

中国科学技术大学

博士学位论文



低温及拉伸场作用下填料增强硅 橡胶结晶行为

作者姓名： 赵景云

学科专业： 凝聚态物理

导师姓名： 李良彬研究员

完成时间： 二〇一九年五月一日

University of Science and Technology of China

A dissertation for doctor's degree



**Crystallization Behavior of Filler
Reinforced Silicone Rubber with
Stretch at Low Temperatures**

Author: Jingyun Zhao

Speciality: Condensed Matter Physics

Supervisors: Prof. Liangbin Li

Finished time: May 1th, 2019

中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: _____

签字日期: _____

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密(____年)

作者签名: _____

导师签名: _____

签字日期: _____

签字日期: _____

摘要

弹性体是目前被广泛应用的功能性聚合物材料,其服役寿命和目标功能与结构密切相关。硅橡胶作为一种在低温能较好保持其强度和韧性的弹性体材料,被广泛应用于航天航空领域。由于硅橡胶具有最低的玻璃化转变温度和结晶温度,目前已有研究通常认为硅橡胶在高于其静态结晶温度的环境下不会出现结晶行为。实际上,在复杂外场如流动外场的作用下,硅橡胶会在高于其静态结晶温度的环境中出现异常结晶,从而导致材料的弹性丧失,失去目标功能。例如,在航空低温环境使用的垫圈会由于形变诱导结晶行为出现发生提前老化甚至是失效。由于低温实验环境以及在线测试技术的限制,目前对硅橡胶复杂外场诱导的结晶行为的研究还较为缺乏。

因此,本论文使用自行设计制造的同步辐射联用低温拉伸装置,在线研究硅橡胶低温环境下分子链松弛行为以及拉伸诱导结晶行为。通过对硅橡胶结晶行为的深入研究可以进一步收集结晶形态学信息,建立拉伸诱导结晶的力学模型,指导硅橡胶材料的应用。本论文通过研究建立温度应变空间的非平衡相图,这对进一步研发硅橡胶微观结构,调控晶型从而实现新材料的研发有重要的意义。

本论文的主要内容和结论总结如下:

(1) 二氧化硅(SiO_2)填充聚二甲基硅氧烷(PDMS)冷结晶过程的动态结构松弛研究。使用宽频介电谱(BDS)和差示扫描量热法(DSC)详细深入地研究分子链构象与多重弛豫运动的关系,通过对分子链不同剂量的辐照改变其交联密度,从而得到链的不同的松弛行为。通过实验得到 40phr SiO_2 含量样品的受约束的界面松弛以及分子链 α 松弛行为。随着辐照剂量的增加,分子链的运动能力减弱,出现动态松弛的两个峰的反向振幅变化。硅橡胶样品在冷结晶过程的分子链松弛存在两种不同的形式,而且会随着填料含量和交联密度的改变发生运动形态的变化。

(2) PDMS 的拉伸诱导结晶(SIC)和拉伸变形过程中相变过程研究。利用原位同步辐射广角 X 射线散射技术(WAXS)在-45 至-65 $^{\circ}\text{C}$ 研究 40 phr SiO_2 含量 PDMS 样品拉伸变形期间的相变过程。相变过程涉及四个相,即取向的无定形(OA),中间相, α 型和 β 型晶体。其中, α 型的SIC可以通过两个不同的多阶有序过程进行,并且此过程分别以中间相或 β 型作为结构中间体。进一步的循环拉伸实验表明,从 β 到 α 型的固-固相转变是由应力控制的可逆过程,这种相变的发生归因于 β 和 α 型的不同螺旋结构。同时,根据已有数据在应变温度空间中构造了 40phr 填料增强 PDMS 材料的 SIC 的非平衡相图。

(3) 不同 SiO_2 填充含量的 PDMS 的 SIC 过程的过渡相研究。利用原位同步

辐射 WAXS 技术在-40 至-65℃温度区间研究了 10-55phr SiO₂ 增强的 PDMS 单轴拉伸变形过程的结晶行为。低填料含量（10 和 25phr）的 PDMS 在-45 和-50℃的 SIC 期间首先观察到两个新的瞬态相，即 α' 型和 β' 型晶体，后来随着应变的增加分别转变为 α 型和 β 型晶体。PDMS 在单轴变形期间遵循两种不同的多级动力学途径，即（i）无定形-中间相- α' - α 型和（ii）无定形-中间相- β' - β - α 型。具有较高的填料含量（40 和 55phr）的 PDMS 在 SIC 期间仅观察到 α 型和 β 型晶体。本论文提出了 α' 型和 β' 型晶体的晶格，计算得到它们是低密度和高熵晶体的结论。并且在具有不同填料含量的 PDMS 的应变-温度空间中构建了非平衡 SIC 相图。这说明 SIC 不仅受温度和应变的影响，而且受填料含量的影响。

（4）40phr 填料含量的 PDMS 结晶过程中拉伸场和温度场对结晶行为的差别作用研究。在已研究的 PDMS 的 SIC 过程中，存在拉伸场和温度场的耦合作用。在 SIC 相图的基础上，设计了一系列固体拉伸回复和预拉伸升降温实验。在固体拉伸回复过程中温度场控制晶体的竞争生长，而在预拉伸降温过程中温度是结晶成核的控制因素。拉伸形变对结晶过程的贡献是通过控制成核过程决定结晶的目标晶型，而温度场对晶体的贡献是促进晶体生长。而不同晶型生长过程中还存在竞争作用：在-55℃的环境中， α 型晶体生长占优；在-65，-75℃时，两种晶体都能生长；在-85，-95℃则以 β 型晶体的生长为主，并且此过程还推测可能存在新的成核过程。

关键词：硅橡胶，低温，拉伸诱导结晶，非平衡相图，过渡态晶体，固-固相转变，同步辐射广角 X 射线散射

ABSTRACT

Currently, elastomers are one of the materials which have been widely used, and their function and service properties are closely related to their structure and characteristics. Silicone rubber is widely used in the aerospace industry as an elastomer material which can maintain its strength and toughness at low temperatures. Since silicone rubber has the lowest temperature of glass transition and crystallization at quiescent. It is generally considered that crystallization will not occur at the temperature higher than its static crystallization temperature. In fact, under the external flow field, stretching can make silicone rubber crystallize in advance in the temperature higher than the static crystallization temperature, resulting in loss of elasticity and function of the material. For example, gaskets used in low-temperature environments can bring failure or even premature aging due to stretch-induced crystallization (SIC). Due to the limitations of realization of the low-temperature environment and the online testing technology, the research on the crystallization behavior induced by the complex external field is still lacking.

Therefore, the self-designed and manufactured low-temperature stretching device combined with synchrotron radiation is used to study the molecular chain relaxation behavior and stretch-induced crystallization (SIC) behavior of silicone rubber at low temperatures. Through the in-depth study of the crystallization behavior of silicone rubber, the morphological information of crystals was further collected, and the mechanical model of SIC was established to guide the application of silicone rubber materials. It is necessary to carry out research on the orientation and SIC of silicone rubber materials, and to understand the enhancement mechanism and optimize the nanocomposite system to obtain better performance. By establishing the non-equilibrium phase diagram in the temperature-strain space, it is of great significance to investigate the microstructure of the silicone rubber and control the crystal form to realize the development of new materials. The main results and conclusions are summarized as follows:

(1) The dynamic and structural relaxation of the cold crystallization behavior of silica-filled poly(dimethylsiloxane) (PDMS) was investigated in detail using Broadband Dielectric Spectroscopy (BDS) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The structure associated with crystal formation is compared to the evolution

and modification of the amorphous phase. In-depth study of the relationship between molecular chain state and multiple relaxation motion was done with the changing of crosslink density by different doses of irradiation. Furthermore, the constrained interface relaxation is attenuated in parallel with the results of the tensile test for mechanical analysis. As the irradiation dose increases, the mobility of the molecular chain decreases and the rapid positional change turns to be the inverse amplitude change of the two peaks of dynamic relaxation. The molecular chain relaxation of silicone rubber during the cold crystallization process has two different forms which contain the changes of movement morphology with the filler content and the crosslinking density.

(2) SIC and phase transitions of PDMS have been studied with the *in situ* synchrotron radiation wide-angle X-ray scattering technique (WAXS) during tensile deformation at temperatures ranging from -45 to -65 °C. The phase transitions during tensile deformation go through different processes at different temperature regions, where four phases are involved in, namely oriented amorphous (OA), mesophase, α form, and β form crystals. SIC of α form can proceed via two different multi-stage ordering processes with either mesophase or β form as the structural intermediate. Further cyclic tensile experiments demonstrate that solid-solid transition from β to α form is a reversible process controlled by stress, which is attributed to the different helical pitches in β and α forms. A non-equilibrium phase diagram of SIC and phase transitions are constructed in strain-temperature space.

(3) SIC and phase transitions of PDMS filled with different contents of nano-silica were studied with *in-situ* synchrotron radiation WAXS technique during uniaxial tensile deformation at temperatures from -40 to -65 °C. With low filler contents (10 and 25phr), two new transient phases, namely α' and β' , are first observed during SIC of PDMS at -45 and -50 °C, which later transform into α and β forms, respectively, with the increase of stain. The PDMS herein follows two different multi-stage kinetic pathways during uniaxial deformation, namely (i) amorphous-mesophase- α' - α forms and (ii) amorphous-mesophase- β' - β - α forms. Whilst with higher filler content (40 and 55phr) only α and β forms are observed during SIC of PDMS. The lattices of α' and β' forms are proposed, which are low-density and high-entropy crystals. These results demonstrate the complexity of SIC in PDMS, which is influenced not only by temperature and strain but also by the filler contents. The non-equilibrium SIC phase diagrams in strain-temperature space for PDMS with different filler contents are constructed.

(4) During the SIC process of the PDMS which has been studied, there is a coupling between the tensile and the temperature field. According to the solid tensile recovery and pre-stretching temperature down and up experiments, the differential effect of the tensile and temperature field on the crystallization behavior during the PDMS crystallization of 40phr filler content can be obtained. The temperature field controls the competitive growth of the crystal during the solids recovery process, and the temperature is the controlling factor of the crystal nucleation during the pre-stretching and cooling process. The contribution of tensile deformation to the crystallization process is controlling the crystal forms. The contribution of the temperature field to the crystal is to promote crystal growth, and there is competition in the crystallization regrowth process at $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$. The growth of α form is dominant, both crystals can grow at $-65, -75\text{ }^{\circ}\text{C}$, and the growth of β form is dominant at $-85, -95\text{ }^{\circ}\text{C}$. It is speculated that there may be a new nucleation during the process.

Key Words: Silicone rubber, low temperature, stretch-induced crystallization, non-equilibrium phase diagram, transient form crystal, solid-solid phase transition, synchrotron radiation wide-angle X-ray scattering

目 录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 聚合物纳米复合材料.....	1
1.3 橡胶基纳米复合材料.....	2
1.3.1 硅橡胶的结构和性能.....	3
1.3.2 硅橡胶的结晶行为研究.....	3
1.4 拉伸诱导结晶行为.....	5
1.4.1 未增强橡胶拉伸诱导结晶行为研究.....	6
1.4.2 增强橡胶拉伸诱导结晶行为研究.....	7
1.4.3 硅橡胶拉伸诱导结晶行为研究.....	9
1.4.4 实验方法及表征技术.....	10
1.5 本论文研究的内容和意义.....	12
参考文献.....	15
第 2 章 硅橡胶纳米复合材料结构和性能的关系.....	23
2.1 引言.....	23
2.2 实验部分.....	24
2.2.1 样品制备及方法.....	24
2.2.2 实验设计及方法.....	24
2.2.3 实验数据处理方法.....	25
2.3 实验结果.....	26
2.3.1 填料增强硅橡胶的结晶性能.....	26
2.3.2 填料增强硅橡胶的松弛行为.....	28
2.4 讨论.....	30
2.4.1 填料在硅橡胶基体中对结构的影响.....	30
2.4.2 填料增强硅橡胶结晶过程中的松弛行为.....	30
2.5 小结.....	31
参考文献.....	32
第 3 章 填料增强硅橡胶拉伸诱导结晶.....	35
3.1 引言.....	35
3.2 实验部分.....	36

3.2.1 样品制备及方法.....	36
3.2.2 样品结构表征方法.....	37
3.2.3 实验数据处理方法.....	37
3.3 实验结果.....	39
3.3.1 PDMS 静态结晶行为.....	39
3.3.2 同步辐射 X 射线在线表征拉伸诱导结晶.....	39
3.3.3 拉伸回复实验结果.....	45
3.4 讨论.....	47
3.4.1 填料增强的硅橡胶低温拉伸诱导结晶相图.....	47
3.4.2 拉伸诱导结晶过程中相行为及相转变.....	48
3.5 小结.....	50
参考文献.....	51
第 4 章 不同含量填料增强硅橡胶的低温拉伸诱导结晶.....	57
4.1 引言.....	57
4.2 实验部分.....	58
4.2.1 样品的制备及方法.....	58
4.2.2 样品结构表征方法.....	58
4.2.3 实验数据处理方法.....	59
4.3 实验结果.....	60
4.3.1 不同填料含量样品静态结晶行为.....	60
4.3.2 原位在线 WAXS 实验结果.....	60
4.3.3 非平衡相图.....	68
4.4 讨论.....	69
4.4.1 拉伸诱导结晶过程新过渡相的结构分析.....	69
4.4.2 拉伸诱导结晶过程中相行为及相转变.....	71
4.5 小结.....	73
参考文献.....	74
第 5 章 温度场与拉伸场对硅橡胶相行为的差别作用.....	77
5.1 引言.....	77
5.2 实验部分.....	78
5.2.1 样品的制备和方法.....	78
5.2.2 样品结构和表征方法.....	78
5.2.3 实验设计.....	79
5.3 实验结果与讨论.....	80

5.3.1 温度空间的固体拉伸及回复.....	80
5.3.2 应变空间的升降温过程.....	85
5.4 讨论.....	90
5.4.1 温度空间内相行为的竞争生长.....	90
5.4.2 拉伸场对不同相及相转变的作用.....	91
5.5 小结.....	92
参考文献.....	93
第 6 章 总结与展望.....	95
6.1 总结.....	95
6.2 展望.....	97
致 谢.....	99
在读期间发表的学术论文与取得的研究成果.....	101

第 1 章 绪论

1.1 引言

目前高分子材料是被广泛应用的一类材料,其超过三分之二的种类可以结晶。而结晶的过程和形态是直接影响材料的力学、传热、光电等性能的关键因素。高分子材料主要分为弹性体、塑料、纤维等几种大类,并且不同种类的高分子具有不同的结晶性能。与无定型状态相比,晶态高分子在导电、传热以及光伏等性能方面都有显著的提升。因此,设计和调控晶体的不同形态是应用和发展新型高分子材料需要解决的关键技术。从高分子材料科学的历史来看,结晶一直都是科学研究的核心和经典问题之一。聚合物非晶相中的高分子链能够通过结晶前的拉伸获得一定的有序性。同时,拉伸也能够使结晶过程加速进行。因此,对结晶性聚合物来说,拉伸有利于结晶行为的发生。而对于弹性体来说,有关结晶问题的研究是提高其力学性能,预防材料失效的关键。橡胶作为主要的弹性体材料,对其拉伸取向和拉伸诱导结晶(SIC)的研究是天然橡胶、硅橡胶和合成橡胶实现高效自增强的关键。尤其是关于 SIC 过程的分子链取向及后续结晶行为的研究对进一步理解橡胶增强机理、了解复合材料增强机制有着非常重要的意义。

在低温环境下,由于橡胶分子热运动受环境影响而减弱,部分分子链段因冻结失去运动能力。因此,弹性体材料就会逐渐失去弹性,弹性的损失会导致橡胶材料的服役性能降低。在目前所有的橡胶品种中,硅橡胶具有最低的玻璃化温度($T_g = -110^{\circ}\text{C}$),它是耐寒性最好的橡胶。但随着温度的降低,硅橡胶由于结晶的发生,其断裂伸长率和回弹性降低,模量、拉伸强度和压缩永久变形增大,这些性能的变化极大地影响硅橡胶的正常使用。研究硅橡胶的拉伸取向和拉伸诱导结晶可以预测其在服役过程中异常失效的发生,这对硅橡胶低温下的应用具有重要的意义。

1.2 聚合物纳米复合材料

聚合物复合材料是一类重要的商业材料,其应用包括用于阻尼系统的填充弹性体、电绝缘体、热导体以及飞机上的高性能复合材料。通常在选择具有协同性质的材料来制备具有定制特性的复合材料:例如,工业上将高模量、易碎的碳纤维添加到低模量聚合物中以产生具有一定程度韧性和刚性的轻质复合材

料。近年来，聚合物纳米复合材料技术中对传统微米级填料的复合性能的优化已经达到了极限，如材料刚性的获得要以损失韧性或者光学透明度为代价。因此其所获得的性能通常要被折中考虑。此外，由于填料密度分布的高低不均还经常引起材料的宏观缺陷，从而导致材料的破坏或失效。

为了克服传统的微米级聚合物复合材料的局限性，纳米级填充聚合物复合材料发展的机会之窗已被打开。炭黑^[1]和气相二氧化硅^[2, 3]填充聚合物等纳米填充复合材料已经被使用了一个多世纪的时间。近年来，纳米填充聚合物的研究和开发已经大大增加。例如，20世纪90年代早期碳纳米管被“发现”^[4]。虽然更详细的分析表明，20世纪60年代已经观察到纳米管^[5]，但仅在20世纪90年代中期，它们才能真正的被用于复合材料的制备。碳纳米管的强度和导电等性质相比于石墨有着显著的提高，这为研发新型复合材料提供了令人兴奋的可能性。此外，纳米颗粒化学处理技术和纳米复合材料原位加工的显著发展使这种复合材料的形态能被较好的控制。同时，这项技术的发展为控制基体和填充物之间的界面创造了无限的可能。因此，复合材料基体和填料的特性可以被较好结合并在商业开发领域具有巨大潜力。尽管在技术层面上，纳米复合材料在加工方面取得了显著进展，但仍需要理论来研究改变纳米填料的尺寸、形状、体积分数、界面、分散或聚集程度的方法，才能够实现对材料的性能进行精准调控。小尺寸的纳米填料颗粒本身具有独特的性质。例如，单壁纳米管基本上是没有缺陷的分子，并且具有高达1TPa的模量和500GPa的强度^[6]。除了尺寸对颗粒性质的影响之外，填料的小尺寸导致填料在复合材料中具有极大的界面面积。因此，可以通过调控界面控制填料和聚合物之间的相互作用程度来控制复合材料的性能。开发聚合物纳米复合材料的最大挑战在于研究和学习如何控制界面。而这方面的研究和学习与界面区域的定义和属性密切相关。为了实现纳米复合材料的新特性，研究复合材料的加工方法以得到受控的填料粒度分布、分散程度和界面相互作用至关重要。虽然纳米复合材料的加工技术与微米级填料的复合材料的加工技术存在较大差异，但是纳米复合材料加工最近取得了令人振奋的新发展。

1.3 橡胶基纳米复合材料

作为典型的聚合物基纳米复合材料，橡胶基纳米复合材料具有广泛的应用前景。混合颗粒在聚合物中的增强潜力最先在橡胶工业中被发现。其中，以天然橡胶为基体的炭黑填充的高性能硫化橡胶首先被制成^[7]。纳米填料颗粒通过在聚合物表面吸附形成的界面层与聚合物基体相互作用^[7]。类似地，对于具有相对较低的机械强度的橡胶聚合物，使用纳米结构二氧化硅（SiO₂）颗粒增强聚乙烯或聚

二甲基硅氧烷 (PDMS) 基体^[7]是硅橡胶工业中的常用方法。

1.3.1 硅橡胶的结构和性能

亲水性 SiO_2 对 PDMS 的增强基于粒子-粒子或粒子-聚合物相互作用。在颗粒间相互作用过程中, 颗粒之间的氢键显著增加了对施加力的抵抗作用^[8]。通过钝化氯硅烷^[9-11], 甲氧基硅烷^[9]或硅氮烷^[10-12]等改性聚合物表面硅烷醇基团 ($-\text{OH}$), 将颗粒从亲水性变为疏水性, 从而减弱了复合体系粘合强度和抗性^[13]。聚合物分子与表面硅烷醇基团键合形成薄的 (1-5nm 厚) “结合橡胶”^[14], 基体会因此出现强烈的颗粒-聚合物相互作用, 而这种相互作用取决于聚合物分子量或链长^[8, 15]。基体材料的增强取决于聚合物与填料颗粒的粘附力、填料含量、纳米填料的比表面积以及聚合物分子量^[15, 16]。此外, 在颗粒表面钝化硅烷醇基团可以减少颗粒-聚合物相互作用, 降低“结合橡胶”厚度^[15]和加工过程中的粘度。这些参数是复合工业的重要指标^[11]。添加其他纳米结构材料可以拓宽 PDMS 基纳米复合材料的应用范围。例如: TiO_2 或 ZrO_2 可以提高耐热降解性, Al_2O_3 可以改善导热性, 耐磨性和阻燃性^[17]。如今工业上已经采用火焰气溶胶技术, 以几吨/小时的速度大规模制造填料颗粒^[18]。一系列纳米级的复杂产品, 如催化剂、传感器、牙科和骨替代复合材料、荧光粉、燃料电池和电池材料、甚至营养补充剂已经在火焰中制造^[19]。然而, 将这种复杂的颗粒混合到聚合物中并评估颗粒尺寸、形态和组成对纳米复合材料性能的影响是具有挑战性的。例如, 制造牙科所需的 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 复合填料与纯二氧化硅复合橡胶相比需要不同的程序^[20]和材料。大多数情况下, 采用增强颗粒在复合材料固化之前机械混合到 PDMS 聚合物中的原位聚合方法。然而此传统方法除了时间和能量消耗存在已知的缺点, 并且由于失去对颗粒分散程度的控制导致大的聚集体产生^[7]。目前还需要更多对能显著提高纳米填料在橡胶基体中的分散性的加工方法的研究、努力和尝试。

1.3.2 硅橡胶的结晶行为研究

聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 在构象上是最柔软的聚合物之一, 与所有其他具有规则聚合物的微观结构不同, 它更容易在较低温下结晶 (-65°C)^[21, 22]。众所周知, PDMS 网络^[23, 24]也可与其他高分子制备嵌段共聚物, 其微相^[25]可以在没有外部应变的情况下结晶, 结晶度在 20-50%之间。当基体存在限制时, 与均聚物相比, 结晶度显然有所降低。并且结晶和熔融温度可以由于微晶尺寸和完美晶体的影响而显著改变。然而, 结晶动力学以及与此密切相关的结晶机理并不遵循聚合物结晶的传统观点^[26]。这主要涉及诸如缠结, 交联或限制等约束的影响。

由于多分散性和缠结诱导的拓扑约束, 结晶聚合物不可避免地处于热力学平衡并且具有动力学控制的结构。聚合物结晶的传统步骤模型^[27-29]包括初级成核和在层状生长前沿进行的二次成核。在这两种情况下, 组装足够数量用来成核的链必须克服用于链或链段运输的自由能障碍, 或有足够能量引发链附着到生长前沿。因此, 简单的推理表明具有较高分子量 (MW) 的链的结晶较慢, 其简单地重排或扩散得更慢。但这似乎只适用于某些聚合物在某些温度下的实际球晶生长速率^[29]。在经典理论的框架中, 诸如在某一 MW^[30]的体积结晶速率中的最大值的观察必须通过过冷度、初级成核模式、二次生长和形态细节的复杂相互作用来解释。在多分散样品中, 高 MW 链通常由于首先结晶的首先出现导致样品分馏^[31, 32]。Wunderlich 提出了“分子成核”的概念^[28, 31]作为一种可能的解释, 其主要强调链端诱导对短链成核的不稳定作用。该概念可以解释高 MW 的结晶增强行为。然而, 在传统观念的基础上, 提出的新概念强调链排序以及在实际晶体形成之前的某些预有序或中间相结构的重要性。这可能在实际的层状生长^[33]或直接从熔体中通过解缠结过程发生^[34, 35]。这种中间相有序结构可能受初始形成的熔体影响而具有维持局部运动的能力。相关理论证实了 MW 和链取向相关性的影响的区域是剪切期间或之后的晶区部分^[36-39]。剪切下的结晶是通过流动场诱导产生的中间相发生的, 它与静态结晶的联系也已经被提出^[40]。其他报告中显示, 在高分子量聚合物熔化后, 非均相非平衡熔体结构可以被保留^[41, 42]。并且, 其中存在的预有序结构有利于随后的结晶^[43, 44]。

纤维纺丝、注塑和吹膜等聚合物加工中不可避免地会涉及复杂的流动场。在此过程中, 聚合物的流动场诱导结晶 (FIC) 行为在决定层状结构的形成以及半结晶聚合物材料最终性能的过程中起着至关重要的作用。FIC 的研究历史可追溯到 1805 年由 Gough 用他的嘴唇当做热的传感器进行了天然橡胶拉伸诱导结晶 (SIC) 的研究^[45]。FIC 的第一个蓬勃发展期开始于 20 世纪 60 年代对 shish-kebab 结构的发现^[46-48]。由此引发了高性能超高分子量聚乙烯 (UHMW-PE) 纤维的发现。同步辐射装置等先进技术的发展使 FIC 在 20 世纪 90 年代中期开始了第二个繁荣时期^[49-52]。过去几十年, 通过大量实验的累积观察得出了关于 FIC 的一般性结论。在聚合物熔体上施加流动场可以将结晶动力学提高数个数量级^[53-55], 诱导生成新的晶型^[56-58], 并且可以使晶体形态从球晶向取向的微晶转变, 如 shish-kebab^[59-61]。同时, 在理论方面还进行了众多研究来解释这些实验观察得到的结果^[62, 63]。Keller 等人开发的线圈-拉伸过渡 (CST) 模型通常用来解释 shish-kebab 结构的形成。Flory 最初提出的熵减模型 (ERM) 被用来解释结晶动力学加速度, 并得到最广泛认可^[64, 65]。这些理论模型被用于描述 FIC 的主要特征, 并取得了巨大进步。这些理论似乎表明 FIC 已经是一个较成熟的研究方向。然而, 目前对

FIC 的理论的研究思维是使用在平衡热力学框架内限制粗粒度的方法。一旦聚合物链变形, FIC 实际上被认为是非平衡热力学相变, 并且由链松弛和结晶之间的动态耦合控制^[66,67]。因此目前的研究已经对最初的理论模型进行了一些修改, 例如考虑到 Doi-Edwards 链动力学因素的影响, 但对 FIC 的分子机制的研究还远未成熟。例如, 其是在系统远离平衡的复杂流动场作用的环境下的非平衡热力学性质目前的理论尚未深入触及。总之, FIC 在工业上是一个非常基础的核心主题。聚合物链的固有多尺度特征导致了晶体的多尺度有序结构和成核的多步有序化过程。多尺度结构包括节段构象、构象有序、整链的变形和宏观上微晶的聚集。多步骤过程涉及构象转变、各向同性向列转变、密度波动(或相分离)、前体形成和 shish-kebab 微晶。FIC 的分子机制迫切需要包括多尺度和多步骤的考虑和对流动下成核的充分理解, 而这些最终将有利于聚合物产品的精确控制以及对非平衡相变的进一步理解。

1.4 拉伸诱导结晶行为

橡胶(或弹性体)具有独特的高弹性, 橡胶材料目前已经在国民经济的各个领域得到了广泛的应用。早在 1947 年时 Flory 等人就发现了天然橡胶(NR)在室温拉伸状态下能够出现异于静态的结晶行为^[21], 他发现由于拉伸诱导结晶行为(SIC)的发生, NR 橡胶的拉伸强度可以被大大提高。之后的学者通过对各种橡胶的拉伸取向和 SIC 的大量研究提出了一系列与外部流动场诱导结晶原理相关的假说和理论^[22-26]。由于橡胶基体的分子链在拉伸过程的高度取向结构以及 SIC 过程中产生的晶区部分的分子链高度有序结构, 复合橡胶材料得到了较高效的增强。复合橡胶基体中的微晶区可以被看做是一些可以分散能量并且用来抵抗裂纹增长的物理交联点结构。同时, 已经产生取向的分子链被固定而形成有序结构, 进而使橡胶发生自增强效应。外部流动场作用对高分子的结晶行为也具有一定影响, 拉伸力的作用使分子链在非晶相中存在一定的有序性。因此, 拉伸场对分子链从非晶区到晶区的转化过程有一定的促进作用。在实际应用环境中, 辐照对高分子链的交联密度也具有较大的影响。辐照通过改变交联密度影响弹性体的结晶行为以及力学等各方面性能。因此, 研究外场作用下弹性体的结晶行为对橡胶在应力、辐照等特殊环境下的使用具有重要的意义。

半结晶聚合物的流动诱导结晶(FIC)过程是典型的非平衡相变, 是对核心工业有用的聚合物材料商业上最大的主题。对 FIC 的基本理解可以有益于物质系统中非平衡排序的研究, 并有助于定制聚合物材料的最终性质。关于结晶过程, 流动场可以使动力学加速几个数量级并诱导形成像 shish-kebab 的取向微晶, 这

主要与流动场对成核的影响密切相关,其提高了成核密度和取向的核的数量。**FIC**的主题已经被研究了半个多世纪。最近,在实验方法方面有许多发展,例如同步辐射 X 射线散射,时间分辨率低至毫秒级的超快 X 射线探测器,以及模拟接近实际处理的复杂流场的新型实验室装置条件。通过这些先进方法的组合,可以更精确地(具有更高的时间分辨率和更长的尺度)和定量地揭示 **FIC** 的演化过程。这些新发现正在挑战经典的解释和理论,这些解释和理论主要源于静止或温和流动条件,并且它们正在引发对 **FIC** 基础的重新思考。

1.4.1 未增强橡胶拉伸诱导结晶行为研究

已有很多文献报道有关未增强的橡胶拉伸取向行为和拉伸诱导结晶(**SIC**)的实验研究^[23-26],主要研究的种类有天然橡胶(**NR**)和各种合成橡胶,例如,顺丁橡胶(**BR**),氯丁橡胶(**CR**),异戊橡胶(**IR**),丁基橡胶(**IIR**)等均能够在室温产生拉伸结晶现象。但是有些橡胶种类例如丁腈橡胶(**NBR**)、丁苯橡胶(**SBR**)等除外,它们在拉伸过程中不会结晶,只会出现取向结构。研究发现 **NR** 和不同种类的合成橡胶(**IR**、**IIR**、**BR**)分别在室温和 0℃ 拉伸过程中会出现拉伸取向结构和 **SIC** 行为。其中,**NR** 在室温拉伸过程中在应变约为 3.0 时出现高取向的结晶行为^[22-24]。在 **NR** 被拉伸至大应变条件下,大部分分子链被保持在无取向的非晶状态(约为 50%-75%),**SIC** 最大结晶度约为 20%,余下的分子链都被保持为取向的非晶态(约为 5%-25%)。分子取向和 **SIC** 取决于高分子本身固有的结晶性能和已经提出的分子链交联网络的复杂拓扑结构理论。在之后的研究中硫化橡胶的拉伸取向结构和 **SIC** 行为被广泛研究,并得到了一致的类似结论^[25]。**Gent** 等人^[26]设计实验研究 **NR**、**BR**、**IIR** 三种不同橡胶材料在低温环境中的 **SIC** 行为,计算得到结晶速率和结晶度范围,发现 **IIR** 链的团聚密度虽然最低,但 **SIC** 过程中出现的结晶范围和区域最大,并且材料具有最大的拉伸应力值。相比之下,**BR** 的链团聚密度最高,**SIC** 过程计算得到的结晶度却最小,并且材料具有最小的拉伸应力,经过分析认为聚合物链的团聚密度对分子 **SIC** 行为具有一定阻碍作用。

橡胶基复合材料的基体分子链结构、交联类型、交联密度以及拉伸过程温度的变化等都会对拉伸诱导结晶(**SIC**)行为产生影响,从而导致不同的橡胶具有不同的相行为以及相转变。研究对比了交联密度不同(硫化与未硫化)的 **NR** 和 **IR** 后发现,**IR** 的基体分子链可以通过硫化作用形成化学交联网络,并且在拉伸过程出现宏观应力起伏和 **SIC**^[27]。未硫化的 **NR** 基体分子链在拉伸至大应变情况下出现假交联网络,施加的形变使分子链网络结构中出现了部分团聚体,从而产生 **SIC** 并且在对应的应变区间出现应力曲线的起伏。由于 **NR** 的拉伸过程中存在假交联网络,硫化 **NR** 在 **SIC** 开始出现时的应变(临界应变)同硫化 **IR** 相比较

明显有所减小。通常橡胶基体分子链的交联类型主要有使用硫黄交联以及过氧化物交联的两种方法^[28]，研究发现不同的交联类型对 NR 的 SIC 行为存在明显影响。过氧化交联 NR 在 SIC 开始出现时的拉伸应变（临界应变）随交联密度的升高而呈降低的趋势，而硫黄交联 NR 的临界应变保持不变，并且与交联密度无关，但随着交联密度增大，两种交联方法的 SIC 的结晶度的增长速率都有所提高。在此之前研究者^[29, 31, 32]就提出了与以上结论一致的类似推断，硫化 NR 的 SIC 产生与交联密度基本无关。在基体分子链具有更高交联密度的条件下，SIC 结晶度增长更快。因此，结晶度的增长速度与交联密度有关。另外，IR 拉伸过程中 SIC 出现的临界应变大于 NR。这是由于 IR 的分子主链的排布规整度比 NR 差，IR 的结晶熔融温度低于 NR。因此，在其他条件相同的情况下 IR 出现 SIC 需要更大的应变。

除此之外，拉伸温度对 SIC 过程的影响也不可忽视。研究通过使用简化的分子动力学模型对 SIC 过程中温度与宏观应力的关系进行了初步修正，得到硫化 IR 在轴向拉伸应力作用下结晶行为与温度的关系^[35]。在固定应变速率条件下温度空间内硫化 IR 的 SIC 过程被 Toki 等人^[36]研究，并且得出了降温能够导致宏观应力的显著下降和 SIC 结晶度的显著增加的结论。研究发现加热能够导致初始阶段宏观应力的增加和继续拉伸过程中 SIC 结晶度的降低。各种橡胶的的拉伸取向和 SIC 已经在上世纪就有大量的研究，人们已经基本了解它的机理，近几年的研究更多使用通过纳米填料增强橡胶基体的方法来提高橡胶的取向度和结晶度。

1.4.2 增强橡胶拉伸诱导结晶行为研究

纳米填料的加入能够显著提高橡胶复合材料的强度和力学性能，并且能够促进在拉伸过程中的橡胶基体分子链取向和 SIC 的发生。研究橡胶的基体分子链在拉伸过程中的取向和 SIC 行为对深入理解填料增强橡胶基体的机理具有重要意义。但是目前由于各种表征方法在在线实验中的局限性，橡胶低温结晶环境拉伸过程结构演化实现在线同步表征还有一定挑战。对于纳米填料增强的硅橡胶的研究都较为匮乏，而目前的研究都主要集中在对天然橡胶 NR 室温拉伸过程的实验探索。目前主流的被广泛研究纳米增强填料种类有炭黑（CB），白炭黑（SiO₂），黏土，氧化石墨烯（GO），碳纳米管（MWCNT）等。

炭黑（CB）纳米填料的加入可以显著提高橡胶基体的断裂伸长比、拉伸强度等力学性能，同时还会影响橡胶基体分子链在拉伸诱导结晶（SIC）过程中的分子链取向和松弛运动，进一步影响复合材料的宏观力学性能。通常 CB 填料被用在天然橡胶（NR）基体中作为增强填料。研究发现 CB 在 SIC 过程中可以充当成核中心的作用^[37]，这种核结构有利于天然橡胶 NR 的 SIC 发生。Trabelsi 等人

[38]也做了相关研究并得到了类似结论, CB 增强的 NR 橡胶能够在施加更小的拉伸应变时开始出现 SIC, 即临界应变更小。通过研究 CB 增强的 NR 橡胶在 22°C 的 SIC 发现纯 NR 橡胶 SIC 过程在临界应变为 4 时出现。设计实验研究添加 CB 填料后的 NR 基体 SIC 发现在应变约为 2 时开始结晶, 即临界应变减小。但在两个体系 SIC 过程计算得到的总的结晶度并没有明显增加。经过实验研究还得到 CB 的加入具有使晶体尺寸变小及减弱晶体取向的作用, 这是由于 CB 填料与橡胶链的界面层能限制分子链的运动和松弛, 进而影响分子链结晶过程的取向。

近年来, 白炭黑 (SiO_2) 作为纳米填料补强硅橡胶的复合材料体系有较多的相关研究。白炭黑增强 NR 橡胶体系拉伸过程的分子链取向行为被 Bokobza 等人 [39] 研究, 研究发现只加入白炭黑的 NR 橡胶体系的拉伸取向小于纯 NR 橡胶, 而将白炭黑和硅烷偶联剂的混合后作为补强剂加入后, 拉伸诱导的 NR 分子链的取向程度大于纯 NR 样品。类似的实验结论同样适用于硅橡胶体系。而研究表明类似的规律和现象也适用于对复合橡胶的拉伸强度的增强。由此可以初步推测复合橡胶的拉伸取向与其拉伸强度存在一定相关性关系。类似的结论包括橡胶的拉伸取向的程度随纳米白炭黑填料含量的增加而增大。目前实验上使用气相法和沉淀法制备不同形状和亲水性能的白炭黑填料。此外, 不同的填料形状也影响对基体的增强作用, 例如纤维状的海泡石与球状的白炭黑填料颗粒比较, 实验发现其中纤维状的海泡石对提高基体分子链的取向更加有效, 因为它与基体聚合物分子链的界面层有更强的相互作用 [40]。

橡胶材料的宏观力学性能以及应用上需满足的特殊性能可以随着纳米黏土颗粒对橡胶基体的增强而得到显著提高。纳米黏土颗粒填料与传统的增强填料相比, 具有很多优点, 例如, 具有更低的成本, 复合橡胶的重量可以被显著降低等。为了解释纳米黏土填料的加入对 NR 橡胶的 SIC 行为的影响, 实验研究了季铵盐改性蒙脱土填料增强的 NR 复合材料 [41], 研究发现由于蒙脱土的加入 NR 的拉伸强度可以得到显著提高, 即宏观应力由原来的 2Mpa 提高至 6Mpa。与此同时, 计算得到 SIC 过程中的结晶度也明显增加, 数值从 0.25 增加至 0.48。蒙脱土填料的加入可以使 NR 橡胶材料在室温下的 SIC 过程的临界应变与纯 NR 样品比较有所降低。添加蒙脱土填料除了能够使材料提前结晶并具有获得高结晶度的作用外, 填料可以在 NR 复合材料在小应变阶段 (应变小于 3) 的 SIC 过程中沿拉伸方向取向并且形成二维填料物理网络结构。而改性多壁 MWCNT 填料增强 NR 橡胶的拉伸取向和 SIC 行为的研究发现 MWCNT 的加入不仅可以在降低 NR 橡胶临界应变 (ϵ_c), 同时还可以提高其结晶度。研究发现复合材料的拉伸强度可以由 15MPa 提高至 28MPa [42], 并且推测在硫化 NR 体系中存在一些尺度范围在 10~100nm 的分子链具有较高的网络密度的区域。在拉伸的过程中, 增强橡胶会

在这些区域首先诱导 MWCNT 取向，MWCNT 的取向能够对这些区域分子链的取向反促进，进而达到提高橡胶 SIC 过程的结晶度及晶体增长速率的目的。最终得到的结果是填料的加入使橡胶材料的拉伸强度得到明显的增强。除了炭黑 CB、白炭黑 SiO₂、黏土、碳纳米管 MWCNT 等填料的加入对橡胶的结晶性能存在一定影响，氧化石墨烯（GO）作为纳米填料制备拉伸结晶性能和力学性能都有显著增强的 OG/NR 复合材料^[43]。实验研究了功能化石墨烯（FGS）增强 NR 复合材料的 SIC 行为^[44]，发现 1wt% 和 4wt% FGS 增强 NR 分别在临界应变 1.25 和 0.75 时出现结晶，与 16wt% 炭黑增强 NR 相比其应力和应变极限分别提高了 40% 和 16%。除此之外，FGS 增强 NR 结晶的拉伸过程分子链的取向程度比炭黑增强 NR 样品的取向程度更大。目前对纳米填料增强 NR 的拉伸取向和拉伸诱导结晶的机理已经有了基本的了解，然而对于一些新发展的橡胶纳米复合材料，例如，硅橡胶的拉伸取向和拉伸诱导结晶行为和规律的研究还很缺乏。

1.4.3 硅橡胶拉伸诱导结晶行为研究

硅橡胶是一种高分子聚合物，主要由高摩尔质量的线型聚硅氧烷分子链构成，其分子单体是由 Si-O（硅-氧）键连成的链状结构。由于硅原子主要连接甲基，Si-O-Si 键是其构成的基本键型，侧链上被引入极少量有利于分子链交联的不饱和基团。根据硅原子上所链接的有机基团不同，硅橡胶有聚二甲基硅氧烷（PDMS）、甲基乙烯基硅橡胶、甲基苯基硅橡胶、氟硅橡胶等许多品种。聚合物具有分子间作用力小的特点，其分子呈螺旋状结构，甲基朝外排列并且能够自由旋转，这种特殊结构使硅橡胶比其他普通橡胶具有更好的化学稳定性、耐热性和绝缘性等特点。硅橡胶的结晶行为与其他橡胶类似，但是由于其独特的分子结构使其具有低结晶温度、高弹性等特点，硅橡胶的结晶特性与普通橡胶存在较大差异，因此在外场作用下硅橡胶结晶行为的研究对其实际应用具有重要意义。

Sundararajan 等人^[68]早在 1980 年研究了 PDMS 低温下在溶剂中的结晶行为，研究发现与 NR 不同，PDMS 的结晶温度约为 -90℃，他还在之后的研究中^[69]观察了 -70℃ 时 PDMS 的球粒晶体形态。类似研究发现溶剂对 PDMS 的结晶温度有很大影响^[70]，改变溶剂 PDMS 甚至能在 -130℃ 还未发生结晶。然而 PDMS 的结晶行为与 NR 等橡胶结晶存在许多相似之处，对二氧化硅填料增强的 PDMS 的结晶行为进行研究发现^[71]，填料的增强和交联密度对其结晶温度和形态都有一定影响。包括硅橡胶在内的多种橡胶在 30℃ 和 50℃ 的 SIC 行为^[72]被广泛研究发现，聚顺丁二烯（CIS-PBD）和聚异丁烯（PIB）均出现 SIC，而 PDMS 未出现结晶网络。对室温下 PDMS 在轴向应力下的结构进行研究发现^[73]，在拉伸方向出现分子链取向，但在实验过程中并未出现结晶行为。目前的对硅橡胶的研究还未得

到类似 NR 的室温出现 SIC 的现象。通过部分研究^[74]成功得到了-20℃和-40℃低温条件下白炭黑填料增强的 PDMS 的拉伸诱导下结晶态,并用红外光谱对晶粒进行了同步表征。Tosaka 等人^[75]对比研究了室温和-100℃条件下不同应变率的 PDMS 的拉伸诱导结晶,得到了低温下的结晶行为,并用 X 射线对其进行了同步辐射实验表征,研究了其结晶过程和不同的晶态。对硅橡胶低温下的拉伸诱导结晶研究相比天然橡胶在技术、设备上存在一定困难,因此研究较少,但是随着表征技术的提高硅橡胶拉伸诱导结晶行为的研究一定会有所突破,因此对橡胶拉伸诱导结晶行为的研究有着非常重要的意义。

1.4.4 实验方法及表征技术

目前研究聚合物取向的实验方法有很多,例如双折射,透射电镜(TEM),红外光谱(FT-NIR),核磁(NMR),宽频介电谱(BDS),X射线(WAXS和SAXS)等。其中大部分都可用于研究橡胶材料的拉伸取向以及SIC过程,但由于不同方法所能测试的结构尺寸和取向单元不同,因此对样品的制备和形状要求也并不相同。在橡胶轴向拉伸诱导结晶实验过程中,对结晶过程的微观结构进行同步表征非常重要,常用的表征方法有核磁共振法(NMR)、红外光谱分析法(FT-NIR)和X射线同步辐射法(WAXS和SAXS)。Maus^[30], Dewimille^[76]分别采用质子MQ-NMR和²⁹Si-MAS-NMR分析了PDMS结晶的网络结构。Rault^[37], Toki等^[77]分别使用²H-NMR和MQ-NMR对PDMS进行了SIC实验,其中Rault把样品放在NMR管中拉伸同步测量结晶网络交联结构。核磁共振法测试方便,但是对样品厚度、形状等要求较高,实现同步表征目前还存在一些困难。Siesler等^[74, 78-81]等搭建了傅里叶红外光谱(FT-NIR)分析PDMS拉伸诱导结晶的实验设备,并对NR、PDMS及PDMS与聚碳酸酯复合材料等进行了低温结晶实验,计算谱带的二向色性比得出结晶晶粒的函数从而表征结晶过程中晶粒的增长曲线。与NMR相似的是,红外光谱法也存在限制,由于需要进行红外定量研究,要求所观测谱带的吸光度小于1,否则会偏离比尔定律,给研究结果造成明显误差。这就要求样品比较薄(大约几十到几百微米),给拉伸实验带来了一定的困难。本文主要介绍的试验方法为广角X射线衍射(WAXS)和小角X射线散射(SAXS)。

Mitchell^[82]早在1984年提出使用广角X射线研究交联NR的分子取向的发展过程。近几年,对于橡胶拉伸取向和拉伸诱导结晶的研究应用最广泛的手段是同步辐射WAXS。与一般WAXS相比,同步辐射WAXS具有高强度和高亮度,射线穿透拉伸样品后,还有很高的强度,信号信噪比高,非常适合透射X射线衍射实验模式。利用原位同步辐射WAXS分析技术,可以获得红外二向色性和双折射等其它技术不能给出的信息,可将不同相区(晶区,取向无定形区)对取向的

贡献区分开来。还可给出晶胞参数和晶胞大小等等。SAXS 可以研究聚合物中大尺度有序结构(如热塑性弹性体(TPE)中的微相分离结构)取向,可以计算取向度大小^[83]。

我国在北京、合肥和上海现已建成了三个同步辐射中心,同步辐射光源的建设与欧洲等发达国家相比相对较晚。由于同步辐射是一种先进、优越、准确的检测手段,目前越来越广泛地把同步辐射表征技术应用在分子领域的科学问题研究中。同步辐射 SAXS 和 WAXS 表征技术作为重要的实验和表征手段被用来研究流动场高分子结晶以及体系内其它有序排列的过程。尺度从 0.1~1000nm 的高分子结构可以通过 SAXS 和 WAXS 结合的在线实验同时检测。结晶性高分子材料、高分子复合材料、微相分离的嵌段共聚物、无机纳米材料等结构都可以在这个尺度范围内包括。与上海、北京光源联用的恒变速率伸展流变装置^[84]已经被我国软物质研究组李良彬老师组自主研制。此流变装置可以提供较快的拉伸速率应用于高分子熔体拉伸过程。并且通过对此装置的改进可以实现对橡胶、塑料等高分子材料的 SIC 过程中精确的晶体结构和晶型转变的检测。

1999 年 Toki 等^[85]使用 WAXS 研究 NR 拉伸诱导结晶发现 25℃时拉伸诱导结晶在应变为 400%时开始,在之后陡增,撤回力时结晶程度伴随着应力的急剧下降而提高,得出了结晶与应力无关的结论。Tosaka 等^[29]使用 WAXS 除了得到相似结论之外,还发现晶核周围盘绕卷曲的分子链作为晶核参与结晶,并且晶格常数随名义应力线性变化,晶格在拉伸方向伸长,在力垂直方向收缩,晶胞体积随名义应力线性减小。Justin 等^[86]使用 1D-WAXS 研究在-50℃至 50℃范围内对比未硫化 NR 和过氧硫化 NR 拉伸诱导结晶的晶体厚度、非晶态分子链以及长链空隙,使用 2D-WAXS 研究其晶体尺寸、体积、链数量以及结晶取向,得出结论为:随着温度升高,拉伸诱导结晶过程可以得到更大的晶粒尺寸,体积,链数目,并且每个晶粒的晶粒取向和晶体排布更紊乱。Nicolas 等^[87,88]使用 WAXS 研究了不同应变率下的 NR 拉伸诱导结晶行为,发现无论温度高或者低,临界结晶的拉伸比随应变率提高而增大,此作用在低温时更显著。在高拉伸比条件下,由于成核能垒的下降,短时间内就能发生结晶。与之结论一致, Baijin Zhao 等^[89]使用 SR-WAXS 研究了高应变率下 NR 的拉伸诱导结晶,并发现在高应变率下团聚点作为交联点,结晶过程主要取决于成核而不是晶体生长。Huan Zhang 等^[90]使用 WAXS 和 SAXS 联用,研究纳米填料增强 NR 拉伸诱导结晶过程中链的取向、成核以及出现纳米孔隙整个过程如图 1.1,分析得出在拉伸比 λ 大于临界结晶拉伸率(λ_{cry})小于临界成孔拉伸比(λ_{cav})时出现结晶,大于 λ_{cav} 时出现纳米空隙,并对于空隙出现的位置进行推断,如图 1.2。Lund 等^[91], Tosaka 等^[75]同样运用 WAXS 分析表征了 PDMS 拉伸诱导结晶过程,提出结晶过程中出现介于 α 晶体

和 β 晶体之间的一种介晶型，做到了硅橡胶拉伸诱导结晶的微观表征。

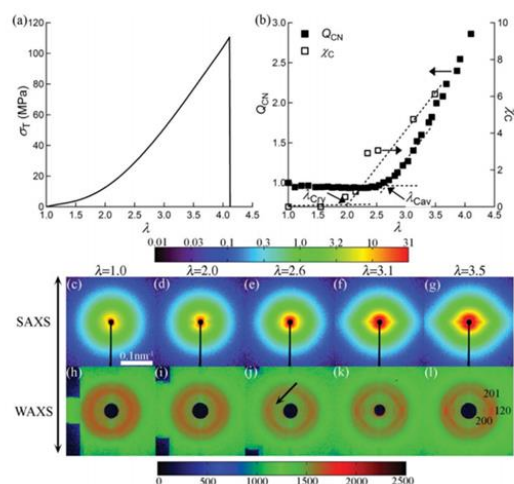


图 1.1 纳米填料增强 NR 拉伸诱导结晶过程应力应变曲线和同步 WAXS 和 SAXS 图谱^[90]

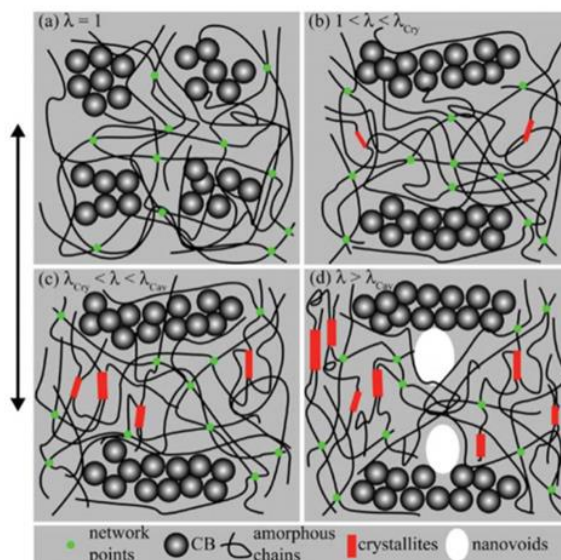


图 1.2 纳米填料增强 NR 拉伸诱导结晶过程晶核及纳米空隙形成机理模型^[90]

1.5 本论文研究的内容和意义

橡胶的拉伸诱导结晶行为对其力学性能和机械性能都有着重要的影响，了解和掌握拉伸诱导结晶的规律和原理对有效使用橡胶材料、防止其结晶失效具有重要的意义。例如，天然橡胶在循环应变下应力应变曲线轨迹不发生偏移，具有一定的应力记忆作用^[92]，并且拉伸诱导结晶的出现对抵抗撕裂具有保护作用^[93]，断裂间隙处的拉伸诱导结晶行为显示在裂缝的表面、侧面存在一个松弛的区域^[94]。研究表明，硅橡胶拉伸诱导结晶和交联密度作用可以显著提高其断裂能，使其不易断裂^[95]。材料的松弛作用同时也与结晶时网络结构的变化存在一定关系^[96]，但

具体的微观结构联系还需进一步的研究。因此,在今后的研究中我们可以进一步收集结晶形态学信息,建立拉伸诱导结晶的力学模型,对材料的应用起指导作用。

本论文主要从以下几个方面开展研究:

(1) 详细研究了二氧化硅 (SiO_2) 填充聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 的冷结晶行为的动态和结构松弛过程。为了理解结晶过程的完整行为,采用了一系列实验表征方法。其中,特别强调分子动力学和结构效应之间的相互作用以及非晶相在结晶过程中演化规律。通过结合包括宽带介电谱 (BDS) 和差示扫描量热法 (DSC) 的表征方法,将晶体形成相关的结构与非晶相的演变和改性进行比较。为了深入研究分子链状态与多重弛豫运动的关系,我们通过不同剂量的辐照改变交联密度并分解链。此外,受约束的界面松弛与用于机械分析的拉伸试验的结果相符合,都呈平行地衰减规律。随着辐照剂量的增加,分子链的运动能力减弱,松弛行为峰快速的位置变化成为动态弛豫的两个峰的反向振幅变化。

(2) 利用原位同步辐射广角 X 射线散射技术 (WAXS) 在 -45 至 -65°C 研究了 PDMS 的拉伸诱导结晶 (SIC) 和拉伸变形过程中相变过程。拉伸变形期间的相变在不同的温度区域经历不同的过程,其中涉及四个相,即取向的无定形 (OA), 中间相, α 型和 β 型晶体。我们发现 α 型的 SIC 可以通过两个不同的多阶有序过程进行,其中中间相或 β 型作为结构中间体。进一步的循环拉伸实验表明,从 β 到 α 型的转变是由应力控制的可逆过程,这归因于 β 和 α 型的不同螺旋结构。在应变温度空间中构造了 40phr 填料增强 PDMS 材料的 SIC 的非平衡相图。

(3) 利用原位同步辐射广角 X 射线散射技术研究了在温度 -40 至 -65°C 单轴拉伸变形过程中,不同纳米二氧化硅填充含量的 PDMS 的 SIC 和相变过程。在低填料含量 (10 和 25phr), 在 -45 和 -50°C 的 PDMS 的 SIC 期间首先观察到两个新的瞬态相,即 α 型和 β 型晶体,后来随着应变的增加分别转变为 α 型和 β 型晶体。PDMS 在单轴变形期间遵循两种不同的多级动力学途径,即 (i) 无定形-中间相- α' - α 型和 (ii) 无定形-中间相- β' - β - α 型。虽然具有较高的填料含量 (40 和 55phr), 但在 PDMS 的 SIC 期间仅观察到 α 型和 β 型晶体。以 α 型和 β 型晶体作为参考,初步提出了 α' 型和 β' 型晶体的晶格,它们是低密度和高熵晶体。在具有不同填料含量的 PDMS 的应变-温度空间中构建非平衡 SIC 相图,说明 SIC 不仅受温度和应变的影响,而且受填料含量的影响。

(4) 在已研究的 PDMS 的 SIC 过程中,存在拉伸场和温度场的耦合作用。根据固体拉伸回复和预拉伸升降温实验我们可以得到 40phr 填料含量的 PDMS 结晶过程中拉伸场和温度场对结晶行为的差别作用。在固体拉伸回复过程中温度场控制晶体的竞争生长,而在预拉伸降温过程中温度控制晶体生长并作为不变实验参量,通过改变预拉伸应变我们得到分子链的拉伸状态决定分子的晶型,即是

结晶成核的控制因素。拉伸形变对结晶过程的贡献是通过控制成核过程决定结晶的目标晶型，而温度场对晶体的贡献是促进晶体生长，而不同晶型再生长过程中还存在竞争作用，在 -55°C α 型晶体生长占优，在 -65 ， -75°C 两种晶体都能生长，在 -85 ， -95°C 则以 β 型晶体的生长为主，并且此过程还推测可能存在新的成核过程。

基于上述工作，本论文的研究意义如下：

(1) 通过宽频介电谱的表征方法对 PDMS 分子链在低温结晶过程中的松弛行为进行表征，可以研究在结晶整个过程的分子链运动，通过受限运动分析复合材料中填料网络的限制以及界面松弛行为。作为敏感的对分子链行为响应的表征方法，界面受限松弛运动的研究对研究复合材料结合机理以及界面层性质都有重要的意义。

(2) 首次对 PDMS 低温拉伸诱导结晶 (SIC) 过程进行同步在线 X 射线表征，通过观察温度空间晶型的连续变化，我们提出由于螺旋构象不同导致的固固相转变，解释了相变产生的机理。同时构建了低温空间的 SIC 非平衡相图，这为 PDMS 工业应用提供了新的路径和指导。

(3) 首次提出了过渡态晶体的晶格结构，并计算出其晶胞参数。从而从理论上解释了在低填料含量 PDMS 材料低温 SIC 过程出现瞬态过渡晶体的路径。通过对新的瞬态结构存在条件的分析我们得到了它是亚稳态结构的结论，这对工业上硅橡胶低温的使用和结晶行为的研究都有重要的意义。还构建了不同填料含量的 PDMS 低温 SIC 非平衡相图，为工业应用提供了新的路径。

(4) 设计实验将 PDMS 低温 SIC 复杂过程简化，得到拉伸和降温对 PDMS 结晶的差别作用，这从理论上对我们设计半结晶的 PDMS 新材料提供了指导，并且拓展了实验设计的新思路。

参考文献

- [1] A. M. Bueche. Filler reinforcement of silicone rubber[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*. 1957, 25(109): 139-149
- [2] Baby Kuriakose, SK De, SS Bhagawan, R Sivaramkrishnan, SK Athithan. Dynamic mechanical properties of thermoplastic elastomers from polypropylene–natural rubber blend[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 1986, 32(6): 5509-5521
- [3] Masao Sumita, Tadao Shizuma, Keizo Miyasaka, Kinzo Ishikawa. Effect of reducible properties of temperature, rate of strain, and filler content on the tensile yield stress of nylon 6 composites filled with ultrafine particles[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 1983, 22(4): 601-618
- [4] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *nature*. 1991, 354(6348): 56
- [5] Daniel T Colbert, Richard E Smalley, Past, present and future of fullerene nanotubes: Buckytubes[M]. In *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, Springer: 2002; pp 3-10.
- [6] Pulickel M Ajayan, Linda S Schadler, Paul V Braun, *Nanocomposite science and technology*[M]. Eds.; John Wiley & Sons: 2006.
- [7] Gerard Kraus. Reinforcement of elastomers by carbon black[J]. *Rubber Chemistry and Technology*. 1978, 51(2): 297-321
- [8] Sang Eun Shim, Avraam I Isayev. Rheology and structure of precipitated silica and poly (dimethyl siloxane) system[J]. *Rheologica acta*. 2004, 43(2): 127-136
- [9] Elisabeth Barna, Bastian Bommer, Jürg Kürsteiner, Andri Vital, Oliver V. Trzebiatowski, Walter Koch, Bruno Schmid, Thomas Graule. Innovative, scratch proof nanocomposites for clear coatings[J]. *Composites Part A*. 2005, 36(4): 473-480
- [10] Mirta I. Aranguren, Elsi Mora, De Groot Jr, Christopher W. Macosko. Effect of reinforcing fillers on the rheology of polymer melts[J]. *Journal of Rheology*. 1992, 36(36): 1165-1182
- [11] Mirta I Aranguren, Elsi Mora, Christopher W Macosko, John Saam. Rheological and mechanical properties of filled rubber: silica-silicone[J]. *Rubber Chemistry and Technology*. 1994, 67(5): 820-833
- [12] Jean Noël Paquien, Jocelyne Galy, Jean François Gérard, Alain Pouchelon. Rheological studies of fumed silica–polydimethylsiloxane suspensions[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*. 2005, 260(1): 165-172
- [13] Liliane Bokobza, Bruno Bresson, Gilles Garnaud, Jingxue Zhang. Mechanical and AFM investigations of elastomers filled with multiwall carbon nanotubes[J]. *Composite Interfaces*. 2012, 19(5): 285-295
- [14] VM Litvinov, H Barthel, J Weis. Structure of a PDMS layer grafted onto a silica surface studied by means of DSC and solid-state NMR[J]. *Macromolecules*. 2002, 35(11): 4356-4364
- [15] Mirta I. Aranguren, Elsi Mora, Christopher W. Macosko. Compounding Fumed Silicas into Polydimethylsiloxane: Bound Rubber and Final Aggregate Size[J].

- Journal of Colloid & Interface Science. 1997, 195(2): 329-337
- [16] Mustafa M Demir, Yusuf Z Menceloglu, Burak Erman. Aggregation of fillers blended into random elastomeric networks: Theory and comparison with experiments[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2006, 207(16): 1515-1524
- [17] Jianye Wen, James E Mark. Synthesis, structure, and properties of poly (dimethylsiloxane) networks reinforced by in situ - precipitated silica - titania, silica - zirconia, and silica - alumina mixed oxides[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 1995, 58(7): 1135-1145
- [18] Gael D. Ulrich. SPECIAL REPORT[J]. *Chemical & Engineering News*. 1984, 62(32): 22-29
- [19] Reto Strobel, Sotiris E. Pratsinis. Flame aerosol synthesis of smart nanostructured materials[J]. *J.mater.chem.* 2007, 17(45): 4743
- [20] Heiko Schulz, Bjoern Schimmoeller, Sotiris E. Pratsinis, Ulrich Salz, Thorsten Bock. Radiopaque dental adhesives: Dispersion of flame-made TaO/SiO nanoparticles in methacrylic matrices[J]. *Journal of Dentistry*. 2008, 36(8): 579-587
- [21] Paul J Flory. Thermodynamics of crystallization in high polymers. I. Crystallization induced by stretching[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1947, 15(6): 397-408
- [22] Shigeyuki Toki, Benjamin S Hsiao. Nature of strain-induced structures in natural and synthetic rubbers under stretching[J]. *Macromolecules*. 2003, 36(16): 5915-5917
- [23] Shigeyuki Toki, Igors Sics, Shaofeng Ran, Lizui Liu, Benjamin S Hsiao, Syozo Murakami, Kazunobu Senoo, Shinzo Kohjiya. New insights into structural development in natural rubber during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction[J]. *Macromolecules*. 2002, 35(17): 6578-6584
- [24] Shigeyuki Toki, Igors Sics, Shaofeng Ran, Lizhi Liu, Benjamin S Hsiao. Molecular orientation and structural development in vulcanized polyisoprene rubbers during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction[J]. *Polymer*. 2003, 44(19): 6003-6011
- [25] AN Gent, L-Q Zhang. Strain-induced crystallization and strength of rubber[J]. *Rubber Chemistry and Technology*. 2002, 75(5): 923-934
- [26] Shigeyuki Toki, Igors Sics, Shaofeng Ran, Lizhi Liu, Benjamin S Hsiao, Syozo Murakami, Masatoshi Tosaka, Shinzo Kohjiya, Sirilux Poompradub, Yuko Ikeda. Strain-induced molecular orientation and crystallization in natural and synthetic rubbers under uniaxial deformation by in-situ synchrotron X-ray study[J]. *Rubber Chemistry and Technology*. 2004, 77(2): 317-335
- [27] Shigeyuki Toki, Justin Che, Lixia Rong, Benjamin S Hsiao, Sureerut Amnuaypornsrri, Adul Nimpaiboon, Jitladda Sakdapipanich. Entanglements and networks to strain-induced crystallization and stress-strain relations in natural rubber and synthetic polyisoprene at various temperatures[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(13): 5238-5248
- [28] Yuko Ikeda, Yoritaka Yasuda, Kensuke Hijikata, Masatoshi Tosaka, Shinzo

- Kohjiya. Comparative study on strain-induced crystallization behavior of peroxide cross-linked and sulfur cross-linked natural rubber[J]. *Macromolecules*. 2008, 41(15): 5876-5884
- [29] Masatoshi Tosaka, Syozo Murakami, Sirilux Poompradub, Shinzo Kohjiya, Yuko Ikeda, Shigeyuki Toki, Igors Sics, Benjamin S Hsiao. Orientation and crystallization of natural rubber network as revealed by WAXD using synchrotron radiation[J]. *Macromolecules*. 2004, 37(9): 3299-3309
- [30] Andreas Maus, Kay Saalwächter. Crystallization Kinetics of Poly(dimethylsiloxane) Molecular-Weight Blends—Correlation with Local Chain Order in the Melt?[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2007, 208(19–20): 2066-2075
- [31] Masatoshi Tosaka, Shinzo Kohjiya, Syozo Murakami, Sirilux Poompradub, Yuko Ikeda, Shigeyuki Toki, Igors Sics, Benjamin S Hsiao. Effect of network-chain length on strain-induced crystallization of NR and IR vulcanizates[J]. *Rubber Chemistry and Technology*. 2004, 77(4): 711-723
- [32] Yuko Ikeda, Yoritaka Yasuda, Shinya Makino, Shinya Yamamoto, Masatoshi Tosaka, Kazunobu Senoo, Shinzo Kohjiya. Strain-induced crystallization of peroxide-crosslinked natural rubber[J]. *Polymer*. 2007, 48(5): 1171-1175
- [33] DS Chiu, JE Mark. The effect of swelling on the stress-strain isotherms and ultimate properties of polydimethylsiloxane networks in elongation[J]. *Colloid and Polymer Science*. 1977, 255(7): 644-647
- [34] DS Chiu, T-K Su, JE Mark. Effect of Diluent on the Stress-Strain Isotherms and Ultimate Properties of a Crystallizable Polymer Network[J]. *Macromolecules*. 1977, 10(5): 1110-1116
- [35] Yoshihisa Miyamoto, Hiromi Yamao, Ken Sekimoto. Crystallization and melting of polyisoprene rubber under uniaxial deformation[J]. *Macromolecules*. 2003, 36(17): 6462-6471
- [36] Shigeyuki Toki, Igors Sics, Benjamin S Hsiao, Masatoshi Tosaka, Sirilux Poompradub, Yuko Ikeda, Shinzo Kohjiya. Probing the nature of strain-induced crystallization in polyisoprene rubber by combined thermomechanical and in situ X-ray diffraction techniques[J]. *Macromolecules*. 2005, 38(16): 7064-7073
- [37] J Rault, J Marchal, P Judeinstein, PA Albouy. Stress-induced crystallization and reinforcement in filled natural rubbers: 2H NMR study[J]. *Macromolecules*. 2006, 39(24): 8356-8368
- [38] S Trabelsi, P-A Albouy, J Rault. Effective local deformation in stretched filled rubber[J]. *Macromolecules*. 2003, 36(24): 9093-9099
- [39] Liliane Bokobza, Olivier Rapoport. Reinforcement of natural rubber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, 85(11): 2301-2316
- [40] Liliane Bokobza, Jean-Paul Chauvin. Reinforcement of natural rubber: use of in situ generated silicas and nanofibres of sepiolite[J]. *Polymer*. 2005, 46(12): 4144-4151
- [41] Javier Carretero-González, Haris Retsos, Raquel Verdejo, Shigeyuki Toki, Benjamin S Hsiao, Emmanuel P Giannelis, Miguel A Lopez-Manchado. Effect of nanoclay on natural rubber microstructure[J]. *Macromolecules*. 2008, 41(18):

6763-6772

- [42] Gengsheng Weng, Guangsu Huang, Liangliang Qu, Yijing Nie, Jinrong Wu. Large-scale orientation in a vulcanized stretched natural rubber network: proved by in situ synchrotron X-ray diffraction characterization[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2010, 114(21): 7179-7188
- [43] DC Stanier, AJ Patil, C Sriwong, SS Rahatekar, J Ciambella. The reinforcement effect of exfoliated graphene oxide nanoplatelets on the mechanical and viscoelastic properties of natural rubber[J]. *Composites Science and Technology*. 2014, 95: 59-66
- [44] Bulent Ozbas, Shigeyuki Toki, Benjamin S Hsiao, Benjamin Chu, Richard A Register, Ilhan A Aksay, Robert K Prud'homme, Douglas H Adamson. Strain - induced crystallization and mechanical properties of functionalized graphene sheet - filled natural rubber[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2012, 50(10): 718-723
- [45] John Gough. A description of a property of Caoutchouc, or Indian rubber[J]. *Memories of the Literacy and Philosophical Society of Manchester*. 1805, 1: 288-295
- [46] AJ Pennings, AM Kiel. Fractionation of polymers by crystallization from solution, III. On the morphology of fibrillar polyethylene crystals grown in solution[J]. *Colloid & Polymer Science*. 1965, 205(2): 160-162
- [47] MR Mackley, A Keller. Flow induced crystallization of polyethylene melts[J]. *Polymer*. 1973, 14(1): 16-20
- [48] Andrew Keller, Hans WH Kolnaar. Flow - induced orientation and structure formation[J]. *Materials science and technology*. 2006:
- [49] Guruswamy Kumaraswamy, Ani M Issaian, Julia A Kornfield. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 1. Correspondence between in situ rheo-optics and ex situ structure determination[J]. *Macromolecules*. 1999, 32(22): 7537-7547
- [50] Aadil Elmoumni, H Henning Winter, Alan J Waddon, Hitesh Fruitwala. Correlation of material and processing time scales with structure development in isotactic polypropylene crystallization[J]. *Macromolecules*. 2003, 36(17): 6453-6461
- [51] Nanying Ning, Feng Luo, Baofeng Pan, Qin Zhang, Ke Wang, Qiang Fu. Observation of shear-induced hybrid shish kebab in the injection molded bars of linear polyethylene containing inorganic whiskers[J]. *Macromolecules*. 2007, 40(24): 8533-8536
- [52] Go Matsuba, Shinya Sakamoto, Yoshiko Ogino, Koji Nishida, Toshiji Kanaya. Crystallization of polyethylene blends under shear flow. Effects of crystallization temperature and ultrahigh molecular weight component[J]. *Macromolecules*. 2007, 40(20): 7270-7275
- [53] Richard S Graham, Peter D Olmsted. Coarse-grained simulations of flow-induced nucleation in semicrystalline polymers[J]. *Physical review letters*. 2009, 103(11): 115702
- [54] Jan-Willem Housmans, Rudi JA Steenbakkens, Peter C Roozmond, Gerrit WM

- Peters, Han EH Meijer. Saturation of pointlike nuclei and the transition to oriented structures in flow-induced crystallization of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*. 2009, 42(15): 5728-5740
- [55] Richard S Graham, Peter D Olmsted. Kinetic Monte Carlo simulations of flow-induced nucleation in polymer melts[J]. *Faraday discussions*. 2010, 144: 71-92
- [56] Rajesh H Somani, Benjamin S Hsiao, Aurora Nogales, Hitesh Fruitwala, Srivatsan Srinivas, Andy H Tsou. Structure development during shear flow induced crystallization of i-PP: in situ wide-angle X-ray diffraction study[J]. *Macromolecules*. 2001, 34(17): 5902-5909
- [57] Dong Liu, Nan Tian, Ningdong Huang, Kunpeng Cui, Zhen Wang, Tingting Hu, Haoran Yang, Xiangyang Li, Liangbin Li. Extension-induced nucleation under near-equilibrium conditions: the mechanism on the transition from point nucleus to shish[J]. *Macromolecules*. 2014, 47(19): 6813-6823
- [58] Daoliang Wang, Chunguang Shao, Baijin Zhao, Liangui Bai, Xiao Wang, Tingzi Yan, Junjun Li, Guoqiang Pan, Liangbin Li. Deformation-induced phase transitions of polyamide 12 at different temperatures: an in situ wide-angle X-ray scattering study[J]. *Macromolecules*. 2010, 43(5): 2406-2412
- [59] Benjamin S Hsiao, Ling Yang, Rajesh H Somani, Carlos A Avila-Orta, Lei Zhu. Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt[J]. *Physical review letters*. 2005, 94(11): 117802
- [60] Peter C Roozmond, Zhe Ma, Kunpeng Cui, Liangbin Li, Gerrit WM Peters. Multimorphological crystallization of Shish-Kebab structures in isotactic polypropylene: quantitative modeling of parent-daughter crystallization kinetics[J]. *Macromolecules*. 2014, 47(15): 5152-5162
- [61] Toshiji Kanaya, Go Matsuba, Yoshiko Ogino, Koji Nishida, Hirohiko M Shimizu, Takenao Shinohara, Takayuki Oku, Junichi Suzuki, Toshiya Otomo. Hierarchic structure of shish-kebab by neutron scattering in a wide Q range[J]. *Macromolecules*. 2007, 40(10): 3650-3654
- [62] Peter D Olmsted, Wilson CK Poon, TCB McLeish, NJ Terrill, AJ Ryan. Spinodal-assisted crystallization in polymer melts[J]. *Physical review letters*. 1998, 81(2): 373
- [63] Wenbing Hu, Daan Frenkel, Vincent BF Mathot. Simulation of shish-kebab crystallite induced by a single prealigned macromolecule[J]. *Macromolecules*. 2002, 35(19): 7172-7174
- [64] Salvatore Coppola, Nino Grizzuti, Pier Luca Maffettone. Microrheological modeling of flow-induced crystallization[J]. *Macromolecules*. 2001, 34(14): 5030-5036
- [65] Yuanhua Cong, Hao Liu, Daoliang Wang, Baijin Zhao, Tingzi Yan, Liangbin Li, Wei Chen, Zhiyuan Zhong, Ming-Champ Lin, Hsin-Lung Chen. Stretch-induced crystallization through single molecular force generating mechanism[J]. *Macromolecules*. 2011, 44(15): 5878-5882
- [66] Shanshan Zhu, Zhen Wang, Fengmei Su, Weiqing Zhou, Nan Tian, Xiangyang Li, Liangbin Li. The influence of inertia and elastic retraction on flow-induced crystallization of isotactic polypropylene[J]. *Journal of Rheology*. 2013, 57(5):

- 1281-1296
- [67] Weiqing Zhou, Kunpeng Cui, Nan Tian, Dong Liu, Yanping Liu, Lingpu Meng, Xiangyang Li, Jie He, Liangbin Li, Xiuhong Li. Disentanglement decelerating flow-induced nucleation[J]. *Polymer*. 2013, 54(2): 942-947
- [68] P Sundararajan, G Hamer, M Coucher. Low-temperature crystallization of poly (dimethylsiloxane) from solution[J]. *Macromolecules*. 1980, 13(4): 971-973
- [69] PR Sundararajan. Crystalline morphology of poly (dimethylsiloxane)[J]. *Polymer*. 2002, 43(5): 1691-1693
- [70] Hu Yang, Quang Trong Nguyen, YaDi Ding, YingCai Long, Zhenghua Ping. Investigation of poly (dimethyl siloxane)(PDMS)-solvent interactions by DSC[J]. *Journal of Membrane Science*. 2000, 164(1-2): 37-43
- [71] Mirta I Aranguren. Crystallization of polydimethylsiloxane: effect of silica filler and curing[J]. *Polymer*. 1998, 39(20): 4897-4903
- [72] James E Mark. The effect of strain - induced crystallization on the ultimate properties of an elastomeric polymer network[J]. *Polymer Engineering & Science*. 1979, 19(6): 409-413
- [73] Naida M Lacevic, Robert S Maxwell, Andrew Saab, Richard H Gee. Molecular dynamics simulations of ordering of poly (dimethylsiloxane) under uniaxial stress[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006, 110(8): 3588-3594
- [74] Evgueni Klimov, Günter G Hoffmann, Alexander Gumenny, Heinz W Siesler. Low - temperature FT - NIR spectroscopy of strain - induced orientation and crystallization in a poly (dimethylsiloxane) network[J]. *Macromolecular Rapid Communications*. 2005, 26(13): 1093-1098
- [75] Masatoshi Tosaka, Miki Noda, Kazuta Ito, Kazunobu Senoo, Koki Aoyama, Noboru Ohta. Strain-and temperature-induced polymorphism of poly (dimethylsiloxane)[J]. *Colloid and Polymer Science*. 2013, 291(11): 2719-2724
- [76] Ludivine Dewimille, Bruno Bresson, Liliane Bokobza. Synthesis, structure and morphology of poly (dimethylsiloxane) networks filled with in situ generated silica particles[J]. *Polymer*. 2005, 46(12): 4135-4143
- [77] Justin Che, Shigeyuki Toki, Juan L Valentin, Justo Brasero, Adun Nimpaiboon, Lixia Rong, Benjamin S Hsiao. Chain dynamics and strain-induced crystallization of pre-and postvulcanized natural rubber latex using proton multiple quantum NMR and uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction[J]. *Macromolecules*. 2012, 45(16): 6491-6503
- [78] U Hoffmann, F Pfeifer, S Okretic, N Völkl, M Zahedi, HW Siesler. Rheo-optical Fourier transform infrared and Raman spectroscopy of polymers[J]. *Applied spectroscopy*. 1993, 47(9): 1531-1539
- [79] Bingjie Sun, Yinan Lin, Peiyi Wu, Heinz W Siesler. A FTIR and 2D-IR spectroscopic study on the microdynamics phase separation mechanism of the poly (N-isopropylacrylamide) aqueous solution[J]. *Macromolecules*. 2008, 41(4): 1512-1520
- [80] O Kolomiets, GG Hoffmann, HW Siesler. Low-temperature rheo-optical Fourier transform near infrared spectroscopy of poly (dimethylsiloxane)/polycarbonate copolymers[J]. *Journal of near infrared spectroscopy*. 2006, 14(6): 379-386

- [81] HW Siesler. Rheo-optical Fourier transform infrared spectroscopy of polymers. 10: Strain-induced crystallization of sulfur-crosslinked natural rubber during cyclic deformation[J]. Applied spectroscopy. 1985, 39(5): 761-765
- [82] GR Mitchell. A wide-angle X-ray study of the development of molecular orientation in crosslinked natural rubber[J]. Polymer. 1984, 25(11): 1562-1572
- [83] Kenichi Shimizu, Hiromu Saito. Orientation of cylindrical microdomains of triblock copolymers by in situ stress - strain - birefringence measurements[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2009, 47(7): 715-723
- [84] 许璐, 柏莲桂, 颜廷姿, 王玉柱, 王劼, 李良彬. 同步辐射小角和广角 X 射线散射在分子材料研究中的应用[J]. 高分子通报. 2010, (10): 000001-26
- [85] Shugeyuki Toki, T Fujimaki, M Okuyama. Strain-induced crystallization of natural rubber as detected real-time by wide-angle X-ray diffraction technique[J]. Polymer. 2000, 41(14): 5423-5429
- [86] Justin Che, Christian Burger, Shigeyuki Toki, Lixia Rong, Benjamin S Hsiao, Sureerut Amnuaypornsi, Jitladda Sakdapipanich. Crystal and crystallites structure of natural rubber and peroxide-vulcanized natural rubber by a two-dimensional wide-angle X-ray diffraction simulation method. II. Strain-induced crystallization versus temperature-induced crystallization[J]. Macromolecules. 2013, 46(24): 9712-9721
- [87] Nicolas Candau, Rabia Laghmach, Laurent Chazeau, Jean-Marc Chenal, Catherine Gauthier, Thierry Biben, Etienne Munch. Influence of strain rate and temperature on the onset of strain induced crystallization in natural rubber[J]. European Polymer Journal. 2015, 64: 244-252
- [88] Nicolas Candau, Rabia Laghmach, Laurent Chazeau, Jean-Marc Chenal, Catherine Gauthier, Thierry Biben, Etienne Munch. Temperature dependence of strain-induced crystallization in natural rubber: On the presence of different crystallite populations[J]. Polymer. 2015, 60: 115-124
- [89] Baijin Zhao, Nan Tian, Yanpin Liu, Tingzi Yan, Weiqing Zhou, Liangbin Li, Yingui Zhou, Gengsheng Weng, Guangsu Huang. Strain - induced crystallization of natural rubber with high strain rates[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2012, 50(23): 1630-1637
- [90] Huan Zhang, Arthur K Scholz, Yannick Merckel, Mathias Brieu, Daniel Berghezan, Edward J Kramer, Costantino Creton. Strain induced nanocavitation and crystallization in natural rubber probed by real time small and wide angle X - ray scattering[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2013, 51(15): 1125-1138
- [91] Reidar Lund, Angel Alegria, Luis Goitandia, Juan Colmenero, Miguel A González, Peter Lindner. Dynamical and structural aspects of the cold crystallization of poly (dimethylsiloxane)(PDMS)[J]. Macromolecules. 2008, 41(4): 1364-1376
- [92] Nicolas Candau, Rabia Laghmach, Laurent Chazeau, Jean-Marc Chenal, Catherine Gauthier, Thierry Biben, Etienne Munch. Strain-induced crystallization of natural rubber and cross-link densities heterogeneities[J]. Macromolecules. 2014, 47(16): 5815-5824
- [93] Pierre-Antoine Albouy, Arnaud Vieyres, Roberto Pérez-Aparicio, Olivier Sanséau,

- Paul Sotta. The impact of strain-induced crystallization on strain during mechanical cycling of cross-linked natural rubber[J]. *Polymer*. 2014, 55(16): 4022-4031
- [94] S Trabelsi, P-A Albouy, J Rault. Stress-induced crystallization around a crack tip in natural rubber[J]. *Macromolecules*. 2002, 35(27): 10054-10061
- [95] Po-Hou Sung, Shin-Yu Wu. Polysiloxane modified epoxy networks (III) strain-induced crystallization of jointed interpenetrating polymer networks in fracture mode[J]. *Polymer*. 1998, 39(26): 7033-7039
- [96] Masatoshi Tosaka, Kazunobu Senoo, Shinzo Kohjiya, Yuko Ikeda. Crystallization of stretched network chains in cross-linked natural rubber[J]. *Journal of Applied Physics*. 2007, 101(8): 084909

第 2 章 硅橡胶纳米复合材料结构和性能的关系

2.1 引言

聚合物纳米复合材料^[1]与它们的初始组份和传统的复合材料^[2]相比，通常是结合加工处理和改进物理性能的材料体系。在复合材料中使用纳米级填料与传统复合材料相比具有更多优点，少量含量的填料足以使所需性能得到巨大改进。其主要原因是与传统复合材料相比，纳米复合材料中纳米颗粒的表面积与体积比非常高。具体地，靠近这些纳米填料表面的聚合物部分（界面层聚合物）构成了复合材料的重要部分，并且其行为显著影响或甚至主导复合材料系统的性质。目前被普遍接受的事聚合物纳米复合材料的性能改善与界面层中不同的高分子链的动力学松弛运动有关^[3, 4]。

各种纳米增强填料的加入，例如二氧化硅，纳米粘土，氧化石墨烯，通常会限制聚合物的传热能力及其分子链的运动能力，具体表现为材料玻璃化转变温度的上升以及半结晶聚合物基质中结晶度和结晶温度的降低^[5]。这些限制作用的程度取决于材料成分以及制备加工条件，并且可以通过聚合物或填料的官能化处理得到进一步控制^[6, 7]。然而，这种行为有几个例外，取决于聚合物和填料的类型和制备加工条件^[8]。聚合物复合材料中的碳纳米管和纳米粘土^[9]充当结晶核有利于不同类型的晶体生长。由于复合材料的组成、制备方法和所采用的实验技术的不同，导致玻璃化转变和节段动力学的结果通常用三层模型或双层模型或玻璃化转变温度的连续分布与距纳米粒子表面距离的函数来描述^[10]。界面聚合物的性质可能显著影响甚至主导整个系统的行为。Kumar 及其同事已经证明^[11]，在强吸附聚合物的情况下，界面层厚度随填料粒径增大而增加，随着纳米粒子的曲率增大而降低。通常，界面层中的聚合物被认为是完全没有运动能力的，因为它没有表现出对节段动力学（例如，玻璃化转变）的任何附加贡献。另一方面，Pissis 及其同事通过观测到的与块状高分子相比的额外的松弛过程的研究发现界面聚合物表现出延迟动力学的特征，提出界面层的聚合物分子链不是完全不动的^[12-14]。此外，他们提出，与 PDMS/二氧化硅纳米复合材料^[12]相比，PDMS/二氧化钛中增加的界面层厚度来自更强的颗粒-聚合物氢键。

为了更准确地测量分子链弛豫行为，我们使用宽频介电谱法。介电谱基于电磁辐射与被测材料的偶极矩之间的相互作用。辐射频率在 10^{-6} 和 10^{10} Hz 之间。介电谱源于偶极子系统对外部电场的响应，反映了系统的整体极化。聚合物的介

电行为不仅取决于分子中的电荷分布，还取决于极性基团的统计热运动。其中，聚合物的化学结构是主要的决定因素：高分子骨架中的极性链或侧基可具有更高的初始介电常数。然而，聚合物固体或粘弹性的物理结构，即分子的堆积，是决定介电行为的关键因素。在凝聚态物质系统中，材料对外部电场的响应也与结构的局部不均匀性（缺陷）有关。在这样的条件下，即使是非极性材料也会在非均匀结构中形成偶极子。与其他方法（例如机械弛豫光谱，核磁谱 NMR，差示扫描量热法 DSC，红外光谱，X 射线和中子衍射）一样，介电谱是研究分子运动的重要工具。

2.2 实验部分

2.2.1 样品制备及方法

本章节采用的硅橡胶原料（型号：110-2， $M_n = 6.5 \times 10^6$ ，0.23%/mol 乙烯基含量）购自浙江新安化工集团有限公司（中国）。用作交联剂的过氧化二苯甲酰（BPO）购自成都科龙化学试剂工业有限公司（中国）。沉淀二氧化硅（Z142）购自青岛罗地亚有限公司（中国）。其他材料都是市售的。通过扭矩流变仪（RC400P，HAAKE Co., Ltd, Germany）制备混合橡胶。纯橡胶和 BPO 的重量比为 100:2，填料（Z142）浓度保持在 10，25，40 和 55phr（二氧化硅的重量含量）的范围内。通过两步混合方法制备化合物。将母料橡胶和二氧化硅在 378K 下混合 30 分钟，并且转速为 90rpm。在室温静置 2 周待其完全吸附，在室温以 60rpm 将交联剂 BPO 加入，在扭矩流变仪中密炼 15 分钟。在平板硫化机（P300E，DR COLLIN Co., Ltd, Germany）中在 433K 下在 20MPa 的压力下用混合橡胶制备交联的硅橡胶片 10 分钟。所得橡胶片的厚度为 1mm。

将 40 phr 白炭黑增强的 PDMS 样品在室温下储存约 60 天，期间包括样品经历 γ 射线辐射的时间。 γ 射线辐照在中国工程物理研究院钴源辐射技术有限公司 ^{60}Co 源进行。在 γ 射线辐射期间样品吸收的总能量以 Gray (Gy) 为单位表示，其是每单位质量的能量：1kGy = 1J/g。为了改变分子链的交联程度以研究其松弛行为，我们对 40phr 填料含量的样品分别进行了 0，100，350，和 500kGy 剂量的辐照。

2.2.2 实验设计及方法

1. 差示扫描量热法 (DSC)

使用 TA Q2000 系列 DSC 仪器在氦气气氛中在-180 至 40°C 的温度范围内研究材料的热转变, 用铟 (用于温度和焓) 和蓝宝石 (用于热容量) 校准。将约 8mg 质量的样品在标准 Tzero 铝盘 (用于粉末) 中封闭。对于典型的测量, 冷却和加热速率固定为 10°C/min (路径 A)。

2. 宽频介电谱 (BDS)

将厚度约为 1mm 的样品放入宽频介电松弛谱 (BDS) 测量。在测量之前, 将样品在环境条件下平衡。将每个样品插入电容器的精细抛光的黄铜板之间。复合介电常数 $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$, 在温度为-150 至 20°C (氮气气氛中), 10^{-1} 至 10^6 Hz 的频率范围内, 每 5°C 进行等温测量谱图。使用 Novocontrol Alpha 分析仪。使用 Novocontrol Quatro 冷冻系统将温度控制在 0.5°C 误差范围以内。该测量方案将被称为路径 A。为了避免冷却时结晶, 将样品预先在液氮中淬火, 然后放入预先降温至-105°C 的低温恒温器中 (由 DSC 测量得到等温温度)。每 10 分钟进行一次连续频率扫描, 在线观察介电响应的变化与结晶过程演变过程中的节段动力学的关系^[15]。该测量方案将被称为路径 B。最后, 在冷结晶后, 加热将温度升至室温 (路径 C) 也进行了 BDS 测量。

2.2.3 实验数据处理方法

通过使用适当的软件将模型函数拟合到实验数据来分析 BDS 结果, 以评估时间尺度 (介电损耗的频率最大值的温度依赖性), 介电强度和记录的弛豫的形状参数。为此, 我们采用了非对称 Havriliak-Negami (HN) 方程^[16], 其中 α 和 γ 分别是描述对称和非对称展宽的参数, τ 是特征时间。

$$\varepsilon(\omega)'' = \text{Im} \left[\frac{-\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\gamma} \right]$$

松弛时间 (对应于分布函数的最大值) 的温度依赖性 ($\tau^* = 1 / (2\pi f^*)$), 由介电损耗介电常数的最大值 (f^*) 的位置确定。温度依赖性可以通过典型的 Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) 定律来描述^[17], 其中 T_0 是特征温度, 其中 τ^* 值倾向于发散, τ_0 是系统中的特征最短时间, B 是描述温度依赖性的参数。

$$\tau^* = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right)$$

2.3 实验结果

2.3.1 填料增强硅橡胶的结晶性能

为了表征系统的热性质，首先使用标准差示扫描量热法 (DSC)。图 2.1 显示了在以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却时典型扫描的热流与温度的关系。如图 2.1a 所示，数据表明在填充 10-55phr 的 PDMS (bvi02) 的结晶峰约在 -80°C 。并且无填料的 PDMS (cvi02) 的结晶峰在约 -90°C 。在下文中，我们关注的温度范围在玻璃化转变温度和冷结晶温度之间。具有不同辐射剂量的样品的类似冷却过程测试显示在图 2.1b 中。伴随着辐照剂量从 0kgy 增加到 350kgy ，结晶峰从 -80°C 移动到 -95°C ，而 500kgy 照射的样品在冷却过程中不会结晶。

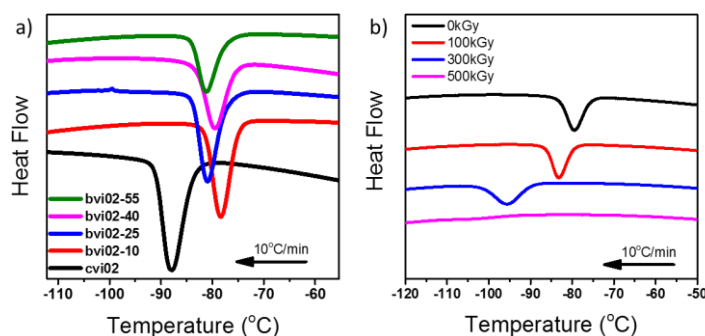


图 2.1 具有不同含量填料增强 (a) 和不同的照射剂量 (b) 的 PDMS 样品的差示扫描量热法 (DSC) 曲线。

图 2.2 显示了基于路径 A 的 40phr 二氧化硅 (SiO_2) 填充的 PDMS 基纳米复合材料 (bvi02) 和纯 PDMS (cvi02) 的 BDS 曲线。BDS 结果以介电常数的虚部 (ϵ'') 的频率依赖性的形式呈现。主要关注于分子链的节段动力学，例如，cvi02 的明确定义的与结构 α 松弛相关的介电损耗峰与 bvi02 样品相比更宽，并且随着温度升高向高频移动得更快。

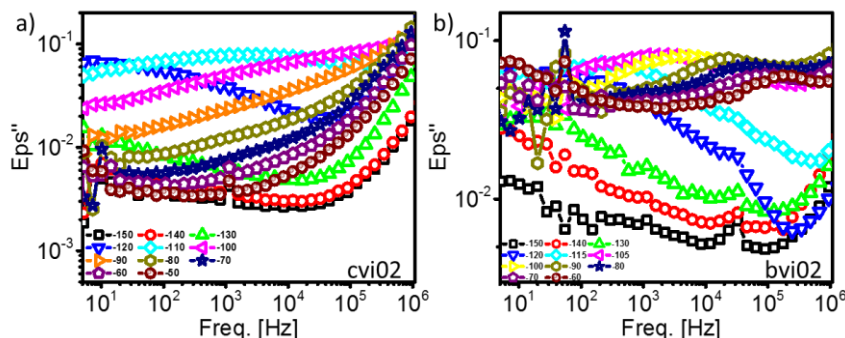


图 2.2. 路径 A 过程中纯 PDMS (cvi02) (a) 和 40phr SiO_2 填充 PDMS (bvi02) (b) 样品

的频率与介电损耗常数 (ϵ'') 的图谱曲线。

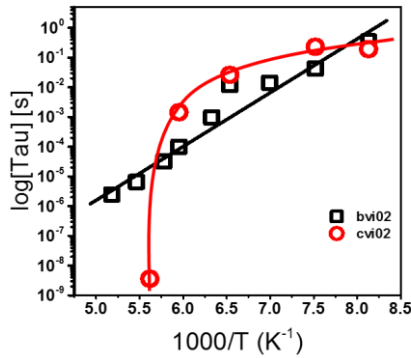


图 2.3. 路径 A 过程中纯 PDMS (cvi02) 和 40phr SiO₂ 填充 PDMS (bvi02) 样品 α 松弛的 Arrhenius 图谱。

对于常规非晶相中的弛豫，可以用 VFT 方程极好地描述 τ^* 。纳米 PDMS 复合材料和纯 PDMS 中结构的 α 松弛的动力学如图 2.3 所示。SiO₂ 填料使得 bvi02 的 α 松弛随着温度变化呈线性关系，这归因于空间限制效应。

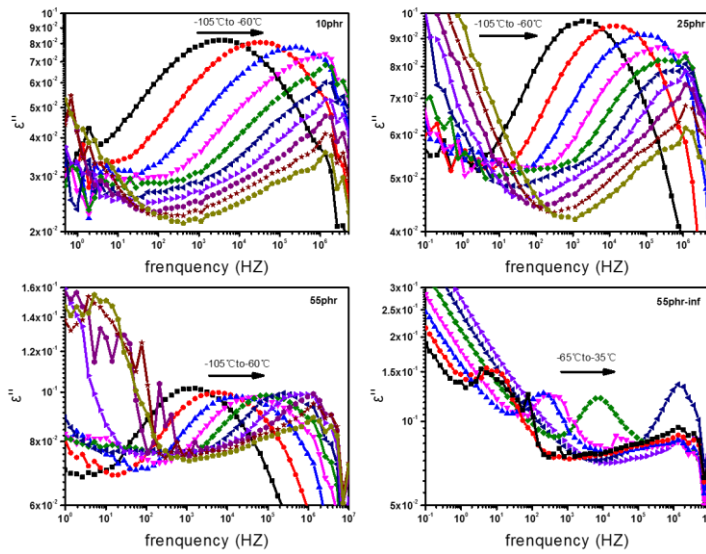


图 2.4 路径 A 过程中 10 phr (a), 15 phr (b) 和 55 phr (c-d) SiO₂ 增强的 PDMS 样品的频率与介电损耗常数 (ϵ'') 的图谱曲线。

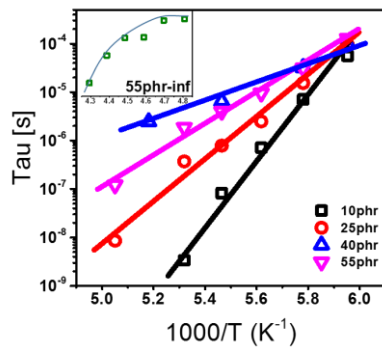


图 2.5 10-55phr SiO₂ 填充 PDMS 样品 α 松弛和 55phr 增强样品的界面松弛 (绿色符号和

线) 的 Arrhenius 图谱。

PDMS 纳米复合材料中不同 SiO₂ 含量的结构介电损耗图谱如图 2.4 所示。纳米复合材料中每种弛豫的动力学 Arrhenius 图谱如图 2.5 所示。对于 10, 25 和 40phr SiO₂ 填料增强 PDMS, 随着填料含量的增强, 结构松弛 α 移动速率逐渐减缓, 说明随着填料含量的增加, 分子链空间约束效应逐渐增强。在 55phr 的 SiO₂ 填充 PDMS 复合材料中, 结构松弛 α 快于 40phr, 这可能归因于填料在较大含量下的聚集, 并且界面的松弛出现在 -65°C 并且随着温度的升高快速向高频移动。由于温度的升高为界面层中的分子链提供了新的能量, 使其具有新的松弛 (β)。

2.2.2 填料增强硅橡胶的松弛行为

由于 40 phr 的填料增强的 PDMS 样品 (bvi02) 在路径 A 的实验过程中没有出现界面松弛行为, 而且结构松弛 α 的速率达到了极值。因此我们设计实验利用 γ 射线辐照改变 bvi02 样品的分子链交联结构, 在路径 B 的等温条件下的实验中, 实时观察等温结晶过程中其介电松弛行为。等温结晶温度选择为 -105°C, 在此温度下 bvi02 样品结晶过程需要一定时间并有较快的速度。在路径 B 中其他填料含量 (10phr, 25phr 和 55phr) 的样品没有出现类似 bvi02 样品的松弛行为, 这推测是由于样品的结晶温度和动力学速度导致的。

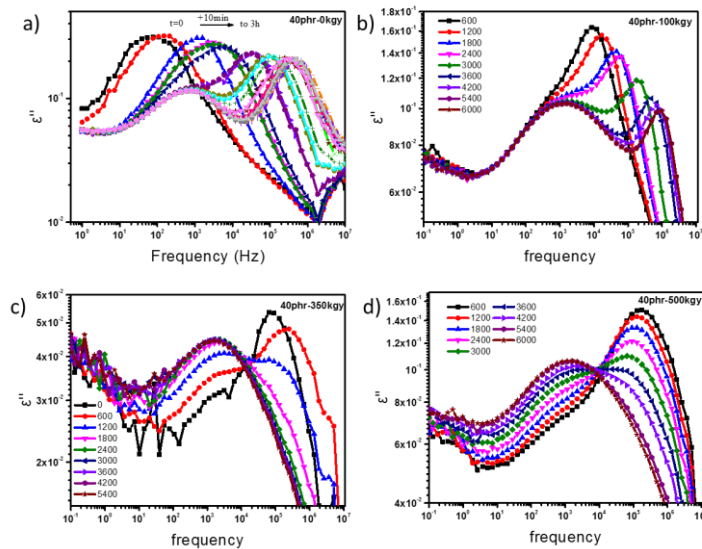


图 2.6 路径 B 过程中不同辐照剂量的 40phr SiO₂ 填充的 PDMS 样品 0kgy a), 100kgy b), 350kgy c) 和 500kgy d) 的频率与介电损耗常数 (ϵ'') 的图谱曲线。

如图所示, 图 2.6a 中的介电谱在初始状态实际上由一个峰组成, 随着时间的推移, 在较低频率处产生第二个更宽的峰。最后, 高频非晶峰保持在 10⁵~10⁶HZ,

并且同时还可以看到表征 CAP (受约束的非晶相) 的宽弛峰。令人惊讶的是, 在结晶期间, 似乎两个峰大致保持它们的形状以及它们各自的幅度, 仅它们的峰位置随着时间的推移发生变化。类似地, 图 2.6d 中的光谱在初始状态时实际上由一个峰组成, 随着时间的推移, 在较低频率处产生第二个更宽的峰。与低辐照剂量不同的是, 在初始状态高频非晶峰完全消失, 只有表征 CAP 的宽弛峰是可见的。令人惊讶的是, 在结晶期间, 似乎两个峰大致保持它们的形状以及峰位置, 并且仅它们各自的幅度在逐渐变化。图 2.6b 和 c 中的介电谱可以看作两个峰的演化过程。因此, 在结晶期间的所有时间, $\epsilon''(\omega, t)$ 可以用两个贡献的总和来描述, 一个用于 CAP 的 α_c -松弛, 一个用于常规非晶相的普通 α -松弛。

为了准确描述图 2.6 中的松弛行为的变化过程, 我们使用 Havriliak-Negami (HN) 函数计算特征时间 τ (Tau) 和峰值强度参数 $\Delta\epsilon$, 用来描述峰值位置和幅度的变化趋势。在图 2.7a 中, α_c -松弛过程的峰值频率与时间无关, 并且峰值位置的值的范围在 10^{-4} 的范围内, 这远小于图 2.7b 中 α -松弛峰值频率的变化范围。 α_c -松弛过程的峰位置取决于温度, CAP 的含量和生长趋势由图 2.7c 中 $\Delta\epsilon$ 的变化表明。其中, 对于未经辐照的 40phr SiO₂ 填充的 PDMS 纳米复合材料, 峰值振幅随时间增加保持不变。随着时间的增加, 辐照交联的样品的峰值幅度逐渐增大, 350kgy 照射剂量样品的生长速率达到最大值。

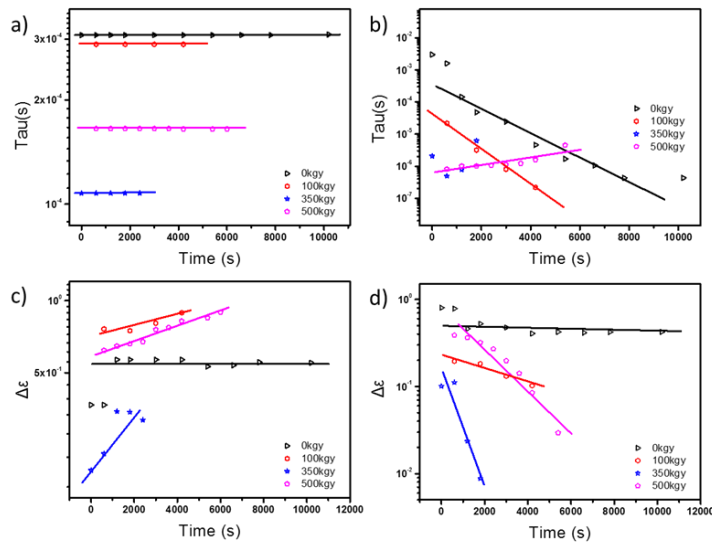


图 2.7 对于不同辐照剂量的纳米复合材料样品在等温结晶过程中 α_c -松弛 (a, c) 和 α -松弛 (b, d) 的特征松弛时间 Tau 和介电强度 $\Delta\epsilon$ 与时间的关系。

α -松弛的变化规律与 α_c -松弛有所不同。如图 2.7b 所示, 随着时间的推移 tau 的值从低频到高频快速移动。随着辐照剂量的增加, 介电强度随时间的变化速率逐渐增加。对于 500kgy 辐照样品, 变化趋势变得稳定并且峰位置在高频出现, 这与 0kgy 和 100kgy 样品的趋势相反。对于高辐照剂量, 界面层中分子链的移动

能力要弱得多。类似地， α -松弛的介电强度 $\Delta\epsilon$ 的变化趋势与 α_c -松弛的相反。对于没有辐照的 bvi02，其峰值介电强度 $\Delta\epsilon$ 随时间保持不变。随着时间的增加，辐照样品的峰值介电强度 $\Delta\epsilon$ 逐渐减小，350kgy 照射剂量样品的 $\Delta\epsilon$ 变化速率达到最大值。

2.4 讨论

2.4.1 填料在硅橡胶基体中对结构的影响

硅橡胶的正常使用伴随着填料增强，并且硅橡胶中的填料不是以与橡胶分子紧密结合的结构存在。研究表明，有具有宏观界面和微观界面的被称为结合胶的结构存在。在填料聚合物中，由于填料颗粒较大的比表面积，由于引入其填料颗粒引起的微观界面效应通常非常显著。界面问题是影响复合材料介电性能的重要因素。我们研究了不同填料含量的硅橡胶的宽频介电谱（BDS）。通常填料的含量是工业制备橡胶材料的一个重要参数。如图 2.2 和 2.3 所示，添加填料使得松弛时间相对于温度反函数的曲线变得更加规则，这类似于线性函数。在图 2.5 中可以得到相似的结果。因此，我们可以得出结论，填料的添加对分子链的结构松弛行为具有较强的抑制作用，并使它们遵循一定的线性规律。为了观察填料的加入是否导致不同的弛豫行为（界面层中分子链的松弛），我们通过改变填料含量来改变介电松弛谱的运动趋势，以调控界面层分子链的数量和界面层结构。在图 2.4 中，我们可以看到界面层的松弛行为随着填料含量的增加而逐渐出现，而 55 phr 样品的界面松弛行为已成为 -65°C 至 35°C 的主要松弛行为。在图 2.5 中，可以观察到对温度反函数的松弛时间曲线，界面层的松弛行为不同于结构松弛函数，其呈现二次函数的趋势。

2.4.2 填料增强硅橡胶结晶过程中的松弛行为

在低温下分子链的松弛可以表征其结晶能力、填料的约束效应、交联程度以及链的团聚状态的方式。随着辐照剂量的增加，样品的结晶能力降低，这与图 2.1 中的 DSC 实验结果一致。 SiO_2 增强的硅橡胶在低温下的松弛反映了其分子链从无序到有序结构的转变，没有晶体结构和焓的变化。该分子链尺度的松弛对介电响应特别敏感，并且在冷等温过程中表现为 α -松弛。为了研究低温下的界面弛豫行为和分子链从无序到有序排列，我们设计了路径 B 的低温淬火和等温实验。在等温过程中，分子链重排形成更规则的结构，在 DSC 测试中，在此过程中焓不

变。然而，在 -105°C 时，40phr 样品的界面层移动更加活跃和敏感，而 55phr 样品需要更高的温度来为界面层的松弛行为提供能量，并且界面层的分子链能量太弱而无法移动。在路径 B 中，发生两个松弛行为， α -松弛是无序分子链的重新排序， α_c -松弛表征受限制的松弛行为。然而， α_c -松弛的变化与其在低温下的结晶能力有关。从图 2.2 中可以看出，随着照射剂量的增加，材料的结晶能力逐渐减弱。350kgy 剂量辐照下硅橡胶的主要反应是交联，而对于 500kgy 样品，已经产生了裂化反应。分子的交联使松弛运动减慢并限制效应增加。分解反应使分子链变短，松弛运动减弱，从长程变为短程。这与我们的结论一致。因此，分子链的 α_c -松弛运动可以更直接地反映分子链的受限情况。并且在分子链断裂后，对于 500kgy 样品，两个松弛演变成 α_c -松弛变弱而伴随 α -松弛行为增强，我们可以定量地将其视为从无序结构到有序结构的转换过程。

2.5 小结

在目前的工作中，我们研究了聚合物填料相互作用及其对填充在氧化硅纳米颗粒中的聚二甲基硅氧烷（PDMS）网络中的分子运动性的影响。为此，我们采用差示扫描量热法（DSC）和宽频介电松弛谱（BDS）对分子链的松弛行为进行表征。本研究的结果显示纳米颗粒对与玻璃化转变相关的节段动力学具有显著影响，表现为结晶能力被严格限制，并且纳米颗粒周围几纳米厚度的界面层中分子迁移率的强烈降低。这些实验技术是互补的，覆盖了较大的频率范围，并允许在很大的时间尺度内观察聚合物的节段动力学，并且给出了非常一致的结果。

从实验结果可以看出，添加填料确实对橡胶界面层的分子链具有抑制作用，这种效应在低温环境（接近结晶温度）下具有明显的节段松弛行为（segmental relaxation）。并且通过对等温结晶过程松弛行为的进一步研究，我们发现原始的冷冻分子链会发生快速重排，并主要依赖于界面层的分子链运动。并且运动的形式随着交联程度而变化：快速位置变化演化成为两个峰值的反向幅度变化。介电谱的研究可以更准确地表征分子在低温环境中的分子链松弛行为，并与结构演化相对应。松弛行为的变化可以反映界面层中分子链的限制。这为我们研究分子微观分子链运动提供了新的途径。

参考文献

- [1] DR Paul, Lloyd M Robeson. Polymer nanotechnology: nanocomposites[J]. *Polymer*. 2008, 49(15): 3187-3204
- [2] Liliane Bokobza, Jean-Paul Chauvin. Reinforcement of natural rubber: use of in situ generated silicas and nanofibres of sepiolite[J]. *Polymer*. 2005, 46(12): 4144-4151
- [3] Jonathan N. Coleman, Martin Cadek, Kevin P. Ryan, Antonio Fonseca, Janos B. Nagy, Werner J. Blau, Mauro S. Ferreira. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial region. Experiment and modeling[J]. *Polymer*. 2006, 47(26): 8556-8561
- [4] G. J. Papakonstantopoulos, K Yoshimoto, M Doxastakis, P. F. Nealey, J. J. de Pablo. Local mechanical properties of polymeric nanocomposites[J]. *Physical Review E Statistical Nonlinear & Soft Matter Physics*. 2005, 72(1): 031801
- [5] Daniel Fragiadakis, Polycarpos Pissis. Glass transition and segmental dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites studied by various techniques[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007, 353(47-51): 0-4352
- [6] E Bilotti, HR Fischer, T Peijs. Polymer nanocomposites based on needle - like sepiolite clays: Effect of functionalized polymers on the dispersion of nanofiller, crystallinity, and mechanical properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008, 107(2): 1116-1123
- [7] T Ramanathan, AA Abdala, S Stankovich, DA Dikin, M Herrera-Alonso, RD Piner, DH Adamson, HC Schniepp, XRRS Chen, RS Ruoff. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites[J]. *Nature nanotechnology*. 2008, 3(6): 327
- [8] D. R. Paul, L. M. Robeson. Polymer nanotechnology: Nanocomposites[J]. *Polymer*. 2008, 49(15): 3187-3204
- [9] Emmanuel Logakis, Christos Pandis, Vasilios Peoglos, Polycarpos Pissis, Charalampos Stergiou, Jürgen Pionteck, Petra Pötschke, Matej Mičušík, Mária Omastová. Structure - property relationships in polyamide 6/multi - walled carbon nanotubes nanocomposites[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2009, 47(8): 764-774
- [10] Julien Berriot, Hélène Montes, François Lequeux, Didier Long, Paul Sotta. Evidence for the shift of the glass transition near the particles in silica-filled elastomers[J]. *Macromolecules*. 2002, 35(26): 9756-9762
- [11] Shushan Gong, Quan Chen, Joseph F Moll, Sanat K Kumar, Ralph H Colby. Segmental dynamics of polymer melts with spherical nanoparticles[J]. *ACS Macro Letters*. 2014, 3(8): 773-777
- [12] P Klonos, A Panagopoulou, L Bokobza, A Kyritsis, V Peoglos, P Pissis. Comparative studies on effects of silica and titania nanoparticles on crystallization and complex segmental dynamics in poly (dimethylsiloxane)[J]. *Polymer*. 2010, 51(23): 5490-5499
- [13] Daniel Fragiadakis, Liliane Bokobza, Polycarpos Pissis. Dynamics near the filler surface in natural rubber-silica nanocomposites[J]. *Polymer*. 2011, 52(14): 3175-

3182

- [14] P Klonos, I Ya Sulym, MV Borysenko, VM Gun'ko, S Kriptomou, A Kyritsis, P Pissis. Interfacial interactions and complex segmental dynamics in systems based on silica-polydimethylsiloxane core-shell nanoparticles: dielectric and thermal study[J]. *Polymer*. 2015, 58: 9-21
- [15] Panagiotis Klonos, Christos Pandis, Sotiria Kriptomou, Apostolos Kyritsis, Polycarpos Pissis. Interfacial effects in polymer nanocomposites studied by dielectric and thermal techniques[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation*. 2012, 19(4): 67-68
- [16] Zhi-Gang Wang, Benjamin S Hsiao, Eric B Sirota, Pawan Agarwal, Srivatsan Srinivas. Probing the early stages of melt crystallization in polypropylene by simultaneous small-and wide-angle X-ray scattering and laser light scattering[J]. *Macromolecules*. 2000, 33(3): 978-989
- [17] M Imai, K Kaji, T Kanaya. Orientation fluctuations of poly (ethylene terephthalate) during the induction period of crystallization[J]. *Physical review letters*. 1993, 71(25): 4162

第3章 填料增强硅橡胶拉伸诱导结晶

3.1 引言

聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)是一种重要的具有广泛应用的橡胶。其具有独特的性能,如耐热性,电绝缘性和化学稳定性^[1-8]。PDMS在目前的工业橡胶中,由于分子间较弱的作用力和链内自由旋转的能力,其具有最低玻璃化转变温度(T_g 约-110°C),因此在低温下表现出优异的性能。在过去的60年里,由于这些优异的低温性能和复杂的结构,PDMS已被广泛用作寒冷环境中的高性能产品,如密封环,压垫,航空航天用振动支架等^[9-12]。实际上,PDMS是一种半结晶聚合物,其结晶能够由于降低温度或施加应变引起,进而影响PDMS在低温下的弹性。因此,了解PDMS在低温变形下的结构转变是非常重要的。

虽然PDMS的低温结构演化性能的重要性已得到公认,并且结合功能基团来抑制结晶的方法已在工业中被广泛采用,但PDMS低温环境拉伸诱导结晶(SIC)行为尚未得到深入研究^[13]。在低温(低于室温但高于 T_g)下,PDMS可形成三相,包括中间相(mesophase), α 型和 β 型晶体^[14]。PDMS的中间相可具有接近柱状相的平行螺旋结构^[15],类似于聚二乙基硅氧烷(PDES)的液晶相^[16-18]。PDMS的 α 型晶体具有单斜晶格,晶胞参数 $a = 1.439\text{nm}$, b (纤维轴) = 0.840nm , $c = 0.854\text{nm}$, $\beta = 55.6^\circ$,其中分子链呈2/1螺旋构象^[19]; β 型晶体为中心四方晶体结构,晶胞参数 $a = b = 0.83\text{nm}$, c (纤维轴) = 1.20nm , 4/1螺旋构象^[20,21]。在无形变状态下,冷却过程中PDMS的结晶起始温度(T_{onset})在-50°C至-90°C的较宽的范围内,并且会受到不同约束条件的影响,例如分子量(MW)^[22,23],溶剂^[24],交联^[25,26],纳米填料等因素^[27-31]。在一定范围内增加摩尔质量或交联程度可以增加 T_{onset} ,并且溶剂和纳米填料的存在分别导致 T_{onset} 的降低和增加。需要注意的是,在PDMS中加入纳米二氧化硅填料不仅可以促进结晶^[32],还可以形成双网络结构^[33-35]并维持大应变的变形,从而确保SIC的发生。

SIC是影响弹性体机械性能的关键问题^[36-39]。众所周知,SIC在天然橡胶中具有自增强效应^[40]。与天然橡胶^[41]相比,PDMS的SIC研究较少,可能受到低温拉伸样品的原位表征技术的限制。据研究,X射线衍射结果显示二氧化硅填充的PDMS的无形变的情况下结晶发生在约-60°C,而预拉伸的样品在约-30°C的温度下开始结晶,并且进一步降温导致结晶度增加^[42]。利用原位偏振近红外吸收光谱,Klimov等^[43]研究了交联PDMS在室温至-40°C温度下的循环拉伸回复过程中

的 SIC。链取向与循环应变的同步演化表明在室温下不发生结晶，而在-40℃下链取向与循环应变的非同步演化证明了 SIC 的发生。通过对预拉伸的 PDMS 降温后进行 WAXS 测量，Tosaka 等人^[14]观察了不同温度下的不同相结构。在室温下，在大应变下获得中间相^[16-18]，而在-100℃下，PDMS 分别在小形变和大形变情况下结晶成 β 型和 α 型晶体。根据结果，他们推测这些晶体可能在应变温度空间中转化。Tosaka 和 Tashiro 也成功地生长了线性 PDMS 的单晶，并获得了四种形式的选区电子衍射 (SAED) 图案，并与 WAXS 图案进行了比较^[44]。 β 和 α 型晶体的存在和结构变化得到了证实，但他们认为 PDMS 链的构象和具有高度延伸链的晶体形式是未知的。然而，由于原位表征技术的限制，低温下拉伸诱导 PDMS 结构转化的研究较为缺乏。实际上，由于拉伸诱导结构转变的非平衡性质，施加外力如剪切或拉伸应力可能会逆转不同晶型的热力学稳定性，并带来与平衡静态条件下不同的动力学路径，例如聚乙烯^[45, 46]和全同立构聚丙烯^[47, 48]等其他聚合物^[49, 50]。

3.2 实验部分

3.2.1 样品制备及方法

本章节采用的硅橡胶原料（型号：110-2， $M_n = 6.5 \times 10^6$, 0.23%/mol 乙烯基含量）购自浙江新安化工集团有限公司（中国）。用作交联剂的过氧化二苯甲酰（BPO）购自成都科龙化学试剂工业有限公司（中国）。沉淀二氧化硅（Z142）购自青岛罗地亚有限公司（中国）。其他材料都是市售的。通过扭矩流变仪（RC400P, HAAKE Co., Ltd, Germany）制备混合橡胶。纯橡胶和 BPO 的重量比为 100:2，填料（Z142）浓度保持在 40 phr（二氧化硅的重量含量）的范围内，表 3.1 详细描述了 40phr 二氧化硅填充 PDMS 样品的配方和含量。

表 3.1. 40phr 二氧化硅填充 PDMS 样品的配方和含量

成分	含量 (g)	份数 (phr ^a)
PDMS	50	100
羟基硅油	2	4
硫化剂 (BPO)	1	2
填料 (Z142)	20	40

^a 每 100 份橡胶重量(phr).

本章样品通过两步混合方法制备。将母料橡胶和二氧化硅在 378K 下混合 30 分钟，并且转速为 90rpm。在室温静置 2 周待其完全吸附，在室温以 60rpm 将交联剂 BPO 加入，在转矩流变仪中密炼 15 分钟。在平板硫化机(P300E, DR COLLIN Co., Ltd, Germany) 中在 433K 下在 20MPa 的压力下用混合橡胶制备交联的硅橡胶片 10 分钟。所得橡胶片的厚度为 1mm。

3.2.2 样品结构表征方法

1. 差示扫描量热法 (DSC)

使用 TA Q2000 系列 DSC 仪器在氦气气氛中在 -180 至 40°C 的温度范围内研究材料的热转变，用铟（用于温度和焓）和蓝宝石（用于热容量）校准。将约 8mg 质量的样品在标准 T_{zero} 铝盘（用于粉末）中封闭。对于典型的测量，冷却和加热速率固定为 10°C/min。

2. 动态力学分析测试 (DMA)

DMA 测量在张力模式下在 RSA-G2 (TA Instruments) 上进行。振荡温度斜坡测量在 1Hz 的恒定频率下进行，并且在 20 至 -140°C 冷却的温度下进行 0.1% 的应变震动。

3. 拉伸变形过程中的原位同步辐射 WAXS 实验

使用自制的低温拉伸试验机拉伸样品，在此期间同时记录应力-应变曲线和同步辐射 WAXS 测量。拉伸试验机是一种双辊结构，类似于 Sentmenat 拉伸流变仪，其中得到 Hencky 应变 (ϵ)。设计液氮腔用来实现低温环境，同时使用氮气流平衡温度，并将温度波动控制在 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 范围内。实验将样品夹紧固定在两辊上，在室温下放入空腔中，使用液氮冷却至设定温度。在稳定温度 2 分钟后，对样品施加恒定的 Hencky 应变率 ($\dot{\epsilon}$) 为 0.002s^{-1} 的拉伸形变。将样品在 -45 至 -65°C 的温度下拉伸直至断裂。注意，实验显示在更低温度（低于 -70°C）下拉伸在施加变形之前发生温度驱动的结晶而不是 SIC。为了验证拉伸诱导相变的可逆性，还在 -50 和 -60°C 下以相同的应变速率拉伸回复。根据拉伸断裂试验的实验结果，该试验选择回复的最大应变 (ϵ_{max}) 分别为 1.12 和 0.76。

3.2.3 实验数据处理方法

拉伸变形过程中的原位同步辐射 WAXS 表征在上海同步辐射装置 (SSRF) 的 BL16B1 光束线站进行，波长 (λ) 为 0.124nm。使用 Mar165 CCD 检测器 (2048 \times 2048 像素，像素尺寸为 $80 \times 80 \mu\text{m}^2$) 收集二维 (2D) WAXS 图案，曝光时间为 15 秒，另 5 秒用于信号读取。校准后得到样品与检测器距离为 174.2 mm。使

用 FIT2D 软件用于扣除空气背底部分后分析 2D WAXS 衍射图。其中结晶度(χ_c)是从一维 (1D) WAXS 积分曲线的多峰拟合结果获得的, 如图 3.1a 所示。其中分别标示出了结晶相和非晶相的多个高斯拟合峰。相对应的结晶度 (χ_c) 通过以下等式计算^[51]:

$$\chi_c = \frac{\sum A_c}{\sum A_c + \sum A_a}$$

其中 A_c 和 A_a 分别代表 WAXS 曲线的 1D 积分曲线中的晶体和无定形峰面积总和。并且使用这种方法计算了中间相和 mask 部分晶体信号的相对含量。

根据 Hermans 的取向函数^[52], 无定形的取向参数 (f_{am}) 是从方位角强度分布的单个高斯拟合峰的半峰全宽 (FWHM) 获得的, 该方位强度分布由 Polanyi 方程修正^[53], 定义为:

$$f_{am} = \frac{3 \langle \cos^2 \varphi \rangle - 1}{2}$$

其中, φ 是分子链主轴与取向方向之间的角度。 $\langle \cos^2 \varphi \rangle$ 定义如下:

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin \varphi d\varphi}$$

其中 $I(\varphi)$ 是一维方位角积分强度分布。当无定形的取向是理想的单轴取向时, f_{am} 等于 1, 而对于各向同性取向状态, f_{am} 等于 0。

晶体晶面间距 d 通过布拉格 (Bragg) 方程 ($2d \sin \theta = n\lambda$) 计算。这里, θ 是 X 射线束与平面之间的角度, λ 是 X 射线的波长。

如引言部分所述, PDMS 可以形成 α 型和 β 型晶体。为了便于分析, 图 3.1b 和 c 分别呈现 α 型和 β 型的 2D WAXS 衍射图案^[14,19], 其中标示出了其晶格平面的衍射。在图 3.1b 中, 在 2θ 为 10.42° , 12.08° , 17.18° 和 20.00° 处的特征衍射峰表示的晶面 Miller 指数分别是 (001) / (110), (200), (-111) / (020) 和 (021) α 型晶体的晶面。图 3.1c 中在 2θ 为 10.41° , 17.22° 和 20.00° 处的三个特征衍射分别为 β 型晶体的 (011), (020) 和 (121) / (013) 晶面。

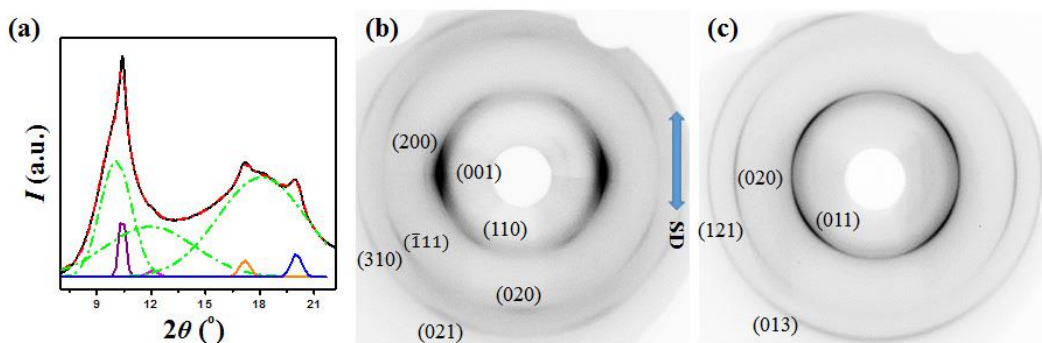


图 3.1 (a) 在结晶 PDMS 的 WAXS 曲线上拟合的多个高斯峰的示意图 (绿色虚线和彩色实线分别代表无定形和晶体部分); (b, c) 分别在典型 α 型和 β 型 2D WAXS 衍射图案标记对应晶体衍射峰的晶面 Miller 指数; 拉伸方向 (SD) 是竖直方向, 蓝色双头箭头所示。

3.3 实验结果

3.3.1 PDMS 静态结晶行为

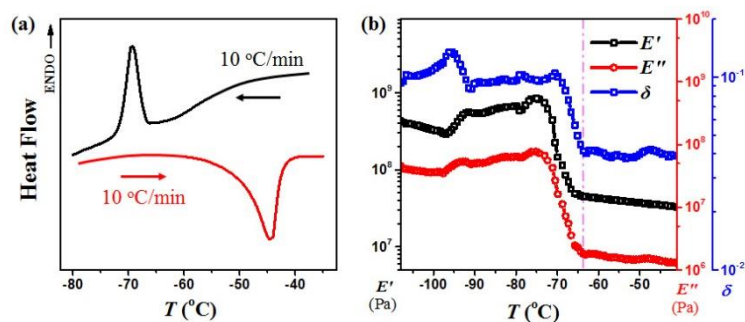


图 3.2 (a) 以 10 °C/分钟的冷却和加热速率得到的 DSC 曲线。(b) 储能模量 (E'), 损耗模量 (E'') 和损耗因子 ($\tan\delta$) 与温度 (T) 的 DMA 曲线。

如图 3.2a 所示, PDMS/二氧化硅样品的熔融和结晶温度分别为约 -44 和 -66 °C。如图 3.2b 所示, 在约 -64 °C 的温度下, 动态机械分析 (DMA) 得到的 E' , E'' 和 $\tan\delta$ 的突然上升是二氧化硅填充硅橡胶结晶的结果。基本上与 DSC 的实验结果一致。

3.3.2 同步辐射 X 射线在线表征拉伸诱导结晶

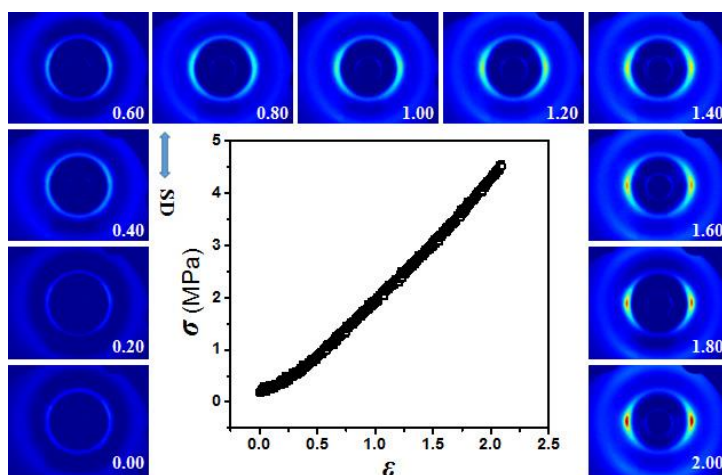


图 3.3 在 -45 °C 单轴拉伸变形期间获得的应力-应变 (σ - ϵ) 曲线和原位 2D WAXS 衍射图; 其中右下角的白色数字代表相应的应变, 拉伸方向 (SD) 竖直, 如蓝色双箭头所示。

图 3.3 所示为在 -45 °C 下在单轴拉伸变形期间获得的典型的 2D WAXS 衍射图和相应应力-应变曲线, 其中未观察到结晶信号。应力在低应变时略微增加, 之后随着应变几乎呈线性增长, 直至大约 2.09 的应变下断裂。在拉伸开始时, 2D WAXS 衍射图显示出各向同性的无定形环, 其逐渐在赤道方向 (垂直于拉伸方向)

汇聚，表明无定形拉伸诱导取向的发生。进一步增加应变，中间相（mesophase）的一对较尖锐信号出现在赤道方向的无定形位置，如图 3.3 应变区间 1.40 至 2.00 范围的 2D WAXS 图样所示。Odlberg 和 Tosaka 已经讨论了 PDMS 的中间相^[14, 42]，认为中间相与取向的无定形组分不同的短程有序结构。在 PDES 的结晶行为研究中也发现了类似的相结构和相互转化^[16-18, 54-56]。

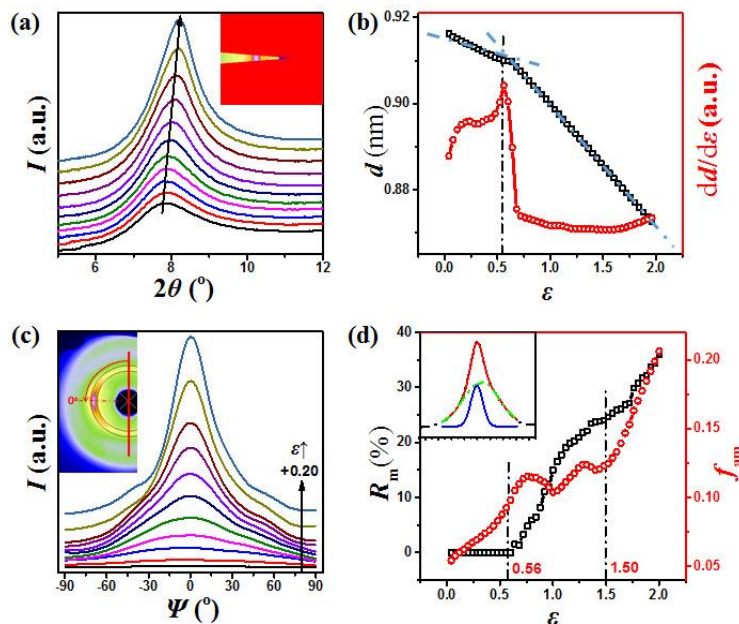


图 3.4 (a) 在 -45°C 拉伸期间在赤道方向上 mask 的 1D WAXS 曲线积分（积分范围在插图中说明）；(b) 由 (a) 中的峰值位置计算得出间距 d （黑色方形线）及其导数（红色圆形线）随应变变化曲线；(c) 在 -45°C 下变形期间如插图所示方向积分的方位角强度分布曲线；(d) 在 -45°C 下变形期间中间相的相对含量 (R_m , 黑色方线) 和无定形的取向参数 (f_{am} , 红色圆圈线)；其中，插图显示了 (c) 中方位角强度分布曲线的高斯拟合。

图 3.4a 显示了在 -45°C 变形期间赤道线方向 mask 的 1D WAXS 强度积分曲线。随着应变的增加（沿图 3.4a 中的黑色箭头方向），强度的最大值移动到更高的 2θ 值并且衍射峰变得更尖锐。根据峰位置和布拉格定律，计算 d 间距及其导数，如图 3.4b 所示。随着应变的增加， d 间距的演变呈现出明显的两阶段过程，其转折点处于约应变 0.56。 d 间距的两阶段演变进一步支持拉伸确实诱导 PDMS 的中间相的形成而不是单独的无定形链的取向，尽管新的散射峰与定向的无定形取向重叠。此外，如图 3.4c 所示，在拉伸过程中散射强度的方位角分布进一步证实了中间相的形成。伴随初始拉伸阶段的应变增加，散射强度的方位角分布变窄，表明由拉伸引起的取向无定形的存在。然而，在拉伸的后期阶段，散射强度的方位角分布显然不是单个高斯峰，而是尖峰和宽峰的叠加。尖峰的出现与 d 间距的转折点重合，证实了中间相的形成。中间相组分的定量分析是通过分峰拟合成两个高斯峰来完成的，如图 3.4d 中的插图所示。将中间相的相对含量 (R_m) 和无

定形的取向参数 (f_{am}) 绘制为图 3.4d 中的应变 (ϵ) 的函数。在施加应变后, f_{am} 立即增加, 而 R_m 保持在 0 并且在大约 0.56 的应变下开始增加。中间相的出现减缓了中间应变范围内 f_{am} 的增加, 而应变进一步增加到约 1.50 时, f_{am} 和 R_m 的斜率再次急剧增加。在 PDMS 拉伸期间, 取向的非晶相和中间相的共存类似于 PDES^[16-18], 这可能是由于其结构不均匀性导致。

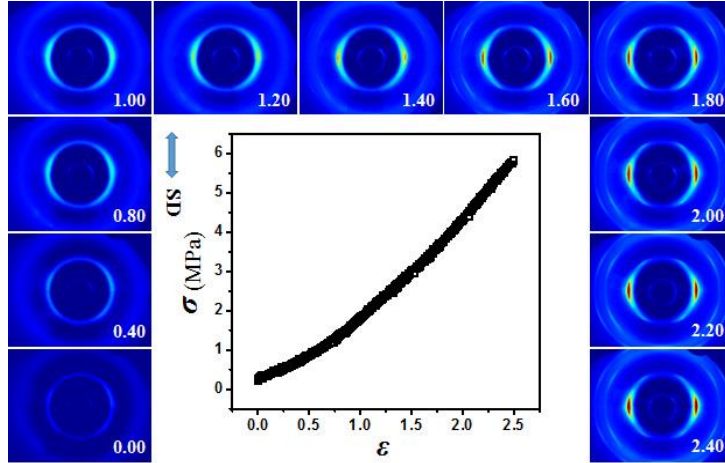


图 3.5 -50°C 单轴拉伸变形期间获得的应力-应变 (σ - ϵ) 曲线和原位 2D WAXS 衍射图; 其中右下角的白色数字代表相应的应变, 拉伸方向 (SD) 是竖直的, 如蓝色双头箭头所示。

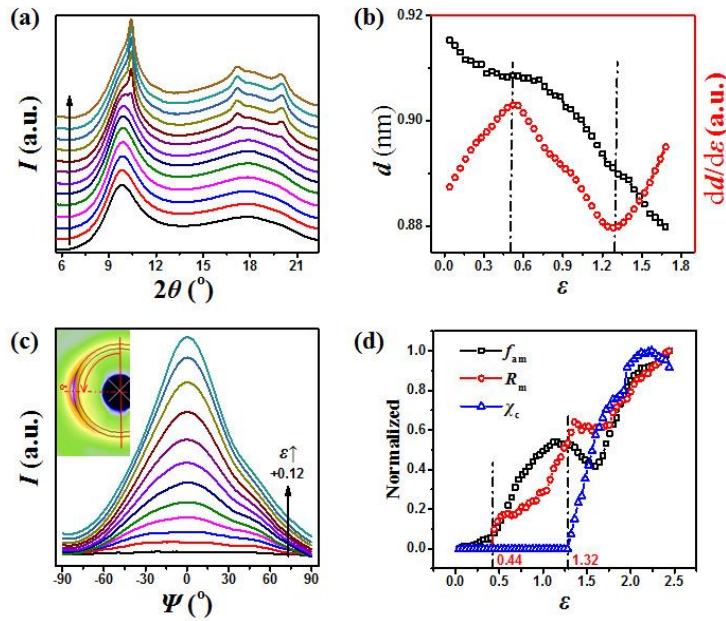


图 3.6 (a) 在 -50°C 拉伸期间的 1D WAXS 曲线积分; (b) 由 (a) 中的峰值位置计算出间距 d (黑色方形线) 及其导数 (红色圆形线) 随应变演化曲线; (c) 在 -50°C 下变形期间如插图所示方向积分的方位角强度分布曲线; (d) 在 -50°C 下变形期间归一化的结晶度 (χ_c), 中间相的相对含量 (R_m) 和无定形的取向参数 (f_{am}) 随应变的演化规律。

图 3.5 给出了在 -50°C 下在拉伸过程中得到的应力-应变曲线和典型 2D WAXS 衍射花样。虽然 PDMS 在此过程中发生 SIC, 但应力-应变曲线与 -45°C 时的应力

-应变曲线非常相似。与各向同性无定形衍射环开始，施加应变导致强度汇聚至赤道。在大应变，出现 α 型的晶体衍射 WAXS 图，表明出现 α 型晶体的 SIC 过程。在 -50°C 不同应变下 1D WAXS 曲线于图 3.6a 呈现。在应变约为 1.32 时在 2θ 为 10.42° , 17.18° 和 20.00° 出现了 α 型晶体的晶体衍射峰。根据等式 (3.1) 计算结晶度 (χ_c)，将其归一化并在图 3.6d 中用蓝色三角形符号线示出。按照与图 3.4a 相同的方法，我们在赤道方向获得 mask 积分 1D WAXS 曲线和计算出的 d 间距和其倒数如图 3.6b。导数曲线的两个转折点在应变分别为 0.44 和 1.32 出现。根据图 3.6a 衍射强度分布，结晶在应变约为 1.32 时发生，而倒数曲线在应变 0.44 处的转折点源于中间相的出现。同时， R_m 和 f_{am} 基于如在图 3.6c 中方位的强度分布计算得到。另外， α 型晶体的 (100) 衍射峰位于无定形和中间相叠加的宽峰 2θ 值较大一侧 (见图 3.6a)，图 3.6c 中的方位角强度分布曲线扣除了 (100) 衍射峰的贡献。图 3.6d 绘制了 χ_c , R_m 和 f_{am} 作为 ε 的函数。由于我们关注其演化趋势，所以参数归一化后绘制。施加的应变诱导无定形的取向，并且中间相在约 0.44 的应变下出现。 α 型晶体的结晶开始于大约 1.32 的应变，伴随着 R_m 和 f_{am} 的减少。这可能表明 α 型晶体从中间相和取向无定形转变。考虑面向无定形和中间相出现的不同的顺序，我们推测，中间相是更有利的转化为 α 型晶体的结构。

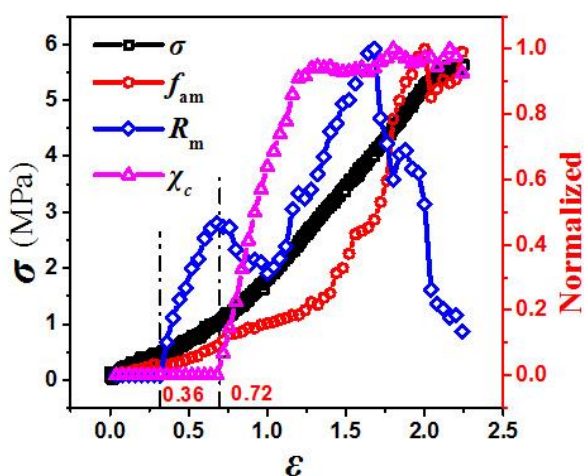


图 3.7 在 -55°C 拉伸变形过程中应变空间中应力 (σ)，归一化结晶度 (χ_c)，无定形取向参数 (f_{am}) 和中间相相对含量 (R_m) 随应变的演化规律。

在 -55°C 拉伸期间的结构演变类似于 -50°C 。为简明起见，图 3.7 显示了是按照上述分析方法得到的 σ , χ_c , R_m 和 f_{am} 与 ε 的演变。在 -55°C 中间相和 α 型晶体的出现发生在应变分别约 0.36 和 0.72，小于它们在 -50°C 出现时的相应值，表明降低温度有利于结构排序。与 -50°C 相似， α 型的结晶伴随着 R_m 的明显降低，表明发生了从中间相向晶体的转变。在应变约为 1.25 时， χ_c 达到其平台值，结晶达到饱和。同时， R_m 在应变大约 1.68 时增加到最大值，随着应变进一步增加而呈

下降趋势。这表明过度拉伸导致从中间相向取向无定形转变而不是形成晶体，这与线圈-螺旋-伸直线圈的多级跃迁理论一致^[57, 58]。

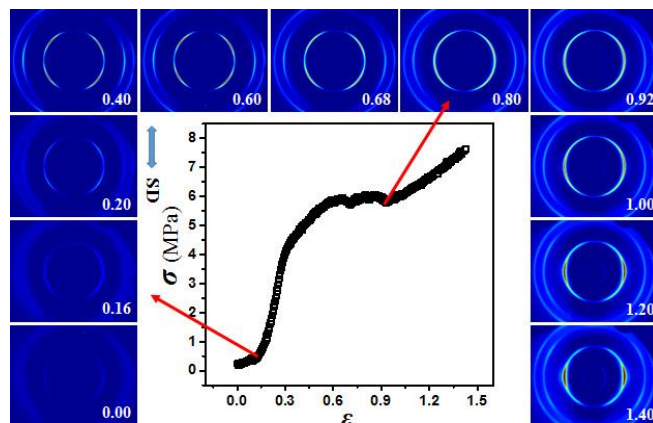


图 3.8 -60°C 单轴拉伸变形期间获得的应力-应变 (σ - ε) 曲线和原位 2D WAXS 衍射图；其中右下角的白色数字代表相应的应变，拉伸方向 (SD) 是竖直的，如蓝色双箭头所示。

在 -60°C 获得的应力-应变曲线与典型的 2D WAXS 衍射图展示在图 3.8 中，其显示了晶体-晶体转变过程。-60°C 时的应力-应变曲线与上述高温下的应力-应变曲线完全不同。应力首先增加，并在大约 0.16 应变时急剧上升，应变 0.68 时达到应力约为 6MPa 的平台。在应力平台之后，在大约 0.92 应变下发生二次硬化。相应地，在大约 0.16 的应变下，在 2D WAXS 衍射图中出现晶体衍射。在 0.20 至 0.68 的应变范围内，具有与 β 型晶体的一致四个弧的 2D WAXS 图，如图 3.1c 所示。四个衍射弧对应于 β 型晶体的 (011) 平面。进一步增加应变至 0.68 以上，WAXS 图中的第一个衍射环向赤道方向集中， α 型晶面特征衍射出现。

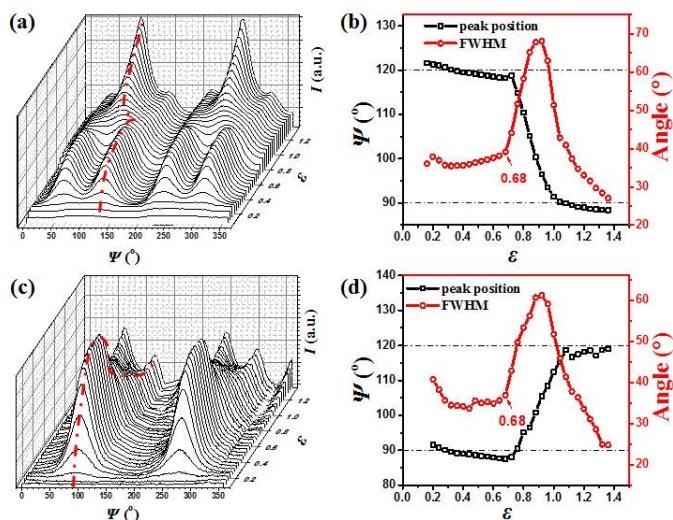


图 3.9 (a, c) 在 -60°C 的拉伸变形期间，衍射的方位角强度分布的演变在约 2θ (a) 10.42° 和 (c) 17.20° 处达到峰值，其中红色点划线跟踪特征峰路径；(b, d) 分别在 (a) 和 (c) 图中特征峰峰位置和 FWHM 的演变。

由于 α 型和 β 型晶体的之间的最显著差异是 WAXS 衍射峰方位角分布, 图 3.9a 中呈现了在 -60°C 时 2θ 约 10.42° 处的特征衍射面的演化曲线。随着应变增加, 两个峰首先出现在方位角 (ψ) 60° 和 120° 的位置, 这是 β 型的 (011) 平面的衍射信号 (从拉伸方向逆时针积分)。进一步增加应变导致两个峰合并成赤道方向 (90°) 的尖峰, 这是 α 型的 (001) 面的衍射。方位角峰的转变表明晶体随着应变的增加从 β 型转变为 α 型。图 3.9a 中的红色虚线表示峰值位置的路径。通过多个峰拟合, 获得峰值位置和沿着红色虚线的 FWHM, 并绘制为应变的函数, 如图 3.9b 所示。在低应变 (约 $\varepsilon < 0.68$) 时, 峰位置最初位于 120° 附近, FWHM 约为 35° 。应变从大约由 0.68 增加到 1.00, 峰值位置急剧变为 90° 并且随着应变进一步增加而几乎保持不变。随着峰值位置的转变和应变的增加, FWHM 先增加后减小。峰位置和 FWHM 的演变表明从 β 型到 α 型的转变开始于约 0.68 的应变并且在约 1.00 处完成。类似地, 2θ 为约 17.20° 处的特征衍射的方位角峰值位置和 FWHM 的变化也证实了从 β 型到 α 型的转变始于约 0.68 的应变, 如图 3.9c 和 d 所示。位于 $\psi = 90^\circ$ 处的峰, 即 β 型的 (020) 面的衍射信号, 首先出现后变成在 60° 和 120° 的两个峰, 这是 α 型的 (-111) 面的衍射信号。另外, 位于 0° 和 180° 的两个峰是 α 型的 (020) 面的衍射信号。

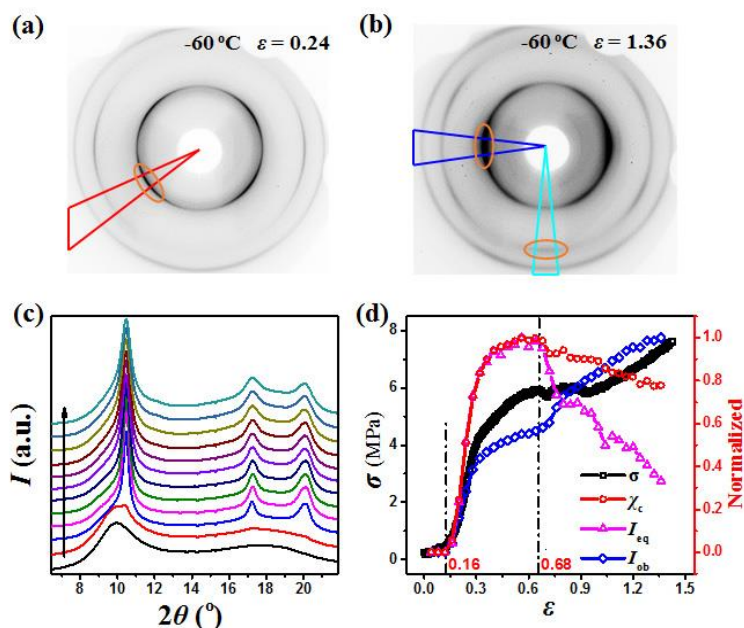


图 3.10 (a, b) 用于 mask 积分样品的 2D WAXS 衍射图说明 (分别在 -60°C 下拉伸至 $\varepsilon = 0.24$ 和 $\varepsilon = 1.36$), 其中, (a) 中的红色封闭区域是 β 型的 (011) 平面的倾斜方向 mask 信号 (I_{ob}), (b) 中的暗蓝色和浅蓝色封闭区域分别是 α 型 (001) 和 (020) 的赤道 (I_{eq}) 和子午方向 mask 信号; (c) 在 -60°C 单轴变形期间不同应变 2D WAXS 衍射图的一维强度分布图, 黑色箭头代表应变 (ε) 增加趋势; (d) -60°C 下变形期间应力 (σ), 结晶度 (χ_c) 和赤道 (I_{eq}) 和倾斜 (I_{ob}) mask 相对晶体含量归一化曲线。

由于 β 型和 α 型晶体的衍射图形之间的差异主要在于方位角强度分布，并且它们的衍射峰的 2θ 值重叠（参见图 3.10c 中的 1D 衍射曲线），因此难以分别定量获得他们的演化规律。然而，通过分别对于 β 型和 α 型在其相应的方位角范围内将强度 mask 积分，如图 3.10a (I_{ob}) 和 b (I_{eq}) 所示，可以定性得到它们的演化趋势。图 3.10d 以归一化绘制结晶度 (χ_c)， I_{ob} 和 I_{eq} 对 ε 的曲线，其中相应的应力-应变曲线也被绘制在一起用于比较。 β 型晶体在大约 0.16 的应变出现，并且进一步增加应变直至 0.68 后 χ_c 下降，对应于从 β 型到 α 型的转变。一致地， I_{ob} 和 I_{eq} 分别开始减少和增加，证实了拉伸诱导的 β - α 相变的开始。还要注意，它们的强度在方位角上彼此重叠， I_{ob} 和 I_{eq} 分别不代表 β 型和 α 型。在小于 0.68 的应变下， I_{eq} 的存在并不意味着 α 型的结晶，其实际上是由 β 型产生的。

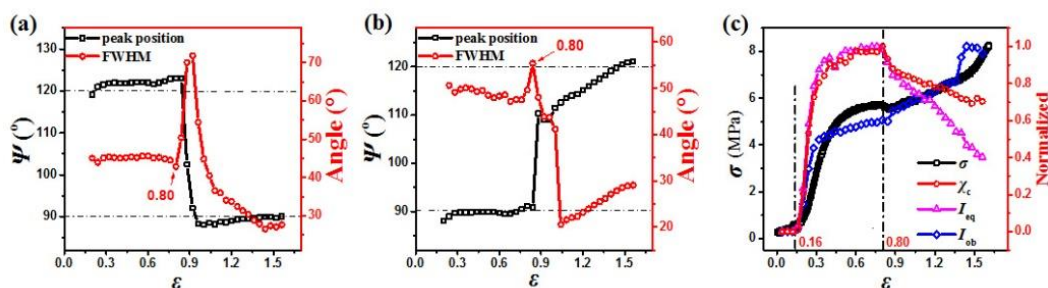


图 3.11 在 -65°C 的拉伸变形期间，在 2θ 约 (a) 10.42° 和 (b) 17.20° 的方位角强度分布中描绘的特征峰的峰位置和 FWHM 的演变；(c) 在 -65°C 变形期间应力 (σ)，结晶度 (χ_c) 和赤道 (I_{eq}) 和倾斜 (I_{ob}) mask 相对晶体含量归一化曲线。

在 -65°C 观察到与 -60°C 下相似的结构演变。为简明起见，我们仅分别在 -65°C 拉伸期间在 2θ 约 10.40° 和 17.20° 处的衍射峰的方位角峰位置和 FWHM 的演变，如图 3.11a 和 b 所示。通过上述相同的分析方法，图 3.11c 绘制了 σ ， χ_c ， I_{ob} 和 I_{eq} 对 ε 的曲线。基于图 3.11，我们分别得到 β 型的 SIC 的起始应变 0.16 和 0.80 的应变下的 β - α 相变。

3.3.3 拉伸回复实验结果

为了研究拉伸场对晶体结构演变的影响，我们进行了一个循环的拉伸回复实验来研究拉伸力卸载后的结晶行为。图 3.12a, c 和 e 给出了在三个循环拉伸实验中， σ 和 χ_c 随时间演化规律，其中最大应变 ε_{\max} 分别在 -50°C 下为 1.64，在 -60°C 下 $\varepsilon_{\max} = 1.12$ 和 0.76。在图 3.12b, d 和 f 中分别为相应过程中 $2\theta = 10.42^\circ$ 处的衍射峰的方位角强度分布，其中红色虚线为循环拉伸变形期间的最大应变 (ε_{\max}) 处。在图 3.12a 中，从 $\varepsilon = 0$ 到 $\varepsilon_{\max} = 1.64$ (在 820 秒) 的拉伸期间的应力-应变曲线类似于图 3.5 中的应力-应变曲线。当应变在 1050s 恢复到 0.42 的值时，应力减小

到零。在拉伸过程中, χ_c 在 1.46 应变 (750 秒) 升至 0.06, 然后几乎保持恒定。有趣的是, 在应变恢复过程中卸载拉力导致 χ_c 立即进一步增加, 在应变完全恢复后达到最大值 0.17。在应变恢复过程中, 如图 3.12b 所示, 方位角强度分布的峰值位置不变, 整个过程仅形成 α 型晶体。

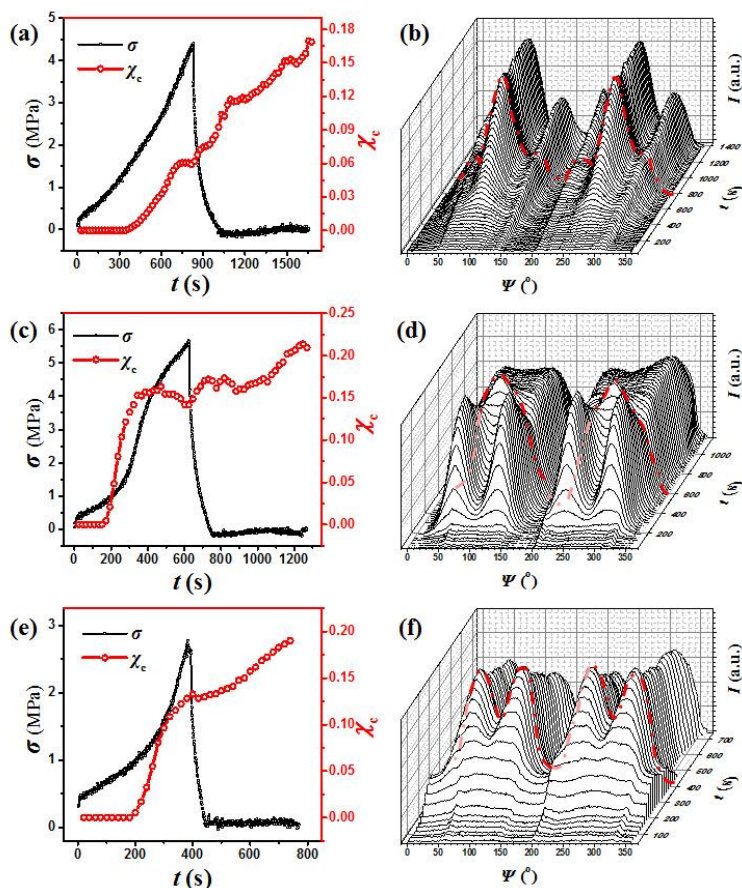


图 3.12 在 (a, b) -50°C $\varepsilon_{\max} = 1.64$, (c, d) -60°C , $\varepsilon_{\max} = 1.12$, (e, f) -60°C , $\varepsilon_{\max} = 0.76$ 拉伸和立即应变恢复过程中应力 (σ) 和结晶度 (χ_c) 的时间 (t) 演变和在 2θ 为 10.42° 时衍射面的方位角强度分布的时间演变 3D 图。

在图 3.12c 中, 在 -60°C 拉伸过程中应力从 0 到 620s ($\varepsilon_{\max} = 1.24$) 的应变增加后, 应力达到 0, 应变恢复到 0.28 (760 秒)。在拉伸期间, χ_c 在约 355 秒时增加至 0.15 的平稳期, 然后随着进一步拉伸而略微降低。应变恢复期间的卸载导致 χ_c 立即再次增加, 并且即使在应力达到零之后, 整个应变恢复过程中的增加趋势也会进行。在图 3.12d 中的方位角积分强度曲线上, 在 $\psi = 60^{\circ}$ 和 120° 处的两个峰首先逐渐出现, 然后在拉伸过程中演变成沿着赤道 ($\psi = 90^{\circ}$) 方向的单个峰, 表明拉伸诱导发生 β - α 晶型转化。有趣的是, 在卸载过程中, 在 90° 处形成的 α 晶型单峰强度逐渐减小, 宽度变宽, 明显分裂成两个峰, 其位置属于 β 型。这表明卸载应力导致从 α 到 β 型的转变, 这表明 β 和 α 型之间的转变是应力诱导的可逆过程。在最大应变 ε_{\max} 为 0.76 的连续拉伸中, 拉伸场仅诱导 β 型晶体的形

成，但尚未发生 β - α 相变（参见图 3.12e 和 f）。在应变恢复期间卸载应力导致 β 型晶体的进一步生长，并且在整个过程中不出现 α 型晶体。这证实了 α 型晶体的形成需要在 -60°C 下的临界应力，并且 β 型晶体是没有外部负载的稳定相。

3.4 讨论

本章实验结果揭示了纳米 SiO_2 填充 PDMS 在 -45 至 -65°C 的低温变形过程中复杂结构转变，包括中间相的形成， α 型和 β 型晶体的结晶，以及两种晶体之间的可逆转变。在讨论中，我们将考虑温度和机械效应对结晶和相变的影响，将解决几个重要问题。(i) 构建了应变温度空间中 PDMS 的 SIC 的非平衡相图，其中总结和讨论了不同温度下的相变路径。(ii) 在 β 型和 α 型之间观察到应力控制的可逆固-固转变，这归因于这两种晶形中不同的螺旋构象。(iii) α 型的 SIC 可以通过两种不同的动力学途径进行，其中中间相或 β 型作为结构中间体。

3.4.1 填料增强的硅橡胶低温拉伸诱导结晶相图

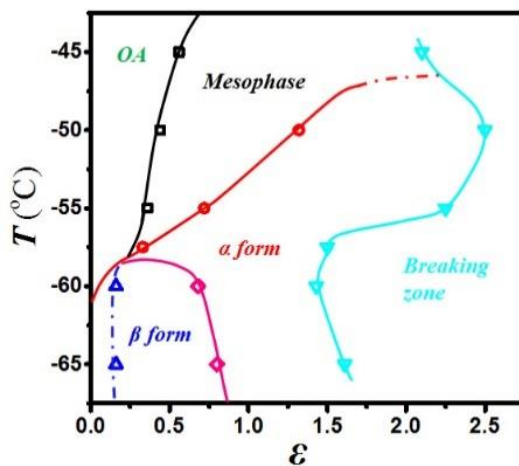


图 3.13 应变-温度 (ε - T) 空间中 PDMS 的 SIC 的非平衡结晶相图。

通过在不同的温度和应变下提取 α 型和 β 型晶体结晶的临界应变 ε ，我们构建了应变温度空间中 PDMS 的 SIC 的非平衡相图。相图由四个相区组成，取向无定形 (OA)，中间相 (mesophase)， α 型和 β 型晶体，如图 3.13 所示（图中点是实验计算值）。在不同温度下拉伸过程中相关结构的起始应变是不同相区之间的边界。不可否认，起始应变的值可能随分子参数和 SiO_2 含量而变化，但预计图的整体形状是相似的。在 -45°C 的 0.64 应变后，出现中间相伴随着取向的无定形结构。在 -45°C 下没有 SIC 的拉伸过程中，优先发生无定形的取向。随着应变

的增加,最终形成具有无序构象的中间相,其结构可能类似于 PDES 的结构。由于硅橡胶弹性体分子链间具有强烈的列向相互作用,形成的中间相是一种像液晶一样的短程有序结构。在-50 和-55℃时, α 型的 SIC 在中间相产生后发生,这可能是辅助的中间相作为结晶前体。注意,过度拉伸也会导致从中间相到 OA 结构的转变,在此期间可以发生从螺旋到伸直线圈的拉伸诱导过渡。在-60 和-65℃的较低温度下, β 型在低应变(约 $\varepsilon > 0.16$)并分别在约 0.68 和 0.80 的大应变下转变为 α 型。在该温度区域中, α 型的 SIC 以 β 型作为结构中间体辅助结晶的发生。

3.4.2 拉伸诱导结晶过程中相行为及相转变

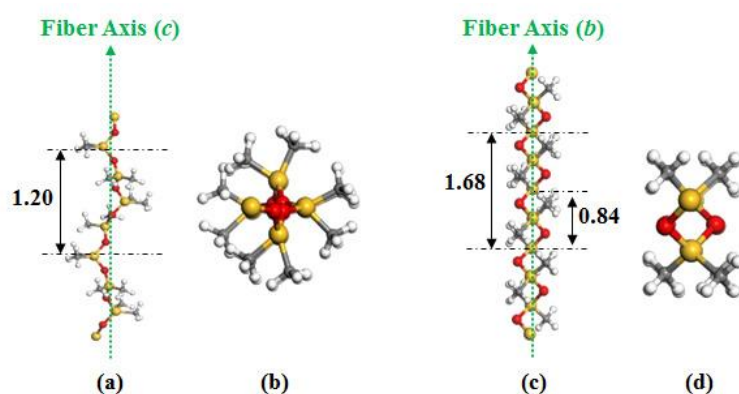


图 3.14 PDMS 链的模型 1. β 型的四重螺旋构象: (a) 侧视图, (b) 俯视图(氧原子为红色), 以及 2. α 型晶体的 2/1 螺旋构象: (c) 侧视图, (d) 俯视图。

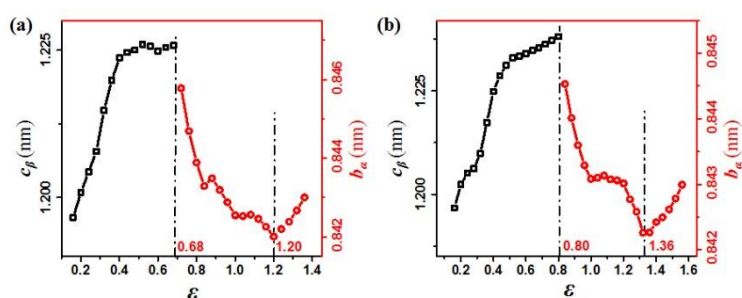


图 3.15 (a, b) 分别在-60 和-65℃的单轴拉伸变形期间 β 型的 c 值(c_β)和 α 型的 b 值(b_α)的演变。

PDMS 低温拉伸期间从 β 到 α 型的固-固相转变类似于 PDES, 这是由于链构象的变化导致的。根据之前的研究, β 到 α 型晶体分别是四方和单斜结构。如图 3.14a 和 b 所示, PDMS 链分别呈 β 型的 4/1 和 α 型的 2/1 螺旋构型。尽管 α 型晶体的实际状态伴随有缺陷或不均匀分布,但已经研究得到其存在三种形式的 SEAD 图案,其 2/1 螺旋结构保持不变。此外 β 型的 4/1 螺旋构象由分子链高度

螺旋的异常结构组成。为了阐明拉伸对晶体微观变形的影响，我们定量计算在单轴拉伸变形期间沿纤维轴螺旋的间距 d 。 β 型的 c 值 (c_β) 由 (011) 衍射的 d 值计算得到， α 型的 b 值 (b_α) 来自其 (020) 衍射。图 3.15a 和 b 分别绘制了在 -60 和 -65°C 拉伸期间的 c_β 和 b_α 对 ε 的关系。在 β 型的 SIC 发生之后， c_β 随着应变的增加而增加到最大值，在此处发生从 β 到 α 型的固-固转变（分别在 -60 和 -65°C 下 $\varepsilon=0.68$ 和 0.80 ）。转变点之前 c_β 的增加表明 β 型晶格的变形是由拉伸引起的，这最终使 β 型不稳定转变为 α 型。根据方程

$$e_\beta = \frac{|c - c_0|}{c_0} \times 100\%$$

计算 β 型晶体在转变应变下沿链轴的晶格变形，在 -60 和 -65°C 时分别为 2.44% 和 3.46%。因此，需要更大的变形来诱导在较低温度下从 β 转变为 α 型。在相同的单体数为 4 的情况下， α 型晶体中的 1/2 螺旋和 β 型晶体中的 1/4 螺旋的长度分别为 1.68 和 1.20nm（随应力会略微改变）。显然，在相同的单体数下， α 型晶体中的链长比 β 型晶体中的链长大得多（约 40%）。如上所述， β 型晶体在拉伸过程中不能维持沿链轴小于 4% 的应变 e_β ，而从 β 到 α 型的转变可以在相同方向上提供 40% 的分子应变。关于这种特殊的特征，PDMS 的 β - α 相变提供了释放 β 型晶体中存储的弹性能量或应力的有效方法。有趣的是，从 β 到 α 型的转变是应力控制的可逆转变。循环拉伸实验表明，在卸载应力后， α 型转变为 β 型。考虑到从 1/4 到 1/2 螺旋构象的过渡是通过拉伸来驱动以达到更大的分子应变，看起来链条在卸载应力后缩回到具有较短长度的初始 1/4 螺旋的性质。在晶体中可能具有约 40% 的分子应变，应力控制的可逆 β - α 相变产生焓超弹性，这对于 PDMS 在低温下的性能非常重要。

非平衡相图（图 3.13）显示了形成 α 型晶体的两种不同的动力学途径：(i) 在 -50 和 -55°C 下由中间相辅助的 SIC；(ii) 应力在较低温度（-60°C 和 -65°C）下诱导 β 型晶体的固-固转变。这再次证明了多级有序是聚合物 SIC 中的普遍过程。在中间相作为前体的辅助下，即使在 -50°C 应力完全卸载后， α 型的 SIC 也可以继续进行。在较低温度（-60°C），在拉伸过程中通过 β 型晶体的转变形成的 α 型晶体是不稳定的，并且在应力卸载时转变为 β 型晶体（见图 3.12）。注意， α 型的稳定性不仅可以仅由热力学确定，而且还受这些不同动力学途径的影响。预期固-固转变会在 α 型晶体中产生相应应力，这会降低其稳定性并可能导致反向转变为初始 β 型。虽然中间相辅助的 SIC 可形成具有较大厚度的 α 型晶体，因为中间相中的聚合物链以部分有序状态预先取向。虽然这些假设仍需要进一步的实验证据，但本章节工作表明，PDMS 的 SIC 通过不同结构中间体的多阶段排序过程相当复杂，不仅影响机械行为，而且影响结构稳定性。

3.5 小结

在本章节工作中，为了跟踪拉伸引起的 PDMS 结构转变，我们首先开发了一种能够与同步辐射 X 射线散射相结合的低温拉伸试验机。通过原位 WAXS，我们系统地研究了在-45 至-65℃的低温下应变诱导的二氧化硅填充 PDMS 的结构转变。在不同的应变和温度下观察到取向的无定形，中间相， α 型和 β 型晶体，这使我们能够在应变-温度空间中构建非平衡相图。还进行了进一步的循环拉伸实验以验证不同相的相对稳定性。应变-温度空间中的非平衡相图可以作为预测 PDMS 在低温下的机械性能的指导。

在-45 至-65℃的温度下，在单轴拉伸变形过程中，用原位同步辐射 WAXS 研究了 40phr 纳米 SiO₂ 填充 PDMS 样品的结晶和相变。在-45℃拉伸诱导形成中间相，但在断裂之前不发生结晶。以中间相为结构中间体， α 型的 SIC 发生在-50℃和-55℃。在-60 和-65℃时， β 型的 SIC 首先出现在小应变区域，在大应变下转变为 α 型。通过提取不同温度下拉伸变形过程中不同相变的临界应变，建立了应变-温度空间中 PDMS 的非平衡相图。在相图中，证明了 α 型晶体 SIC 的两种动力学途径，它们分别以中间相和 β 型晶体为结构中间体。通过具有不同长度的螺旋之间的构象转变，证明从 β 型转变为 α 型是适应分子应变和在拉伸期间释放应变能的有效方式。有趣的是， β 和 α 型之间的转变是一种应力控制的可逆转变，预计在低温拉伸过程中会对 PDMS 产生焓超弹性。

参考文献

- [1] LG Hanu, GP Simon, YB Cheng. Preferential orientation of muscovite in ceramifiable silicone composites[J]. *Materials Science and Engineering: A*. 2005, 398(1-2): 180-187
- [2] Ling Chen, Liang Lu, Dajun Wu, Guohua Chen. Silicone rubber/graphite nanosheet electrically conducting nanocomposite with a low percolation threshold[J]. *Polymer Composites*. 2007, 28(4): 493-498
- [3] Luc Meunier, Grégory Chagnon, Denis Favier, Laurent Orgéas, Pierre Vacher. Mechanical experimental characterisation and numerical modelling of an unfilled silicone rubber[J]. *Polymer Testing*. 2008, 27(6): 765-777
- [4] Antonietta Genovese, Robert A Shanks. Fire performance of poly (dimethyl siloxane) composites evaluated by cone calorimetry[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2008, 39(2): 398-405
- [5] Hong-Bing Chen, Bo Liu, Wei Huang, Wen-Hao Wu. Gamma radiation induced effects of compressed silicone foam[J]. *Polymer Degradation and Stability*. 2015, 114: 89-93
- [6] Artemia Loayza, Juan C Cabanelas, Maria Gonzalez, Juan Baselga. Critical examination of chemically modified hybrid thermosets: Synthesis, characterization and mechanical behavior in the plateau regime of polyaminosiloxane-nitrile-DGEBA[J]. *Polymer*. 2015, 69: 178-185
- [7] Letizia Verdolotti, Marino Lavorgna, Raffaele Lamanna, Ernesto Di Maio, Salvatore Iannace. Polyurethane-silica hybrid foam by sol-gel approach: Chemical and functional properties[J]. *Polymer*. 2015, 56: 20-28
- [8] Yanjun Zheng, Yilong Li, Zeyu Li, Yalong Wang, Kun Dai, Guoqiang Zheng, Chuntai Liu, Changyu Shen. The effect of filler dimensionality on the electromechanical performance of polydimethylsiloxane based conductive nanocomposites for flexible strain sensors[J]. *Composites Science and Technology*. 2017, 139: 64-73
- [9] James G Kohl, Irwin L Singer, Duane L Simonson. Determining the viscoelastic parameters of thin elastomer based materials using continuous microindentation[J]. *Polymer Testing*. 2008, 27(6): 679-682
- [10] Liya Jia, Zhongjie Du, Chen Zhang, Congju Li, Hangquan Li. Reinforcement of polydimethylsiloxane through formation of inorganic-organic hybrid network[J]. *Polymer Engineering & Science*. 2008, 48(1): 74-79
- [11] Sandra Schäfer, Guido Kickelbick. Self-healing polymer nanocomposites based on Diels-Alder-reactions with silica nanoparticles: The role of the polymer matrix[J]. *Polymer*. 2015, 69: 357-368
- [12] Rapheepraew Sodkhomkhum, Vuthichai Ervithayasuporn. Synthesis of poly (siloxane/double-decker silsesquioxane) via dehydrocarbonative condensation reaction and its functionalization[J]. *Polymer*. 2016, 86: 113-119
- [13] Ke Wang, Feng Chen, Zhongming Li, Qiang Fu. Control of the hierarchical structure of polymer articles via “structuring” processing[J]. *Progress in Polymer Science*. 2014, 39(5): 891-920

- [14] Masatoshi Tosaka, Miki Noda, Kazuta Ito, Kazunobu Senoo, Koki Aoyama, Noboru Ohta. Strain- and temperature-induced polymorphism of poly(dimethylsiloxane)[J]. *Colloid and Polymer Science*. 2013, 291(11): 2719-2724
- [15] CG Delides, IW Shepherd. Crystallization in poly (dimethyl siloxane) networks formed by γ -irradiation[J]. *Polymer*. 1977, 18(1): 97-98
- [16] Ronald C. Hedden, Evan McCaskey, Claude Cohen, T. M. Duncan. Effects of Molecular Structure on Segment Orientation in Siloxane Elastomers. 1. NMR Measurements from Compressed Samples[J]. *Macromolecules*. 2001, 34(10): 3285-3293
- [17] Ronald C. Hedden, Hiroyasu Tachibana, T. M. Duncan, Claude Cohen. Effects of Molecular Structure on Segment Orientation in Poly(diethylsiloxane) Elastomers. 2. NMR Measurements from Uniaxially Stretched Samples[J]. *Macromolecules*. 2001, 34(16): 5540-5546
- [18] Ashish Batra, Ronald C. Hedden, Paula Schofield, Aaron Barnes, Claude Cohen, T. M. Duncan. Conformational Behavior of Guest Chains in Uniaxially Stretched Poly(diethylsiloxane) Elastomers: ^2H NMR and SANS[J]. *Macromolecules*. 2003, 36(25): 9458-9466
- [19] G Damaschun. Röntgenographische Untersuchung der Struktur von Silikongummi[J]. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*. 1962, 180(1): 65-67
- [20] P. A. Albouy. The conformation of poly(dimethylsiloxane) in the crystalline state[J]. *Polymer*. 2000, 41(8): 3083-3086
- [21] F. C. Schilling, M. A. Gomez, A. E. Tonelli. Solid-state NMR observations of the crystalline conformation of poly(dimethylsiloxane)[J]. *Macromolecules*. 1991, 24(24): 6552-6553
- [22] Andreas Maus, Kay Saalwächter. Crystallization Kinetics of Poly (dimethylsiloxane) Molecular - Weight Blends—Correlation with Local Chain Order in the Melt?[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2007, 208(19 - 20): 2066-2075
- [23] Zhe Ma, Luigi Balzano, Gerrit W. M. Peters. Dissolution and Re-emergence of Flow-Induced Shish in Polyethylene with a Broad Molecular Weight Distribution[J]. *Macromolecules*. 2016, 49(7): 2724-2730
- [24] Hu Yang, Quang Trong Nguyen, YaDi Ding, YingCai Long, Zhenghua Ping. Investigation of poly (dimethyl siloxane)(PDMS)—solvent interactions by DSC[J]. *Journal of Membrane Science*. 2000, 164(1-2): 37-43
- [25] Arnaud Vieyres, Roberto Pérez-Aparicio, Pierre-Antoine Albouy, Olivier Sanseau, Kay Saalwächter, Didier R. Long, Paul Sotta. Sulfur-Cured Natural Rubber Elastomer Networks: Correlating Cross-Link Density, Chain Orientation, and Mechanical Response by Combined Techniques[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(3): 889-899
- [26] Youlee Hong, Wei Chen, Shichen Yuan, Jia Kang, Toshikazu Miyoshi. Chain Trajectory of Semicrystalline Polymers As Revealed by Solid-State NMR Spectroscopy[J]. *Acs Macro Letters*. 2016, 5: 355-358

- [27] Yuko Ikeda, Shinzo Kohjiya. In situ formed silica particles in rubber vulcanizate by the sol-gel method[J]. *Polymer*. 1997, 38(17): 4417-4423
- [28] Shinzo Kohjiya, Yuko Ikeda. Reinforcement of General-Purpose Grade Rubbers by Silica Generated In Situ[J]. *Rubber Chemistry and Technology*. 2000, 73(3): 534-550
- [29] Wook Ryol Hwang, Gerrit W. M. Peters, Martien A. Hulsen, Han E. H. Meijer. Modeling of Flow-Induced Crystallization of Particle-Filled Polymers[J]. *Macromolecules*. 2006, 39(24): 8389-8398
- [30] Dechao Niu, Zuojin Liu, Yongsheng Li, Xiaofeng Luo, Junyong Zhang, Jianping Gong, Jianlin Shi. Monodispersed and Ordered Large-Pore Mesoporous Silica Nanospheres with Tunable Pore Structure for Magnetic Functionalization and Gene Delivery[J]. *Advanced Materials*. 2014, 26(29): 4947-4953
- [31] Kushal Bahl, Toshikazu Miyoshi, Sadhan C. Jana. Hybrid fillers of lignin and carbon black for lowering of viscoelastic loss in rubber compounds[J]. *Polymer*. 2014, 55(16): 3825-3835
- [32] Mirta I Aranguren. Crystallization of polydimethylsiloxane: effect of silica filler and curing[J]. *Polymer*. 1998, 39(20): 4897-4903
- [33] Klaus Werner Stöckelhuber, Amit Das, René Jurk, Gert Heinrich. Contribution of physico-chemical properties of interfaces on dispersibility, adhesion and flocculation of filler particles in rubber[J]. *Polymer*. 2010, 51(9): 1954-1963
- [34] Yuya Shinohara, Hiroyuki Kishimoto, Naoto Yagi, Yoshiyuki Amemiya. Microscopic Observation of Aging of Silica Particles in Unvulcanized Rubber[J]. *Macromolecules*. 2010, 43(22): 9480-9487
- [35] Lixian Song, Zhen Wang, Xiaoliang Tang, Liang Chen, Pinzhang Chen, Qingxi Yuan, Liangbin Li. Visualizing the Toughening Mechanism of Nanofiller with 3D X-ray Nano-CT: Stress-Induced Phase Separation of Silica Nanofiller and Silicone Polymer Double Networks[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(18): 7249-7257
- [36] B. A. G. Schrauwen, L. C. A. V. Breemen, A. B. Spoelstra, L. E. Govaert, G. W. M. Peters, H. E. H. Meijer. Structure, Deformation, and Failure of Flow-Oriented Semicrystalline Polymers[J]. *Macromolecules*. 2004, 37(23): 8618-8633
- [37] Shigeyuki Toki, Igors Sics, Benjamin S. Hsiao, Masatoshi Tosaka, Sirilux Poompradub, Yuko Ikeda, Shinzo Kohjiya. Probing the Nature of Strain-Induced Crystallization in Polyisoprene Rubber by Combined Thermomechanical and In Situ X-ray Diffraction Techniques[J]. *Macromolecules*. 2005, 38(16): 7064-7073
- [38] Jan Willem Housmans, Rudi J. A. Steenbakkens, Peter C. Roozmond, Gerrit W. M. Peters, E. H. Meijer Han. Saturation of Pointlike Nuclei and the Transition to Oriented Structures in Flow-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene[J]. *Macromolecules*. 2009, 42(15): 5728-5740
- [39] Yan-Hui Chen, Gan-Ji Zhong, Yan Wang, Zhong-Ming Li, Liangbin Li. Unusual Tuning of Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene Using Counteraction of Shear Flow and β -Nucleating Agent on β -Form Nucleation[J]. *Macromolecules*. 2009, 42(12): 4343-4348
- [40] J Rault, J Marchal, P Judeinstein, PA Albouy. Stress-induced crystallization and reinforcement in filled natural rubbers: 2H NMR study[J]. *Macromolecules*. 2006,

- 39(24): 8356-8368
- [41] Masatoshi Tosaka, Syozo Murakami, Sirilux Poompradub, Shinzo Kohjiya, Yuko Ikeda, Shigeyuki Toki, Igors Sics, Benjamin S Hsiao. Orientation and crystallization of natural rubber network as revealed by WAXD using synchrotron radiation[J]. *Macromolecules*. 2004, 37(9): 3299-3309
- [42] Stanley M Ohlberg, Leroy E Alexander, EL Warrick. Crystallinity and orientation in silicone rubber. I. X-ray studies[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1958, 27(115): 1-17
- [43] Evgueni Klimov, Günter G. Hoffmann, Alexander Gumenny, Heinz W. Siesler. Low-Temperature FT-NIR Spectroscopy of Strain-Induced Orientation and Crystallization in a Poly(dimethylsiloxane) Network[J]. *Macromolecular Rapid Communications*. 2005, 26(13): 1093-1098
- [44] Masatoshi Tosaka, Kohji Tashiro. Crystal polymorphism and structure models of Poly(dimethylsiloxane)[J]. *Polymer*. 2018, 153: 507-520
- [45] Na Bing, Qin Zhang, Fu Qiang, Yongfeng Men, Ke Hong and, Gert Strobl. Viscous-Force-Dominated Tensile Deformation Behavior of Oriented Polyethylene[J]. *Macromolecules*. 2006, 39(7): 2584-2591
- [46] Zhen Wang, Jianzhu Ju, Junsheng Yang, Zhe Ma, Dong Liu, Kunpeng Cui, Haoran Yang, Jiarui Chang, Ningdong Huang, Liangbin Li. The non-equilibrium phase diagrams of flow-induced crystallization and melting of polyethylene[J]. *Scientific Reports*. 2016, 6: 32968
- [47] Yan Hui Chen, Yi Min Mao, Zhong Ming Li, Benjamin S. Hsiao. Competitive Growth of α - and β -Crystals in β -Nucleated Isotactic Polypropylene under Shear Flow[J]. *Macromolecules*. 2010, 43(16): 6760-6771
- [48] Harm JM Caelers, Enrico M Troisi, Leon E Govaert, Gerrit WM Peters. Deformation-induced phase transitions in iPP polymorphs[J]. *Polymers*. 2017, 9(10): 547
- [49] Yaotao Wang, Zhiyong Jiang, Lianlian Fu, Ying Lu, Yongfeng Men. Stretching Temperature Dependency of Lamellar Thickness in Stress-Induced Localized Melting and Recrystallized Polybutene-1[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(19): 7874-7879
- [50] Zhe Ma, Lucia Fernandez-Ballester, Dario Cavallo, Tim Gough, Gerrit W. M. Peters. High-Stress Shear-Induced Crystallization in Isotactic Polypropylene and Propylene/Ethylene Random Copolymers[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(7): 2671-2680
- [51] Weiming Zhou, Xiangyang Li, Jie Lu, Ningdong Huang, Liang Chen, Zeming Qi, Liangbin Li, Haiyi Liang. Toughening mystery of natural rubber deciphered by double network incorporating hierarchical structures[J]. *Scientific Reports*. 2014, 4: 7502
- [52] PH Hermans, J De Booy. Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose[J]. *Kolloid-Zeitschrift*. 1939, 88(1): 73-78
- [53] K. Hong, G. Strobl. Network Stretching during Tensile Drawing of Polyethylene: A Study Using X-ray Scattering and Microscopy[J]. *Macromolecules*. 2006, 39(1):

268-273

- [54] D Ya. Tsvankin, VS Papkov, VP Zhukov, Yu K Godovsky, VS Svistunov, AA Zhdanov. Structure and phase transitions in poly (diethylsiloxane)[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 1985, 23(4): 1043-1056
- [55] Katsuhiro Inomata, Kazami Yamamoto, Takuhei Nose. An X-ray diffraction study on crystalline and mesomorphic structures of poly (diethylsiloxane)[J]. Polymer Journal. 2000, 32(12): 1044
- [56] Hilmar Koerner, Yixia Luo, Xuefa Li, Claude Cohen, Ronald C. Hedden, C. K. Ober. Structural Studies of Extension-Induced Mesophase Formation in Poly(diethylsiloxane) Elastomers: In Situ Synchrotron WAXS and SAXS[J]. Macromolecules. 2003, 36(6): 1975-1981
- [57] Arnaud Buhot, Avraham Halperin. Extension behavior of helicogenic polypeptides[J]. Macromolecules. 2002, 35(8): 3238-3252
- [58] Chun Xie, Xiaoliang Tang, Junsheng Yang, Tingyu Xu, Fucheng Tian, Liangbin Li. Stretch-Induced Coil–Helix Transition in Isotactic Polypropylene: A Molecular Dynamics Simulation[J]. Macromolecules. 2018, 51(11): 3994-4002

第 4 章 不同含量填料增强硅橡胶的低温拉伸诱导结晶

4.1 引言

聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)是一种高性能材料,工业橡胶材料中玻璃化转变温度(T_g)最低约为 -110°C ^[1-3]。然而,用作橡胶材料的最低温度不是由其 T_g 决定的但结晶温度(T_c)通常在静止时约为 -65°C 。在使用条件下,与静态条件相比变形可以促进橡胶在较高温度结晶,称为应变或拉伸诱导结晶(SIC)^[4-7]。由于纯 PDMS 的机械性能差,添加二氧化硅纳米粒子填料是工业上的标准做法^[8, 9],其中填料能将 PDMS 的强度和韧性显著提高几个数量级^[10-13]。作为应力和应变传递点,由于 SIC 主要源于链取向和拉伸,纳米填料增加可能影响基质 PDMS 的 SIC^[14]。然而,二氧化硅纳米填料如何影响 PDMS 在低温下的 SIC 尚未得到系统的研究。

纳米填料可以作为橡胶基质中的物理交联点^[13, 15-17]。增加填料含量将直接导致物理交联密度的增加,这有望增加模量并改变应力-应变行为。由于纯 PDMS 橡胶的断裂应变相当小,二氧化硅填料起动态物理交联作用,并且可以显著增加断裂应变。大的断裂应变对于 SIC 是重要的,因为分子链必须被拉伸到一定的应变达到触发橡胶的 SIC 所需的取向。此外,当纳米填料的含量超过一定值时,填料将形成三维(3D)网络,这将增强机制从简单的体积填充(或交联)改变为双网络效应^[18-20]。填料的低含量和高含量的不同应力传递机制也可能影响橡胶的 SIC,但尚未得到很好的研究^[16, 21-23]。

PDMS 的 SIC 相当复杂并且可以产生 α 型和 β 型晶体,其具有分别具有 2/1 螺旋链构象的单斜晶胞和具有 4/1 螺旋结构的四方晶胞。为了避免可能的混淆,在本章节,我们使用粗体字母(如 α , β)表示晶体形式,而常规文本中的 α 和 β 表示晶格常数的角度。此外, Tosaka 等^[24, 25]提出了一种基于广角 X 射线散射(WAXS)和电子衍射测量的瞬态晶体形式,据推测这是由分子链的倾斜引起的。使用原位同步辐射 WAXS,最近我们研究了在 -40 至 -65°C 的温度范围内填充 40phr 二氧化硅的 PDMS 的 SIC。并构建了应变-温度空间中 SIC 的非平衡相图,相图由四个阶段组成,包括取向非晶(OA),中间相, α 型和 β 型晶体^[26]。其中没有观察到 Tosaka 等人提出的瞬态晶体结构。瞬态晶形的出现不仅与应变温度条件有关,而且与纳米填料的含量有关,纳米填料可以使 PDMS 链上局部应力和应变重新分布。

4.2 实验部分

4.2.1 样品的制备及方法

本章节采用的硅橡胶原料（型号：110-2， $M_n = 6.5 \times 10^6$, 0.23%/mol 乙烯基含量）购自浙江新安化工集团有限公司（中国）。用作交联剂的过氧化二苯甲酰（BPO）购自成都科龙化学试剂工业有限公司（中国）。沉淀二氧化硅（Z142）购自青岛罗地亚有限公司（中国）。其他材料都是市售的。通过扭矩流变仪（RC400P, HAAKE Co., Ltd, Germany）制备混合橡胶。纯橡胶和 BPO 的重量比为 100:2，填料（Z142）浓度分别为 10, 25, 55phr（二氧化硅的重量含量）的范围内，为简单起见，我们将这三个样本分别命名为 S10, S25 和 S55。表 4.1 详细描述了二氧化硅填充 PDMS 样品的配方和含量。

表 4.1. 二氧化硅填充 PDMS 样品的配方和含量

含量	10phr ^a	25phr	55phr
编号	S10	S25	S55
PDMS	50g	50g	50g
羟基硅油	2g	2g	2g
硫化剂 (BPO)	1g	1g	1g
填料 (Z142)	5g	12.5g	27.5g

^a 每 100 份橡胶重量(phr).

本章样品通过两步混合方法制备。将母料橡胶和二氧化硅在 378K 下混合 30 分钟，并且转速为 90rpm。在室温静置 2 周待其完全吸附，在室温以 60rpm 将交联剂 BPO 加入，在扭矩流变仪中密炼 15 分钟。在压板机（P300E, DR COLLIN Co., Ltd, Germany）中在 433K 下在 20MPa 的压力下用混合橡胶制备交联的硅橡胶片 10 分钟。所得橡胶片的厚度为 1mm。

4.2.2 样品结构表征方法

1. 差示扫描量热法 (DSC)

使用 TA Q2000 系列 DSC 仪器在氦气气氛中在 -180 至 40°C 的温度范围内研究材料的热转变，用铟（用于温度和焓）和蓝宝石（用于热容量）校准。将约 8mg 质量的样品在标准 T_{zero} 铝盘（用于粉末）中封闭。对于典型的测量，冷却和加热速率固定为 5°C/min。

2. 拉伸变形过程中的原位同步辐射 WAXS 实验

使用自制的低温拉伸试验机拉伸样品，在此期间同时记录应力-应变曲线和同步辐射 WAXS 测量。拉伸试验机是一种双辊结构，类似于 Sentmenat 拉伸流变仪，其中得到 Hencky 应变 (ε)。设计液氮腔用来实现低温环境，同时使用氮气流平衡温度，并将温度波动控制在 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 范围内。实验将样品夹紧固定在两辊上，在室温下放入空腔中，使用液氮冷却至设定温度。在稳定温度 2 分钟后，对样品施加恒定的 Hencky 应变率 ($\dot{\varepsilon}$) 为 0.002s^{-1} 的拉伸形变。将样品在 -45 至 -65°C 的温度下拉伸直至断裂。

4.2.3 实验数据处理方法

拉伸变形过程中的原位同步辐射 WAXS 表征在上海同步辐射装置 (SSRF) 的 BL16B1 光束线站进行，波长 (λ) 为 0.124nm 。使用 Mar165 CCD 检测器 (2048×2048 像素，像素尺寸为 $80 \times 80 \mu\text{m}^2$) 收集二维 (2D) WAXS 图案，曝光时间为 15 秒，另 5 秒用于信号读取。校准后得到样品与检测器距离为 174.2mm 。使用 FIT2D 软件用于扣除空气背底部分后分析 2D WAXS 衍射图。其中结晶度 (χ_c) 是从一维 (1D) WAXS 积分曲线的多峰拟合结果获得的。其中分别标示出了结晶相和非晶相的多个高斯拟合峰。相对应的结晶度 (χ_c) 通过以下等式计算：

$$\chi_c = \frac{\sum A_c}{\sum A_c + \sum A_a}$$

其中 A_c 和 A_a 分别代表 WAXS 曲线的 1D 积分曲线中的晶体和无定形峰面积总和。并且使用这种方法计算了中间相和 mask 部分晶体信号的相对含量。

晶体晶面间距 d 通过布拉格 (Bragg) 方程 ($2d\sin\theta = n\lambda$) 计算。这里， θ 是 X 射线束与平面之间的角度， λ 是 X 射线的波长。

4.3 实验结果

4.3.1 不同填料含量样品静态结晶行为

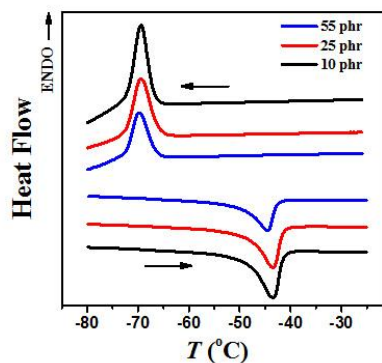


图 4.1 冷却和加热速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的 DSC 曲线。

表 4.2 结晶和熔融过程 DSC 曲线参数统计

样品	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{p}^* ($^{\circ}\text{C}$)	$t_{1/2}$ (s)	ΔH_{c} (J/g)	T_{m} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_{m} (J/g)
S10	-66.1	-69.4	33.0	21.6	-43.4	14.4
S25	-65.4	-69.4	42.0	17.7	-43.5	12.5
S55	-65.7	-69.7	39.0	11.4	-44.5	8.9

*结晶和熔融过程 DSC 曲线峰值温度

图 4.1 显示了差示扫描量热法 (DSC) 记录的不同含量二氧化硅填料增强的 PDMS 样品的结晶和熔融曲线, 冷却和加热速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 二氧化硅/PDMS 样品的结晶和熔融过程参数总结在表 4.2 中。在实验误差内, 结晶和熔融行为基本相同, 这表明不同的填料含量在静止条件下不会显著影响 PDMS 的结晶。

4.3.2 原位在线 WAXS 实验结果

图 4.2a 显示了 PDMS 样品的代表性 2D WAXS 图案, 其中 10phr 二氧化硅填料 (S10) 在 -40°C 至 -65°C 的低温下拉伸期间得到, 其中拉伸方向 (SD) 是竖直的。在 -40°C 时, 2D WAXS 图案显示拉伸逐渐将无定形信号聚集到赤道, 在应变大于 1.00 时, 出现一对尖锐的衍射信号形成中间相^[26], 在此期间没有 SIC 发生直到样品断裂。在较低的温度 (-45 至 -65°C) 下, 除了取向的无定形和中间相的出现之外, 明显的晶体衍射证明 PDMS 的 SIC 出现。有趣的是, 除了 α 型和 β 型晶体之外, 在 S10 的 SIC 期间观察到两个新的衍射图案, 其在 40phr 二氧化硅填料增强的 PDMS 的 SIC 期间没有出现^[26]。第一个新的衍射图案出现在 -45°C

的应变约 0.80。在 α 型出现之前如图 4.2b 中所示, α 型在 2θ 约为 10.42° 的处的 (001) 衍射集中在 2D WAXS 图的赤道方向, 而新的衍射 2θ 位置与 α 型的 (001) 衍射相同, 在赤道的轴上分裂成两个弧 (用两个箭头标记)。由于新的衍射图案类似于 α 型, 相应的晶体被称为 α' 型, 其为中间晶体结构, 随后随着应变的进一步增加而转变成 α 型。在 β 型出现之前, 在 -50 和 -55°C 的 SIC 期间出现第二种新的衍射图案。如图 4.2b 所示, β 型的 (011) 晶体衍射在新的衍射图案中由两个弧分裂成四个 (用箭头标记)。第二个新衍射图案的结构称为 β' 型, 因为它在 SIC 期间作为 β 型的中间体结构。注意, 在固定应变下冷却 PDMS 期间, Tosaka 等人首先报道了 β' 型的衍射图案。在 -50 和 -55°C 晶体从 β' 型转变为 β 型后, 进一步增加应变导致晶体从 β 型转变为 α 型。在 -60°C 和 -65°C 的较低温度下, 不会出现 β' 型和 α' 型晶体, 只发生从 β 到 α 型的相变, 这与用 40phr 二氧化硅填料的 PDMS 的 SIC 中观察到的结果类似^[26]。

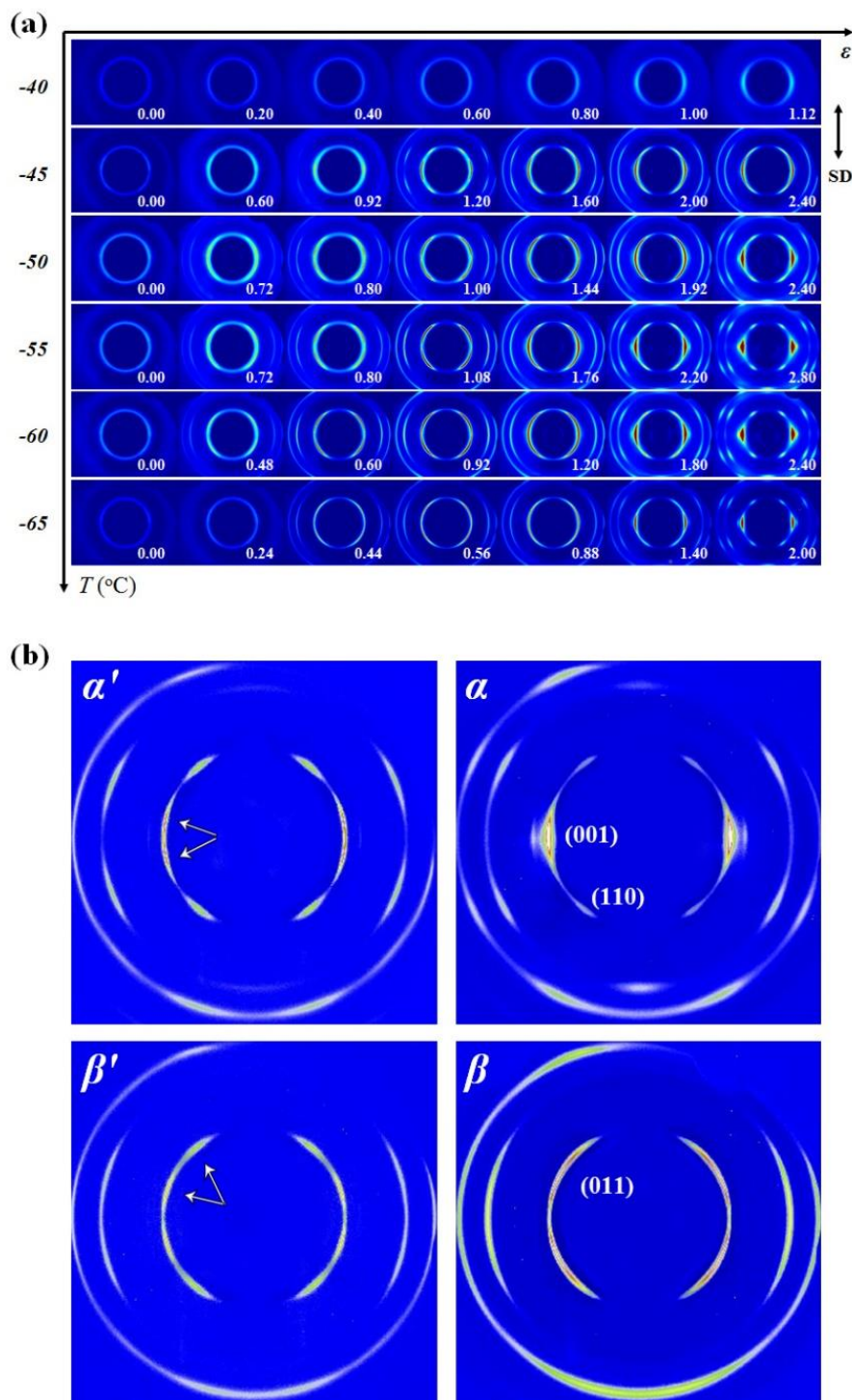


图 4.2 (a) 在-40 至-65°C 的低温下在不同应变下拉伸的 S10 的典型 2D WAXS 图，右下方的数字表示相应的应变，拉伸方向 (SD) 是竖直方向；(b) 选择典型的 2D WAXS 图用于突出的不同晶型： α' ($\epsilon = 1.20$; -45°C)， α ($\epsilon = 2.40$; -50°C)， β' ($\epsilon = 0.80$; -50°C)，和 β ($\epsilon = 1.40$; -50°C)。

S25 的 SIC 在低温下出现新的瞬态 α' 型和 β' 型晶体，而 S55 表现出与 40phr 二氧化硅增强的 PDMS 中观察到的相似的 SIC 行为，其中仅出现 β 和 α 型。38 在 S25 和 S55 的不同温度下拉伸期间收集的 2D WAXS 图如图 4.3，4.4 所示。

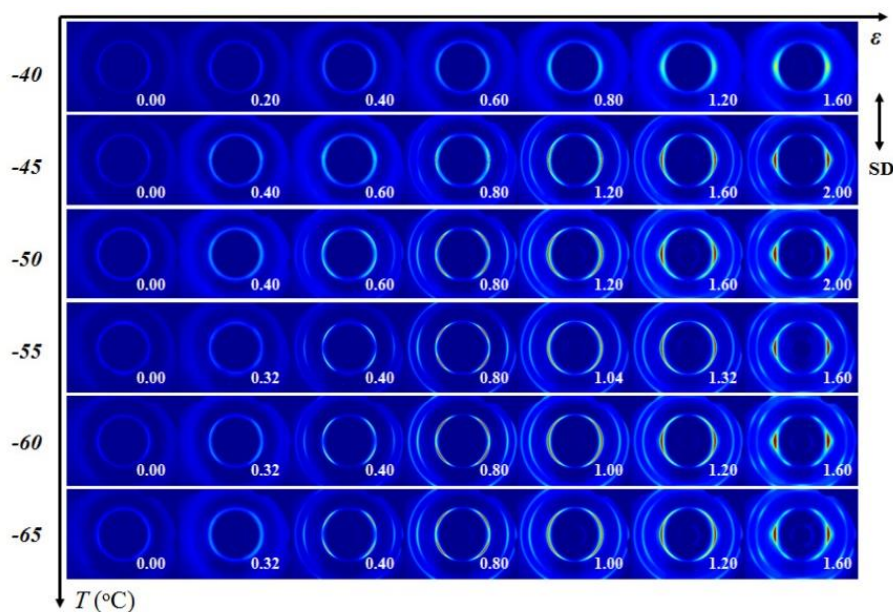


图 4.3 S25 在 -40 至 -65 $^{\circ}\text{C}$ 的低温下在不同应变拉伸测得的典型 2D WAXS 图，右下方的数字表示相应的应变，拉伸方向（SD）是竖直的。

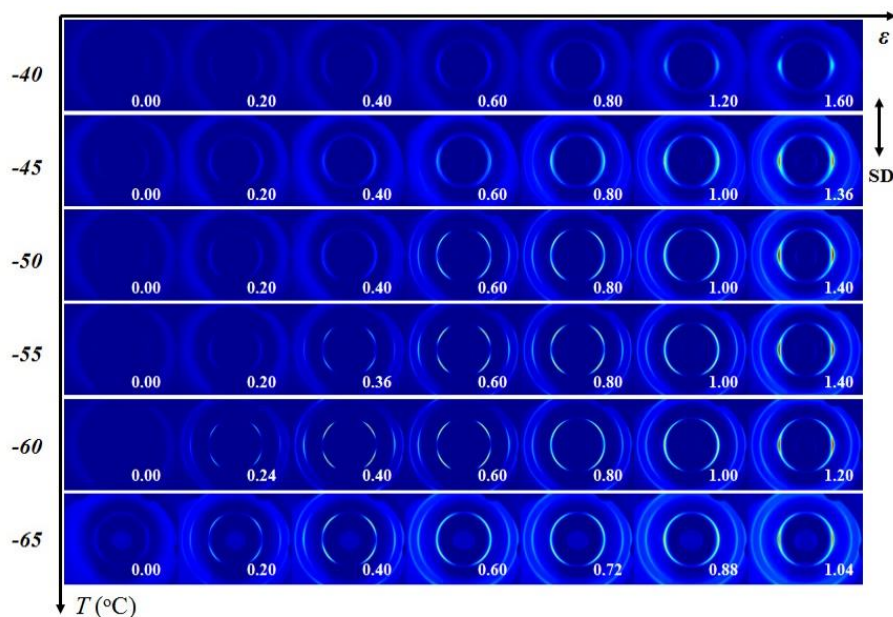


图 4.4 S55 在 -40 至 -65 $^{\circ}\text{C}$ 的低温下在不同应变拉伸测得的典型 2D WAXS 图，右下方的数字表示相应的应变，拉伸方向（SD）是竖直的。

在图 4.3 和 4.4 中分别给出了在 -40 至 -65 $^{\circ}\text{C}$ 的低温下具有 25 和 55phr 二氧化硅填料含量的 PDMS 样品的拉伸测试期间原位收集的典型 2D WAXS 图。S25 在低温空间中 2D WAXS 图的应变演变和相变过程类似于图 4.2a 中所示的 S10。在 -45 $^{\circ}\text{C}$ 发生 α 型之前存在 α' 型晶体，在 -50 $^{\circ}\text{C}$ 形成 β 型之前形成 β' 型晶体。然而， α' 和 β' 型的瞬态结构在 S55 的拉伸期间消失，如图 4.4 所示。并且在 S55 的

拉伸期间呈现出以中间相或 β 型作为中间结构的 α 型的 SIC 的相变路径，其类似于 40phr 填充样品。

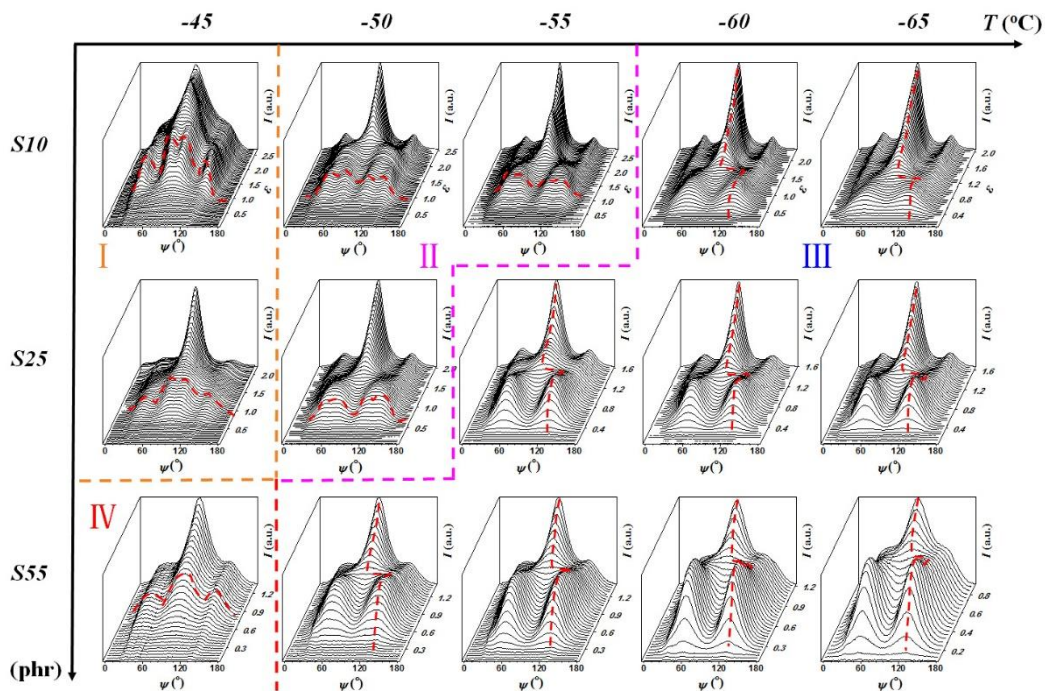


图 4.5 S10, S25 和 S55 在 5 个温度 (-45, -50, -55, -60 和 -65 °C) 的拉伸变形过程中, 在 2θ 为 10.42° 的方位角 (ψ) 0° 到 180° 范围内强度分布。

如图 4.2b 所示, β' , β , α' 和 α 型衍射峰 2θ 位置几乎相同, 主要区别在于 2θ 值为 10.40° 的衍射峰的方位角强度分布。为了分析低温下 S10, S25 和 S55 的拉伸诱导相变, 我们遵循在 10.40° 的 2θ 处衍射峰的方位角强度分布的演变, 在图 4.5 中把方位角分布并排列在温度-填充物含量的 2D 空间 (子午线方向设置为方位角 0°)。拉伸诱导的相变行为可以在温度-填料含量空间中分成四个区域。在区域 I (-45 °C 的 S10 和 S25), 两个沿赤道两侧劈裂峰首先出现, 峰值位置分别在方位角 80° 和 100° 附近, 然后随着应变的增加合并为赤道上的一个单峰。两个离轴的峰合并为一个单一的赤道峰表征了从 α' 到 α 型的转变。在区域 II (S10 在 -50 °C 和 -55 °C; S25 在 -50 °C), SIC 从两组分裂的方位角峰开始, 这些峰被红色虚曲线突出显示。随着应变的增加, 赤道同一侧的两个峰合并为一个离轴峰, 转变为双峰, 峰的位置分别位于 ψ 值约 60° 和 120° 。进一步增加的应变导致这两个峰的消失和赤道峰的出现。 ψ 的演变表示 $\beta'-\beta-\alpha$ 的复杂相变。在区域 III (较低温度和较高填料含量) 中, SIC 通过从 β 转变为 α 型进行, 其特征在于从两个离轴峰 (ψ 值约 60° 和 120°) 到赤道位置单峰的转变, 而 α 型晶体直接由中间体 β 型形成。但在 IV 区, α 型的生成没有晶体中间体的帮助 (更高的温度和更高的填料含量)。注意, 在高温区域, PDMS 的 SIC 总是在上述晶形出现之前通过中间体

进行。

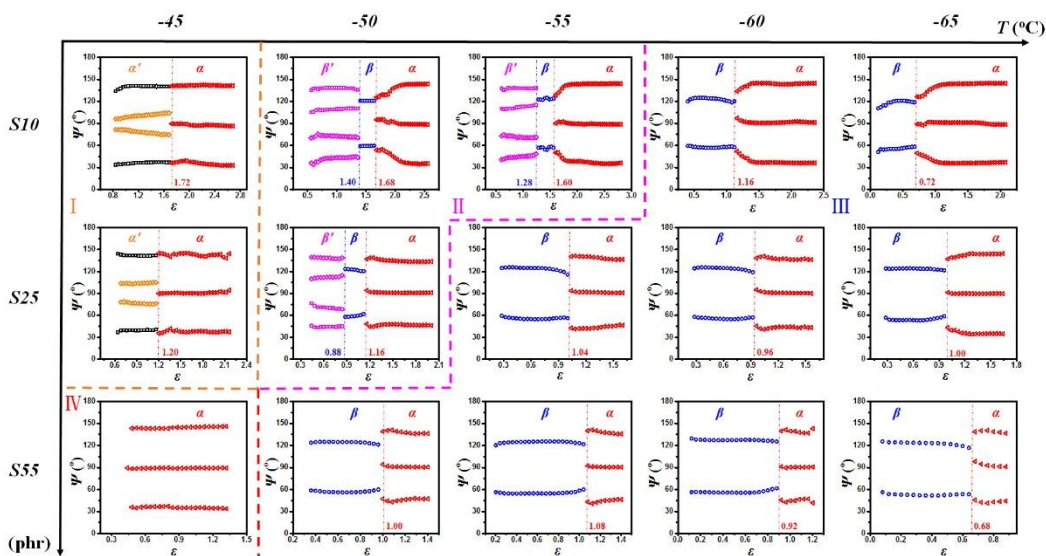


图 4.6 在五个不同温度下(-45, -50, -55, -60 和 -65°C)S10, S25 和 S55 样品拉伸过程中, 2θ 为 10.42° 处方位角(ψ)范围在 0° 至 180° 区间内的方位角强度分布的特征峰位置随应变演化规律图。

为了确定在低温下 S10, S25 和 S55 拉伸过程中每个相变的临界应变点(ϵ_c), 通过方位角分布曲线的多峰拟合提取 ψ 范围从 0 到 180° 的特征峰的峰值位置展示在图 4.6 中。与图 4.5 中的方位角分布类似, 峰值位置分布图可以在温度-填充物含量空间中被分成四个区域。在区域 I 中, α' 晶型的两个劈裂特征峰最终在 $\psi = ca 90^\circ$ 处转变为一个 α 晶型的特征峰。 α' 晶型的两个劈裂特征峰之间的角度 ($\Delta\psi_{\alpha'}$) 随着应变的增加而缓慢增加。在 $\psi = ca 30$ 和 150° 处的两个特征峰的峰位置在整个拉伸过程中保持不变。 α' - α 相变的 ϵ_c 标记在图的底部, 并且在大于该 ϵ_c 的应变下发生 α 晶型的 SIC。在区域 II 中, β' 晶型的四个劈裂特征峰变成 $\psi = ca 60$ 和 120° 处两个 β 晶型的特征峰, 最后转变成三个 α 晶型的特征峰。其中, β' 晶型的两个裂隙特征峰之间的角度 ($\Delta\psi_{\beta'}$) 随着应变的增加而略微减小。在整个变形过程中, 可以获得 β' - β 和 β - α 相变的 ϵ_c 。在区域 III 和 IV 中, 在拉伸变形期间分别发生简单的 β - α 相变和 α 晶型的 SIC。在图的底部标记的相变的 ϵ_c 列于表 4.3。

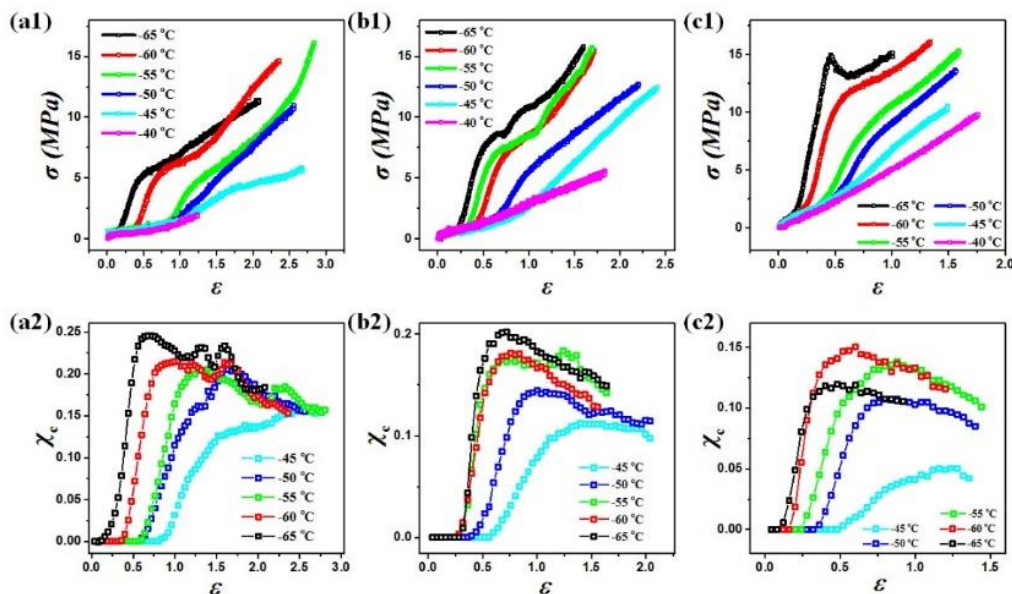


图 4.7 在-40 至 -65℃的低温环境下 S10, S25, 和 S55 样品在轴向拉伸形变过程中获得的应力应变(σ - ε)曲线 (a1-c1) 及相应的结晶度 (χ_c) 随应变的演化规律 (a2-c2)。

在图 4.7a1 中总结了在-40 至-65℃的温度下 S10 拉伸变形期间的应力-应变 (σ - ε) 曲线, 并且将根据一维 (1D) WAXS 曲线积分计算得到相应的结晶度(χ_c) 曲线展示在图 4.7a2 中。在-40℃时, 应力随应变缓慢增加, 样品在 $\varepsilon = \text{ca } 1.20$ 时断裂并且没有出现结晶。在-45 至-65℃的温度下收集的应力-应变(σ - ε) 曲线具有类似的增加趋势, 应力首先增加并在第一硬化区域中急剧上升, 然后在二次应变硬化过程中增加速度减慢。还要注意的, 在-50℃下拉伸的 σ - ε 曲线没有明显地显示出二次应力硬化过程, 在-55℃下的 σ - ε 曲线显示出第三个硬化段, 而在-60 和 -65℃下拉伸的 σ - ε 曲线在二次应变硬化过程之前在应力约为 4.7MPa 清楚地出现应力平台区, 这与 40phr 二氧化硅填充的 PDMS 的应力应变类似。随着拉伸温度的降低, σ - ε 曲线的第一硬化部分的斜率和起始应变分别逐渐增大和减小。图 4.7b1 和 c1 中呈现的 S25 和 S55 的 σ - ε 曲线具有与 S10 大致相似的趋势。在相同温度下, 随着填料含量的增加第一次硬化后平台区的应力值增加。此外, χ_c 曲线的起点的应变(ε_0)从图 4.7a2 到 c2 得到并列于表 4.3 中。在结晶度曲线上升到平台之后发生一定的起伏, 这是由相变引起的。

在拉伸过程中, 在晶体出现之前发现 mesophase (中间相) 做为过渡结构少量存在。由于在 40phr 二氧化硅填充 PDMS 的研究中已经采用了定量的计算方法定义 mesophase 的出现, 我们通过 1D WAXS 强度曲线计算 d 值及其一阶导数来确定 mesophase 的起始应变(ε_m)。我们在图 4.8, 4.9 中展示曲线, 并在表 4.3 中列出 ε_m 的值。

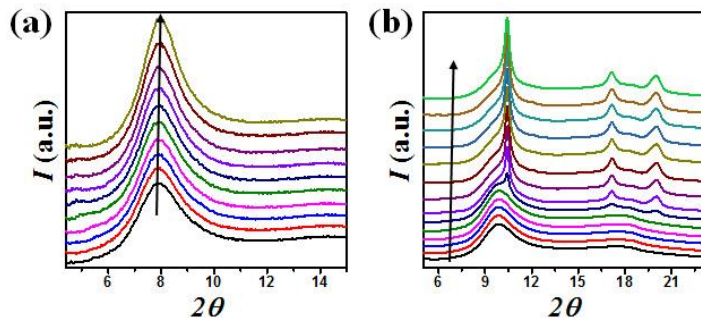


图 4.8 S10 样品分别在-40 和-45°C 拉伸变形期间在赤道方向 mask 积分得到的典型 1D WAXS 曲线。

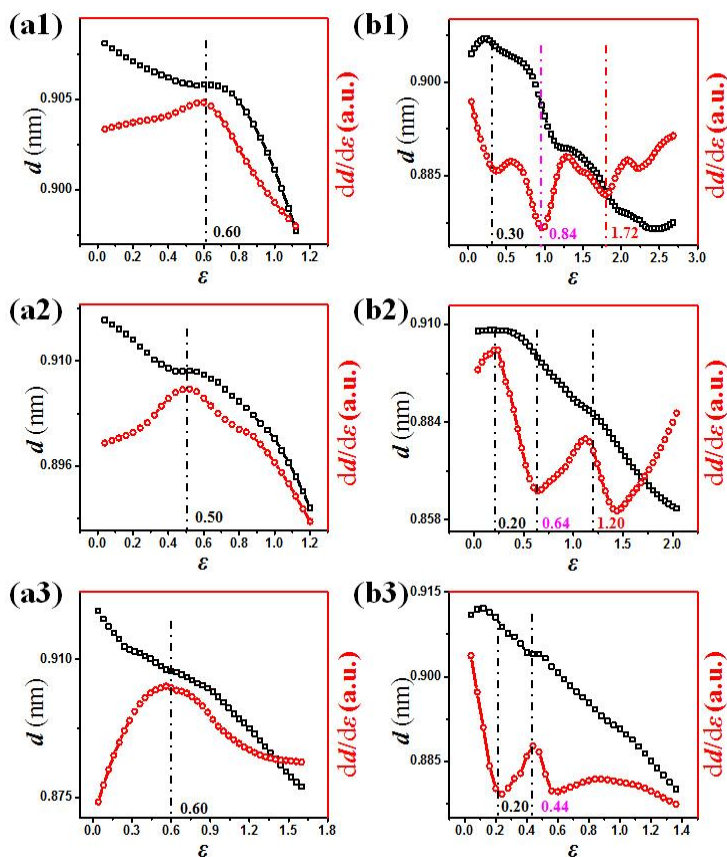


图 4.9 S10 (a1, b1), S25 (a2, b2) 和 S55 (a3, b3) 分别在-40°C 和-45°C 的拉伸变形期间的非晶体的峰值位置计算得出的 d -间距 (黑色方形线) 及其一阶导数 (红色圆形线)。

在第 3 章 40phr 二氧化硅填充 PDMS 的研究中, 已经采用并解释了定义中间相 (mesophase) 的计算方法。为了确定 ε_m , 我们根据图 4.8 中的 1D WAXS 强度曲线计算 d -间距及其一阶导数。根据图 4.9a1 中所示的一阶导数曲线的斜率转变, 在-40°C 的 S10 初步变形期间, 中间相出现的应变大约为 0.6。此外, 从图 4.9b1 我们可以得到沿着导数曲线的下降趋势的三个显著转折点出现应变在 ca. 0.30, 0.84 和 1.72。在-45°C 拉伸期间, 结晶在应变 0.84 时出现, 而转折点处于

应变约为 0.30 和 1.72，其分别源于中间相和相变的出现。S25 和 S55 在 -40 和 -45°C 下的 ϵ_m 已经在图 4.9a2 到 b3 中呈现，其中应变值在图像的底部。

表 4.3 在低温拉伸过程中的应变转折点

	-40 °C		-45 °C		-50 °C			-55 °C			-60 °C		-65 °C	
	ϵ_m	ϵ_m	ϵ_0	$\epsilon_{\alpha'-a}$	ϵ_0	$\epsilon_{\beta'-\beta}$	$\epsilon_{\beta-a}$	ϵ_0	$\epsilon_{\beta'-\beta}$	$\epsilon_{\beta-a}$	ϵ_0	$\epsilon_{\beta-a}$	ϵ_0	$\epsilon_{\beta-a}$
S10	0.60	0.30	0.84	1.72	0.56	1.40	1.68	0.56	1.28	1.60	0.36	1.16	0.12	0.72
S25	0.50	0.20	0.64	1.20	0.44	0.88	1.16	0.28	/	1.04	0.28	0.96	0.28	1.00
S55	0.60	0.20	0.44	/	0.30	/	1.00	0.20	/	1.08	0.12	0.92	0.08	0.68

4.3.3 非平衡相图

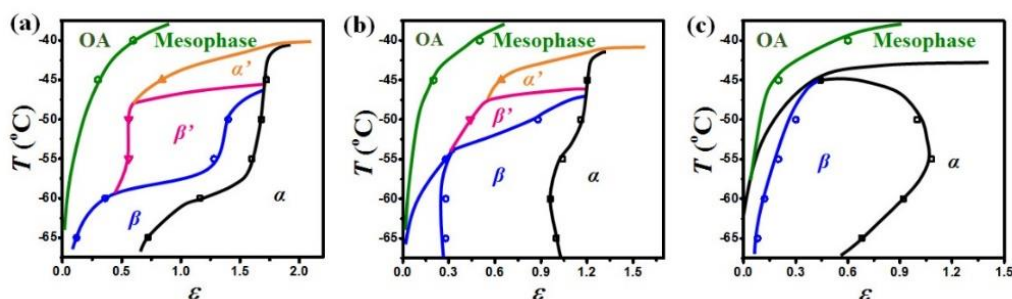


图 4.10 (a) S10, (b) S25, 和 (c) S55 在应变温度 (ϵ - T) 空间的 SIC 非平衡结晶相图，不同颜色的符号代表实验数据点。

通过提取表 4.3 中给出的应变转折点，我们构建了图 4.10 中应变温度空间中 S10, S25 和 S55 的 SIC 的非平衡相图。在第 3 章研究中构建并且讨论了 40phr 二氧化硅填充 PDMS 的相图。对于 S10 和 S25 样品，相图不仅包含 mesophase 的形成， α 和 β 晶型的结晶过程以及两个晶相之间的转化，而且包括 α' 和 β' 新的中间瞬态结构。在形成 α 和 β 晶型之前， α' 和 β' 分别形成。在 -45 和 -50°C 的低温下出现两种新的相转变路径分别是 mesophase- α' - α form 和 mesophase- β' - β - α form 的相变过程。并且对于 S10 样品来说，在 -55°C， β' 晶型仍然存在于 $ca. 0.56 < \epsilon < ca. 1.28$ 的应变空间中。并且在相同温度下，对于 25phr 二氧化硅增强的 PDMS， β' 晶型的存在区域消失。对于高填料含量（40 和 55phr）增强的 PDMS 样品， α' 和 β' 晶型的中间瞬态结构消失，直接产生 α 和 β 晶型。

4.4 讨论

上述实验结果揭示了不同含量的纳米 SiO_2 填料的 PDMS 在低温空间拉伸变形过程中异常复杂的结构转变，不仅包括 mesophase 的形成， α 和 β 晶型的结晶以及这两个晶相之间的可逆转变。还包括分别在 α 和 β 晶体形成之前出现的 α' 和 β' 的新的中间瞬态结构。由于填料含量的变化，温度空间中复杂相变的路径明显不同。由于 β 和 α 晶型之间的应力控制的可逆固-固转变已经在第 3 章中清楚地进行了研究和分析，在讨论部分，我们将考虑包括瞬态相的更复杂的相变过程以及在低温空间中填料含量对其的影响。将解决两个重要问题：(i) 构造了 α' 和 β' 晶型具有倾斜晶格和 PDMS 链的轴向滑动的中间瞬态晶体的晶格模型。(ii) 从应变温度空间中二氧化硅填料含量不同的 PDMS 的 SIC 的非平衡相图得出，低（10 和 25phr）和高（40 和 55phr）纳米颗粒含量的样品的两种增强机制对晶相和相变路径有不同的影响。并且 α' 和 β' 形成的瞬态晶体是由于低含量纳米颗粒串联的化学交联链网络所带来的连续变化的应力造成的。

4.4.1 拉伸诱导结晶过程新过渡相的结构分析

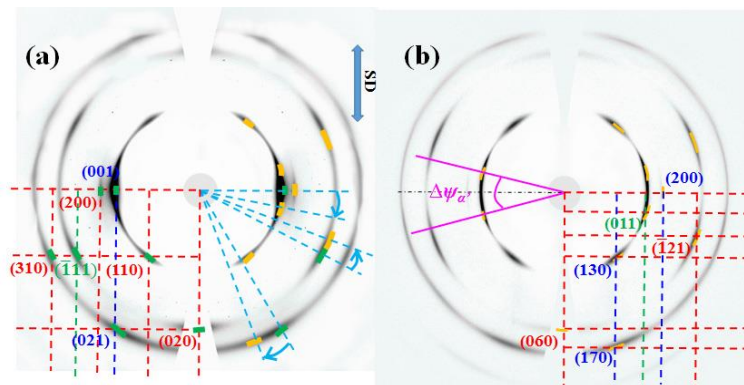


图 4.11 (a) α 和 (b) α' 晶型的晶格常数的图例，其中绿点和黄点分别是 α 和 α' 晶型的晶体信号的标记， α' 晶型的两个裂隙特征峰之间的角度($\Delta\psi_{\alpha'}$)标记在 (b) 中。

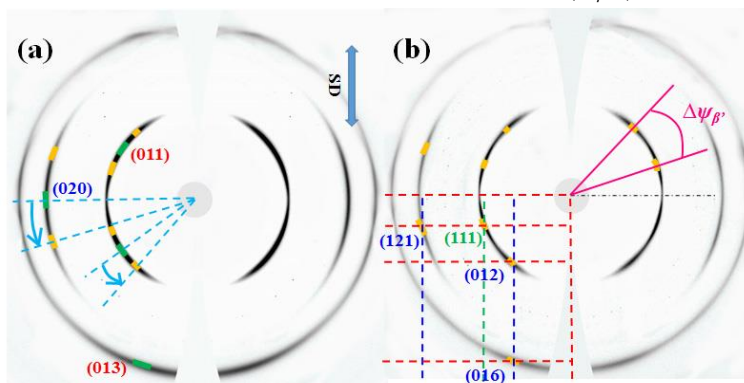


图 4.12 (a) β 和 (b) β' 晶型的晶格常数的图例，其中绿色和黄色斑点分别是 β 和 β' 晶型的晶体信号的标记， β' 晶型的两个裂隙特征峰之间的角度($\Delta\psi_{\beta'}$)标记在 (b) 中。

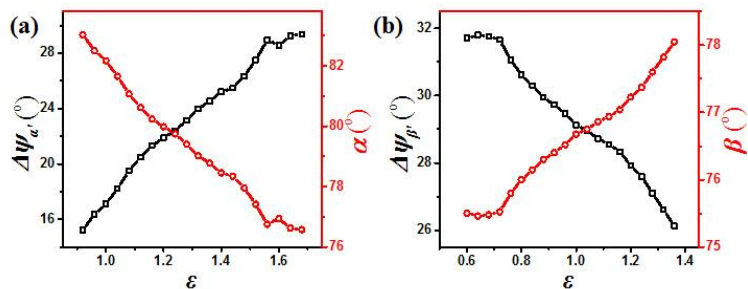


图 4.13 应变空间中 (a) $\Delta\psi_{\alpha'}$ 和 (b) $\Delta\psi_{\beta'}$ 的演变以及对对应晶格中 α 和 β 角的相应计算值。

表 4.4 10phr 二氧化硅填充 PDMS 的晶体形式的晶格常数

晶型	a (nm)	b (nm)	c (nm)	α (°) ^a	β (°)	γ (°)	晶胞
α'	1.59	3.14*	1.04	79.36	66.42	90.00	三斜
α	1.59	1.03*	0.93	90.00	66.42	90.00	单斜
β'	1.48	1.05	2.95*	90.00	76.57	90.00	单斜
β	1.02	1.02	1.52*	90.00	90.00	90.00	四方

^a表中的角度 α 和 β 的值是图 4.13 中值的平均值。

*已有研究普遍认同的纤维轴^[27-29]。

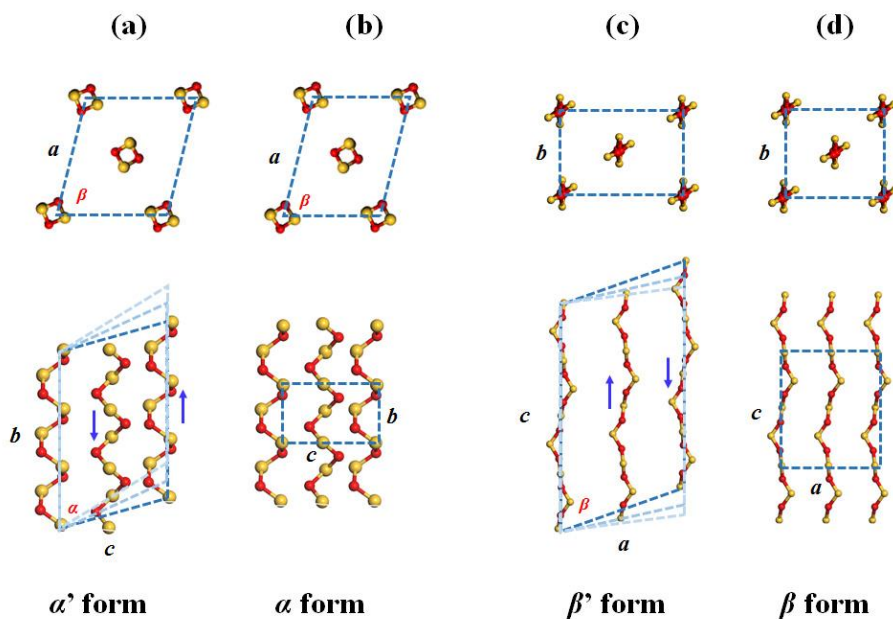


图 4.14 四种形式的晶体结构模型，其中红黄色球体链代表 PDMS 的主链，附着的甲基被省略。

由于 α 和 β 晶型的晶体结构已经被充分分析和研究，我们使用 α 和 β 晶型的 WAXS 衍射花样作为参考来分析 α' 和 β' 晶型的预有序的中间晶体的结构。在图 4.11a 中 α' 晶型的标记峰位置（黄点）与 α 晶型（绿点）的峰值位置（黄点）一起绘制出来。浅蓝色箭头表示 α' 晶型的晶面与 α 晶型相比的偏移方向，并且

发生偏移的晶面是 α 晶型的 (001), (021) 和 (-111)。从具有偏移的晶面可以推断出 α' 晶型的晶体衍射信号的偏移和劈裂主要是由晶格 c 轴沿 α 晶型的 b 轴(纤维轴)方向的倾斜引起的, 相应的晶格常数角 $\alpha \neq 90^\circ$ 。因此, α' 晶型的晶体结构是晶格常数角为 $\alpha, \beta \neq 90^\circ$ and $\gamma \approx 90^\circ$ 的三斜晶格, 在进一步拉伸过程中它可以转变为 α 晶型的单斜晶格结构。根据单斜晶格和三斜晶格的 d -间距公式, 我们计算了 $\Delta\psi_\alpha$ 和晶格常数角 α 之间的定量关系, 即

$$\alpha = \arccos(\sin \beta \sin \frac{\Delta\psi_{\alpha'}}{2})$$

α' 晶型的 $\Delta\psi_\alpha$ 和晶格常数角 α 演化规律如图 4.13a 所示。在单斜晶胞和三斜晶胞单元的基础上, α 和 α' 晶型的晶面指数在图 4.11 中与其衍射点对应。使用相同的方法, 与 β 晶型相比, β' 晶型的晶面偏移发生在 β 晶型的 (011) 和 (020) 晶面。可以推断, β' 晶型的晶体衍射信号的偏移和劈裂主要是由 β 晶型的 b 轴的倾斜引起的。因此, β' 晶型的晶体结构是单斜晶格, 晶格常数角 $\beta \neq 90^\circ$ 和 $\alpha = \gamma = 90^\circ$, 它在进一步的拉伸变形过程中可以转变为 β 晶的四方晶格。根据四方晶格和单斜晶格的 d -间距公式 (在 SI 中表示), 我们计算了 $\Delta\psi_\beta$ 和晶格常数角 β 之间的定量关系, 即

$$\beta = \arcsin \cos \frac{\Delta\psi_{\beta'}}{2}$$

并且 $\Delta\psi_\beta$ 和 β' 晶型的晶格角 β 的演化规律如图 4.13b 所示。基于单斜晶胞和四方晶胞, 将 β' 和 β 晶型的晶面指数在图 4.12 中与其衍射点对应。根据从 WAXS 二维图计算得到的晶格间距, 四种晶型的晶格常数被计算得出并在表 4.4 中进行比较。根据表 4.4 中晶体晶格常数, 图 4.14 展示了用于预测和解释新中间相和相变路径的 α' , α , β' 和 β 晶型的晶体结构模型。在 α' 和 β' 晶型的晶格模型中, 分子链的滑移引起了晶胞的倾斜, 并且它是 α' 和 β' 晶型的 WAXS 衍射图中的劈裂信号产生的原因。

4.4.2 拉伸诱导结晶过程中相行为及相转变

如图 4.13 所示, 晶格常数角 α 和 β 分别随着应变的增加减小和增大。由此, 我们可以推断晶体中分子链滑移并在图 4.14a 和 c 中用蓝色箭头表示, 且浅色点状四边形表示滑动后的单位晶胞模型。此外, 分子链的滑移导致 α' 晶型晶胞的 b 值和 β' 晶型晶胞的 c 值 (沿纤维轴方向) 分别是 α 和 β 晶型晶胞的倍数。从图 4.11 中由于 α 晶型 (020) 和 α' 晶型 (060) 晶面具有相同的 d 值, 我们可以得到分子的一个螺旋的长度并未发生变化, 而由于滑移导致了 α' 晶型晶胞内包括三个螺旋长度的分子链, 由于 α' 晶型晶胞 b 轴存在缺陷等导致数值是 α 晶型晶胞 b 轴的 3.04 倍。因此当 α 晶型晶胞内 PDMS 分子链的质量为 m_1 时, 我们假设 α'

晶型晶胞内 PDMS 分子链的质量约为 $3m_1$ 。类似地, 由图 4.12 我们可以得到 β' 和 β 晶型的分子链具有相同的螺旋, 且 β' 晶型晶胞内包括 1~2 个螺旋长度的分子链。 β' 晶型晶胞 c 轴数值是 β 晶型晶胞 c 轴的 1.94 倍。因此当 β 晶型晶胞内 PDMS 分子链的质量为 m_2 时, 我们假设 β' 晶型晶胞内 PDMS 分子链的质量约为 $2m_2$ 。我们计算了四种晶型的密度 ($\rho_\alpha, \rho_{\alpha'}, \rho_\beta$ 和 $\rho_{\beta'}$)^[30,31], 其中 $\rho_\alpha = 0.354 \text{ g/mL}$, $\rho_{\alpha'} = 0.317 \text{ g/mL}$, $\rho_\beta = 0.621 \text{ g/mL}$, $\rho_{\beta'} = 0.441 \text{ g/mL}$, 即 $\rho_\alpha > \rho_{\alpha'}$, $\rho_\beta > \rho_{\beta'}$ 。由此我们可以推测 α 和 β 晶型是密度更高的更稳定的晶体, 与 α' 和 β' 晶型相比, 它们具有更高的有序度。而 α' 和 β' 晶型的晶胞分子链的密度更小, 它们是在更低应力很高温度的环境下存在的高熵低有序晶体, 其分子链间还有一定的运动能力导致滑移的发生。当应力不足以直接诱导产生 α 和 β 晶型时, α' 和 β' 晶型做为过渡态晶体出现。在 SIC 过程中, 瞬态中间晶体的形态与拉伸场中分子链的力分布和状态直接相关。

图 4.10 显示了应变-温度空间中 S10, S25 和 S55 的 SIC 的非平衡结晶相图, 并且将与 40phr 二氧化硅填充 PDMS 的相图一起讨论。具有倾斜晶胞的中间相 α' 和 β' 晶型仅存在于 S10 和 S25 样品在温度高于 -55°C 的拉伸过程中。由于低含量 (10 和 25phr) 和高含量 (40 和 55phr) 填料在基体中的增强机制的不同, 中间相结构 α' 和 β' 晶型的存在与断开的聚集作为物理交联体积填充效应增强的低填料含量的二氧化硅填料直接相关。在拉伸过程中, S10 和 S25 样品中的纳米粒子与化学交联链网络串联, 此时 PDMS 分子链具有较高的自由度受到应力诱导产生了过渡态晶体 α' 和 β' 晶型。因此, 低含量填料增强 PDMS 的 SIC 是连续相变过程。对于高含量二氧化硅填充的 PDMS, 填料可以提高交联密度甚至形成并联网络。在拉伸过程中 PDMS 分子链受到较大的限制并且自由度降低直接形成有序度更高的 α 和 β 晶型的晶体。

如图 4.10 所示, 高熵和低有序度 α' 和 β' 晶型出现在 S10 和 S25 的 SIC 期间, 二氧化硅含量低, 但在 S55 中没有高二氧化硅含量。结合应力-应变曲线和应变温度 2D 空间中的非平衡相图, 我们可以得出结论, α' 和 β' 晶型的出现需要三个条件: 高温 (接近于熔化温度), 中间应变和相对低的应力。在这里, 应变和应力都是相对值, 通过比较 PDMS 样品与低和高含量二氧化硅填料的相对值。高温 (接近熔化温度) 是形成高熵晶形的一个相当普遍的要求。50-52 虽然中间应变和低应力的组合通常发生在低交联密度的样品中, 这与 PDMS 相对应作为二氧化硅填料的低填料含量在此用作物理交联一致。中间应变保证分子链具有 SIC 所需的取向, 而低应力防止链过度拉伸, 这有利于高熵晶体的形成。高含量的二氧化硅填料不仅增加了物理交联点, 而且通过组织成 3D 填料网络改变了增强机理。无可否认, 在现阶段我们只能基于物理交联密度的概念定性地讨论二氧

化硅含量对 PDMS 的 SIC 的影响, 而从简单的体积填充效应到填料的 3D 网络的转变如何影响 SIC 尚未阐明, 这需要在未来进行更精细的实验努力。

4.5 小结

在这项工作中, 我们研究了填料含量对 PDMS 的 SIC 在-40 至-65°C 的低温下的影响以及原位同步辐射 WAXS 测量。在具有低填料含量 (10 和 25phr) 的 PDMS 的 SIC 期间观察到两个瞬态相 (α' 和 β' 晶型), 其中 β' 形式是 Tosaka 等人提出的瞬态相, 而据作者所知, 之前没有报道 α' 形式。由于填料含量高 (55phr), 在 SIC 期间仅出现 α 和 β 晶型, 这证实了我们在 PDMS 上使用 40phr 二氧化硅填料的早期结果。我们提出了 α' 和 β' 晶型的暂定晶格, 它们分别类似于 α 和 β 晶型, 但沿着链轴略微链间移动。在温度-应变空间中构造了不同填料含量的 PDMS 的 SIC 非平衡相图, 这对于预测 PDMS 的低温使用行为具有重要意义。

在-45 至-65°C 的温度下, 在单轴拉伸变形期间, 使用原位同步辐射 WAXS 研究 10, 25 和 55phr 纳米 SiO₂ 填充的 PDMS 样品的拉伸诱导结晶和相变。由于硅橡胶基质上低填料含量 (10 和 25phr) 和高填料含量 (40 和 55phr) 的不同增强机制, 在 SIC 过程中出现 α' 和 β' 晶型的新的瞬态转变相。通过建立晶格模型, 我们计算并分析了晶体是预排列的晶体, 其由于分子链具有一定的链间运动能力而产生滑移。PDMS 的相变是包括从 mesophase 到具有链间滑移的晶体 (α' 和 β' 晶型) 到具有整齐排列的分子链的晶体 (β 晶型) 以及分子链的螺旋的变化引起的固-固相转变 (β 到 α 晶型) 的连续和完整过程。由于高填料含量样品的填料网络的应力耗散效应, SIC 过程中的相行为没有过渡晶相的贡献。

在-40 至-65°C 的温度下拉伸期间, 使用原位同步辐射 WAXS 研究了具有不同填充含量 (S10, S25 和 S55) 的 PDMS 的拉伸诱导结晶和晶体-晶体转变。应变温度空间中的非平衡 SIC 相图是针对具有不同二氧化硅填料含量的 PDMS 构建的。在具有低二氧化硅填料含量 (S10 和 S25) 的 PDMS 中观察到两种新的动力学途径, 即无定形-中间相- α' - α 晶型和无定形-中间相- β' - β - α 晶型, 而仅 β 和 α 晶型在具有较高填料含量的 PDMS 的 SIC 期间出现 (S55)。以 α 和 β 晶型的晶格为参考, 提出了 α' 和 β' 晶型的暂定晶格, 它们是具有高熵和低阶的低密度晶体。高温 (接近熔化温度), 中间应变和低应力是 α' 和 β' 晶型发生的条件。目前的工作表明, PDMS 的 SIC 是一个复杂的过程, 不仅受温度和应变等外部场控制, 而且受填料含量的影响。

参考文献

- [1] Mirta I Aranguren. Crystallization of polydimethylsiloxane: effect of silica filler and curing[J]. *Polymer*. 1998, 39(20): 4897-4903
- [2] T Dollase, Hans Wolfgang Spiess, M Gottlieb, R Yerushalmi-Rozen. Crystallization of PDMS: The effect of physical and chemical crosslinks[J]. *EPL (Europhysics Letters)*. 2002, 60(3): 390
- [3] Andreas Maus, Kay Saalwächter. Crystallization Kinetics of Poly (dimethylsiloxane) Molecular - Weight Blends—Correlation with Local Chain Order in the Melt?[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2007, 208(19 - 20): 2066-2075
- [4] Hans Zuidema, Gerrit W. M. Peters, Han E. H. Meijer. Development and Validation of a Recoverable Strain-Based Model for Flow-Induced Crystallization of Polymers[J]. *Macromolecular Theory and Simulations*. 2001, 10(5): 447-460
- [5] B. A. G. Schrauwen, L. C. A. V. Breemen, A. B. Spoelstra, L. E. Govaert, G. W. M. Peters, H. E. H. Meijer. Structure, Deformation, and Failure of Flow-Oriented Semicrystalline Polymers[J]. *Macromolecules*. 2004, 37(23): 8618-8633
- [6] Shigeyuki Toki, Igors Sics, Benjamin S Hsiao, Masatoshi Tosaka, Sirilux Poompradub, Yuko Ikeda, Shinzo Kohjiya. Probing the nature of strain-induced crystallization in polyisoprene rubber by combined thermomechanical and in situ X-ray diffraction techniques[J]. *Macromolecules*. 2005, 38(16): 7064-7073
- [7] Yan-Hui Chen, Gan-Ji Zhong, Yan Wang, Zhong-Ming Li, Liangbin Li. Unusual Tuning of Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene Using Counteraction of Shear Flow and β -Nucleating Agent on β -Form Nucleation[J]. *Macromolecules*. 2009, 42(12): 4343-4348
- [8] Ling Chen, Liang Lu, Dajun Wu, Guohua Chen. Silicone rubber/graphite nanosheet electrically conducting nanocomposite with a low percolation threshold[J]. *Polymer Composites*. 2007, 28(4): 493-498
- [9] Luc Meunier, Grégory Chagnon, Denis Favier, Laurent Orgéas, Pierre Vacher. Mechanical experimental characterisation and numerical modelling of an unfilled silicone rubber[J]. *Polymer Testing*. 2008, 27(6): 765-777
- [10] Yuko Ikeda, Shinzo Kohjiya. In situ formed silica particles in rubber vulcanizate by the sol-gel method[J]. *Polymer*. 1997, 38(17): 4417-4423
- [11] Shinzo Kohjiya, Yuko Ikeda. Reinforcement of General-Purpose Grade Rubbers by Silica Generated In Situ[J]. *Rubber Chemistry and Technology*. 2000, 73(3): 534-550
- [12] J. Fröhlich, W. Niedermeier, H. D. Luginsland. The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2005, 36(4): 449-460
- [13] Lixian Song, Zhen Wang, Xiaoliang Tang, Liang Chen, Pinzhang Chen, Qingxi Yuan, Liangbin Li. Visualizing the Toughening Mechanism of Nanofiller with 3D X-ray Nano-CT: Stress-Induced Phase Separation of Silica Nanofiller and Silicone Polymer Double Networks[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(18): 7249-7257

- [14] Jia Zhuang Xu, Yuan Ying Liang, Gan Ji Zhong, Hai Long Li, Chen Chen, Liang Bin Li, Zhong Ming Li. Graphene Oxide Nanosheet Induced Intrachain Conformational Ordering in a Semicrystalline Polymer[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2012, 3(4): 530-535
- [15] S. Trabelsi, P. A. Albouy, J. Rault. Effective Local Deformation in Stretched Filled Rubber[J]. *Macromolecules*. 2003, 36(24): 9093-9099
- [16] Nicolas Candau, Laurent Chazeau, Jean-Marc Chenal, Catherine Gauthier, Etienne Munch. Compared abilities of filled and unfilled natural rubbers to crystallize in a large strain rate domain[J]. *Composites Science and Technology*. 2015, 108: 9-15
- [17] J Rault, J Marchal, P Judeinstein, PA Albouy. Stress-induced crystallization and reinforcement in filled natural rubbers: 2H NMR study[J]. *Macromolecules*. 2006, 39(24): 8356-8368
- [18] Y Rharbi, B Cabane, A Vacher, M Joanicot, F Boué. Modes of deformation in a soft/hard nanocomposite: A SANS study[J]. *EPL (Europhysics Letters)*. 1999, 46(4): 472
- [19] Liliane Bokobza, Amadou Lamine Diop, Vincent Fournier, Jean - Baptiste Minne, Jean - Luc Bruneel. Spectroscopic investigations of polymer nanocomposites[J]. *Macromolecular Symposia*. 2005, 230(1): 87-94
- [20] Adrien Bouty, Laurent Petitjean, Christophe Degrandcourt, Jeremie Gummel, Paweł Kwaśniewski, Florian Meneau, François Boué, Marc Couty, Jacques Jestin. Nanofiller Structure and Reinforcement in Model Silica/Rubber Composites: A Quantitative Correlation Driven by Interfacial Agents[J]. *Macromolecules*. 2014, 47(15): 5365-5378
- [21] Sirilux Poompradub, Masatoshi Tosaka, Shinzo Kohjiya, Yuko Ikeda, Shigeyuki Toki, Igors Sics, Benjamin S. Hsiao. Mechanism of strain-induced crystallization in filled and unfilled natural rubber vulcanizates[J]. *Journal of Applied Physics*. 2005, 97(10): 103529
- [22] Jean-Marc Chenal, Catherine Gauthier, Laurent Chazeau, Laurent Guy, Yves Bomal. Parameters governing strain induced crystallization in filled natural rubber[J]. *Polymer*. 2007, 48(23): 6893-6901
- [23] S. Beurrot-Borgarino, B. Huneau, E. Verron, P. Rublon. Strain-induced crystallization of carbon black-filled natural rubber during fatigue measured by in situ synchrotron X-ray diffraction[J]. *International Journal of Fatigue*. 2013, 47: 1-7
- [24] Masatoshi Tosaka, Miki Noda, Kazuta Ito, Kazunobu Senoo, Koki Aoyama, Noboru Ohta. Strain- and temperature-induced polymorphism of poly(dimethylsiloxane)[J]. *Colloid and Polymer Science*. 2013, 291(11): 2719-2724
- [25] Masatoshi Tosaka, Kohji Tashiro. Crystal polymorphism and structure models of Poly(dimethylsiloxane)[J]. *Polymer*. 2018, 153: 507-520
- [26] Jingyun Zhao, Pinzhang Chen, Yuanfei Lin, Jiarui Chang, Ai Lu, Wei Chen, Lingpu Meng, Daoliang Wang, Liangbin Li. Stretch-Induced Crystallization and

- Phase Transitions of Poly(dimethylsiloxane) at Low Temperatures: An in Situ Synchrotron Radiation Wide-Angle X-ray Scattering Study[J]. *Macromolecules*. 2018, 51(21): 8424-8434
- [27] G Damaschun. Röntgenographische Untersuchung der Struktur von Silikongummi[J]. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*. 1962, 180(1): 65-67
- [28] F. C. Schilling, M. A. Gomez, A. E. Tonelli. Solid-state NMR observations of the crystalline conformation of poly(dimethylsiloxane)[J]. *Macromolecules*. 1991, 24(24): 6552-6553
- [29] P. A. Albouy. The conformation of poly(dimethylsiloxane) in the crystalline state[J]. *Polymer*. 2000, 41(8): 3083-3086
- [30] Richard S Stein. The X - ray diffraction, birefringence, and infrared dichroism of stretched polyethylene. III. Biaxial orientation[J]. *Journal of polymer science*. 1958, 31(123): 335-343
- [31] G. Lieser. Polymer single crystals of poly(4-hydroxybenzoate). II. A contribution to crystal structure and polymorphism[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 1983, 21(9): 1611-1633

第 5 章 温度场与拉伸场对硅橡胶相行为的差别作用

5.1 引言

有机硅橡胶是高性能聚合物材料，由于其独特的分子结构和与增强颗粒^[1, 2]的强烈相互作用，在低温下具有很好的机械性能，并且纳米颗粒的添加增强了硅橡胶的强度和刚度^[3]，使复合材料具有机械性弱的网络^[4, 5]。正如 Lame 和 Mark 等人所述^[6-10]，普遍认为纳米粒子在橡胶中聚集，具有由有界橡胶在填料表面周围形成的三维网状结构。机械增强和增韧主要源于纳米填料和基质聚合物链的互穿双网结构的协同作用^[11-13]。此外，填料颗粒的存在可以显著限制聚合物链的流动性^[14]，Berriot 等^[15-18]提出了粒子周围分子迁移率降低的局域玻璃层理论，并在此基础上详细解释了非线性 Payne 和 Mullins 效应^[19, 20]。复杂的双网结构可能通过抑制分子链运动来影响硅橡胶结晶。

聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)是一种重要的硅橡胶，具有柔性链，在不同的应变和低温下具有不同的构象。并且已经研究并讨论了拉伸诱导结晶(SIC)和 PDMS 的晶形以预测机械性能。Klimov 等^[21]利用原位偏振近红外吸收光谱研究了交联 PDMS 在-40℃下与环状应变的链取向的非同步演化。Tosaka 等人^[22]利用广角 X 射线散射技术(WAXS)发现了在-100℃时不同应变的 β 和 α 型晶体，并且在大应变下获得了介晶相^[23-25]。在室温下。在开发过程中，Tosaka 和 Tashiro^[26]也成功地从线性 PDMS 的单晶中获得了四种形式的选区电子衍射图，并且证实了 β 和 α 型晶体的存在，但 PDMS 链的构象仍然是不确定的。我们开发了一种低温拉伸试验机，结合同步辐射 X 射线散射，并在原位同步辐射 WAXS 下研究了在-45至-65℃温度范围内拉伸变形过程中的连续相变。40phr 填料增强的 PDMS 在拉伸过程的 SIC 的非平衡相图由定向非晶(OA)，中间相， α 型和 β 型晶体的四个相组成，以及中间相或 β 型作为结构中间体的两个不同的多相有序相变过程在应变温度空间中构建。在具有低二氧化硅填料含量(10phr)的 PDMS 拉伸过程的 SIC 相图中观察到两种新的动力学途径，即无定形-中间相- α' - α 晶型和无定形-中间相- β' - β - α 晶型，并认为两种新的 α' 和 β' 晶型是具有高熵和低阶的低密度的过渡态晶体。我们推测由于高填料含量样品的填料网络的应力耗散效应，SIC 过程中的相行为没有过渡晶相的贡献。但是在填料增强的 PDMS 的 SIC 结晶过程是一个多因素复杂耦合的过程，因此对于温度和拉伸场分别对晶型生长及相转变的差别作用还需进一步的实验研究。而目前对这部分系统的研究和分析较为缺

乏。本章的研究内容是在已经研究得到的相图的基础上设计实验研究 SiO_2 增强硅橡胶的复合体系中不同晶型的结晶动力学以及控制结晶的因素等问题。

5.2 实验部分

5.2.1 样品的制备和方法

本章节使用的硅橡胶（型号：110-2, $M_n = 6.5 \times 10^6$, 0.23%/mol 乙烯基含量）购自浙江新安化工集团有限公司（中国）。用作交联剂的过氧化二苯甲酰（BPO）购自成都科龙化学试剂工业有限公司（中国）。沉淀二氧化硅（Z142）购自青岛罗地亚有限公司（中国）。其他材料都是市售的。通过扭矩流变仪（RC400P, HAAKE Co., Ltd, Germany）制备混合橡胶。纯橡胶和 BPO 的重量比为 100:2, 填料（Z142）浓度分别为 10 和 40phr（二氧化硅的重量含量）。

本章样品通过两步混合方法制备。将母料橡胶和二氧化硅在 378K 下混合 30 分钟，并且转速为 90rpm。在室温静置 2 周待其完全吸附，在室温以 60rpm 将交联剂 BPO 加入，在扭矩流变仪中密炼 15 分钟。在压板机（P300E, DR COLLIN Co., Ltd, Germany）中在 433K 下在 20MPa 的压力下用混合橡胶制备交联的硅橡胶片 10 分钟。所得橡胶片的厚度为 1mm。

5.2.2 样品结构和表征方法

使用拉伸变形过程中的原位同步辐射 WAXS 实验对样品结构进行表征。使用自制的低温拉伸试验机拉伸样品，在此期间同时记录应力-应变曲线和同步辐射 WAXS 测量。拉伸试验机是一种双辊结构，类似于 Sentmenat 拉伸流变仪，其中得到 Hencky 应变 (ϵ)。设计液氮腔用来实现低温环境，同时使用氮气流平衡温度，并将温度波动控制在 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 范围内。实验将样品夹紧固定在两辊上，在室温下放入空腔中，使用液氮冷却至设定温度。在稳定温度 2 分钟后，对样品施加恒定的 Hencky 应变率 ($\dot{\epsilon}$) 为 0.002s^{-1} 的拉伸形变。

固体拉伸实验和部分升降温实验的原位同步辐射 WAXS 表征在上海同步辐射装置 (SSRF) 的 BL19U 光束线站进行，波长 (λ) 为 0.103nm，使用 Pilatus 1M 检测器 (981×1043 像素，像素尺寸为 $172 \times 172 \mu\text{m}^2$) 收集二维 (2D) WAXS 图案，曝光时间为 15 秒，校准后得到样品与检测器距离为 281.2 mm。部分升降温实验的原位同步辐射 WAXS 表征在上海同步辐射装置 (SSRF) 的 BL16B1 光束线站进行，波长 (λ) 为 0.124nm，使用 Pilatus 2M 检测器 (1475×1679 像素，像素尺寸为 $172 \times 172 \mu\text{m}^2$)，曝光时间为 30 秒，校准后得到样品与检测器距离为

234.5 nm。为了统一，本章图中波长都按照 BL19U (0.103nm) 换算。使用 FIT2D 软件用于扣除空气背底部分后分析 2D WAXS 衍射图。其中结晶度 (χ_c) 是从一维 (1D) WAXS 积分曲线的多峰拟合结果获得的，相对应的结晶度 (χ_c) 通过以下等式计算：

$$\chi_c = \frac{\sum A_c}{\sum A_c + \sum A_a}$$

其中 A_c 和 A_a 分别代表 WAXS 曲线的 1D 积分曲线中的晶体和无定形峰面积总和。并且使用这种方法计算了 mask 部分晶体信号的相对含量。

5.2.3 实验设计

1. 固体拉伸实验

选择 40phr 样品在 -65°C 预拉伸至 0.6 应变后保持应变 3min 等其晶体完全生长后在目标温度 $-55, -65, -75, -85, -95^\circ\text{C}$ 进行拉伸回复实验，将样品继续拉伸至 1.2 应变后回复至应力为 0 的状态。参照第 3, 4 章的 SIC 相图，如图 5.1a 是温度空间内固体拉伸试验的示意图。

2. 升降温实验

实验采用的方法是把 40phr 样品在 -50°C 拉伸至固定应变，我们选择 10phr 样品在 -40°C 拉伸作为参照实验（由已研究的相图得到此温度样品不会产生晶体），待其松弛过程完成后进行降温，降温至其玻璃化转变温度 -110°C 以下，再进行升温至结晶温度以上。在整个过程中使用 WAXS 同步观察此过程中样品的结晶行为。如图 5.1b 和 c 分别为 40phr 和 10phr 样品的不同应变升降温实验的示意图。

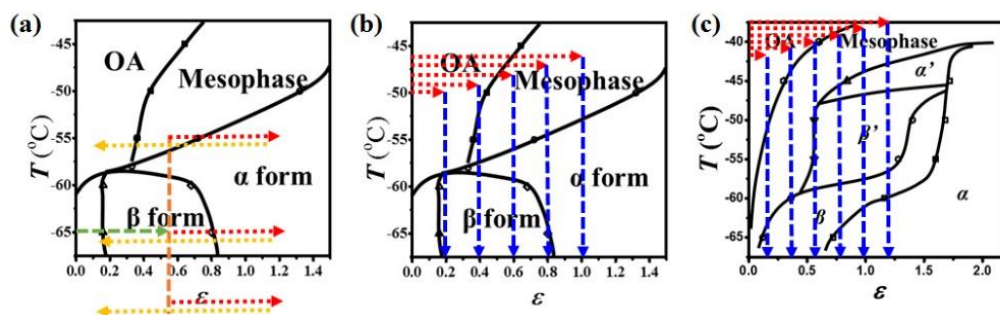


图 5.1 实验 1 (a) 和 2 (b, c) 在相图中的路径示意图。

5.3 实验结果与讨论

5.3.1 温度空间的固体拉伸及回复

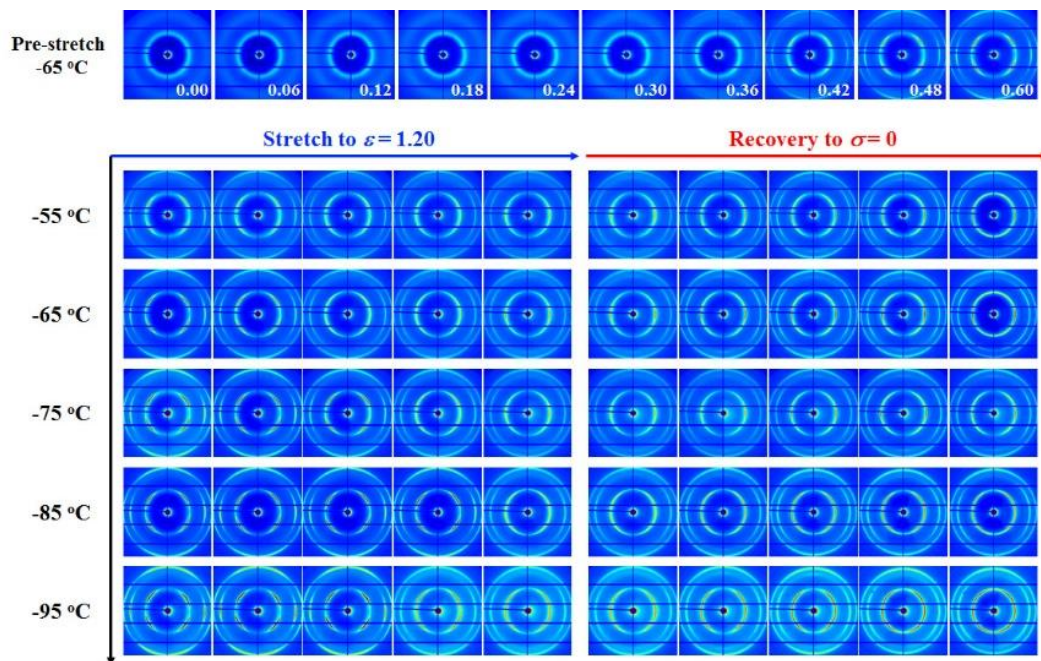


图 5.2 40phr 样品预拉伸过程以及温度空间的拉伸回复过程的在线采集典型的 2D WAXS 图随应变（时间）的演化规律。

如图 5.2 展示了实验分为预拉伸和拉伸回复两个过程，其中在预拉伸过程中样品被拉伸至出现晶体，其晶体信号为 2θ 值相同的环上的四个衍射斑点，根据第 2 章的工作可以判断出现晶体为 β 型。在目标温度空间内（-55, -65, -75, -85, -95 °C）的二次拉伸过程中 2D WAXS 图具有相似的演化规律，从 2θ 值相同的环上的四个衍射斑点变为在赤道方向聚集的两点，此赤道方向两点衍射斑点是 α 型晶体的特征信号。在回复过程中， α 型晶体在赤道方向聚集的特征信号斑点取向随温度的降低变弱，在 -95 °C 变成两个包括了 β 型特征信号斑点的长弧。

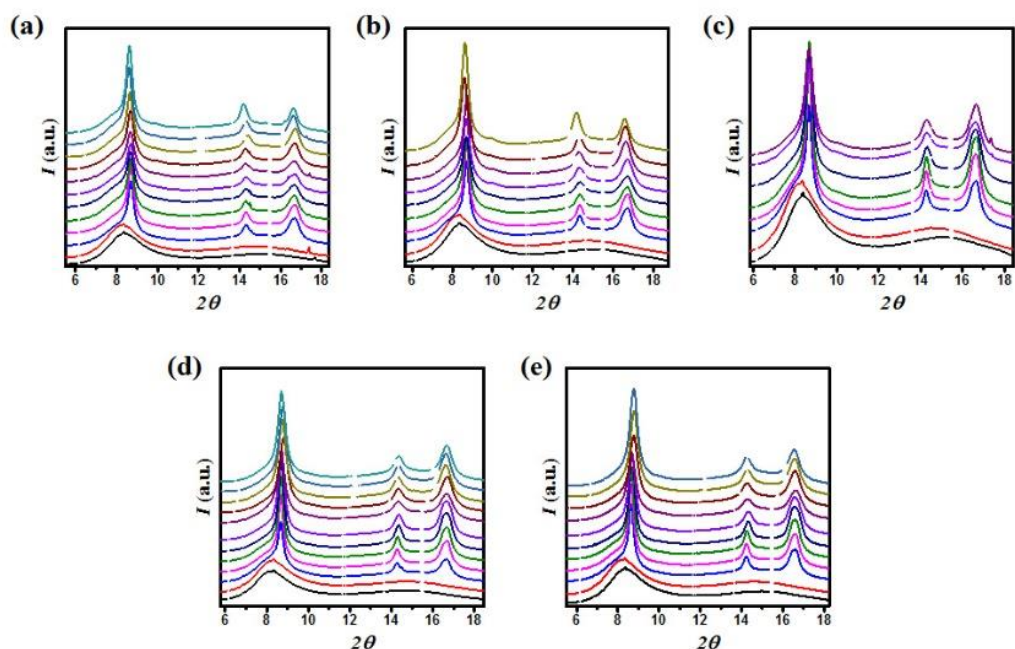


图 5.3 温度空间内 (-55 (a), -65 (b), -75 (c), -85 (d), -95°C (e)) 40phr 样品预拉伸和二次拉伸回复过程中的 1D 积分曲线随时间演化规律。

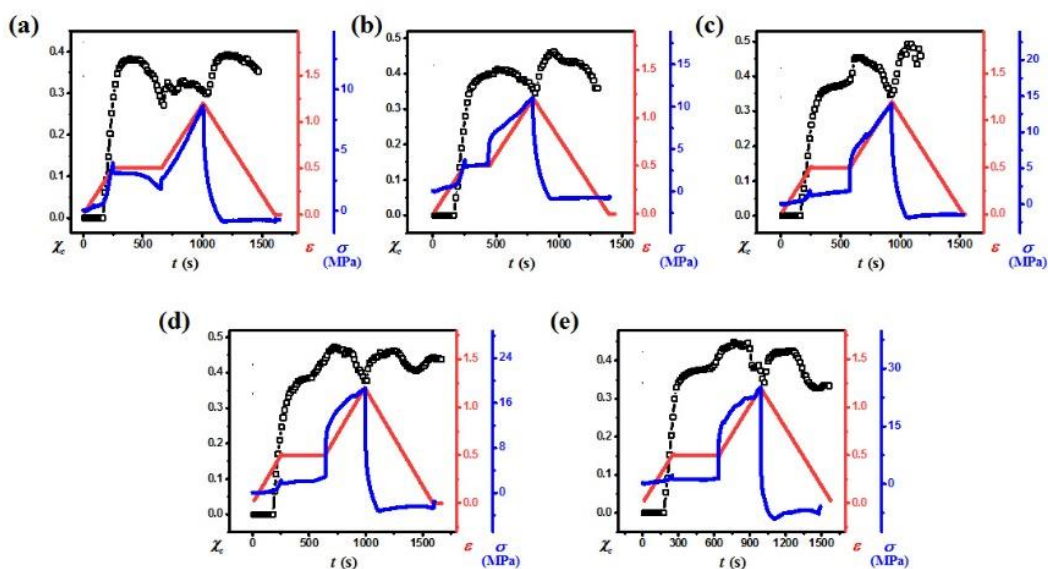


图 5.4 温度空间内 (-55 (a), -65 (b), -75 (c), -85 (d), -95°C (e)) 40phr 样品预拉伸和二次拉伸回复过程中的结晶度 (χ_c), 应变 (ϵ), 应力 (σ) 随时间演化规律。

图 5.3 是实验 1 温度空间内的一维曲线积分，沿 y 坐标向上代表时间的增加。在产生晶体之后二次拉伸回复过程中的 2θ 值为 8.69° 的晶体峰的变化并不能得到晶型的变化。从 2θ 值 14.30° 和 16.60° 的晶体峰可以看到整个过程的强度变化不是单调的，我们可以推测这是由于不同晶型的产生或者转化导致的。我们通过一维曲线积分计算得到温度空间内的结晶度 (χ_c) 随时间演化规律如图 5.4，并且在图中给出了相应的应变 (ϵ) 和应力 (σ) 的变化。如图 5.4a 中实验 1 整个过

程的结晶度演化规律，在 -65°C 预拉伸过程中结晶度呈线性增长，在预拉伸结束后升温至 -55°C 过程中结晶度先保持基本不变后呈下降趋势，在 -55°C 二次拉伸过程中结晶度不再继续降低而是基本保持不变在这个过程中应力也线性增大。在 -55°C 回复过程中，结晶度出现快速增加的趋势并在回复完成后有降低的趋势。在 -65°C 的预拉伸过程结晶度和应力变化趋势都基本一致，但是在不同温度二次拉伸过程中结晶度随时间的演化规律有所不同。如图 5.4b 在预拉伸结束后 -65°C 保温过程中结晶度保持基本不变，在 -65°C 二次拉伸过程中结晶度出现略微降低的趋势，同时在这个过程中应力开始拉伸时出现快速增大随后线性增加。相似的是，在图 5.4c, d, e 中在预拉伸结束后分别在 -75 , -85 , -95°C 保温过程中结晶度都保持基本不变，在 -75 , -85 , -95°C 二次拉伸过程中应力开始拉伸时出现先快速增大随后线性增加的趋势，但是结晶度曲线却出现先增加后降低的趋势。在不同温度的回复过程中结晶度在应力回复至 0 之前都呈快速增加的趋势。

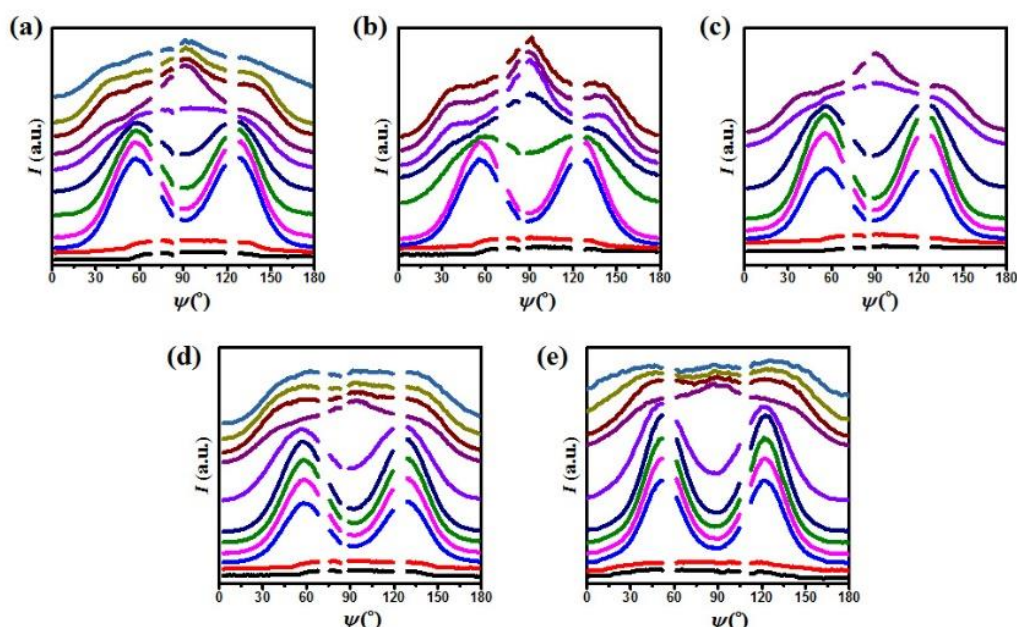


图 5.5 温度空间内 (-55 (a), -65 (b), -75 (c), -85 (d), -95°C (e)) 40phr 样品预拉伸和二次拉伸回复过程中 2θ 值为 8.69° 的方位角积分曲线随时间演化规律，子午线方向是方位角 0° 。

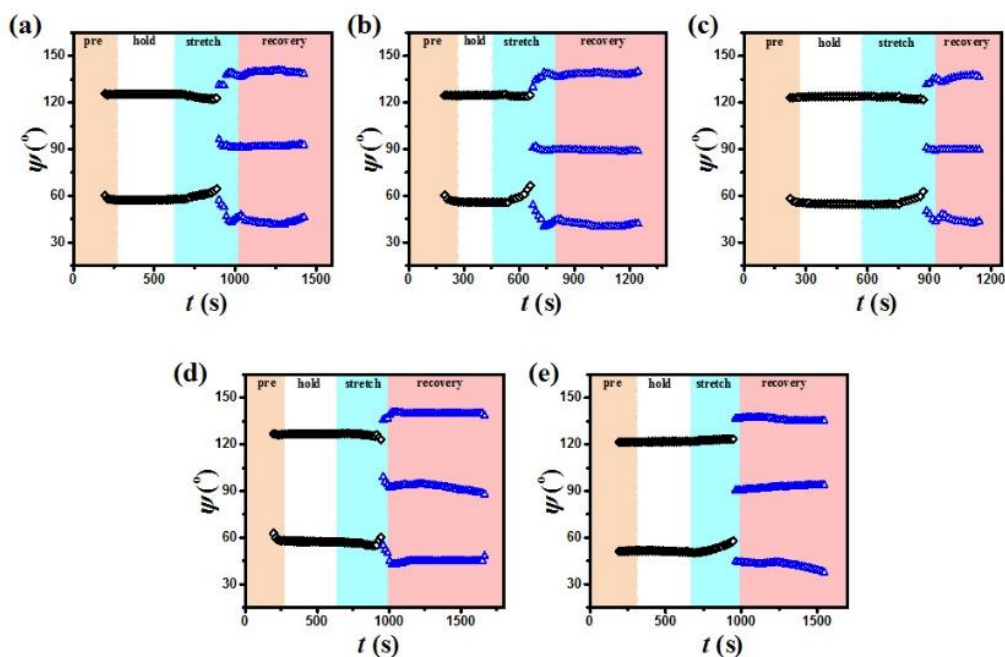


图 5.6 对图 5.5 中温度空间内方位角积分的峰位置拟合统计 (-55 (a), -65 (b), -75 (c), -85 (d), -95°C (e))。

如图 5.5 是典型的实验 1 过程中 2θ 值为 8.69° 方位角积分曲线随时间的演化规律。整个过程都遵循相似的规律，即在产生晶体时先在 ψ 值约为 60° 和 120° 的位置出现晶体峰，之后随着二次拉伸的进行转化为 ψ 值约 90° 的一个峰，但是随着二次拉伸环境温度的降低在在回复完成后单峰信号逐渐变得不明显，甚至在 -95°C 出现明显的三峰信号。在图 5.6 统计了方位角峰位置随着应变的变化，都是从两峰到三峰的转变，在拉伸过程中方位角的峰位置并没随着应变的增加发生较明显的变化。

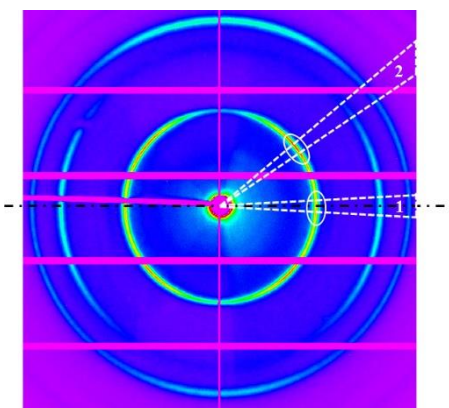


图 5.8 对区域 1 和 2 分别进行 mask 一维积分计算圆圈内的 2θ 值为 8.69° 峰的相对含量说明示意图。

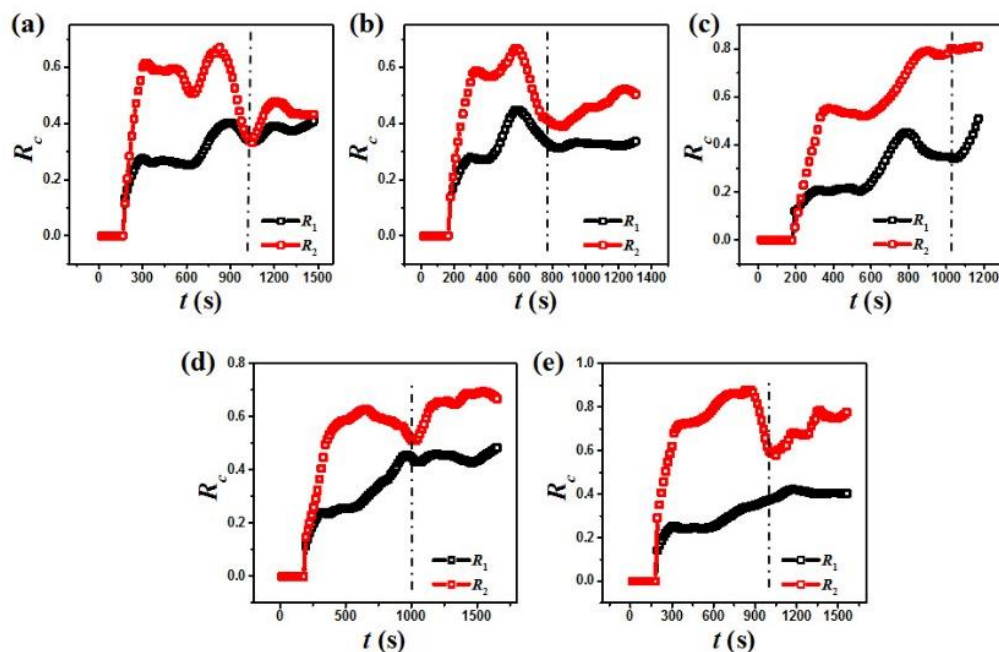


图 5.9 对区域 1 和 2 分别 mask 得到的 2θ 值为 8.69° 的峰进行高斯拟合计算出的相对含量 (R_c) 与时间 (t) 的演化规律。

为了定量表征在不同温度拉伸回复过程中不同晶型的生长,我们对不同方位角位置进行了 mask 处理如图 5.8 所示,其中区域 1 为赤道线方向 α 型晶体的特征信号峰位置,区域 2 为 β 型晶体特征信号位置,虽然在 α 型晶体生成时在区域 2 也会出现强度,但是我们可以通过增量的多少判断晶型的转化。如图 5.9 是温度空间内两个区域 mask 之后对一维曲线高斯拟合得到的相对含量随时间的变化规律。由图 5.9a 可以得到,在刚出现晶体时 R_2 含量明显高于 R_1 ,这是由于此过程主要生成 β 型晶体造成的,随后 600s 之后是 -55°C 二次拉伸过程,此过程先生成 β 型后转化为 α 型晶体,在图中可以看到对应的 R_2 的显著降低,在回复过程中我们可以从图中 R_1 和 R_2 一直的增加量和趋势推测,此过程生成的晶体主要以 α 型晶体为主。如图 5.9b 和 c 所示,在 -65 和 -75°C 的回复过程中 R_2 的明显高于 R_1 并且 R_1 也有增加的趋势,可以推测此过程是 β 型和 α 型晶体共存的过程。在更低温度如图 5.9d 和 e 所示,在 -85 和 -95°C 的回复过程中, R_2 的明显高于 R_1 而 R_1 保持不变甚至略微降低,这说明在此阶段的回复过程中以 β 型的生长为主。

5.3.2 应变空间的升降温过程

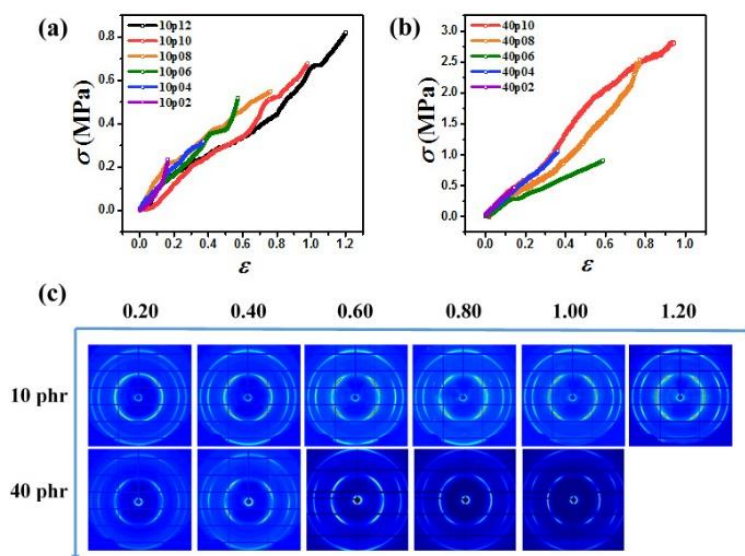


图 5.10 拉伸过程采集的力学曲线，以及降温过程完成后两种样品在预拉伸不同应变的情况下得到的 2D WAXS 图。

图 5.10a, b 分别是拉伸过程的力学曲线拉伸到固定的应变 40 phr 样品的应力要远大于 10phr 样品，约为其 4-5 倍。而在拉伸过程中不同的应变表征分子链受到拉伸的程度不同，虽然在降温过程之前存在一定的应力松弛，但是分子链被拉伸的状态还是能够较好的保持。图 5.10c 是不同预应变拉伸情况下降温至最低温度得到的完全结晶的晶体，由图中 10phr 样品的演化规律我们可以看到，在方位角 180° 以内 $2\theta = 8.69$ 位置的衍射斑点出现较明显的变化，原本与赤道方向呈一定夹角的两个衍射斑点劈裂呈四点信号 (0.8 strain)，后靠近赤道的两个点向赤道方向移动 (1.00)，最终变成沿赤道方向的两个斑点合成的一个衍射弧。相似地，对于 40phr 样品，劈裂信号在预拉伸 0.6 strain 时出现，在 0.8 strain 时两个斑点在赤道融合，1.0 strain 时变成沿赤道方向的弧。

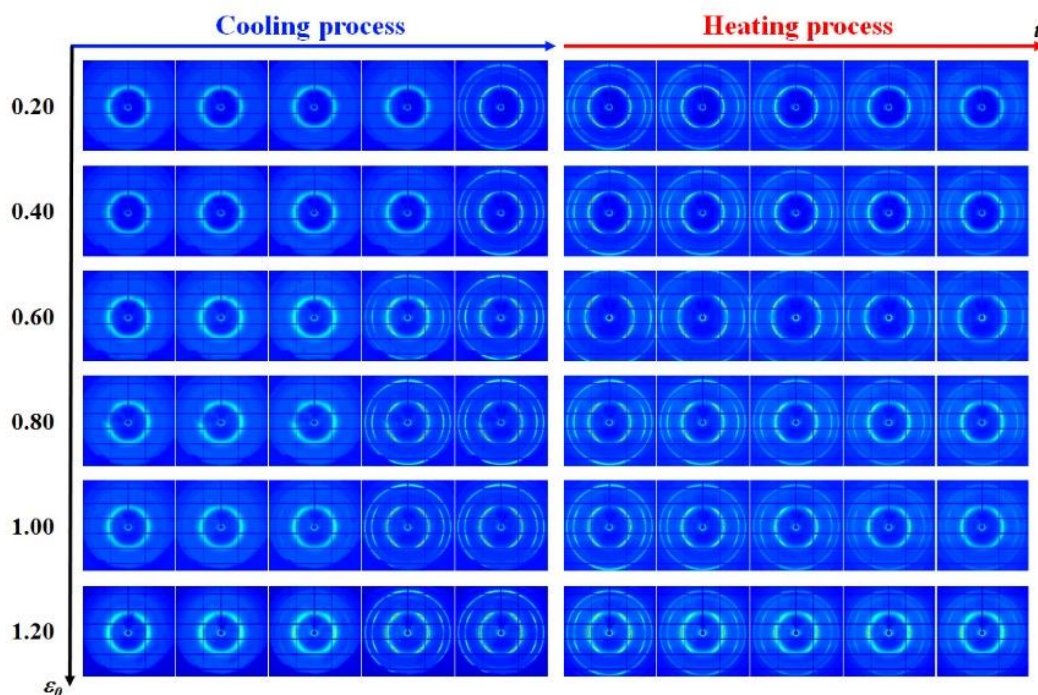


图 5.11 10phr 样品在预拉伸不同应变后升降温过程中在线采集 2D WAXS 图演化规律。

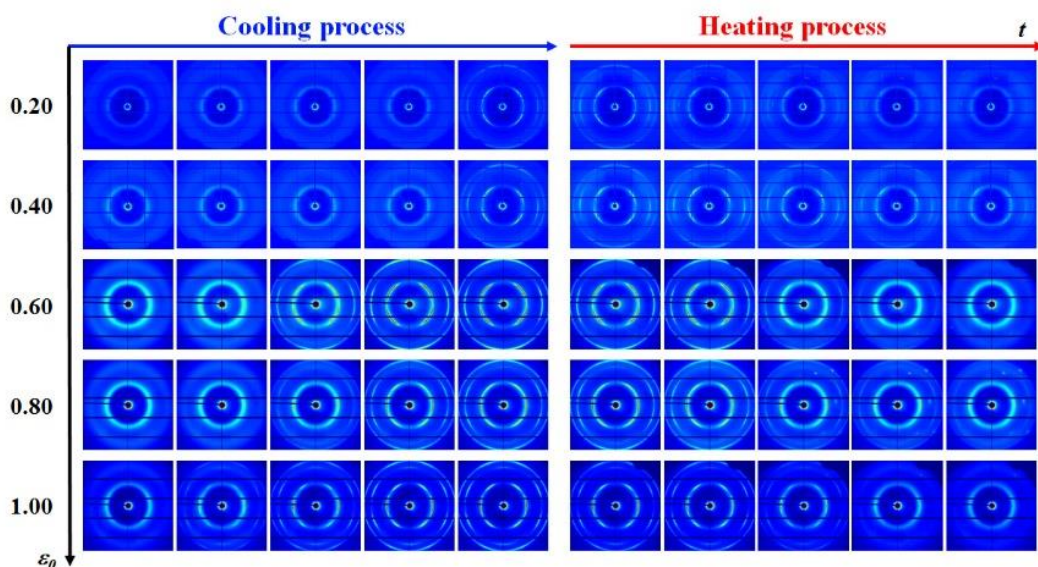


图 5.12 40phr 样品在预拉伸不同应变后升降温过程中在线采集 2D WAXS 图演化规律。

如图 5.11 和 5.12 分别是 10 和 40phr 填料增强的 PDMS 样品在预拉伸不同应变之后降温、升温过程的 2D WAXS 图演化规律。由图中可以得到在预拉伸过程中产生了取向的无定形，但是并没有晶体产生，但是降温过程中却出现了不同的晶型。在预拉伸较小应变（0.2，0.4）情况下降温得到 $2\theta = 8.69$ 时赤道线两侧的衍射斑点，为 β 型晶体的特征衍射峰。10phr 样品在预拉伸 0.8 应变，40phr 样品在预拉伸 0.6 应变时 β 型的 (011) 晶体衍射由赤道两侧的弧分裂成四个点信

号, β' 型晶体出现。在10phr 样品在预拉伸 1.0 和 1.2 应变, 40phr 样品在预拉伸 0.8 应变时出现靠近 $2\theta = 8.69$ 赤道的两个点信号, 由第 4 章的研究得知, 是 α' 型晶体的特征信号。在 40phr 预拉伸 1.0 应变时出现赤道方向的 α 型的 (001) 衍射特征信号。

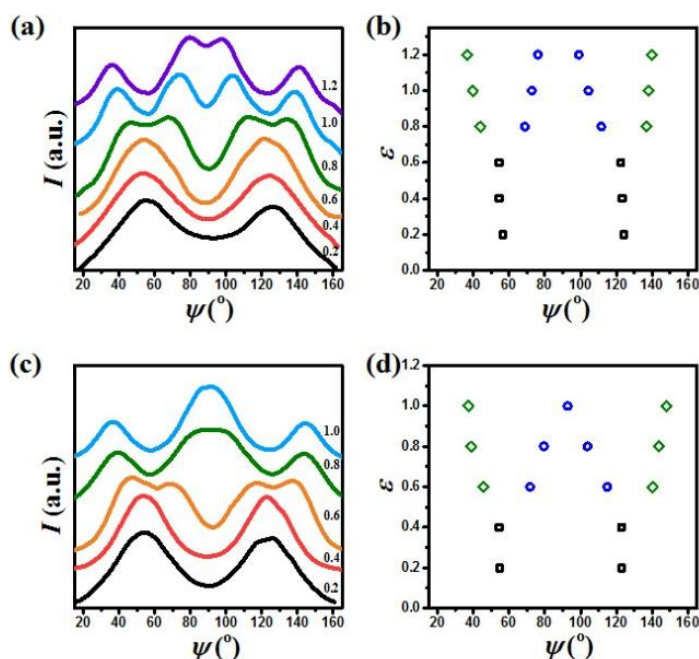


图 5.13 降温完成时得到的晶体在衍射图 $2\theta = 8.69$ 时的方位角积分曲线及其峰位统计图, 其中 (a-b) 是 10 phr 填料含量的 PDMS, (c-d) 是 40 phr 填料含量的 PDMS。

为了更加清晰的得到 $2\theta = 8.69$ 时衍射斑点的变化过程, 我们对其方位角进行积分, 并得到其峰位置的随预应变增加的演化规律, 由图中我们可以更清晰的得到, 在预拉伸之后的降温得到的晶体的相转变过程是连续的, 是与 SIC 连续拉伸不同的过程。这个变化趋势与之前 Tosaka 研究的内容也是相符合的。

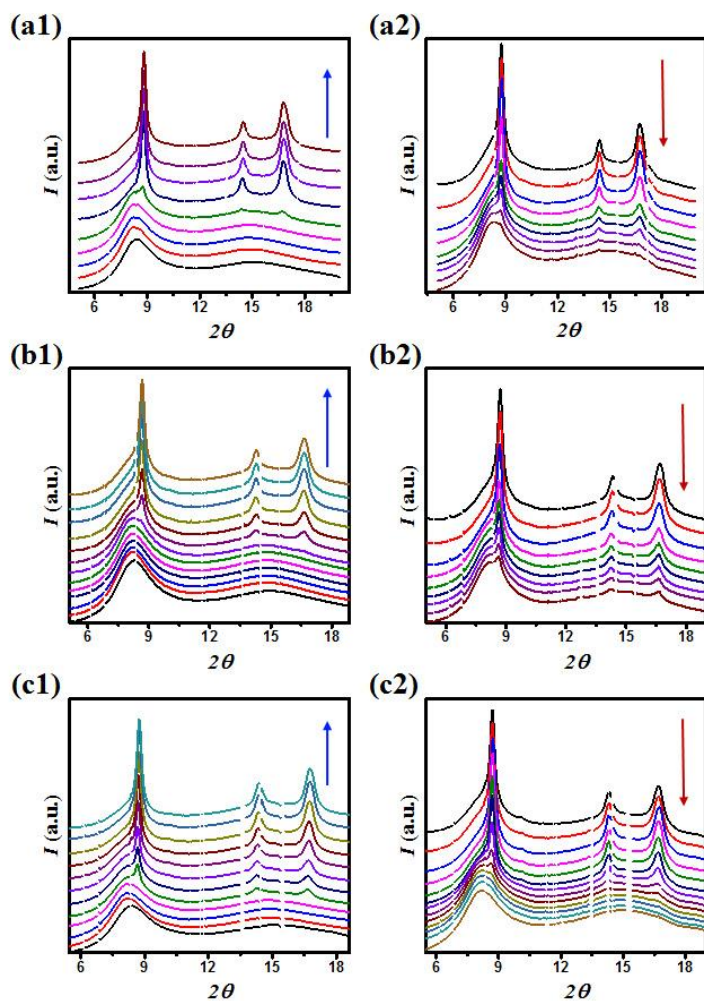


图 5.14 40 phr 样品在预拉伸 0.6 (a1, a2), 0.8 (b1, b2) 和 1.0 (c1, c2) 后分别继续降温 and 升温过程的一维曲线积分图, 其中蓝色箭头代表降温方向, 红色箭头代表升温方向。

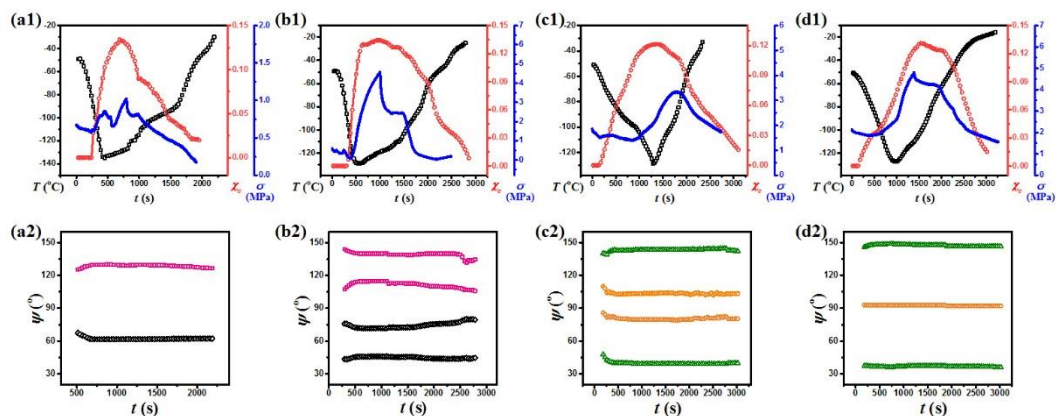


图 5.15 40 phr 样品在预拉伸 0.4 (a1, a2), 0.6 (b1, b2), 0.8 (c1, c2), 以及 1.0 (d1, d2) 应变情况下升降温过程中对应的温度 (T), 结晶度 (χ_c), 应力 (σ) 以及方位角积分的峰位随时间的变化规律。

图 5.14 给出了 40phr 样品在预拉伸 0.6, 0.8 和 1.0 后分别再降温和升温过

程的一维曲线积分演化图, 根据一维曲线积分的高斯拟合我们计算得到了整个过程的结晶度。图 5.15 中为降温升温过程中的温度 (T), 结晶度 (χ_c), 应力 (σ) 以及方位角峰位置的变化图, 分别列出了 40phr 样品的预拉伸 0.4, 0.6, 0.8 以及 1.0 strain 四个过程。由图中可以看到, 由于仪器的限制, 虽然不能保持每次升降温过程速度完全一致, 但是结晶度的演化规律并没有较大的差别, 并且最大结晶度也都在 0.13 左右。在结晶度上升的过程中应力也随之增加, 只有在预拉伸 0.8 应变时应力增加有较大的延后, 这说明 α' 型晶体对 PDMS 的增强作用较弱, 要到达一定量之后才会在宏观力学行为上发生变化。在整个升降温过程中, 方位角峰位置都基本保持不变, 这说明晶型稳定存在, 没有相转变的发生。

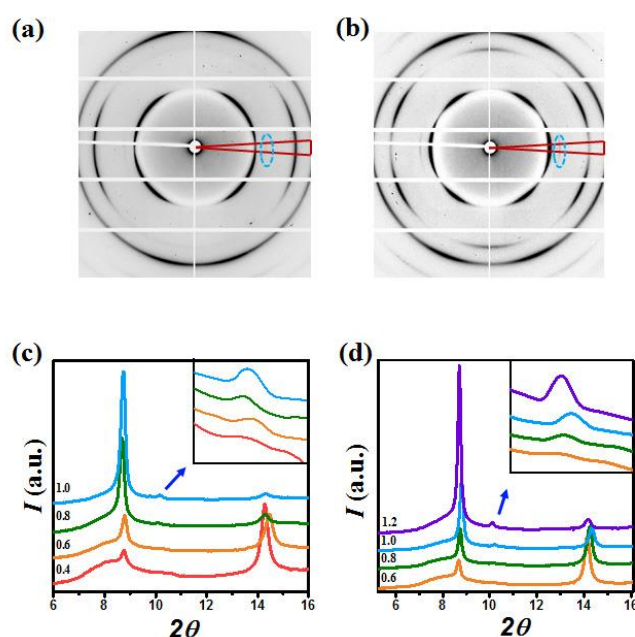


图 5.15 图 a, b 分别为 40 phr 样品在预拉伸 0.6 和 0.8 应变情况下降温完成时的 2D WAXS 衍射图, 其中, 红色范围内为 mask 积分的范围, 蓝色框为 α form 晶体的 (200) 晶面; (c, d) 分别为 40 phr 和 10 phr 在不同预拉伸应变情况下 mask 得到的一维曲线积分, 其中 (200) 晶面的强度在右上角放大。

在方位角 β 晶型的特征峰 (011) 劈裂之后可以看到距离赤道较近的两个点是逐渐向赤道移动的。而在移动过程, 我们想得到其中 β' 晶型与 α' 晶型的区分或者转换应变, 于是我们对 α form 晶体的 (200) 晶面进行 mask 一维积分, 观察这其中两种预取向结构的区别。由图中我们可以得到 α form 晶体的 (200) 晶面在出现劈裂信号之前是完全没有的, 但是在劈裂信号出现之后 (10phr 0.8 strain; 40phr 0.6 strain) 开始出现, 但是峰位置可以看到 β' 晶型与 α' 晶型是存在差别的。而这点的区别较小, 我们可以认为在非 SIC 连续拉伸的条件下, 根据链段拉伸程度得到的晶型是连续变化的。

5.4 讨论

在已研究的 PDMS 的 SIC 过程中, 存在拉伸场和温度场的耦合作用。根据固体拉伸回复和预拉伸升降温实验我们可以得到 40phr 填料含量的 PDMS 结晶过程中拉伸场和温度场对结晶行为的差别作用。在固体拉伸回复过程中温度场控制晶体的竞争生长, 而在预拉伸降温过程中温度控制晶体生长并作为不变实验参量, 通过改变预拉伸应变我们得到分子链的拉伸状态决定分子的晶型, 即是结晶成核的控制因素。在讨论部分我们从两个方点对 40phr 填料增强 PDMS 的结晶过程进行分析 (i) 温度空间内 β 型和 α 型晶体的竞争生长; (ii) 预拉伸对降温过程中结晶晶型的控制。

5.4.1 温度空间内相行为的竞争生长

实验 1 在 -65°C 拉伸得到 β 晶型的晶体而在温度空间内 ($-55, -65, -75, -85, -95^{\circ}\text{C}$) 进行拉伸回复实验, 在拉伸过程中出现了晶型的转化, 晶体从 β 型转为 α 型。而在回复过程中出现了结晶度突然增加的现象。这是由于拉伸与分子链的运动能力直接相关, 而受限分子链在回复过程中重新具有运动能力, 这也促进了晶体的进一步成核和生长。在不同温度的回复过程中, -55°C 回复的过程中主要生长的是 α 型晶体, 在 -65°C 的回复过程中出现 β 型晶体的生长, 而在 $-75, -85, -95^{\circ}\text{C}$ 回复过程中主要以 β 型的生长为主, 其中随着温度的降低 β 型的生长速度加快, 而在此过程生成的 α 型晶体并不会消失, 是共存状态。这可以说明温度主要控制晶体的生长, 而在应变回复之后, 低温环境 β 型晶体的成核并且能够继续生长。在回复过程中 β 型晶体在低于 -65°C 的条件下优先结晶, 而 α 型晶体在高于 -65°C 时优先结晶。在应变快速降低的阶段, 分子链由于受限减弱重新获得运动能力, 这使得在此阶段结晶度迅速增加, 而其中分子链的伸直消失, 从而可以出现 β 型的晶核, 在此基础上低温诱导 β 型晶体继续长大, 与此同时在拉伸过程中没有完全转化为 α 型晶体的 β 型也可以进一步生长。在 -55°C 的回复过程中主要以 α 型晶体的生长为主的过程。

在二次拉伸过程中出现 β 型向 α 型的固固相转变, 而在回复过程中由于温度不同控制两种晶体竞争生长, 在 -55°C α 型晶体生长占优, 在 $-65, -75^{\circ}\text{C}$ 两种晶体都能生长, 在 $-85, -95^{\circ}\text{C}$ 则以 β 型晶体的生长为主, 并且此过程还推测可能存在新的成核过程。

5.4.2 拉伸场对不同相及相转变的作用

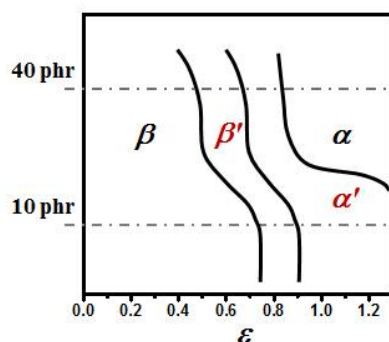


图 5.16 在不同预拉伸应变的情况下，降温至完全结晶时得到不同晶型的晶体图。

我们根据之前得到的结论，初步总结了在分子链被预拉伸至固定应变后降温得到的晶体分布图。由图中可以看到得到的相的变化是连续的，而且是一种由分子链拉伸程度控制的形态的连续变化。与 SIC 相图对比，讨论预应变（分子链的拉伸程度）对晶型的影响，得到连续的 β - β' - α' - α form 的连续相变。40phr 出现 SIC 过程并未出现的 β' 和 α' form，这说明在高填料含量的情况下，体系中存在一个动态平衡的过程，而这个过程是需要时间的，若是连续拉伸未平衡状态分子链微观上受限会出现 over stretch 的非连续形变。原因是分子链拉伸程度控制其螺旋结构，而 β - β' - α' - α form 的连续相变是一个先破坏其 4/1 螺旋后形成 2/1 螺旋的连续过程，在这个过程中，预拉伸只代表分子链的拉伸程度，而实际不同晶型存在一个稳定存在温度如图 5.16b 是不同应变情况下出现晶体时的温度统计。

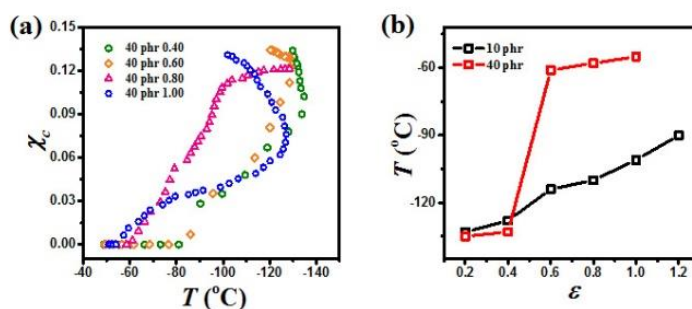


图 5.16 (a) 40phr 样品预拉伸 0.4, 0.6, 0.8 和 1.0 后降温过程中结晶度与温度的演化曲线，(b) 统计预拉伸至不同应变下的结晶起始点温度。

如图 5.16a 是结晶度和温度的曲线，在预拉伸应变 0.4, 0.6, 0.8 时结晶度随温度上升曲线斜率差别不大，结晶的起始温度逐渐升高。在预拉伸 1.0 应变时，结晶度的上升速度变缓，这与分子链的运动能力有关，在大应变下分子链被拉伸

受限，所以结晶被抑制，结晶速度较慢。我们可以得到出现晶体的温度与 SIC 降温过程晶体出现的温度的趋势是大致符合的，因此我们认为，PDMS 复合材料晶型的种类是由分子链的拉伸程度决定的，而降温只能导致其生长，并不会产生相变过程，而 SIC 过程连续的相变行为是由于不同的晶型的晶体稳定存在的稳定不同即熵不同。这其中存在更高熵的晶体在低温的环境下就会自发形成更稳定的晶体。

5.5 小结

PDMS 的拉伸诱导结晶 (SIC) 过程中，存在拉伸场和温度场的耦合作用。根据固体拉伸回复和预拉伸升降温实验我们可以得到 40phr 填料含量的 PDMS 结晶过程中拉伸场和温度场对结晶行为的差别作用。在固体拉伸回复过程中温度场控制晶体的竞争生长，而在预拉伸降温过程中温度控制晶体生长并作为不变实验参量，通过改变预拉伸应变我们得到分子链的拉伸状态决定分子的晶型，即是结晶成核的控制因素。升降温实验选择 10phr 填料含量样品作为参照组，实验证明升降温过程中 40phr 填料含量的样品在预拉伸后降温过程可出现 SIC 过程不会出现的过渡相晶体，这说明在高填料含量的样品中确实存在动态的结构演化过程，而在力松弛之后动态的网络限制消失所以会出现过渡态晶体。进一步说明拉伸形变对结晶过程的贡献是通过控制成核过程决定结晶的目标晶型，而温度场对晶体的贡献是促进晶体生长，而不同晶型再生长过程中还存在竞争作用，在 -55°C α 型晶体生长占优，在 -65 ， -75°C 两种晶体都能生长，在 -85 ， -95°C 则以 β 型晶体的生长为主，并且此过程还推测可能存在新的成核过程。

参考文献

- [1] Yimin Zhang, S. Ge, B. Tang, T. Koga, M. H. Rafailovich, J. C. Sokolov, D. G. Peiffer, Z. Li, A. J. Dias, K. O. McElrath, M. Y. Lin, S. K. Satija, S. G. Urquhart, H. Ade, D. Nguyen. Effect of Carbon Black and Silica Fillers in Elastomer Blends[J]. *Macromolecules*. 2001, 34(20): 7056-7065
- [2] J. Fröhlich, W. Niedermeier, H. D. Luginsland. The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2005, 36(4): 449-460
- [3] Alexey A. Gavrilov, Alexander V. Chertovich, Pavel G. Khalatur, Alexei R. Khokhlov. Study of the Mechanisms of Filler Reinforcement in Elastomer Nanocomposites[J]. *Macromolecules*. 2014, 47(15): 5400-5408
- [4] J. E. Mark. Some unusual elastomers and experiments on rubberlike elasticity[J]. *Progress in Polymer Science*. 2003, 28(8): 1205-1221
- [5] James E. Mark. Some Interesting Things about Polysiloxanes[J]. *Accounts of Chemical Research*. 2004, 37(12): 946-953
- [6] James E. Mark. Some Novel Polymeric Nanocomposites[J]. *Accounts of Chemical Research*. 2006, 39(12): 881-888
- [7] James E Mark. Elastomeric networks with bimodal chain-length distributions[J]. *Accounts of Chemical Research*. 1994, 27(9): 271-278
- [8] Olivier Lame. Does Fractal Nanostructure of Filled Rubber Lead to Fractal Deformations? In Situ Measurements of Strain Heterogeneities by AFM[J]. *Macromolecules*. 2010, 43(13): 5881-5887
- [9] Atitaya Tohsan, Ryota Kishi, Yuko Ikeda. A model filler network in nanocomposites prepared by in situ silica filling and peroxide cross-linking in natural rubber latex[J]. *Colloid and Polymer Science*. 2015, 293(7): 2083-2093
- [10] Wengjiang Feng, Zhenghai Tang, Peijin Weng, Baochun Guo. Correlation of filler networking with reinforcement and dynamic properties of ssbr/carbon black/silica composites[J]. *Rubber Chemistry and Technology*. 2015, 88(4): 676-689
- [11] Y Rharbi, B Cabane, A Vacher, M Joanicot, F Boué. Modes of deformation in a soft/hard nanocomposite: A SANS study[J]. *EPL (Europhysics Letters)*. 1999, 46(4): 472
- [12] Liliane Bokobza, Amadou Lamine Diop, Vincent Fournier, Jean - Baptiste Minne, Jean - Luc Bruneel. Spectroscopic investigations of polymer nanocomposites[J]. *Macromolecular Symposia*. 2005, 230(1): 87-94
- [13] Adrien Bouty, Laurent Petitjean, Christophe Degrandcourt, Jeremie Gummel, Paweł Kwaśniewski, Florian Meneau, François Boué, Marc Couty, Jacques Jestin. Nanofiller Structure and Reinforcement in Model Silica/Rubber Composites: A Quantitative Correlation Driven by Interfacial Agents[J]. *Macromolecules*. 2014, 47(15): 5365-5378
- [14] Terence Cosgrove, Michael J. Turner, David R. Thomas. The adsorption of polydimethylsiloxane onto silica from the melt[J]. *Polymer*. 1997, 38(15): 3885-3892
- [15] Julien Berriot, Hélène Montes, François Lequeux, Didier Long, Paul Sotta.

- Evidence for the shift of the glass transition near the particles in silica-filled elastomers[J]. *Macromolecules*. 2002, 35(26): 9756-9762
- [16] S. S. Sternstein, Ai-Jun Zhu. Reinforcement Mechanism of Nanofilled Polymer Melts As Elucidated by Nonlinear Viscoelastic Behavior[J]. *Macromolecules*. 2002, 35(19): 7262-7273
- [17] Didier Long, Paul Sotta. Nonlinear and Plastic Behavior of Soft Thermoplastic and Filled Elastomers Studied by Dissipative Particle Dynamics[J]. *Macromolecules*. 2006, 39(18): 6282-6297
- [18] Samy Merabia, Paul Sotta, Didier R. Long. A Microscopic Model for the Reinforcement and the Nonlinear Behavior of Filled Elastomers and Thermoplastic Elastomers (Payne and Mullins Effects)[J]. *Macromolecules*. 2008, 41(21): 8252-8266
- [19] P. G. Maier, D. Goritz. Molecular interpretation of the Payne effect[J]. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. 1996, 49(1): 18-21
- [20] Ph Cassagnau, F. Mélis. Non-linear viscoelastic behaviour and modulus recovery in silica filled polymers[J]. *Polymer*. 2003, 44(21): 6607-6615
- [21] Evgueni Klimov, Günter G Hoffmann, Alexander Gumenny, Heinz W Siesler. Low - temperature FT - NIR spectroscopy of strain - induced orientation and crystallization in a poly (dimethylsiloxane) network[J]. *Macromolecular Rapid Communications*. 2005, 26(13): 1093-1098
- [22] Masatoshi Tosaka, Miki Noda, Kazuta Ito, Kazunobu Senoo, Koki Aoyama, Noboru Ohta. Strain- and temperature-induced polymorphism of poly(dimethylsiloxane)[J]. *Colloid and Polymer Science*. 2013, 291(11): 2719-2724
- [23] Ronald C. Hedden, Evan McCaskey, Claude Cohen, T. M. Duncan. Effects of Molecular Structure on Segment Orientation in Siloxane Elastomers. 1. NMR Measurements from Compressed Samples[J]. *Macromolecules*. 2001, 34(10): 3285-3293
- [24] Ronald C. Hedden, Hiroyasu Tachibana, T. M. Duncan, Claude Cohen. Effects of Molecular Structure on Segment Orientation in Poly(diethylsiloxane) Elastomers. 2. NMR Measurements from Uniaxially Stretched Samples[J]. *Macromolecules*. 2001, 34(16): 5540-5546
- [25] Ashish Batra, Ronald C. Hedden, Paula Schofield, Aaron Barnes, Claude Cohen, T. M. Duncan. Conformational Behavior of Guest Chains in Uniaxially Stretched Poly(diethylsiloxane) Elastomers: ^2H NMR and SANS[J]. *Macromolecules*. 2003, 36(25): 9458-9466
- [26] Masatoshi Tosaka, Kohji Tashiro. Crystal polymorphism and structure models of Poly(dimethylsiloxane)[J]. *Polymer*. 2018, 153: 507-520

第 6 章 总结与展望

6.1 总结

硅橡胶作为弹性体材料由于其结晶温度低，被广泛应用于航天航空等领域。在低温下，由于橡胶分子热运动减弱，分子链段及分子链被冻结，就会逐渐失去弹性，丧失使用价值。但随着温度的降低，硅橡胶由于结晶的发生，其模量、拉伸强度和压缩永久变形增大，拉伸伸长率和回弹性降低，严重影响硅橡胶的应用。研究硅橡胶低温环境中的分子链松弛行为和拉伸诱导结晶可以预测其在应变情况下失效的发生，对硅橡胶低温下的应用具有重要的意义。论文主要研究应力作用下硅橡胶的结晶行为，对比已有天然橡胶应力作用下的结晶行为研究方法，论文研究了硅橡胶拉伸诱导结晶行为以及增强填料对硅橡胶拉伸诱导结晶的影响。并对其进行同步实验表征，分析硅橡胶在应力作用下链的团聚等微观现象。研究辐照作用后硅橡胶结晶行为的变化规律，从而总结辐照对硅橡胶拉伸诱导结晶行为产生的作用。

本论文工作采用宽频介电谱(BDS),同步辐射宽角 X 射线衍射等表征方法,对硅橡胶低温环境分子链松弛、拉伸诱导结晶行为微观过程进行研究,搭建与同步辐射联用的设备实现低温测试环境,在 20℃~80℃对硅橡胶结晶过程进行同步表征。本论文采用创新的实验方法,对硅橡胶拉伸诱导结晶行为进行宏观和微观测试研究,通过使用 RSA 流变测试仪、DSC 测试仪等研究其宏观结晶现象,并且结合使用同步辐射宽角 X 射线衍射(WAXS)的测试方法深入研究结晶的微观过程,对硅橡胶宏观结晶过程进行微观同步表征。作者合作搭建了设备的低温测试环境,对硅橡胶的低温结晶行为进行测试,总结硅橡胶拉伸诱导结晶规律,得出详细、完整、深入的实验结论。论文研究硅橡胶应力和辐照共同作用下的结晶行为,总结辐照调控交联密度后,硅橡胶拉伸诱导结晶发生的变化,从而得到复杂条件对硅橡胶结晶行为产生的促进作用。论文通过一系列实验总结材料的应用条件和适用范围,从而提高橡胶应用的可靠性,为研究开发新型航空航天领域硅橡胶材料提供理论基础。论文有效地收集硅橡胶结晶形态学信息,对材料的应用条件和适用范围起指导作用,从而提高橡胶应用的可靠性。开展对硅橡胶材料拉伸取向和拉伸诱导结晶行为的研究,对于深入理解其增强机理,进而优化纳米复合体系,通过改变分子链结构获得可产生局部结晶的优良力学性能的硅橡胶新材料具有重大意义。

本论文工作的具体研究成果如下：

(1) 使用宽频介电谱分析冷结晶过程的分子链以及界面层松弛运动

本工作通过结合包括宽带介电谱 (BDS) 和差示扫描量热法 (DSC), 将与冷结晶过程形成的晶体结构与非晶相的分子链松弛行为演变过程进行比较。得到了在冷结晶过程中分子链松弛和界面层受限松弛两种运动行为, 通过对两种行为的表征对填料对分子链运动的限制进行了定量分析。此外, 受约束的界面松弛 (从 BDS 推导) 与用于机械分析的拉伸试验的结果平行地衰减。随着辐照剂量的增加, 分子链的运动能力减弱, 快速的位置变化成为动态松弛过程的两个峰的反向振幅变化。

(2) 利用原位同步辐射广角 X 射线散射技术 (WAXS) 在低温空间研究了不同填料含量聚 (二甲基硅氧烷) (PDMS) 的拉伸诱导结晶 (SIC) 和拉伸变形过程中相变过程。

本工作包括利用原位同步辐射广角 X 射线散射技术研究了在温度 -40 至 -65°C 单轴拉伸变形过程中, 不同纳米二氧化硅填充含量的 PDMS 的拉伸诱导结晶 (SIC) 和相变过程。40phr 填料含量的 PDMS 拉伸变形期间的相变涉及四个相, 即取向的无定形 (OA), 中间相, α 型和 β 型晶体。其中, α 型的 SIC 可以通过两个不同的多阶有序过程进行, 即中间相或 β 型作为结构中间体。进一步的循环拉伸实验表明, 从 β 到 α 型的转变是由应力控制的可逆过程, 这归因于 β 和 α 型的不同螺旋结构。在应变温度空间中构造了 40phr 填料增强 PDMS 材料的 SIC 的非平衡相图。在低填料含量 (10 和 25phr), 在 -45 和 -50°C 的 PDMS 的 SIC 期间首先观察到两个新的瞬态相, 即 α 型和 β 型晶体, 随着应变的增加分别转变为 α 型和 β 型晶体。PDMS 在单轴变形期间遵循两种不同的多级动力学途径, 即 (i) 无定形-中间相- α' - α 型和 (ii) 无定形-中间相- β' - β - α 型。虽然具有较高的填料含量 (40 和 55phr), 但在 PDMS 的 SIC 期间仅观察到 α 型和 β 型晶体。以 α 型和 β 型晶体作为参考, 初步提出了 α 型和 β 型晶体的晶格, 它们是低密度和高熵晶体。在具有不同填料含量的 PDMS 的应变-温度空间中构建非平衡 SIC 相图, 说明 SIC 不仅受温度和应变的影响, 而且受填料含量的影响。

(3) 在已研究的 PDMS 的 SIC 过程中, 存在拉伸场和温度场的耦合作用。

本工作根据固体拉伸回复和预拉伸升降温实验我们可以得到 40phr 填料含量的 PDMS 结晶过程中拉伸场和温度场对结晶行为的差别作用。在固体拉伸回复过程中温度场控制晶体的竞争生长, 而在预拉伸降温过程中温度控制晶体生长并作为不变实验参量, 通过改变预拉伸应变我们得到分子链的拉伸状态决定分子的晶型, 即是结晶成核的控制因素。拉伸形变对结晶过程的贡献是通过控制成核过程决定结晶的目标晶型, 而温度场对晶体的贡献是促进晶体生长, 而不同晶型

再生长过程中还存在竞争作用，在 -55°C α 型晶体生长占优，在 -65 ， -75°C 两种晶体都能生长，在 -85 ， -95°C 则以 β 型晶体的生长为主，并且此过程还推测可能存在新的成核过程。

6.2 展望

在现有和本论文的研究工作的基础上，后续的研究工作可以从以下几个方面开展：

(1) 对于 PDMS 分子链受限运动的表征除了使用宽频介电谱的方法之外，还可以使用核磁 (NMR) 的方法对结晶前分子链的松弛和预有序结构进行表征，这需要我们选择合适的频谱信号激发分子链的松弛以及界面层分子链的运动，通过不同的响应时间来判断链运动的速度等参数。并且还可以设计夹具研究拉伸场对分子链松弛行为的影响。

(2) 对于结晶过程的力学曲线以及不同晶体对材料力学的贡献目前我们还没有定量的分析，在后续的研究工作中可以通过对不同晶型结构的分析来拟合力学曲线从而定量的分析不同晶型对宏观力学行为的贡献。

(3) 目前对 PDMS 样品低温拉伸诱导结晶行为的研究还处于初步阶段，影响 SIC 的过程还有很多因素，例如应变速率的改变可以作为研究分子链对于应变响应的一个变量设计实验。同时高速拉伸的力学行为与通常的拉伸行为也有所不同，在后续的工作中可以研究低温环境样品高速拉伸的断裂以及诱导结晶的行为。

(4) 目前也只研究了单轴拉伸形变对低温结晶行为的影响，在后续的工作中可以研究压缩、剪切、双向拉伸等复杂流动场对结晶行为的影响，可以在目前拉伸形变的基础上，把诱导结晶理论继续扩展，研究弹性体形变及结晶原理，为工业新材料的研发提供理论基础。

(5) 针对硅橡胶弹性体的结晶过程，可以使用分子动力学模拟从理论上分析分子链的运动行为。硅橡胶分子链具有同其他高分子不同的螺旋结构，并且分子链具有较大的柔性，可旋转。使用分子动力学对分子链结晶过程中的有序排布以及流动场下的运动进行模拟，对我们对新材料的设计和有着重大意义。

致 谢

时光荏苒，岁月如梭，转眼间五年的硕博生涯即将结束。回顾五年来的求学路，虽有艰辛和困难，但更多的是成长与收获。细细想来，我由一个贪玩的、自以为“聪明”的稚嫩学生，成为一名掌握专业知识和技能，热爱科学探索的有志青年。这些年来的历练，使我逐渐成熟起来，人生目标逐渐清晰，更让我懂得了唯有奋斗才能成功的道理，也知道了如何感恩。这些收获和领悟对我的人生道路至关重要，同时也是一笔宝贵的财富。因此，我要诚挚地感谢辛勤教导我的老师，支持帮助我的同学和朋友们。

首先，我要特别感谢我导师李良彬研究员。本论文的工作在李老师的悉心指导下完成。从刚到实验室的不习惯和总偷懒，到做实验不舍昼夜、勤劳踏实，直至得到老师的肯定，我的进步和转变都是老师谆谆教导、严格要求的结果。在科研工作中，李老师敏锐独特的学术眼光，认真严谨的科研态度，忘我的工作热情都让我受益匪浅，是我终身学习的榜样。日常生活中，李老师正直诚恳、平易近人、乐观豁达的处世态度，影响和指引我的成长。在此，谨向李良彬老师表示最诚挚的感谢和祝福！

作为一个联合培养的学生，我一部分工作由中物院化材所的芦艾研究员共同指导，我感谢芦艾老师在我迷茫时为我指明方向，在我怀疑自己时的鼓励和支持，在我遇到问题时的耐心指导和帮助。芦老师在科研上理智机敏、细心谨慎，在生活上风趣幽默、平易近人，令我深感敬佩。在此，谨向芦艾老师表示最诚挚的感谢和祝福！

我能来到科大学习深造，对我来说是幸运的。感谢国家同步辐射实验室为我提供的科研资源和实验条件。在这片沃土上，我汲取着丰厚的科技源泉，集蕴了实现梦想的力量。还有中国工程物理研究院化工材料研究所，给了我的各方面支持；陈威老师在论文修改方面的指导与帮助；詹玉华老师和邱友凤老师在生活上的关心和帮助；上海光源 16B 和 19U 线站等全体工作人员在我实验机时上的重要支持和实验上的帮助；所有的这些我都会铭记在心。感谢国家自然科学基金重点项目（高速拉伸远离平衡条件下结晶性高分子的结构演化机理，批准号：51633009）对本论文研究工作的基金支持。

在科大的日子里，我是自信和快乐的，但也有郁闷和忐忑，有时还很任性，特别是在我消沉的时候，是软物质组老师和同学们开导我、支持我、包容我，在工作和学习中的一句提醒、一次交流、一个眼神，所有的点点滴滴都让我感动、难以忘怀。感谢软物质组的其他诸位老师，包括戚泽明老师、陈亮老师、孟令蒲

致 谢

老师和王道亮老师。感谢诸位师兄师姐师弟师妹，包括已经毕业的苏凤梅、纪又新、王震、李薛宇、魏升慧、宋丽贤等，如今在组学习工作的陈晓伟、林元菲、吕飞、杨俊升、常家瑞、张前磊、万彩霞、唐孝良、田富成、许廷雨、陈鑫、冯盛尧、李亚慧等。很开心有机会与诸位师兄师姐师弟师妹们一起在软物质课题组学习和成长。祝愿大家科研越走越顺，生活越过越美满！

感谢在我身旁一直支持我的好朋友们。感谢一直关心爱护、理解、包容我的家人们。感谢父母一直作为我强力的后盾支持我一路走到今天，我的每一次成功都离不开你们的付出，你们给予了我最无私的爱，惟愿你们能健康长寿，幸福快乐！感谢一直在我身边陪伴我包容我的知己，你的理解和爱护是我前进的动力，愿我们携手创造更美好幸福的未来！

感谢在我成长的道路上给我关心和帮助的所有人。

赵景云
2019年4月
于中国科学技术大学

在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

已发表的学术论文:

[1] **Jingyun Zhao**, Pinzhang Chen, Yuanfei Lin, Jiarui Chang, Ai Lu, Wei Chen, Lingpu Meng, Daoliang Wang, Liangbin Li. Stretch-Induced Crystallization and Phase Transitions of Poly(dimethylsiloxane) at Low Temperatures: An in Situ Synchrotron Radiation Wide-Angle X-ray Scattering Study[J]. *Macromolecules*. 2018, 51(21): 8424-8434.

[2] Pinzhang Chen, **Jingyun Zhao**, Yuanfei Lin, Jiarui Chang, Lingpu Meng, Daoliang Wang, Wei Chen, Liang Chen, Liangbin Li. In situ characterization of strain-induced crystallization of natural rubber by synchrotron radiation wide-angle X-ray diffraction: construction of a crystal network at low temperatures[J]. *Soft Matter*. 2019, 15(4): 734-743.

[3] Pinzhang Chen, Yuanfei Lin, **Jingyun Zhao**, Jiarui Chang, Xiaowei Chen, Lingpu Meng, Daoliang Wang, Wei Chen. Strain-Induced Crystal Growth and Molecular Orientation of Poly(isobutylene-isoprene) Rubber at Low Temperatures[J]. *Soft Matter*. 2019.

[4] Jiarui Chang, Yuanfei Lin, Wei Chen, Fucheng Tian, Pinzhang Chen, **Jingyun Zhao**, Liangbin Li. Structural origin for the strain rate dependence of mechanical response of fluoroelastomer F2314[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2019.

待发表学术论文:

[1] Jingyun Zhao, Pinzhang Chen, Yuanfei Lin, Wei Chen, Ai Lu, Lingpu Meng, Daoliang Wang, Liangbin Li. The Effect of Filler Content on Stretch-induced Crystallization and Phase Transitions of Poly(dimethylsiloxane): an in-situ Synchrotron Radiation Wide-angle X-ray Scattering Study. Submitted to *Macromolecules*. In revising.

[2] Jingyun Zhao, Pinzhang Chen, Yuanfei Lin, Wei Chen, Ai Lu, Lingpu Meng, Daoliang Wang, Liangbin Li. Effect of Elongation Rates on Phase Behavior and SIC of PDMS at Low Temperatures. In preparation.