2001, **34**(3): 614-626.

[70] Raghavan P, Ghosh S. Concurrent multi-scale analysis of elastic composites by a multi-level computational model[J]. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 2004, **193**(6/7/

8): 497-538.

[71] Tong Q, Li S F. A concurrent multiscale study of dynamic fracture [J]. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 2020, **366**: 113075.

[72] Wu X W, Aramoon A, El-Awady J A. Hierarchical multiscale approach for modeling the deformation and failure of epoxy-based polymer matrix composites[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2020, **124**(52): 11928-11938.

[73] Cui J Z, Zeng F L, Wei D H, et al. Multiscale modeling of nanofiber-filled cross-linked natural rubber composites guided by molecular dynamics simulations[J]. Polymer, 2025, **323**: 128216.

[74] Yin J P, Wang X, Tang W Q, et al. A multiscale model for predicting mechanical properties of polymer composites[J]. Chemical Engineering Science, 2023, **282**: 119352.

[75] Li S Y, Chen H L, Zhang Z Y, et al. Machine learning-assisted multiscale optimization for continuous fiber reinforced composites [J]. Additive Manufacturing, 2025, **111**: 104968.

[76] Bishara D, Xie Y X, Liu W K, et al. A state-of-the-art review on machine learning-based multiscale modeling, simulation, homogenization and design of materials[J]. Archives of Computational Methods in Engineering, 2023, **30**(1): 191-222.

[77] Deng W, Liu L J, Li X H, et al. Machine-learning-enhanced trial-and-error for efficient optimization of rubber composites[J]. Advanced Materials, 2025, **37**(16): 2407763.