

中国科学技术大学
博士学位论文



基于小角散射的二氧化硅-硅橡胶
复合材料多层次结构研究

作者姓名：黄粒朝
学科专业：核科学与技术
导师姓名：孙光爱 研究员 李良彬 研究员
完成时间：二〇二三年一月

University of Science and Technology of China
A dissertation for doctor's degree



**The hierarchical structures of
silica-silicone rubber research
basing on SAS**

Author's Name: Lizhao Huang

Specialty: Nuclear Science and Technology

Supervisor: Prof. Sun Guangai and Prof. Li Liangbin

Finished time: March 2023

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

硅橡胶由于优良的耐热性、耐辐射性、耐候性等特点而被广泛应用于不同领域和场景。但是由于纯硅橡胶力学性能较差，因而常常使用填充补强的方法提高硅橡胶的力学性能从而适配更多的应用场景。目前普遍认为硅橡胶纳米复合材料优异的力学性能取决于填料引起的多层级结构的协同作用。然而，受多层级结构非平衡、非均匀和多尺度等特点的影响以及现有研究方法和技术的限制，使得二氧化硅-硅橡胶复合材料的多层级结构形成及演化的机制尚未明晰，关于结合胶网络和填料网络协同作用的物理机制也尚不清楚。而小角散射能够清晰的识别纳米至亚微米尺度的静态、动态结构信息，是揭示这一问题的可行方法。因此基于上述研究背景，本论文采用了小角散射（中子、同步辐射 X 射线）与低场核磁联用的方法，以二氧化硅填充硅橡胶体系为研究对象。围绕不同填料性质、添加量等内在因素和应变速率等外场条件开展了系统研究。此研究加深了对硅橡胶复合材料加工和服役过程中涉及的多层级结构演化等物理问题的理解，为具有不同性能硅橡胶复合材料的开发积累了基础理论和工程思路。本论文的主要研究结果与结论如下：

(1) 结合同步辐射 X 射线小角散射 (SAXS) 和中子小角散射 (SANS) 的优势以及低场核磁共振技术实现对复合材料多层级结构的解耦合，同时通过对于拟合模型的探索实现了多层级结构的定量化表征。最终成功构建了一套用于硅橡胶复合材料静态、动态多层级结构的原位表征方法，为明晰复合材料在不同条件下的微观结构演化提供了新的思路。

(2) 通过选取添加 5-80 phr 的硅橡胶复合材料，并利用中子小角散射研究了其静态多层级结构。填料份数在 10-30 phr 之间存在一个逾渗阈值 Φ_{Si}^c 。在当填料份数高于逾渗阈值 Φ_{Si}^c ，均匀分布的聚集体形成连通的填料网络和结合胶网络，从而赋予了硅橡胶复合材料优异的力学性能。而当填料份数低于逾渗阈值 Φ_{Si}^c ，聚集体以较为独立的状态存在而无法形成填料网络，因此无法提供很好的补强效果。而在远高于 Φ_{Si}^c 时，结合胶含量大幅提升并形成“双连续”结构，占据了更多基体的空间从而使得复合材料拉伸强度变大，断裂伸长变小。三个阶段的多层级结构物理模型将帮助理解加工过程中填料份数改变而引起的微观结构演化。

(3) 通过设计具有不同性质的二氧化硅填料，并结合中子小角散射及低场核磁研究了填料内在因素对于复合材料多层级结构演化的影响。首先，二氧化

硅填料的形状是决定复合材料中聚集体形成的关键因素，而表面化学结构能够很大程度上影响结合胶网络的形成与融合。其次支化的聚集体在基体中通过界面相互作用形成连通的填料网络并与结合胶网络耦合从而发挥协同作用从而提升复合材料的断裂伸长率。最后，表面接枝分子链能够进一步地提升填料-聚合物的界面相互作用，从而使得复合材料的粘弹性降低而模量增大。本工作细化了不同填料性质对于多层级结构演化的影响，为硅橡胶复合材料配方的优化积累了经验。

(4) 利用同步辐射 X 射线小角散射原位拉伸实验，在 (2) 的基础上进一步研究了三种不同多层级结构在不同外场条件下的微观演化机制。首先聚集体作为刚性基本单元，在拉伸过程中尺寸不会发生变化。其次在拉伸方向，填料网络的间距随着应变的增加而变大，在此过程中填料网络发生了破坏，耗散能量从而实现填料网络的补强效果。但是在不同填料份数下，填料网络的形变机制是完全不同的。最后拉伸速率对于填料网络的破坏不会产生影响，但是会影响填料网络的重构，因此较高的应变速率导致了复合材料更低的断裂伸长率和较高的拉伸强度。本工作提出的填料网络动态演化模型有助于加深复合材料在不同服役条件下微观结构的演化，并为硅橡胶复合材料的设计提出了指导。

关键词：填充硅橡胶 多层级结构 中子小角散射 同步辐射 X 射线小角散射 补强机制

Abstract

Silicone rubber is widely used in different fields and scenes because of its excellent heat resistance, radiation resistance and weather resistance. However, due to the weak mechanical properties of pure silicone rubber, filler filled methods are often used to improve the mechanical properties of silicone rubber to adapt to more application scenarios. It is believed that the excellent mechanical properties of filler filled silicone rubber nanocomposites depend on the synergistic effect of hierarchical structures caused by fillers. However, due to the non-equilibrium, non-uniform and multi-scale characteristics of the hierarchical structures and the limitations of existing research techniques, the formation and evolution mechanism of the hierarchical structures of silica filled silicone rubber composite is not clear, and the physical mechanism of the synergistic interaction between the bound rubber network and filler network is still unclear. Small Angle scattering can clearly identify the static and dynamic structure information of nanometer to submicron scale, which is a feasible method to reveal this problem. Therefore, based on the above research background, this paper adopts the method of small angle scattering (neutron and synchrotron radiation X-ray) combined with low field NMR, and regards the silica filled silicone rubber system as the research object. The internal factors such as the properties of different fillers, the amount of addition, and the external field conditions such as strain rate were studied systematically. This work promotes the understanding of the physical problems such as the evolution of hierarchical structures involved in the processing and service of silicone rubber composites, and accumulates basic theories for the development of silicone rubber composites and engineering ideas. The main research results and conclusions of this paper are as follows:

(1) Combined with the advantages of synchrotron radiation X-ray small angle scattering (SAXS) and neutron small angle scattering (SANS) as well as low field nuclear magnetic resonance technology, the hierarchical structures of composite materials was uncoupled, and the quantitative characterization of hierarchical structures was realized by exploring the fitting model. Finally, a set of *in situ* characterization methods for static and dynamic multilevel structures of silicone rubber composites were successfully constructed, which provided a new idea for understanding the

microstructure evolution mechanism of composite materials under different conditions.

(2) The static hierarchical structures of silicone rubber composite with 5-80 phr filler loading was studied by using SANS. There is a percolation threshold Φ_{Si}^c in the range of 10-30 phr. When the filler fraction is higher than the percolation threshold of Φ_{Si}^c , the uniformly distributed aggregates form connective filler network and bound rubber network, thus giving silicone rubber composite excellent mechanical properties. When the filler fraction is lower than the percolation threshold Φ_{Si}^c , the aggregate exists in a relatively isolated state and cannot form the filler network, so it cannot provide a satisfactory reinforcement effect. When it is much higher than Φ_{Si}^c , the bound rubber increases greatly and forms a "bi-continuous" structure, which occupies more space of the matrix so that the tensile strength of the composite becomes larger and the fracture elongation becomes smaller. The three-stage hierarchical structures physical model will help to understand the microstructure evolution caused by the loading of filler.

(3) By designing silica fillers with different properties and combining with SANS and low-field NMR, the evolution of the hierarchical structure caused by the internal factors of fillers was studied. Firstly, the shape of silica is a key factor to determine the formation of aggregates, and the surface chemical structure can greatly affect the formation and fusion of bound rubber networks. Secondly, branched aggregates could form a connective filler network, which is coupled with the bound rubber network to play a synergistic effect and improve the break elongation of the composite. Finally, the surface grafted molecular chains can further enhance the filler-polymer interaction, thus reducing the viscoelasticity and increasing the modulus of the composites. This work refined the effects of different filler properties on the evolution of hierarchical structure and accumulated experience for the optimization of silicone rubber composite formula.

(4) The evolutionary mechanism of various hierarchical structures under different external field conditions is further studied with the *in situ* SAXS based on (2). Firstly, aggregates as a rigid basic unit are hard to deform during the strain process. Secondly, in the strain direction, the correlation lengths of the filler network increase with the increase of strain. In this process, the filler network damage and dissipate energy to achieve the reinforcement effect. However, the deformation mechanism of the filler network is completely different under different filler fraction. Finally, the tensile rate has no effect on the damage of the filler network, but it will affect the reconstruction of the filler network. Therefore, the faster tensile rate leads to lower elongation at break and higher tensile strength of the composite. The dynamic evolution model of filler

network is helpful to promotes the understanding of the structure evolution under different service conditions and provide guidance for the design of silicone rubber composite materials.

Keywords: Filled silicone rubber, Hierarchical structures, Neutron small angle scattering, Synchrotron radiation x-ray small angle scattering, Reinforcement mechanism

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
目 录.....	VII
第 1 章 绪 论.....	1
1.1. 引言.....	1
1.2. 硅橡胶复合材料多层次结构的形成.....	1
1.2.1 硅橡胶基体网络的结构及分类.....	1
1.2.2 纳米二氧化硅填料.....	3
1.2.3 填料网络.....	7
1.2.4 结合胶网络.....	8
1.3. 多层次结构协同作用机制的研究进展.....	11
1.3.1 填料网络骨架模型.....	11
1.3.2 界面层模型.....	12
1.4. 多层次结构的小角散射检测方法.....	13
1.4.1 同步辐射 X 射线小角散射.....	14
1.4.2 中子小角散射.....	14
1.5 二氧化硅-硅橡胶复合材料中多层次结构研究存在的问题及挑战..	17
1.5.1 研究方法和技术的局限性.....	17
1.5.2 微观结构演化模型的建立.....	18
1.6 本论文的研究意义和目的.....	18
参考文献.....	20
第 2 章 复合材料的设计合成及表征技术.....	29
2.1. 引言.....	29
2.2. 二氧化硅填料的设计.....	30

2.2.1 实验材料及设备.....	30
2.2.2 实验设备.....	31
2.2.3 实验方法及结果.....	31
2.3 硅橡胶复合材料的制备工艺.....	39
2.3.1 实验材料及设备.....	39
2.3.2 硅橡胶复合材料的硫化工艺.....	40
2.4 填料网络的表征.....	40
2.4.1. Kratky 变换.....	41
2.4.2 Beaucage 模型.....	41
2.4.3. 引入舒尔茨分布的硬球模型.....	42
2.5 结合胶网络及基体网络的表征.....	42
2.5.1. 氘代链标记结合胶显影技术.....	42
2.5.2 匹配二氧化硅填料的中子小角散射技术.....	44
2.5.3 MSE-FID 测定复合料固定相组分含量.....	45
2.5.4 双量子核磁共振 (DQ NMR) 表征基体交联网络分布.....	46
2.6. 本章小结.....	48
参考文献.....	49
第 3 章 不同填料份数的结合胶网络演化模型	53
3.1 引言.....	53
3.2 实验方法.....	54
3.2.1 样品制备.....	54
3.2.2 衬度匹配中子小角散射.....	54
3.2.3 溶胀动力学实验.....	55
3.2.4 低场核磁共振.....	55
3.3 实验结果.....	56
3.3.1 不同填料份数样品的力学响应.....	56
3.3.2 不同填料份数样品的溶胀动力学.....	57
3.3.3 逾渗阈值前后的填料网络形态.....	57
3.3.4 结合胶网络融合的微观机制.....	60
3.3.5 基体交联网络的演化机制.....	64
3.4 结果讨论.....	66

3.5 本章小结.....	68
参考文献.....	70
第 4 章 结合胶网络的形成机制及协同作用	75
4.1 引言.....	75
4.2 实验方法.....	76
4.2.1 样品制备.....	76
4.2.2 衬度匹配中子小角散射.....	77
4.2.3 低场核磁共振.....	77
4.2 实验结果.....	77
4.2.1 初级粒子的尺寸及形貌.....	77
4.2.2 填料表面化学结构及形状与力学性能的关系.....	79
4.2.3 聚集体及填料网络的形成及演化.....	80
4.2.4 结合胶的形成与融合机制.....	84
4.2.5 填料网络诱导基体交联网络演化机制.....	86
4.3 结果讨论.....	87
4.4 本章小结.....	89
参考文献.....	91
第 5 章 不同形态聚集体网络的动态演化机制	95
5.1 引言.....	95
5.2 实验方法.....	96
5.2.1 样品制备.....	96
5.2.2 原位拉伸同步辐射 X 射线小角散射实验.....	97
5.2.2 复合材料断面的微观结构.....	97
5.3 实验结果.....	98
5.3.1 填料网络的静态结构.....	98
5.3.2 拉伸样品的力学性能.....	99
5.3.3 力学响应下填料网络演化.....	100
5.4 结果讨论.....	104
5.5 本章小结.....	106
参考文献.....	107

第 6 章 总结及展望.....	111
6.1 总结.....	111
6.2 展望.....	113
致 谢.....	114
在读期间发表的学术论文与取得的研究成果	116

第 1 章 绪 论

1.1. 引言

沧海桑田，斗转星移，人类一直在寻求对抗时间的材料，而高温、辐射、氧化等极端条件都会大大缩短材料的可用性能和服役时间。诚然金属和陶瓷等材料具有极佳的服役时间和极端服役条件下的性能，但是对于需要粘弹性的服役条件还是存在缺憾。而弹性体材料具有独特的粘弹性而被广泛运用在不同场景和领域，尤其是橡胶材料。在生活中，大到航空、航天、深海探测的密封材料，小到生活中的方方面面都需要弹性体材料。但是天然橡胶、丁苯橡胶等弹性体高分子材料由于基本结构单元为碳碳键，键能较小，因此容易受到外界环境的影响从而失效。而对于耐候、耐辐射、耐极端环境的橡胶开发一直是人们关注的问题^[1]，而硅橡胶由于其优良的化学稳定性而受到越来越多的关注，成为了一种炙手可热的新型橡胶材料^[2-4]。

1.2. 硅橡胶复合材料多层次结构的形成

硅橡胶纳米复合材料是指硅橡胶基体中含有一种或多种纳米填料的复合材料。其总体思路是将硅橡胶的可加工性与纳米填料的优越材料性能结合起来，以生产具有优良宏观性能的复合材料^[5]。而对于纳米复合材料，通常填料的至少一个特征尺寸减小到纳米。对于球形填料，当半径从微米减小到纳米时，其表面积能够增加 10^6 倍^[6, 7]，纳米填料与硅橡胶之间形成的界面急剧增加。填料尺寸的减小不仅提升了填料-填料相互作用，同时也使得填料-聚合物相互作用放大，从而从多个方面提升了复合材料的性能^[8]。

1.2.1 硅橡胶基体网络的结构及分类

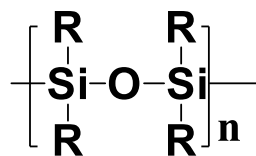


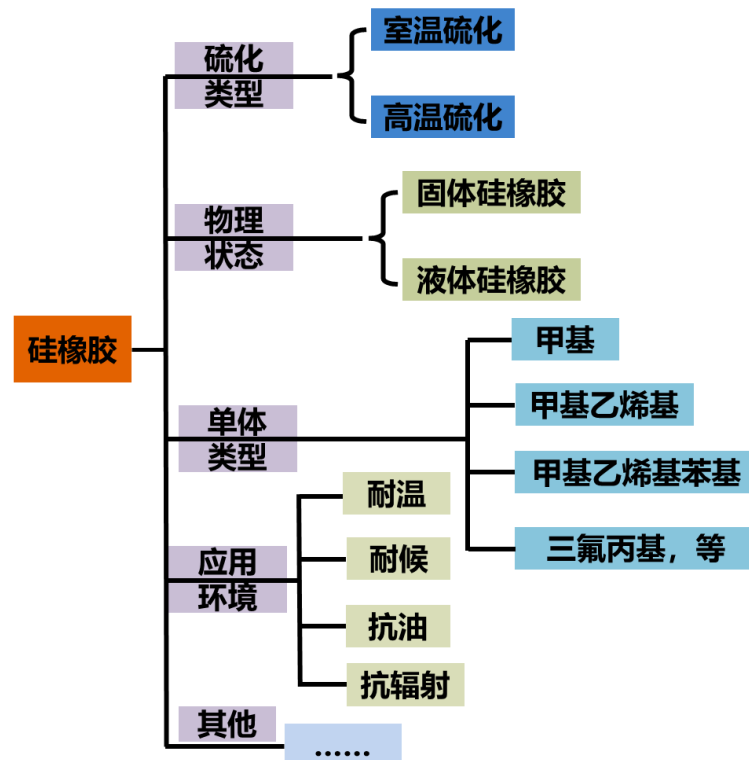
图 1.1 硅橡胶的基本结构单元

硅橡胶的基本结构单元如图 1.1 所示，不同于天然橡胶等其他弹性体，硅橡

胶的基本结构单元为硅氧键。硅氧键的键能为 459 kJ/mol，而碳-碳键的键能仅为 332 kJ/mol。更高的硅氧键键能赋予了硅橡胶表现出出色的抗氧化性，耐热性及抗辐射性^[1, 9]。同时通过调节分子链上的 R 基团，也可以从分子链上实现对硅橡胶的设计。因此硅橡胶作为一种新型橡胶材料而被广泛应用于各个领域。

如图 1.2 中展示的根据硅橡胶的硫化温度可以分为室温硫化硅橡胶和高温硫化硅橡胶，一般室温硫化硅橡胶常用于建筑、医疗等领域。由于高温硫化硅橡胶能够在更高温度下服役，因此常用于航空、航天、武器等更加极端的领域。其次，根据硅橡胶的单体类型，可以分为甲基硅橡胶、甲基乙烯基硅橡胶和甲基乙烯基苯基硅橡胶等。由于甲基的化学反应活性低，因此不利于硅橡胶的交联；而乙烯基的引入可以大幅度提高硅橡胶的交联密度。此外，由于苯环的空间位阻，使得硅橡胶分子链刚性增加，同时也增加了硅橡胶耐热性，引入苯基侧链的硅橡胶能够将使用温度提高到 700℃ 以上^[10-12]。最后，根据硅橡胶的不同使用环境，通过添加不同的填料也能够达到不同的应用目标。

对于橡胶材料，交联密度是一个重要的参数。由于交联网络中的交联点会对分子链的运动造成影响，通过 Baum 和 Pines^[13]开发的 ¹H DQ NMR 脉冲序列测量双量子相干效率从而得到残余偶极相互作用 D_{res} ，而通过在核心拟合方程中引入分布函数能够直接得到体系中残余偶极相互作用的分布，从而实现了对高分子交联网络的表征^[14, 15]。残余偶极相互作用与交联点间的分子量 M_c 成反比，因此能够直接得到橡胶网络的交联密度^[16]。值得注意的是，硅橡胶的交联密度相对于天然橡胶等传统橡胶材料更低。因此，硅橡胶的硫化胶力学性能很差，未经补强的硅橡胶硫化胶拉伸强度仅为 0.35 MPa。这样的力学性能显然限制了硅橡胶的使用，因此对于硅橡胶来说，通常需要通过填料对其进行填充补强。

图 1.2 硅橡胶的分类^[17]

1.2.2 纳米二氧化硅填料

尽管硅橡胶有着极佳的抗氧化性，耐热性及抗辐射性，但是其交联密度很低，力学性能较差，因此不具备能够广泛应用的能力。因此，对硅橡胶的补强显得尤为重要，而添加纳米颗粒被证实为一种有效的补强方式，常用的填料包括有机填料如：MQ 硅树脂^[18]；无机纳米粒子如：纳米二氧化硅^[19]、碳酸钙^[20]、氧化石墨烯^[21]、碳纳米管^[22]等等。而纳米二氧化硅由于其经济性和高效性而被广泛应用于高温硫化硅橡胶的填充补强^[23]。

1. 纳米二氧化硅的类型

一方面由于纳米二氧化硅存在的填料-填料相互作用，能够在复合材料中发生聚集从而形成填料网络，另一方面，纳米二氧化硅表面存在的硅羟基能够和硅橡胶分子链的硅氧键形成氢键从而吸附基体分子链，从而形成结合胶，因此纳米二氧化硅表面的硅羟基也会影响复合材料的界面和填料结构。通常情况下，如图 1.3 所示，二氧化硅表面具有三种不同的硅羟基结构，其分别是：隔离羟基，相邻羟基以及双羟基^[24-26]。其中相邻羟基有着最强的填料-橡胶相互作用，因此其形成结合胶能力更强。这些硅羟基都能有着不同的红外振动峰，因此能够被 FTIR 所检测。

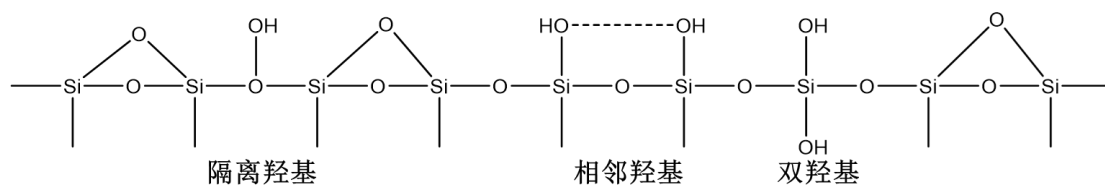


图 1.3 二氧化硅表面硅羟基结构

而根据生产方式的不同，纳米二氧化硅大体上可以被分为气相法、沉淀法、单分散三种类型，具体性质在表 1.1 中列出。一般来说，工业上常采用气相法和沉淀法的纳米二氧化硅对硅橡胶复合材料进行补强，一方面气相法和沉淀法的二氧化硅呈现出碎片化的形状，因此具有较大的比表面积和较高的表面能，使得纳米二氧化硅具有较好的补强效果；另一方面气相法和沉淀法的二氧化硅制取相对工艺较为成熟，其生产成本相对较低。通常气相法二氧化硅通过化学气相沉积的方法进行制备，其反应方程式如下：



气相法二氧化硅具有更小的粒径，且具有更高的纯度和更少的表面硅羟基，是较为高效的一种纳米二氧化硅填料。

沉淀法的二氧化硅是通过向硅酸盐溶液当中滴加酸，进行酸解从而制得沉淀法二氧化硅，其反应方程式如下^[27]：



目前，与他们相比单分散的二氧化硅通常是在实验室中以溶胶凝胶法制取，单分散二氧化硅可以通过不同的配方和工艺参数来对它的形状进行调控，同时还可以调控它的尺寸以及表面积，但是由于单分散的二氧化硅它含有的硅羟基较多，它也表现出了较强的亲水性。此外由于其规则的形状因此常被用于实验室的研究之中。通常情况下，气相法纳米二氧化硅有着最佳的补强性能，经过气相法纳米二氧化硅填充补强的硅橡胶复合材料通常拉伸强度能够提高到 8.75 MPa^[28]。

表 1.1 不同纳米二氧化硅的结构特征

二氧化硅种类	形貌特点	硅羟基含量	合成方法
气相法	不规则类球性， 粒径较小，团聚较少	较少	化学气相沉积
沉淀法	不规则碎片状， 团聚体较大	较多	硅酸盐沉淀
单分散	形状规则可调， 表面相互作用强，易团聚	多	溶胶凝胶法

2. 纳米二氧化硅的表面处理

由于纳米二氧化硅表面存在大量的硅羟基，使得纳米二氧化硅具有较强的亲水性和填料-填料相互作用。这种作用的存在会使得填料在复合材料中分散不均匀，从而影响复合材料的力学性能。同时由于硅羟基具有较高的化学活性，因此能够借助硅羟基实现对于纳米二氧化硅的表面修饰。通过修饰不同的官能团能够实现不同的填料性能。一般来说，对于二氧化硅纳米粒子的化学修饰通常可以分为硅烷偶联剂修饰和接枝修饰两种方式。

(1) 硅烷偶联剂修饰

硅烷偶联剂修饰是一种最简便高效的修饰方法，其主要通过不同的硅烷偶联剂将基团修饰到二氧化硅表面^[29, 30]。硅烷偶联剂化学结构如图 1.4 所示，R-Y 为非水解基团，且 Y 常为功能基团可以与不同的基体产生作用^[30]，常用的 Y 基团多是对一类有机聚合物具有反应选择性如氨基、乙烯基也可以是一些独特的功能基团。X 基团为水解基团，如甲氧基、乙氧基、氯原子；水解基团水解后生成的硅羟基能够与白炭黑表面的硅羟基偶联脱水，从而使偶联剂分子与纳米二氧化硅结合^[29]。



图 1.4 硅烷偶联剂结构示意图

Fang 等人^[31]以市售白炭黑为原料采用 GTPMS 和十二胺（DDA）合成了表面具有超长链的改性白炭黑，其与水接触角达到 160.2°。F. Yan 等人^[32]通过 KH570 实现了对纳米二氧化硅的原位改性，大幅提升了硅橡胶复合材料的性能。

同样硅烷偶联剂的 Y 基团除了可以是某些官能团，同样也可以是分子链，Zhang 等人^[33]通过 Y 基团为 PEO-375 的硅烷偶联剂成功实现了 PEO 分子链对于二氧化硅表面的修饰。此外，硅烷偶联剂也常被应用于表面含有羟基的其他无机纳米粒子如氧化铝^[34]等纳米填料。但是由于硅烷偶联剂一般较难在二氧化硅表面修饰长聚合物分子链，因此如果需要进一步的调整二氧化硅表面化学结构则需要对二氧化硅表面进行接枝修饰。

(2) 接枝修饰

相比于反应简单便捷的硅烷偶联剂修饰方法，接枝通常反应更为困难和复杂，但是可以在二氧化硅表面接枝各种高分子链以定量调控其性能。如图 1.5 所示，一般来说高分子链的接枝可以分为接枝自 (graft from) 和接枝到 (graft to)，接枝自是通过引发剂直接在表面引发聚合反应，这样接枝得到的二氧化硅表面具有更高的接枝密度；而接枝到方法则是通过分子链末端的官能团和表面基团反应从而实现接枝，这种接枝方式虽然接枝密度较低，但是更加容易控制接枝分子链的分子量。

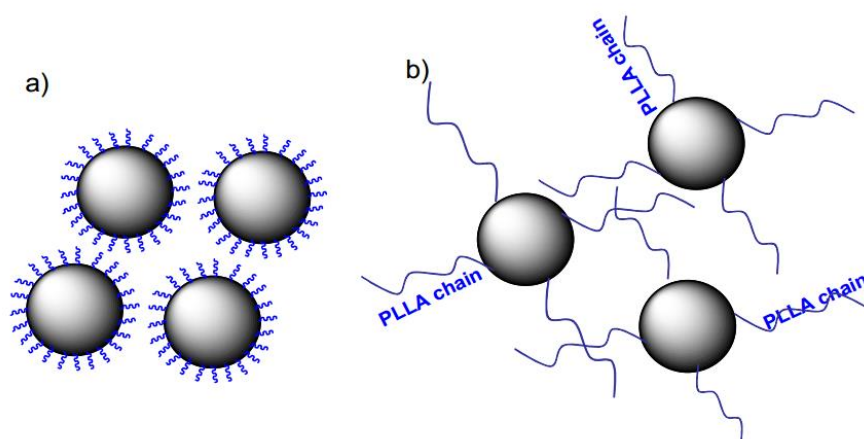


图 1.5 (a) 接枝自方法和 (b) 接枝到方法的接枝结果示意图^[35]

借助这两种接枝方法能够实现不同目的的表面接枝分子链调控。通过加入引发剂实现单体的原位聚合，Liu 等人^[36]通过在二氧化硅中添加八甲基四硅氧烷和引发剂 TMAH 通过阴离子开环聚合成功实现了在二氧化硅表面接枝聚二甲基硅氧烷。而 Joubert M 等人^[37]，通过在二氧化硅中加环氧乙烷和引发剂异丙醇铝成功实现了在表面接枝 PEO。而接枝到方法可以使用一些具有双官能团的链接剂，例如 Lu 等人^[38]通过甲苯二异氰酸酯作为链接剂，成功实现了 PEG 的表面接枝。或者使用一些典型的官能团进行反应，例如 Shui 等人^[39]通过在二氧化硅表面修饰上的氨基和改性的到多的甲基环氧乙基封端的聚乙二醇进行反应，成功实现了在二氧化硅表面接枝 PEG，此外通过调整反应溶液的极性可以调节接

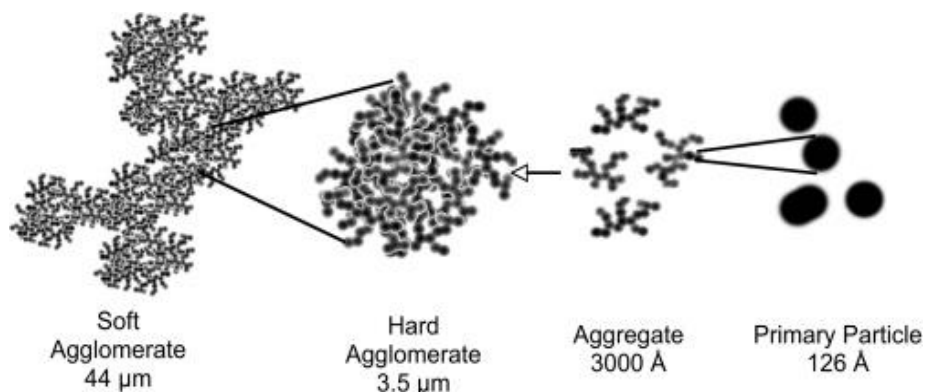
枝分子链的接枝密度^[40]。

最后, 通过各种的表面改性和接枝方法, 我们可以针对不同的需求对二氧化硅表面的化学结构进行定量的设计, 从而更好的研究和调控二氧化硅-硅橡胶复合材料的微观结构。

1.2.3 填料网络

在聚合物中加入少量的纳米粒子, 可以显著改善聚合物的机械、电气和光学性能, 且比单组分时好得多。这些现象能够清楚地表明, 纳米复合材料的性质不能被简单地理解为各个组分的叠加。因此为了加深对于复合材料性能的理解, 对于复合材料微观结构的解析就显得十分必要。通常情况下复合材料中能够形成填料组成的填料网络、结合胶网络以及橡胶通过交联形成的基体网络, 在这三重网络的协同作用下, 使得复合材料能够表现出更优良的补强性能。

由于填料-填料相互作用, 加入硅橡胶的二氧化硅纳米粒子通常会发生聚集从而形成填料网络^[41, 42]。在二氧化硅-硅橡胶复合材料中, 二氧化硅粒子通常被称为初级粒子, 而这些初级粒子由于填料-填料相互作用, 能够自发的发生聚集从而形成聚集体。一般地, 这些尺度在几十到几百纳米的聚集体被称为二级结构。而聚集体在复合材料中因为相互作用能够进一步形成微米级的团聚体, 这部分结构被称之为三级结构或者填料网络。在复合材料的密炼过程中, 微米级的团聚体能够被机械剪切破坏并重构, 但是聚集体二次结构一般能够得以保留在基体中, 图 1.6 为二氧化硅的聚集体及填料网络结构示意图。目前通常认为而填料网络在复合材料的补强中起到重要的作用^[43-45]。连通的填料网络在受到外力作用下, 发生破裂和重构从而耗散能量, 以达到补强的效果^[46]。而纳米填料的添加同时也会诱导聚合物网络的形成^[47]。一般认为, 尺寸^[48]、表面化学结构^[32]等都会影响纳米粒子之间的相互作用, 从而进一步地改变填料在复合材料中的聚集状态。由于填料网络的尺度可以覆盖 10 纳米~10 微米, 因此合适的表征技术在填料网络中的研究十分重要。SEM 是一种常用于研究断面二氧化硅聚集体分布的有效方法^[17, 49]。而 Liu 等人^[50]通过中子小角散射对聚集体尺寸和聚集体间距进行了参数化定量的表征, 揭示了填料份数如何影响复合材料的力学性能。Zhao 等人^[51]通过 TEM 和流变学性能阐述了纳米二氧化硅的相互作用如何在高分子熔体中如何诱导聚集。Baeza 等人^[52]通过将橡胶分子链接枝在二氧化硅表面, 借助 X 射线小角散射的方法, 证实了适当的疏水改性能够促进聚集体在橡胶基体中的分散。

图 1.6 纳米二氧化硅聚集体及填料网络结构示意图^[53]

1.2.4 结合胶网络

由于纳米二氧化硅表面大量存在的硅羟基以及纳米级的尺寸，使得纳米二氧化硅填料在硅橡胶中能够吸附基体分子链，从而形成一层不可逆的吸附层，我们称这类界面层结构为结合胶，通常结合胶层可以分为吸附层和界面层。结合胶的玻璃化转变温度 (T_g) 明显升高，且分子链的柔顺性降低^[54]。而由于分子链分子量^[55]、基团等影响，被吸附的结合胶分子链通常呈现出不同的构象。如图 1.7 所示，目前大多数学者认为在结合胶层中存在以下三种不同的分子链构象^[56]：

链圈 (Loop) 构象：分子链以几个吸附点相互作用在二氧化硅表面形成含有更多链圈的松散结构，松散的链圈结构更容易与相邻的分子链发生缠结作用^[57, 58]。

悬垂 (Tail) 构象：分子链部分链节二氧化硅表面紧密吸附，而部分链节尚未吸附。

吸附 (Train) 构象：分子链节全部紧密吸附在二氧化硅表面，形成最为致密的吸附层。

这三种构象的形成，与分子链分子量、分子链柔顺性都有着较强的关联性。通常情况下，较小分子量的分子链倾向于形成吸附更加紧密的 Tail 和 Train 两种构象^[59]，而较高分子量的分子链则能够形成更多的 loop 构象^[60, 61]。对于聚合物分子链刚性较强的体系，分子链形成更多的 Tail 和 Train 两种吸附的结构，而对于聚合物分子链柔顺性较好的这类体系，分子链会形成更多的 Loop 结构^[56]。这三种构象共同形成了吸附层，并且因为这三种构象有着不同的动力学特征，因此我们可以通过差示扫描量热法 (DSC)、宽频介电谱 (BDS) 对结合胶中不同

构象的分子量含量进行定量的表征^[62]。由于被吸附的分子链的运动能力下降，因此通过 BDS 能够探测吸附分子链的不同运动状态^[63]。进一步地，利用 BDS 对于界面层及吸附层分子链运动能力的敏感性，Klonos 等人^[64]通过在二氧化硅表面接枝不同分子量 PDMS 分子链并利用介电谱的方法研究了不同分子链长对于填料-聚合物基体相互作用的影响，提出接枝分子链分子量大于 4000 时出现了明显更强的填料-聚合物基体相互作用。

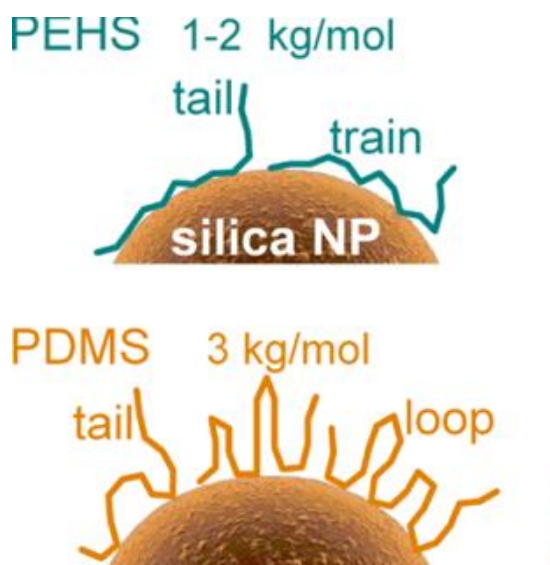


图 1.7 表面吸附分子链的构象^[59]

当吸附层中含有较多的 Loop 结构，则会诱导周围的分子链渗透到链圈结构中从而形成界面层^[65]。这也导致了不同的表征手段对于结合胶层的表征存在差异，例如通过透射电子显微镜（TEM）和动态光散射（DLS）得到的结合胶厚度明显高于热失重分析方法（TGA），究其原因是因为 TGA 认为所有分子链都以 Train 的构象被吸附在二氧化硅表面，如图 1.8。

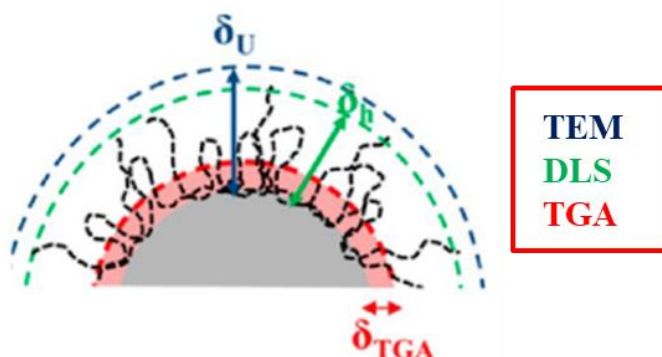


图 1.8 不同表征手段得到的结合胶厚度信息^[66]

如图 1.9 在纳米复合材料中，由于各种相互作用，聚合物链会吸附在纳米粒子表面，极大地限制了链的运动。被吸附的链形成许多 Loop 构象，为与基体自由聚合物链的缠结提供了有效的位点。界面层是由基体自由链渗透到吸附层中形成的^[59, 67]。通过低场核磁共振，我们也能够定量化的观测到结合胶层中的分子链动力学性质呈梯度分布，这也印证了结合胶层形成的机制^[68, 69]。通常这些紧密有序排列的结合胶层以类似于核壳结构的方式包裹在填料表面^[70]。这类界面结合胶层分子链具有更高的刚性，因此在滑移或者变形时耗散更多能量从而产生了非单调依赖界面作用力的动力学性能^[71]。

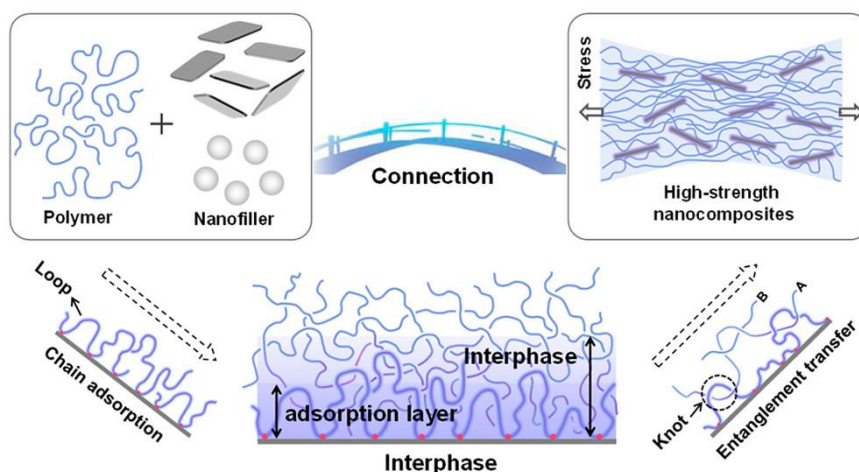


图 1.9 结合胶的形成及缠结转移^[67]

尽管前人对于结合胶层进行了深入的研究，但是对于更大尺度的研究还相对有所欠缺。究其原因主要是表征方式的局限，和复合材料复杂的结构导致信号的耦合。因此对于结合胶纳米尺度的形貌特征和融合过程的认识还亟待提升。Kumar 等人^[51]认为，填料的形状、尺寸、含量都会影响结合胶融合为结合胶网络。而 Kay 等人^[72]提出，结合胶的融合与填料的含量无关，而与结合胶的形成有关。产生这种分歧的原因很大程度上因为对于结合胶纳米尺度形貌的表征仍然不足。尽管现在已经有报道通过荧光标记结合 TEM 的手段实现对结合胶形貌的直接表征，但是受限于 TEM 的视场，得到结果的统计性和普遍性还不够令人满意^[59]。此外 Tian 等人^[73]通过 AFM 的方法，探究了二氧化硅-硅橡胶填料网络和结合胶网络的融合，认为结合胶分子链能够作为分子链桥使得聚集体形成连通的填料网络。而多层次结构的协同作用可能才是复合材料补强的重要内在机制。

1.3. 多层次结构协同作用机制的研究进展

由于硅橡胶复合材料存在的复杂多层次结构，使得其性能相对于纯橡胶具有更加突出的使用性能^[74]。但是同样的，由于对于微观多层次结构的认识还存在争议，因此我们还不能很好的对于硅橡胶复合材料的力学性能进行预测。目前学者们广泛认为填料网络和结合胶网络相互融合穿插从而形成协同作用以提高复合材料的力学性能。聚集体组成填料网络，起到了骨架的作用；而吸附在填料表面的橡胶分子链能够在填料颗粒表面滑移，相对于纯的橡胶网络，被吸附的分子链更容易伸展和取向，因此能够承受更大的应力和应变。但是对于多层次结构的形成融合及协同作用还存在争议^[75]。一般地，橡胶交联网络作为不可逆网络支撑复合材料的基本结构，而连通的填料网络和结合胶网络作为可逆网络，在受到外力作用下会发生破裂从而耗散能量，大幅提升复合材料的力学性能。目前对于多层次结构的研究主要包括以下两种学说：

1.3.1 填料网络骨架模型

由于填料与橡胶基体的物理、化学性质均差异较大，因此可以通过多种方法实现对于填料网络的观测。首先通过透射电子显微镜，能够直接观察复合材料中的聚集体形态^[19, 48, 59]；而通过荧光标记的方法，使用特定波长的激光对于一定厚度的样品进行连续扫描，最终通过计算机算能够得到填料网络的三维图像^[76]，从而直接研究填料网络的静态及动态演化。此外通过小角散射也是研究填料网络演化的重要方法，小角散射能够获取更具有统计意义的填料网络微观结构^[77-79]。基于对填料网络的认识和理解，学者们提出了填料网络模型。典型的和 VTG 模型^[80]能够很好地描述复合体系模量和应变的定量关系，但是不能详细地描述填料间结合动力学、取向或拉伸的微观机制。团簇模型^[81]对增强橡胶的非线性粘弹性提供了更基础的微观认识，此模型考虑了填料簇的分形结构和外场作用下的弹性和断裂性能，描述了填料网络结构中的次级几何排列，但是依旧缺乏对于填料间结合胶层的描述。

在向复合材料施加外力的情况下，复合体系动态弹性模量随应变增加出现急剧的下降，填料网络也同时出现了破坏，这种现象被称之为 Payne 效应。而这些填料网络模型能够很好的解释 Payne 效应的存在。在中到高应变幅值时，网络的重构导致储能模量的增加。在足够高的应变幅值下，网络将永久破坏，无法再进行变形^[82]。如图 1.10 所示，基于填料网络模型，Payne 效应的产生是因为在拉伸过程中贯通的填料网络破裂导致能量的消耗，同时最近的研究也表明

这个破裂的过程和重构是同时发生的^[46]。填料网络作为可逆网络成为了补强的关键因素。但是对于这类研究通常采用 SAXS, 电子显微镜等方法, 主要聚焦于填料网络, 而在一定程度上忽视了聚集体表面包裹的结合胶层。而结合胶层在填料网络的形成和破坏中起到了何种作用还存在一定争议。由于技术的限制, 常常忽视对于结合胶网络的演化。作为一类具有复杂多层次结构的复合材料来说, 仅仅对某一个部分进行定量化的表征, 显然是远远不够的。因此亟待开发一种能够同时实现对于结合胶和填料网络表征的方法。

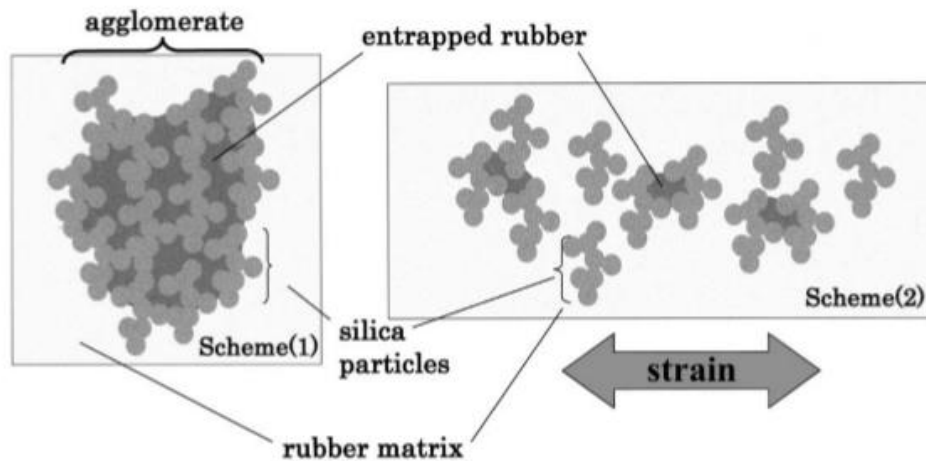


图 1.10 拉伸过程中填料网络的破裂^[83]

1.3.2 界面层模型

界面层具有和基体网络不同的动力学性质而被认为在复合材料增强中起到了链接较硬的填料网络和较软基体网络的作用。有学者认为界面层的形成与融合是补强中关键因素, 填料能够在界面层的桥接作用下形成连通的填料网络^[84-86]。而在应变条件下, 界面层的滑移和曲线可能是能量消耗的主要机制^[87, 88]。此外在给橡胶复合材料施加应力的过程中, 复合材料会发生应力软化现象, 当对橡胶进行“加载-卸载-重加载”程序, 重加载的应力要远低于加载过程, 这种现象被称之为 Mullins 效应^[89]。从唯象的角度解释, 橡胶的 Mullins 效应说明复合材料的粘弹性随着最大应变的增大而减小。通常情况下, 认为 Mullins 效应是由于弹性损伤引起的。针对 Mullins 效应, 许多学者也提出了应力软化的微观结构演化机理^[90]。而对于往复加载造成的应力软化现象, 更多的学者认为与界面层的损伤有关^[91]。如图 1.11 所示, 这种观点认为团聚体的形成与填料间的结合胶有关, 结合胶由于分子链的相互作用形成桥接^[92]而形成连通的硬团聚体;

而在拉伸过程中结合胶层中分子链的滑移等行为导致硬团聚体破裂形成相对更软的团聚体从而解释应力软化现象^[93]。这些研究由于研究的方法的局限性较少地考虑了填料网络在应变中的变化，而主要考虑了结合胶网络的贡献。

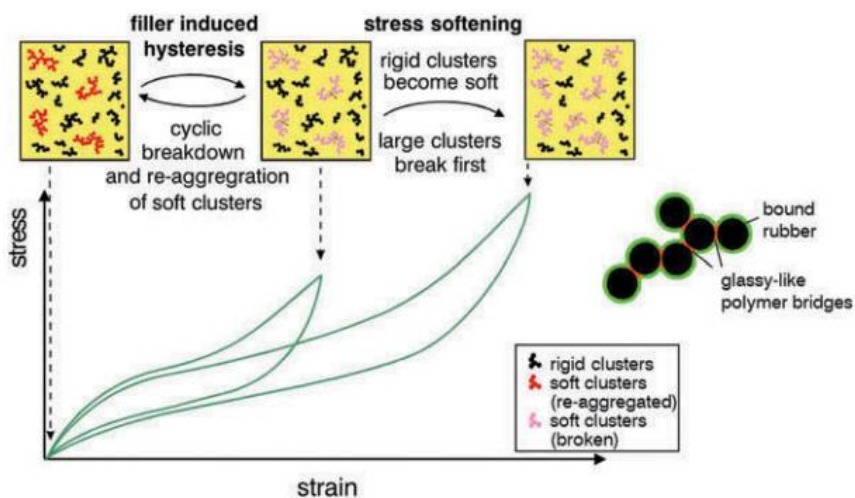


图 1.11 拉伸过程中结合胶网络破裂导致的应力软化^[94]

综上所述，对于复合材料中多层次结构的形成和协同作用还存在着诸多争议，归其原因还是在于目前的表征方法较难实现对于多层次结构的同时观测，因此想要统一这诸多的学说，一类能够同时实现多层次结构同时表征的方法亟待探索和开发。

1.4. 多层次结构的小角散射检测方法

如图 1.12 所示，小角散射是发生在原光束 $0.2-20^\circ$ 范围内的相干弹性散射现象，光束照射在样品上，大部分为透射光束，但是在原光束附近会出现连续的散射粒子，通过将透射光束用 beam stop 挡住，我们可以直接探测连续的散射光线，而通过对于散射图样的分析，我们能够反推物质内部的纳米尺度结构。通常情况下根据入射光线的不同，小角散射可以分为多种模式如：中子小角散射（SANS）、X 射线小角散射（SAXS）、激光小角散射（SALS）等。不同于衍射得到原子尺度的结构信息，小角散射对于物质内部纳米到亚微米的微区结构，对于较大尺度的如复合材料界面及基体结构^[95, 96]、分子自组装行为^[97, 98]、蛋白质结构^[99, 100]都有很好的应用。

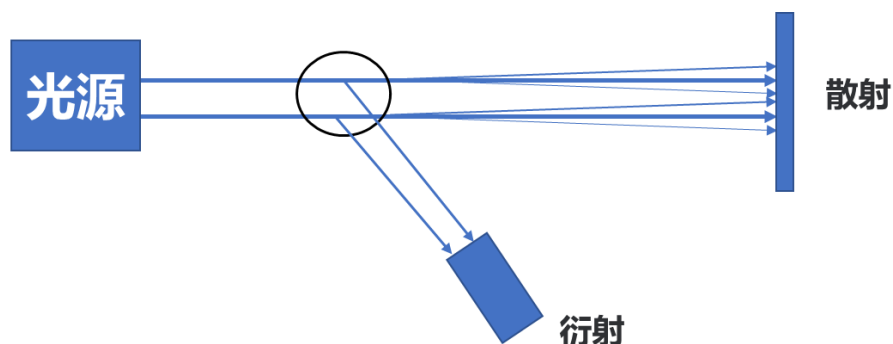


图 1.12 小角散射基本原理

1.4.1 同步辐射 X 射线小角散射

X 射线小角散射的入射光为介于紫外光和 γ 射线之间的，是波长范围在 $10^{-8} \sim 10^{-12}$ m 的电磁波。X 射线小角散射 (SAXS) 通过 X 射线与电子云发生相互作用而产生散射信号，因而常被用于探测复合材料中填料网络的结构与分布^[42, 101]，以及高分子基体中非晶区域结构的研究^[102]。此外，随着同步辐射光源的发展，同步辐射光源的亮度也不断提升。对从电子储存环引出的同步辐射光束经过分光、单色化、准直、聚焦等再处理后，可以获得具有高亮度、高通量、偏振性好、准直性好、光谱连续的同步辐射 X 射线^[103]。由于同步辐射高亮度，因此可以实现极短时间内结构演化的定量表征，从而实现对于材料微观结构演化的时间分辨。复合材料中填料在拉伸情况下结构的演化一直是复合材料领域研究的热点，而利用同步辐射 X 射线小角散射则能很好的研究这一问题。Beutier 等人通过同步辐射 SAXS/WAXS 研究了炭黑/三元乙丙橡胶复合材料中炭黑网络在不同应变下的演化规律^[77]。同时，同步辐射 SAXS 还可以研究填料网络的重排与形变^[104, 105]以及引损伤造成的空穴^[106]。

1.4.2 中子小角散射

由于中子也具有波动性，因此可以被用于小角散射。而中子作为一种物质，因而具有一些独特的优势。首先中子呈现电中性，因此不会与原子电子云相互作用，因此具有极深的穿透性；其次，中子散射的信号来源于中子直接与原子核作用，而不同于 X 射线通过与电子云的相互作用得到散射信号，因此中子对于一系列的轻元素有较好的识别能力，见图 1.13，尤其是对于富氢的材料，中子有着无与伦比的优势。

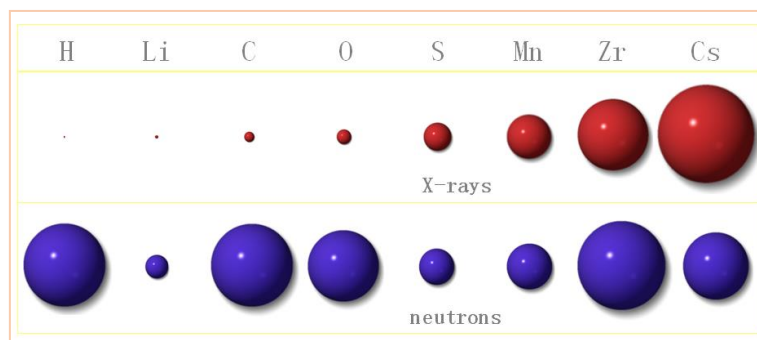


图 1.13 中子和 X 射线对于不同元素的散射截面

同时中子也可以识别同位素，通过对样品进行氘代，甚至能够观测到单分子链的构象^[107]，如图 1.14。

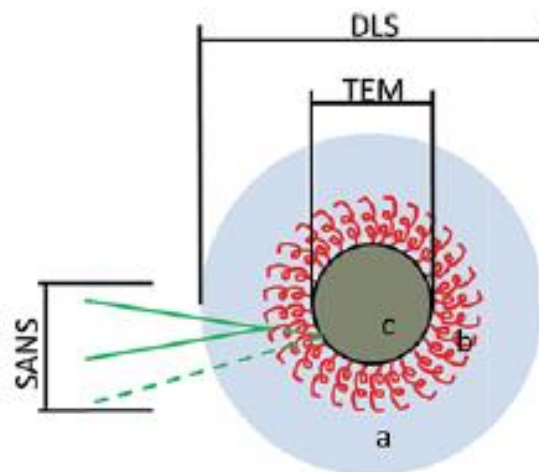


图 1.14 不同表征方式对于界面层的表征^[108]

对于中子散射，散射长度密度（SLD）为物质散射长度与密度的乘积，而散射长度反应了特定物质对于中子散射的能力。散射长度密度可以根据公式计算：

$$SLD = \frac{\rho N_a \sum_{i=1}^N c_i b_i}{\sum_{i=1}^N c_i M_i} \quad (1.5)$$

式中 ρ 为物质的密度， N_a 为阿伏伽德罗常数， c_i 为各原子浓度， M_i 为各原子的相对原子质量， b_i 为各原子的散射长度。从公式 1.5 中我们可以看出，不同原子的散射长度对组分的散射长度密度有巨大影响。而不同于 X 射线与电子云相互作用，由于中子直接与原子核作用，因此对于氢和氘有不同的散射长度，从而使得具有不同氢/氘比例的组分有着完全不同的散射长度密度。所有我们可以

通过调节多组分系统中某一组分的散射长度密度 (SLD) 从而简化和解耦复杂的结构^[109]。一般来说, 衬度匹配技术多用于软物质等富含氢元素的材料。图 1.15 展示了多相系统的衬度匹配示意, 通常我们可以通过调节复合材料的基体散射长度密度使其与复合系统中某一组分的散射长度密度一致, 从而实现对其信号的屏蔽。一般来说, 实现衬度匹配的方式很以下几种:

1. 调节高分子链上的氢\氘比例, 得到具有特定散射长度密度 (SLD) 分子链^[110]。
2. 调节氘代分子链和氢分子链的比例, 通过共混的方式制备具有特定散射长度密度 (SLD) 的聚合物基体^[107]。
3. 通过溶胀等方法, 通过不同氘代溶剂的比例实现基体散射长度密度 (SLD) 的调整^[111, 112]。

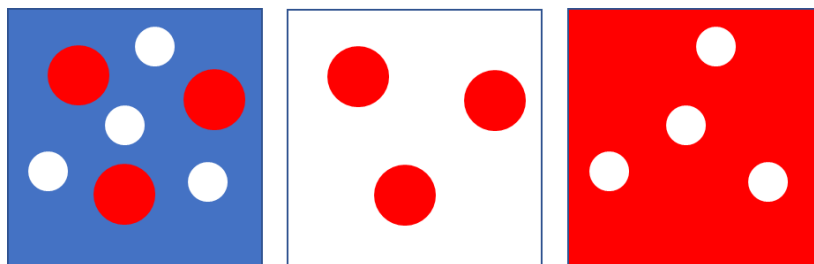


图 1.15 衬度匹配中子小角散射原理

由于散射信号的来源不同, 因此 SAXS 和 SANS 技术常常是互补的, 越来越多的学者通过 SAXS 和 SANS 的结合来解决复合材料不同部分的同时表征^[113, 114]。如图 1.16 展示了世界主要中子源的分布, 而随着中子源的不断建设和同步辐射光源的发展, 我们能够将两种技术进行互补, 结合中子散射的同位素分别和同步辐射 X 射线具有的时间分辨的优势, 对一些依旧存在争议的问题进行更深入的认识。

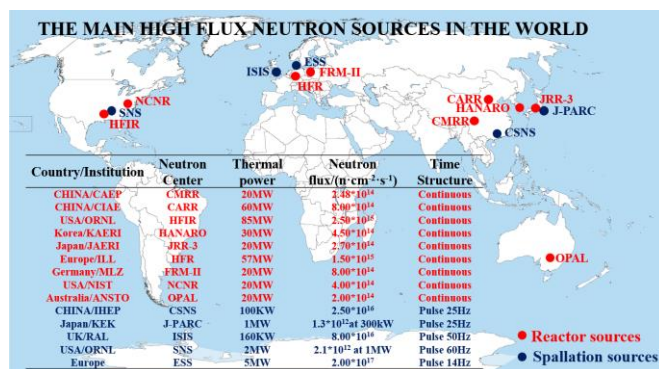


图 1.16 世界中子源分布

1.5 二氧化硅-硅橡胶复合材料中多层次结构研究存在的问题及挑战

尽管目前二氧化硅填充硅橡胶已经在不同领域得到的高效且广泛的应用，但是深入理解纳米填料在聚合物基体中的聚集形态、尺度大小、界面结构等多层级结构，及其动态演化规律与宏观力学性能的关联仍然是聚合物基复合材料领域中亟待透彻理解的关键问题之一。尤其是在多层次结构的形成机制及协同作用上还停留在唯象认识的阶段，对于这些行为的微观结构观测还不能满足对于理论的解释与支撑。这制约了具有更强力学性能硅橡胶复合材料的设计与生产。究其原因主要来自以下两个方面：

1.5.1 研究方法和技术的局限性

由于二氧化硅填料在橡胶基体中的随机分布与聚集，二氧化硅填料能够形成以初级粒子、聚集体、填料网络组成的复杂多层次结构^[115]，不仅如此，在多层次填料结构的表面还包裹着一层结合胶层，给复合材料多层次结构的定量化表征带来了极大的困难与挑战。受限于方法和技术的局限性，很难实现对于复合材料多层次结构的同时直接表征。目前对于常见的表征方法往往只聚焦于填料网络或者结合胶网络进行单独的分析，因此产生了对于复合材料多层次结构演化规律的矛盾。同时目前也很难在大体积范围内准确获取填料和结合胶在橡胶基体中分布的特征参数。对于填料网络，二氧化硅填料通常在基体中形成100纳米左右的聚集体二次结构^[116]。通常情况下，光学显微镜等技术受到穿透力和分辨率的限制因而很难实现对于基体中聚集体形态和尺寸的定量化表征。而对于其他的显微分析技术，如扫描电子显微镜（SEM）和原子力显微镜（AFM）^[73]主要聚焦于对于复合材料断面的表征，对于复合材料内部的聚集体尺寸和形状的探测不能令人满意。尽管透射电子显微镜（TEM）^[83]和激光共聚焦^[117]等技术能够对于二氧化硅在聚合物基体内部分布结构的探测，但是受限于视场和穿透力的限制，只能获取有限的参数化结构信息。而对于结合胶网络的表征也存在同样的问题。尽管利用宽频介电谱（BDS）等技术已经能够定量研究结合胶层中的分子链构象^[118]。也能通过低场核磁的方式定量描述不同构象分子链的绝对含量^[119]和梯度分布^[120]。这些表征手段通常都是从分子链构象层面解释结合胶的形成与演化。但是对于更大尺度的结合胶形貌和结合胶网络的融合表征上还有所欠缺。此外上述技术通常针对静态样品进行分析，而不能很好的解决复合材料微观结构在拉伸过程中的演化问题。目前我们还不能很好的解释：填料网络和结合胶网络是如何在复合材料基体内耦合？多层次结构在不同

应变及拉伸速率下如何演化从而发挥协同作用提高复合材料的机械性能？因此为了更加深入的了解和研究硅橡胶复合材料的静态、动态微观结构和演化规律，一类能够同时用于填料网络和结合胶网络的表征手段亟待被开发和探索。

1.5.2 微观结构演化模型的建立

由于多层次结构的复杂性和填料的多样性，对于二氧化硅填料填充硅橡胶复合材料，常常运用“黑箱理论”对其进行研究，因此对于微观结构演化机制还停留在定性描述阶段，这给设计具有更高性能的硅橡胶带来了挑战。填料的不同配方参数（如：添加量、尺寸、形状、表面化学结构等）在加工过程中是如何影响多层次结构的形成和协同还尚未完全清楚。此外在不同的服役环境下硅橡胶复合材料也可能表现出很大差异，差异背后真实服役过程中的形变与多层次结构演化机理还需要更加深入地研究。而在内外因素综合考虑的基础上建立微观结构的演化模型可能是一个解决方法，通过建立微观结构演化模型，能够帮助我们预测填料的各项参数是如何参与复合材料多层次结构的形成，并最终影响二氧化硅-硅橡胶复合材料的力学性能。此外，也能够针对不同的服役性能需求快速匹配配方库中合适的配方参数，设计出更加适合真实服役环境的硅橡胶复合材料。

1.6 本论文的研究意义和目的

针对上述硅橡胶复合材料研究领域存在的问题和挑战，本论文结合同步辐射 X 射线及中子小角散射技术的各自优势实现了对结合胶网络和填料网络的静态、动态演化规律的表征，并结合低场核磁对复合材料固定相组分和基体网络进行了定量的分析，作为小角散射结果的佐证和补充。同时考虑了二氧化硅填料的形状、尺寸、表面性能、添加量等内在因素以及外场条件对于微观结构演化和力学性能的影响，从而建立了微观结构在不同工艺参数下的演化模型。

基于上述背景，本论文具体开展的研究工作如下：

（1）为了实现对于填料网络和结合胶网络的同时表征，本工作希望开发一套针对二氧化硅-硅橡胶复合材料的小角散射实验及数据处理方法。

（2）基于（1）中探索的小角散射技术，制备填料份数为 5-80 phr 的二氧化硅-硅橡胶复合材料。通过对于力学性能进行测试，探索填料添加量对于宏观力学性能的影响并确定了最优添加量。进一步地，通过衬度匹配小角散射和低场核磁揭示在不同填料份数下填料网络及结合胶网络的微观结构演化。从而建立不

同填料份下多层次微观结构与宏观力学性能的关系。

(3) 在 (2) 的基础上为了进一步确定不同填料份数下, 填料网络的动态演化。本论文选取了具有代表性的填料份数为 30 phr、50 phr 和 80 phr 的硅橡胶复合材料, 并结合不同拉伸速率, 通过同步辐射 X 射线原位拉伸小角散射在表征复合材料的力学性能的同时, 对填料网络的动态结构演化进行了研究。

(4) 在上述研究结果的基础上, 进一步揭示填料形状及表面化学性质在多层次结构形成中的作用。本论文选取两种工业二氧化硅 (气相法和沉淀法), 以及分别与工业填料初级粒子和聚集体尺寸相近的 22 纳米和 80 纳米的球形单分散二氧化硅并分别对两种粒径的球形单分散二氧化硅进行了表面疏水化改性和表面接枝聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 分子链的处理, 最后将这些填料以 50 phr 的添加量添加至硅橡胶中制备复合材料。通过上述表征手段, 对八个硅橡胶样品进行量化的微观结构分析, 并讨论尺寸、形状、表面化学结构单变量因素对于微观结构的影响, 并与宏观力学性能进行关联。

基于上述研究工作, 本论文的研究意义如下:

(1) 通过结合同步辐射 X 射线及中子小角散射和低场核磁共振, 探索了一套更加适用于复合材料静态、动态微观结构的表征方法。搭建了宏观力学性能到微观结构之间的桥梁。

(2) 通过制备了填料份数为 5-80 phr 的二氧化硅-硅橡胶复合材料, 揭示了填料网络及结合胶在不同填料份数下的演化规律。提出在 10 phr 到 30 phr 存在一个逾渗阈值, 在逾渗阈值以上聚集体形成的连通填料网络是补强的关键所在。从微观结构角度解释了填料份数对于硅橡胶复合材料宏观性能的影响。

(3) 利用同步辐射 X 射线小角散射研究了连通填料网络在不同拉伸速率下的演化规律。进一步揭示了在应变过程中填料网络的动态结构演化, 具体了在填料网络在逾渗阈值上下不同的演化机制。从而进一步加深了对多层次结构在复合材料补强中的认识。

(4) 通过设计并合成具有单一的变量的二氧化硅填料, 规避了工业二氧化硅的复杂结构对单变量研究的影响。通过对于多层次结构的同时系统化表征, 统一了多层次结构的形成机制。通过对于多层次结构的解耦合, 细化了多层次结构的协同效应。

参考文献

- [1] NUSSER K, SCHNEIDER G J, PYCKHOUT-HINTZEN W, et al. Viscosity Decrease and Reinforcement in Polymer–Silsesquioxane Composites [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(19): 7820-30.
- [2] 张红岩, 詹学贵, 胡盛, et al. 高撕裂强度硅橡胶的研究进展 [J]. *有机硅材料*, 2021, 35(5): 7.
- [3] 许妃娟, 邱祖民. 国内外特种硅橡胶材料的研究进展 [J]. *弹性体*, 2009, 19(3): 60-4.
- [4] 秦培山, 赵志恒, 漆刚, et al. 硅橡胶及氟硅橡胶的研发现状 [J]. *有机硅材料*, 2022, 36(1): 5.
- [5] BALAZS A C, EMRICK T, RUSSELL T P. Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet [J]. *Science*, 2006, 314(5802): 1107-10.
- [6] SANADA K, TADA Y, SHINDO Y. Thermal conductivity of polymer composites with close-packed structure of nano and micro fillers [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, 40(6): 724-30.
- [7] CHO J, JOSHI M S, SUN C T. Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles [J]. *Composites Science and Technology*, 2006, 66(13): 1941-52.
- [8] HONG Y, LI Y, WANG F, et al. Enhanced Thermal Stability of Polystyrene by Interfacial Noncovalent Interactions [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(15): 5620-7.
- [9] FAZLI A, RODRIGUE D. Waste Rubber Recycling: A Review on the Evolution and Properties of Thermoplastic Elastomers [J]. *Materials*, 2020, 13(3).
- [10] 孙全吉, 黄艳华, 吴娜, et al. 苯基硅橡胶性能的研究进展 [J]. *有机硅材料*, 2018, 32(1): 6.
- [11] 唐振华, 谢志坚, 曲亮靓, et al. 苯基含量对甲基乙烯基苯基硅橡胶性能的影响 [J]. *橡胶工业*, 2007, 54(010): 610-2.
- [12] XIONG G, KANG P, ZHANG J, et al. Improved adhesion, heat resistance, anticorrosion properties of epoxy resins/POSS/methyl phenyl silicone coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 135: 454-64.
- [13] CARR H Y, PURCELL E M. Effect of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments [J]. *Physical Review*, 1954, 94(3): 630-8.
- [14] NAUMOVA A, AGUDELO D C, VILLAR M A, et al. Microscopic State of Polymer Network Chains upon Swelling and Deformation [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(13): 5042-53.
- [15] CHASSÉ W, VALENTÍN J L, GENESKY G D, et al. Precise dipolar coupling constant distribution analysis in proton multiple-quantum NMR of elastomers [J]. *The Journal of*

- chemical physics, 2011, 134(4): 044907.
- [16] SAALWÄCHTER K. Detection of heterogeneities in dry and swollen polymer networks by proton low-field NMR spectroscopy [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(48): 14684-5.
- [17] HAN R, LI Y, ZHU Q, et al. Research on the preparation and thermal stability of silicone rubber composites: A review [J]. *Composites Part C: Open Access*, 2022, 8: 100249.
- [18] 魏朋, 熊传溪, 刘利萍. MQ 硅树脂的制备及其对硅橡胶的补强作用 [J]. *有机硅材料*, 2007, 21(002): 76-80.
- [19] LIU D, CHEN J, SONG L, et al. Parameterization of silica-filled silicone rubber morphology: A contrast variation SANS and TEM study [J]. *Polymer*, 2017, 120: 155-63.
- [20] MISHRA S, SHIMPI N G, MALI A D. Influence of stearic acid treated nano-CaCO₃ on the properties of silicone nanocomposites [J]. *Journal of Polymer Research*, 2011, 18(6): 1715-24.
- [21] XU Y, GAO Q, LIANG H, et al. Effects of functional graphene oxide on the properties of phenyl silicone rubber composites [J]. *Polymer Testing*, 2016, 54: 168-75.
- [22] LI H, TAO S, HUANG Y, et al. The improved thermal oxidative stability of silicone rubber by using iron oxide and carbon nanotubes as thermal resistant additives [J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 76: 52-60.
- [23] 鲁俊良, 芦艾, 魏世林, et al. 白炭黑表面特性及用量对苯基硅橡胶高频动态力学性能的影响 [J]. *功能材料*, 2018, 49(4): 6.
- [24] ZABORSKI M, VIDAL A, LIGNER G, et al. Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. I. Grafting and chemical characterization [J]. *Langmuir*, 1989, 5(2): 447-51.
- [25] BURNEAU A, BARRES O, GALLAS J P, et al. Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 2. Characterization by infrared spectroscopy of the interactions with water [J]. *Langmuir*, 1990, 6(8): 1364-72.
- [26] RIDAOUI H, DONNET J-B, BALARD H, et al. Silane modified fumed silicas and their behaviours in water: Influence of grafting ratio and temperature [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 330(1): 80-5.
- [27] 谭鑫, 钟宏. 白炭黑的制备研究进展 [J]. *化工技术与开发*, 2010, (7): 7.
- [28] TONG Y, LIU H, CHEN A, et al. Effect of surface chemistry and morphology of silica on the thermal and mechanical properties of silicone elastomers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(35).
- [29] KANGO S, KALIA S, CELLI A, et al. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites—A review [J]. *Progress in Polymer*

- Science, 2013, 38(8): 1232-61.
- [30] 郭继荣, 陈利民, 许文东. 新型硅烷偶联剂研究进展 [J]. 化工生产与技术, 2009, 16(4): 3.
- [31] FANG X, HUANG X, LU Z, et al. Synthesis of new superhydrophobic nanosilica and investigation of their performance in reinforcement of polysiloxane [J]. Polymer Composites, 2010, 31(9): 1628-36.
- [32] YAN F, ZHANG X, LIU F, et al. Adjusting the properties of silicone rubber filled with nanosilica by changing the surface organic groups of nanosilica [J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 75: 47-52.
- [33] ZHANG H. Preparation and characterization of composite electrolytes based on PEO(375)-grafted fumed silica [J]. Solid State Ionics, 2008, 178(39-40): 1975-83.
- [34] HE S, HU J, ZHANG C, et al. Performance improvement in nano-alumina filled silicone rubber composites by using vinyl tri-methoxysilane [J]. Polymer Testing, 2018, 67: 295-301.
- [35] WU F, ZHANG B, YANG W, et al. Inorganic silica functionalized with PLLA chains via grafting methods to enhance the melt strength of PLLA/silica nanocomposites [J]. Polymer, 2014, 55(22): 5760-72.
- [36] LIU J, CHENG Y, XU K, et al. Effect of nano-silica filler on microstructure and mechanical properties of polydimethylsiloxane-based nanocomposites prepared by “inhibition-grafting” method [J]. Composites Science and Technology, 2018, 167: 355-63.
- [37] JOUBERT M, DELAITE C, BOURGEAT-LAMI E, et al. Hairy PEO-Silica Nanoparticles through Surface-Initiated Polymerization of Ethylene Oxide [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2005, 26(8): 602-7.
- [38] LU S-R, WEI C, YU J-H, et al. Preparation and characterization of epoxy nanocomposites by using PEO-grafted silica particles as modifier [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(16): 6708-15.
- [39] SHUI Y, SU Y, KUANG X, et al. Facile and controllable synthesis of hybrid silica nanoparticles densely grafted with poly(ethylene glycol) [J]. Polymer International, 2017, 66(10): 1395-401.
- [40] WEN X, SU Y, SHUI Y, et al. Correlation between Grafting Density and Confined Crystallization Behavior of Poly(ethylene glycol) Grafted to Silica [J]. Macromolecules, 2019, 52(4): 1505-16.
- [41] HEINRICH G, KLÜPPEL M, VILGIS T A. Reinforcement of elastomers [J]. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2002, 6(3): 195-203.
- [42] BAEZA G P, GENIX A C, PAUPY-PEYRONNET N, et al. Revealing nanocomposite filler structures by swelling and small-angle X-ray scattering [J]. Faraday Discuss, 2016, 186: 295-309.

- [43] SONG Y, ZHENG Q. Concepts and conflicts in nanoparticles reinforcement to polymers beyond hydrodynamics [J]. *Progress in Materials Science*, 2016, 84: 1-58.
- [44] HOSSEINI S M, RAZZAGHI-KASHANI M. Catalytic and networking effects of carbon black on the kinetics and conversion of sulfur vulcanization in styrene butadiene rubber [J]. *Soft Matter*, 2018, 14(45): 9194-208.
- [45] RISHI K, BEAUCAGE G, KUPPA V, et al. Impact of an Emergent Hierarchical Filler Network on Nanocomposite Dynamics [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(20): 7893-904.
- [46] SONG L, WANG Z, TANG X, et al. 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): 7249-57.
- [47] ŞERBESCU A, SAALWÄCHTER K. Particle-induced network formation in linear PDMS filled with silica [J]. *Polymer*, 2009, 50(23): 5434-42.
- [48] SONG L, LI Z, CHEN L, et al. The effect of bound rubber on vulcanization kinetics in silica filled silicone rubber [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(103): 101470-6.
- [49] SAINI A, BORCHERS J A, GEORGE S, et al. Layering of magnetic nanoparticles at amorphous magnetic templates with perpendicular anisotropy [J]. *Soft Matter*, 2020, 16(33): 7676-84.
- [50] LIU D, SONG L, SONG H, et al. Correlation between mechanical properties and microscopic structures of an optimized silica fraction in silicone rubber [J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 165: 373-9.
- [51] ZHAO D, GE S, SENSES E, et al. Role of Filler Shape and Connectivity on the Viscoelastic Behavior in Polymer Nanocomposites [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(15): 5433-8.
- [52] BAEZA G P, GENIX A-C, DEGRANDCOURT C, et al. Effect of Grafting on Rheology and Structure of a Simplified Industrial Nanocomposite Silica/SBR [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(16): 6621-33.
- [53] SCHAEFER D W, JUSTICE R S. How Nano Are Nanocomposites? [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(24): 8501-17.
- [54] LEVRESSE P, FEKE D L, MANAS-ZLOCZOWER I. Analysis of the formation of bound poly(dimethylsiloxane) on silica [J]. *Polymer*, 1998, 39(17): 3919-24.
- [55] CHENG S, HOLT A P, WANG H, et al. Unexpected Molecular Weight Effect in Polymer Nanocomposites [J]. *Physical Review Letters*, 2016, 116(3): 038302.
- [56] CARRILLO J-M Y, CHENG S, KUMAR R, et al. Untangling the Effects of Chain Rigidity on the Structure and Dynamics of Strongly Adsorbed Polymer Melts [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(12): 4207-19.

- [57] GIN P, JIANG N, CHEN L, et al. Revealed Architectures of Adsorbed Polymer Chains at Solid-Polymer Melt Interfaces [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(26): 265501.
- [58] JIANG N, SHANG J, DI X, et al. Formation Mechanism of High-Density, Flattened Polymer Nanolayers Adsorbed on Planar Solids [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(8): 2682-9.
- [59] RANDAZZO K, BARTKIEWICZ M, GRACZYKOWSKI B, et al. Direct Visualization and Characterization of Interfacially Adsorbed Polymer atop Nanoparticles and within Nanocomposites [J]. *Macromolecules*, 2021, 54(21): 10224-34.
- [60] KLONOS PA, NOSACH L V, VORONIN E F, et al. Glass Transition and Molecular Dynamics in Core-Shell-Type Nanocomposites Based on Fumed Silica and Polysiloxanes: Comparison between Poly(dimethylsiloxane) and Poly(ethylhydrosiloxane) [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(46): 28427-36.
- [61] WEI T, TORKELESON J M. Molecular Weight Dependence of the Glass Transition Temperature (T_g)-Confinement Effect in Well-Dispersed Poly(2-vinyl pyridine)-Silica Nanocomposites: Comparison of Interfacial Layer T_g and Matrix T_g [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(19): 8725-36.
- [62] OTEGUI J, SCHWARTZ G A, CERVENY S, et al. Influence of Water and Filler Content on the Dielectric Response of Silica-Filled Rubber Compounds [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(6): 2407-16.
- [63] BOGOSLOVOV R B, ROLAND C M, ELLIS A R, et al. Effect of Silica Nanoparticles on the Local Segmental Dynamics in Poly(vinyl acetate) [J]. *American Institute of Physics*, 2008.
- [64] KLONOS PA, GONCHARUK O V, PAKHLOV E M, et al. Morphology, Molecular Dynamics, and Interfacial Phenomena in Systems Based on Silica Modified by Grafting Polydimethylsiloxane Chains and Physically Adsorbed Polydimethylsiloxane [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(7): 2863-77.
- [65] KRUTYEVA M, WISCHNEWSKI A, MONKENBUSCH M, et al. Effect of Nanoconfinement on Polymer Dynamics: Surface Layers and Interphases [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(10): 108303.
- [66] JOUAULT N, MOLL J F, MENG D, et al. Bound Polymer Layer in Nanocomposites [J]. *ACS Macro Letters*, 2013, 2(5): 371-4.
- [67] HUANG J, ZHOU J, LIU M. Interphase in Polymer Nanocomposites [J]. *JACS Au*, 2022, 2(2): 280-91.
- [68] FERNÁNDEZ-DE-ALBA C, JIMENEZ A M, ABBASI M, et al. On the Immobilized Polymer Fraction in Attractive Nanocomposites: T_g Gradient versus Interfacial Layer [J]. *Macromolecules*, 2021, 54(22): 10289-99.

- [69] KIM S Y, MEYER H W, SAALWÄCHTER K, et al. Polymer Dynamics in PEG-Silica Nanocomposites: Effects of Polymer Molecular Weight, Temperature and Solvent Dilution [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(10): 4225-37.
- [70] VACATELLO, MICHELE. Monte Carlo Simulations of Polymer Melts Filled with Solid Nanoparticles [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(6): 1946-52.
- [71] RAHIMI M, IRIARTE-CARRETERO I, GHANBARI A, et al. Mechanical behavior and interphase structure in a silica-polystyrene nanocomposite under uniaxial deformation [J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(30): 305702.
- [72] OH S M, ABBASI M, SHIN T J, et al. Initial Solvent-Driven Nonequilibrium Effect on Structure, Properties, and Dynamics of Polymer Nanocomposites [J]. *Phys Rev Lett*, 2019, 123(16): 167801.
- [73] TIAN C, CHU G, FENG Y, et al. Quantitatively identify and understand the interphase of SiO₂/rubber nanocomposites by using nanomechanical mapping technique of AFM [J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 170: 1-6.
- [74] KUMAR S K, BENICEWICZ B C, VAIA R A, et al. 50th Anniversary Perspective: Are Polymer Nanocomposites Practical for Applications? [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(3): 714-31.
- [75] MEISSNER B, MATĚJKA L. A structure-based constitutive equation for filler-reinforced rubber-like networks and for the description of the Mullins effect [J]. *Polymer*, 2006, 47(23): 7997-8012.
- [76] VERAVERBEKE E A, BRUAENE N V, OOSTVELDT P V, et al. Non destructive analysis of the wax layer of apple (*Malus domestica* Borkh.) by means of confocal laser scanning microscopy [J]. *Planta*, 2001, 213(4): 525-33.
- [77] BEUTIER C, SERGHEI A, CASSAGNAU P, et al. In situ coupled mechanical/electrical/WAXS/SAXS investigations on ethylene propylene diene monomer resin/carbon black nanocomposites [J]. *Polymer*, 2022, 254: 125077.
- [78] ZHANG S, HAN J, LUO X, et al. Investigations of structural and dynamical mechanisms of ice formation regulated by graphene oxide nanosheets [J]. *Struct Dyn*, 2021, 8(5): 054901.
- [79] JOUAULT N, DALMAS F, BOUÉ F, et al. Nanoparticles reorganizations in polymer nanocomposites under large deformation [J]. *Polymer*, 2014, 55(10): 2523-34.
- [80] HEINRICH G, KLÜPPEL M. Recent Advances in the Theory of Filler Networking in Elastomers [M]. *Filled Elastomers Drug Delivery Systems*. Berlin, Heidelberg; Springer Berlin Heidelberg. 2002: 1-44.
- [81] RAOS G, ALLEGRA G, ASSECONDI L, et al. Rigid filler particles in a rubber matrix:

- effective force constants by multipolar expansion [J]. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 2000, 10(1): 149-57.
- [82] WANG M-J. Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1998, 71(3): 520-89.
- [83] YATSUYANAGI F, SUZUKI N, ITO M, et al. Effects of secondary structure of fillers on the mechanical properties of silica filled rubber systems [J]. *Polymer*, 2001, 42(23): 9523-9.
- [84] GENIX A-C, BOCHAROVA V, KISLIUK A, et al. Enhancing the Mechanical Properties of Glassy Nanocomposites by Tuning Polymer Molecular Weight [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(39): 33601-10.
- [85] HALL L M, JAYARAMAN A, SCHWEIZER K S. Molecular theories of polymer nanocomposites [J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2010, 14(2): 38-48.
- [86] ALLEGRA G, RAOS G, VACATELLO M. Theories and simulations of polymer-based nanocomposites: From chain statistics to reinforcement [J]. *Progress in Polymer Science*, 2008, 33(7): 683-731.
- [87] AKCORA P, KUMAR S K, MOLL J, et al. “Gel-like” Mechanical Reinforcement in Polymer Nanocomposite Melts [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(2): 1003-10.
- [88] AKCORA P, LIU H, KUMAR S K, et al. Anisotropic self-assembly of spherical polymer-grafted nanoparticles [J]. *Nature Materials*, 2009, 8(4): 354-9.
- [89] R., W., OGDEN, et al. A pseudo-elastic model for the Mullins effect in filled rubber [J]. *Proceedings of the Royal Society A Mathematical Physical & Engineering Sciences*, 1999.
- [90] DIANI J, FAYOLLE B, GILORMINI P. A review on the Mullins effect [J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(3): 601-12.
- [91] ZHU P, ZHONG Z. Constitutive modelling for the mullins effect with permanent set and induced anisotropy in particle-filled rubbers [J]. *Applied Mathematical Modelling*, 2021, 97: 19-35.
- [92] SUN G, BUTT H J. Adhesion between Solid Surfaces in Polymer Melts: Bridging of Single Chains [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(16): 6086-9.
- [93] QIAN D, MENG F. Modelling Mullins effect induced by chain delamination and reattachment [J]. *Polymer*, 2021, 222: 123608.
- [94] FLECK F, FROLTISOV V, KLÜPPEL M. Polymer-Filler Interphase Dynamics and Reinforcement of Elastomer Nanocomposites [J]. *Soft Materials*, 2014, 12(sup1): S121-S34.
- [95] SHUI Y, HUANG L, WEI C, et al. How the silica determines properties of filled silicone rubber by the formation of filler networking and bound rubber [J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 215: 109024.

- [96] GENIX A C, BOCHAROVA V, CARROLL B, et al. Direct Structural Evidence for Interfacial Gradients in Asymmetric Polymer Nanocomposite Blends [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(30): 36262-74.
- [97] STERNHAGEN G L, GUPTA S, ZHANG Y, et al. Solution Self-Assemblies of Sequence-Defined Ionic Peptoid Block Copolymers [J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(11): 4100-9.
- [98] YAO Z F, ZHENG Y Q, LI Q Y, et al. Wafer-Scale Fabrication of High-Performance n-Type Polymer Monolayer Transistors Using a Multi-Level Self-Assembly Strategy [J]. *Adv Mater*, 2019, 31(7): e1806747.
- [99] BAYRAK M, MATA J, RAYNES J K, et al. Investigating casein gel structure during gastric digestion using ultra-small and small-angle neutron scattering [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 594: 561-74.
- [100] PAPACHRISTODOULOU M, DOUTCH J, LEUNG H S B, et al. In situ neutron scattering of antibody adsorption during protein A chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1617: 460842.
- [101] BAEZA G P, GENIX A C, DEGRANDCOURT C, et al. Multiscale Filler Structure in Simplified Industrial Nanocomposite Silica/SBR Systems Studied by SAXS and TEM [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(1): 317-29.
- [102] JOUAULT N, DALMAS F, SAID S R, et al. Direct Measurement of Polymer Chain Conformation in Well-Controlled Model Nanocomposites by Combining SANS and SAXS [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(23): 9881-91.
- [103] 许璐, 柏莲桂, 颜廷姿, et al. 同步辐射小角和广角 X 射线散射在 高分子材料研究中的应用 [J]. *高分子通报*, 2010, 000(010): 000001-26.
- [104] SCHNEIDER G J, GÖRITZ D. Strain induced anisotropies in silica polydimethylsiloxane composites [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2010, 133(2): 519.
- [105] SHINOHARA Y, KISHIMOTO H, INOUE K, et al. Characterization of two-dimensional ultra-small-angle X-ray scattering apparatus for application to rubber filled with spherical silica under elongation [J]. *International Union of Crystallography*, 2007.
- [106] ZHANG H, SCHOLZ A K, DE CREVOISIER J, et al. Nanocavitation in Carbon Black Filled Styrene–Butadiene Rubber under Tension Detected by Real Time Small Angle X-ray Scattering [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(3): 1529-43.
- [107] JOUAULT N, JESTIN J. Intra- and Interchain Correlations in Polymer Nanocomposites: A Small-Angle Neutron Scattering Extrapolation Method [J]. *ACS Macro Letters*, 2016, 5(10): 1095-9.
- [108] MANSFIELD E D H, PANDYA Y, MUN E A, et al. Structure and characterisation of

- hydroxyethylcellulose–silica nanoparticles [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(12): 6471-8.
- [109] WHITE M R, MITREA D M, ZHANG P, et al. C9orf72 Poly(PR) Dipeptide Repeats Disturb Biomolecular Phase Separation and Disrupt Nucleolar Function [J]. *Molecular Cell*, 2019, 74(4): 713-28.e6.
- [110] JOUAULT N, CRAWFORD M K, CHI C, et al. Polymer Chain Behavior in Polymer Nanocomposites with Attractive Interactions [J]. *ACS Macro Letters*, 2016, 5(4): 523-7.
- [111] WIENER C G, WANG C, LIU Y, et al. Nanostructure Evolution during Relaxation from a Large Step Strain in a Supramolecular Copolymer-Based Hydrogel: A SANS Investigation [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(4): 1672-80.
- [112] ADAMO M, POULOS A S, MILLER R M, et al. Rapid contrast matching by microfluidic SANS [J]. *Lab Chip*, 2017, 17(9): 1559-69.
- [113] YANG H, LIU D, JU J, et al. Chain Deformation on the Formation of Shish Nuclei under Extension Flow: An in Situ SANS and SAXS Study [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(23): 9080-8.
- [114] MINEART K P, RYAN J J, APPAVOU M S, et al. Self-Assembly of a Midblock-Sulfonated Pentablock Copolymer in Mixed Organic Solvents: A Combined SAXS and SANS Analysis [J]. *Langmuir*, 2019, 35(4): 1032-9.
- [115] YUE Y, ZHANG H, ZHANG Z, et al. Polymer–filler interaction of fumed silica filled polydimethylsiloxane investigated by bound rubber [J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 86: 1-8.
- [116] SUZUKI N, ITO M, YATSUYANAGI F. Effects of rubber/filler interactions on deformation behavior of silica filled SBR systems [J]. *Polymer*, 2005, 46(1): 193-201.
- [117] XIONG Y, SHEN S, KANG M, et al. Effect of fluorescence labeling on mechanical properties of silica filled silicone rubber [J]. *Polymer*, 2020, 208: 122904.
- [118] KLONOS P, KULYK K, BORYSENKO M V, et al. Effects of Molecular Weight below the Entanglement Threshold on Interfacial Nanoparticles/Polymer Dynamics [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(24): 9457-73.
- [119] LITVINOV V M, ORZARA, KLÜPPEL M, et al. Rubber–Filler Interactions and Network Structure in Relation to Stress–Strain Behavior of Vulcanized, Carbon Black Filled EPDM [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(12): 4887-900.
- [120] PAPON A, MONTES H, HANAFI M, et al. Glass-transition temperature gradient in nanocomposites: evidence from nuclear magnetic resonance and differential scanning calorimetry [J]. *Phys Rev Lett*, 2012, 108(6): 065702.

第2章 复合材料的设计合成及表征

2.1. 引言

由于硅橡胶复合材料复杂的多层级结构，因此对于此类结构量化的表征方法也亟待探索。复合材料的小角散射信号通常是由其中各个组分散射信号的叠加，因此需要通过特殊的方法对散射信号进行解耦合。前人探索了硅橡胶复合材料中子小角散射的衬度匹配^[1, 2]，衬度变换^[3, 4]和氘代链标记的方法简化复杂的多层级结构。其次，解耦合的小角散射一维曲线也需要选取合适的模型对其进行拟合，从而得到量化的结构参数。同时，为了在实空间中对小角散射的信号进行佐证和补充，对于分子链尺度上的表征方法也亟待开发。而低场核磁共振恰好能在实空间中通过对于分子链动力学的探测而反演出分子链尺度的结构。本论文结合了中子散射与低场核磁共振的优势，实现了对复合材料多层级结构的量化分析。

此外对于目前广泛使用的聚合物纳米复合材料来说，填料的种类和表面性质和相应的复合材料产品力学性能的关系是一个亟待探讨的问题。在硅橡胶复合材料中，填料由于自身强烈相互作用形成的填料网络以及填料表面吸附形成的结合胶界面结构对于复合材料的性能起到了关键性的作用；同时纳米填料的粒径、表面性质、形貌都影响着填料在硅橡胶复合材料中的聚集以及吸附行为。因此对填料粒径、形貌、表面性质的调控，从而从宏观尺度上改进聚合物纳米复合材料的性能显得尤为重要。一般来说纳米二氧化硅根据生产方式的差异，可以大体分为三类^[5]：气相法、沉淀法、单分散；三类二氧化硅的差异见表 1.1。由于气相法二氧化硅具有较大的比表面积和较少的硅羟基含量，能够在硅橡胶基体中更好分散，因此有较好的补强效果^[6]。同时沉淀法也因为较为低廉的价格常用于硅橡胶的填充补强；单分散白炭黑由于其规则的形貌特征，而常用于实验室研究中^[7]。由于气相法和沉淀法纳米二氧化硅碎片化的形状，给复合材料的界面结构研究引入了不确定变量，因此本论文希望通过单分散球形二氧化硅来简化复杂的气相法和沉淀法二氧化硅。此外通过在二氧化硅表面进行接枝或者改性，能够实现二氧化硅纳米粒子的不同功能^[8-10]，同时也能够提升二氧化硅纳米粒子在聚合物基体中的分散性^[11-13]，以及调节界面相互作用^[14]，或者通过接枝对表面实现荧光标记^[15, 16]。此外物理修饰和化学接枝也存在着一定的

区别^[17]，通常化学方法修饰更为可靠而被广泛应用。

在本章节中，主要介绍了对于样品的制备工艺和表征技术的探索。在绪论中已经对二氧化硅的表面的接枝和改性具体方法^[18]进行了详细的论述，因此不再赘述。同时，为了构建不同的界面相互作用，本章对合成的二氧化硅纳米粒径进行了不同方式的改性。而本论文为了构造不同的界面结构和不同的粒子间纳米相互作用，需要采用具有不同粒径和表面化学性质的纳米二氧化硅粒子。本章内容通过 Stöber 法合成了 400 纳米-20 纳米的二氧化硅纳米粒子，并针对不同粒径纳米粒子通过化学改性和接枝聚二甲基硅氧烷分子链的方式实现了对于纳米粒子表面性质的调控。此外，本论文通过选取不同的氘代环己烷溶液调整了样品的散射长度密度，分别匹配了聚合物基体信号和二氧化硅填料信号，从而实现了中子散射信号的解耦合。也通过氘代链标记的方式开发了结合胶的显影技术，从而更加适用于样品的原位拉伸实验。此外，通过选取 Beaucage 等模型对中子散射曲线进行了拟合，得到了量化的结构参数。通过魔法三明治回声-自由感应衰减 (MSE-FID) 和多量子核磁共振 (DQ NMR) 脉冲序列实现了对于复合材料分子链尺度的结构表征。

2.2. 二氧化硅填料的设计

2.2.1 实验材料及设备

实验主要原料见表 2.1

表 2.1 主要实验原料

原料名称	规格型号	生产厂家
无水乙醇	AR	上海阿拉丁科技有限公司
正硅酸四乙酯 (TEOS)	AR,98%	Alfa Aesar
氨水	优级纯	成都科龙
二甲苯	AR	成都科龙
六甲基二硅胺烷	AR	Alfa Aesar
甲苯	AR	成都科龙
甲苯二异氰酸酯	AR	迈瑞尔
单羟基封端聚二甲基硅氧烷	M.W. 4600	Aldrich
LUDOX 硅溶胶	TM40	Aldrich
超纯水	-	实验室自制

2.2.2 实验设备

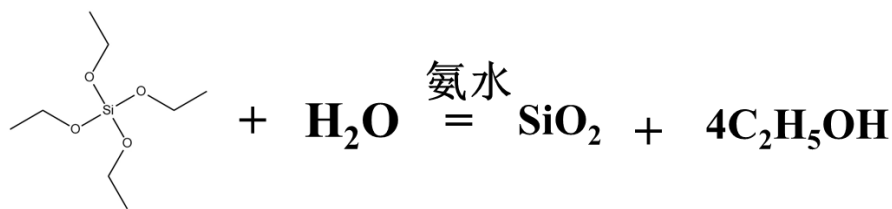
表 2.2 主要实验仪器及设备

仪器设备名称	型号	生产厂商
高速离心机	TG-16	湘仪
磁力搅拌器	RTCbasic	IKA
冷冻干燥机	alpha1-2	Christ
真空干燥机	DZF6020	天津工兴
水接触角	OCA20	Dataphysics
核磁共振	Avance600	Bruker
透射电子显微镜	Libra 200FE	ZEISS

2.2.3 实验方法及结果

1. 单分散球形纳米二氧化硅纳米粒子的合成

Stöber 法是目前最常用的合成目标粒径纳米二氧化硅的方法之一，此方法在 1968 年由德国科学家 Stöber 提出^[19]。其反应方程式如下，在乙醇水溶液中，以正硅酸四乙酯作为硅源，通过加入适量的氨水催化正硅酸四乙酯水解，并通过剧烈搅拌使得水解产生的二氧化硅溶胶呈现规则球性。本部分内容，通过调整乙醇、水、正硅酸四乙酯、氨水的比例调控纳米二氧化硅溶胶的粒径，从而得到合适粒径的纳米二氧化硅单分散粒子。其反应方程式如下：



该反应主要分为两个阶段：成核和生长；通常可以通过调控两个阶段的反应速率来调整二氧化硅胶体的粒径。一般来说，快成核慢生长对应合成的粒径较小，而相反的较大粒径的二氧化硅胶体需要慢成核快生长。可以通过调控水解发生的速率来调控两个阶段的反应速率比例以此来实现调控粒径的目的。在此部分中，通过固定正硅酸四乙酯和乙醇的比例，通过调节水解反应的反应物水和催化剂氨水的比例，从而调控反应产物的粒径。

具体的实验步骤如下：在圆底烧瓶中按照不同的比例依次加入乙醇、水、正硅酸四乙酯以及氨水，并在烧瓶中放入磁力搅拌子，在 30 °C 下，以 900 rpm

的搅拌速率反应 12 小时。将得到的硅凝胶装入 50 mL 离心管后放入离心机，以 11000 rpm 的转速离心 15 分钟，将上层清液弃置后得到半透明的硅凝胶沉淀物；将离心管中沉淀物加入 30 mL 乙醇震荡 3 分钟并超声分散 15 分钟后以 11000 rpm 的转速离心 15 分钟，重复 4 次后得到洗涤后的二氧化硅纳米粒子。由于纳米二氧化硅极强的相互作用，胶体二氧化硅在干燥过程中会出现严重的聚集现象，聚集之后的二氧化硅将难以分散在溶液或硅橡胶中，从而失去填料的补强效果，因此常用的真空干燥方法在这里不再适用。取而代之的则是通过冻干的方式将水从硅溶胶中去除，因为液氮可以将硅溶胶分散液瞬间冻结，因此避免了在低温冰箱冷冻过程中出现的浓缩现象，使得二氧化硅能够良好的分散在冰块中。因此将洗涤后的硅凝胶用超纯水稀释至 3.5 %wt 后装入 15mL 离心管放入液氮冷冻并进行冷冻干燥一周。将冷冻干燥得到的二氧化硅纳米粒子转移至真空干燥箱中继续以 90 °C 干燥 24 h 得到干燥的单分散球性二氧化硅纳米粒子。

通过调控水、氨水与正硅酸四乙酯的比例，合成了粒径 400-20 纳米的球性纳米二氧化硅粒子，具体氨水与正硅酸四乙酯比例对应的二氧化硅纳米粒子尺寸见表 2.3。同时可以各尺寸粒子的透射电子显微镜照片见图 2.1。从电镜图中，可以看到通过 Stöber 法合成的二氧化硅纳米粒子呈现球性，且粒径分布较为均匀。但是随着粒径的不断变小，二氧化硅纳米粒子的形貌变得更加不规则，当粒径在 20 纳米左右时，已经不能称为完美的球性粒子；同时由于粒径较小，离心机不能很好的将粒子从胶体中分离。因此在粒径 20 纳米左右的粒子，本论文选取了市售的二氧化硅凝胶（LUDOX）TM40 进行接下来的工作，图 2.1 (i) 是 LUDOX-TM40 的透射电子显微镜照片，能够明显看出 LUDOX-TM40 呈现较好的形貌及粒径分布特征。

表 2.3 不同合成配方对应的纳米二氧化硅尺寸及产量

编号	粒径 (nm)	乙醇 (mL)	水 (mL)	氨水 (mL)	正硅酸四 乙酯 (mL)	产量 (g)
a	400	220	20	23	11.2	2.52
b	250	220	20	11.2	11.2	2.78
c	140	220	20	5	11.2	2.86
d	80	220	20	3.5	11.2	2.52
e	65	220	11	5	11.2	1.67
f	45	220	7.3	5	11.2	1.54
g	25	220	5.5	5	11.2	0.74
h	20	220	7.3	3.5	11.2	0.12
i	22	LUDOX TM40 购买自 Sigma-Adrich				

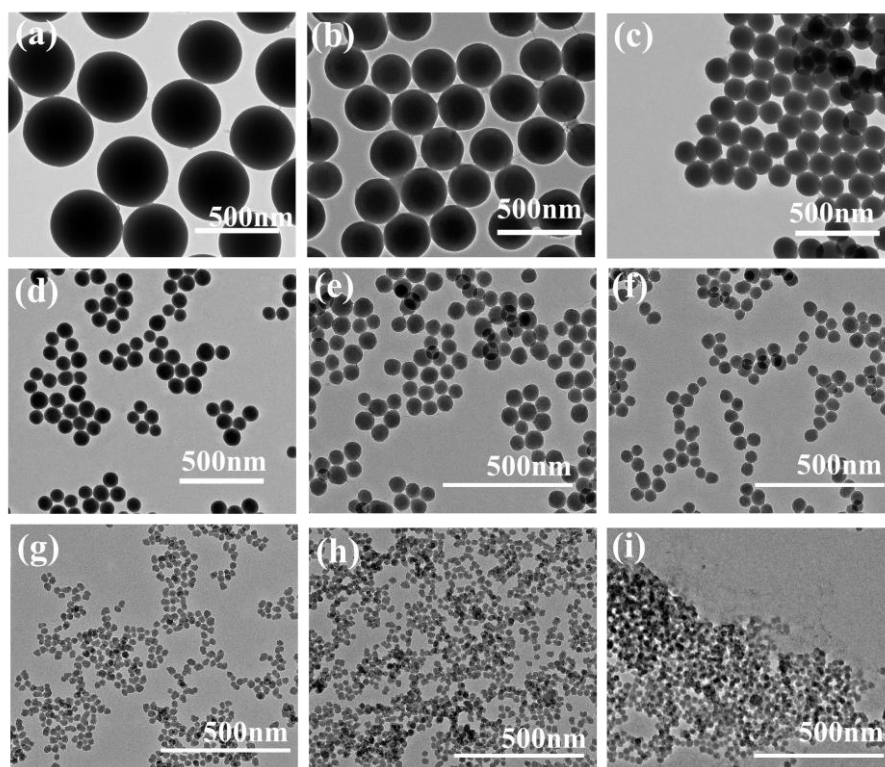


图 2.1 具有特定尺寸的二氧化硅纳米粒子 TEM 图，其中 a 为粒径 400 纳米；b 为粒径 250 纳米；c 为粒径 140 纳米；d 为粒径 80 纳米；e 为粒径 65 纳米；f 为粒径 45 纳米；g 为粒径 25 纳米；h 为粒径 20 纳米；而 i 为购买的 TM-40 硅溶胶，其粒径为 22 纳米

2. 二氧化硅纳米粒子的改性

通过 Stöber 法合成得到的球形二氧化硅纳米粒子表面存在大量硅羟基，因此表现出极佳的亲水性。表面亲水的二氧化硅纳米粒子会使得在与疏水的高分子聚合物混合密炼时分散不均匀从而形成较大的聚集体和团聚体从而减弱纳米二氧化硅的补强效果，因此需要对纳米二氧化硅进行疏水改性。对于二氧化硅的疏水改性是一种十分常见的实验方法，而简单通过硅烷偶联剂就能使得二氧化硅表面实现不同官能团的修饰^[20]。例如 Lin 等人^[21]利用巯基硅烷偶联剂对二氧化硅表面进行了修饰；Mori 等人^[22]则利用了三种具有不同官能团的硅烷偶联剂：乙烯基三甲氧基硅烷、3-巯丙基三甲氧基硅烷和 γ (2,3-环氧丙基) 丙基三甲氧基硅烷在二氧化硅表面修饰了不同官能团，从而提高了填料在基体中的分散性。Park 等人^[23]通过在二氧化硅表面接枝了乙烯基官能团，将二氧化硅交联在甲基乙烯基硅橡胶分子链上。因此为了避免其他功能性基团对于复合材料性能的影响，本章采用六甲基二硅胺烷（HMDS）对上一步合成的纳米二氧化硅进行化学改性，具体反应机理如下。

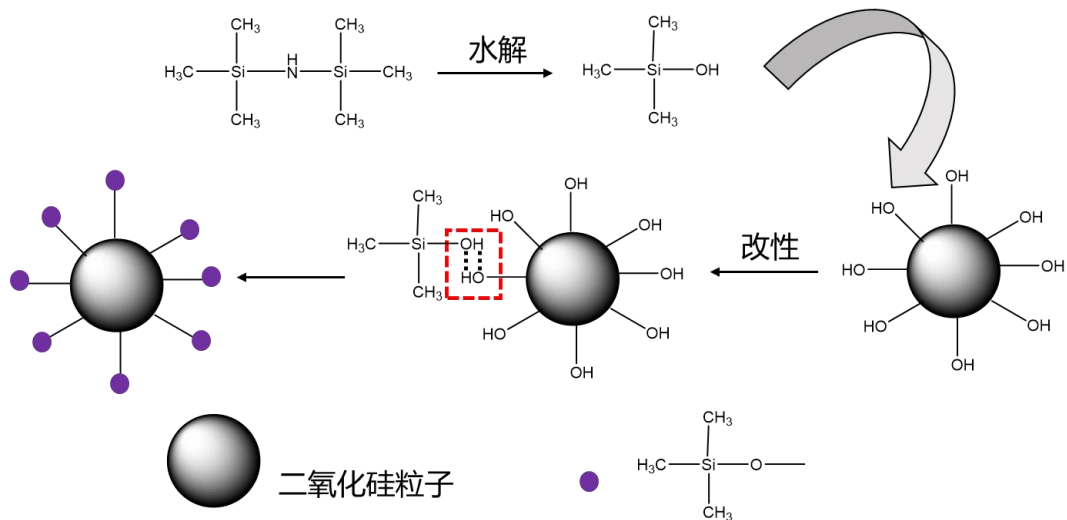


图 2.2 二氧化硅疏水改性原理示意图

具体实验过程如下：将真空干燥后的纳米二氧化硅 10g 加入 1000ml 圆底烧瓶中，加入 500mL 二甲苯作用溶剂，超声分散 30min 后，加入 15mL 六甲基二硅胺烷（HMDS），并在氩气保护下 65℃ 回流 5 h。反应结束后，通过离心机分离出纳米粒子，并分别用二甲苯及乙醇洗涤 3 遍，真空干燥至恒重后得到改性二氧化硅纳米粒子。

3. 二氧化硅纳米粒子的接枝

利用二氧化硅表面的活性硅羟基可以进行接枝反应。表面接枝的二氧化硅能够大幅提升界面相互作用且分子链的分子量对于界面相互作用有着较大关联^[24]，因此为了进一步简化复合材料系统，本论文希望接枝的 PDMS 分子量有着确定的分子量。现有的接枝方法如：辐照接枝法^[25]，碳酸二甲酯断链法^[24, 26]，都是通过断裂的分子链形成的自由基与表面硅羟基反应，因此较难保证接枝分子链分子量的均一固定。而通过某些特定官能团的化学反应能够实现二氧化硅表面基团与分子链的直接反应^[27, 28]，例如 Shui 等人^[29]通过二氧化硅表面修饰的氨基与单环氧丙基封端的聚乙二醇链实现了对乙二醇的接枝，同时通过调节反应溶液的极性还能够实现接枝密度的调整^[30]。除此之外，利用具有双官能团的小分子作为链接剂也能实现聚合物链的接枝，如常用的甲苯二异氰酸酯，其中异氰酸酯基团对羟基有较高的反应活性，因此被用于带羟基封端聚合物链的接枝^[31, 32]。因此本工作利用甲苯二异氰酸酯 TDI 的异氰酸酯基团与羟基的活性反应，实现对 PDMS 的接枝。具体反应过程如图 2.3，甲苯二异氰酸酯上的其中一个异氰酸酯基团与二氧化硅表面的硅羟基发生反应，另一个异氰酸酯基团与单羟基封端的聚二甲基硅氧烷发生反应，从而使得单羟基封端的聚二甲基硅氧烷通过化学键连接到二氧化硅表面^[33, 34]。相比较与上述的接枝方法，TDI 法能够通过调节单羟基封端聚二甲基硅氧烷的分子量从而更容易控制接枝在二氧化硅表面的分子链长度；此外，此方法反应温和，产物易得，并且不需要辐照接枝法那样的高能 γ 射线。因此在本文中，选择 TDI 接枝法对二氧化硅表面进行接枝。

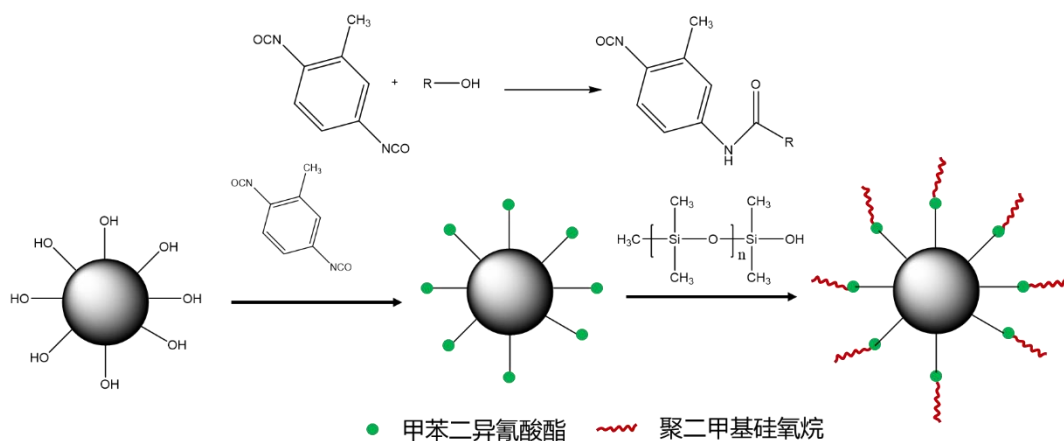


图 2.3 二氧化硅接枝二甲基硅氧烷原理示意图

具体实验过程如下：将真空干燥后的 10 g 纳米二氧化硅加入 1000 mL 三颈

烧瓶中并加入 500 mL 甲苯作为溶剂，超声分散 30 分钟。由于 TDI 对活性羟基非常敏感，因此本实验需要在无水的环境下进行。通过氩气置换掉装置中的空气，以保证反应在无水无氧的环境下进行。在置换过氩气的装置中利用注射器加入 10 g 甲苯二异氰酸酯，打开磁力搅拌器设置转速为 1000 rpm，打开加热并设置温度为 110°C 回流反应。回流 5h 后，再利用注射器往三颈烧瓶中加入 40 g 单羟基封端聚二甲基硅氧烷，回流 6h 后反应结束。反应结束后，收集烧瓶中的液体装入离心管中，放入离心机中以 11000rpm 的速度离心 15min。将上层清液弃置，并将管底沉淀物用甲苯洗涤 4 次后，放入真空干燥箱中进行干燥。

4.改性及接枝的实验结果

(a) 水接触角

分别将未处理，改性及接枝的二氧化硅纳米粒子平铺在玻璃片上并轻压成膜，水滴以恒定速度滴至载有二氧化硅表面的玻璃片上，当接触角稳定后记录接触角读数。图 2.4 展示了三种二氧化硅的水接触角测试照片。其中图 2.4 (a) 为未经预处理的二氧化硅纳米粒子，未经疏水化处理的二氧化硅可以被水完全浸润，因此具有较好的亲水性。通过 HMDS 疏水化改性后的接触角为 130°，证明此时的二氧化硅纳米粒子具有典型的疏水性，见图 2.4 (b)。最后，图 2.4 (c) 中接触角约为 145°，因此可以认为接枝过后的二氧化硅纳米粒子具有超疏水性。可以看到通过不同的处理方式本论文得到了具有不同表面化学结构的二氧化硅纳米粒子。

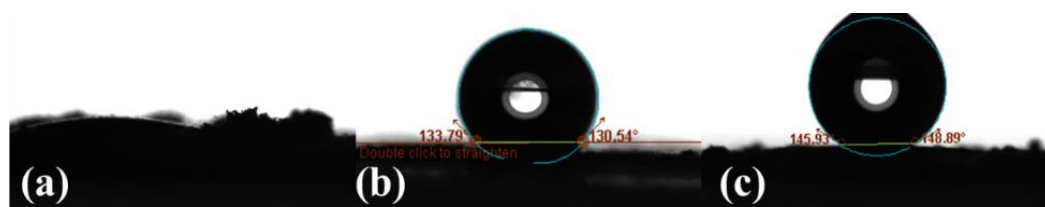


图 2.4 水接触角测试照片，其中 (a) 为未经预处理的二氧化硅纳米粒子；(b) 为经过 HMDS 进行疏水改性之后的二氧化硅纳米粒子；以及 (c) 经过接枝过后的二氧化硅纳米粒子

(b) 核磁共振 ^1H 谱 (^1H NMR)

将 5mg 二氧化硅纳米粒子分散于重水中，将改性和接枝后的二氧化硅纳米粒子分散在氘代氯仿中，并分别装入核磁管中密封。核磁共振实验在 Bruker Avance 600 上进行。在图 2.5 (a) 显示的 ^1H NMR 谱中，由于未经过任何的预处理，因此二氧化硅表面仅存在硅羟基结构，图中仅在化学位移 4.4 ppm 处出现了重水的溶剂峰。此外，改性后和接枝后的二氧化硅纳米粒子存在明显差异。根据教材中对于不同化学环境氢的化学位移可以定量的分子核磁共振氢谱。由

于改性后和接枝后的样品均是采用氘代氯仿进行溶剂化，因此在图 2.5 (b) 和图 2.5 (c) 中均在 7.7ppm 处出现了氘代氯仿的溶剂峰，同时 1.5ppm 处出现的强峰可以归为-CH₃。另外，对于接枝后的样品，3.8 ppm 处的峰可以被认为来自单羟基封端聚二甲基硅氧烷中的-O-CH₃ 的封端；而 1.3 ppm 处的峰可以被认为来自于 TDI 苯环上的甲基。

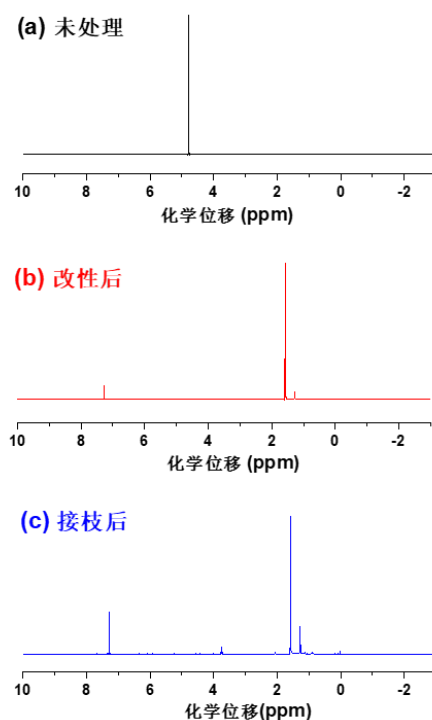


图 2.5 不同预处理方式得到的二氧化硅纳米粒子 1H NMR 谱：(a) 未处理；(b) 改性后；(c) 接枝后

(c) 透射电子显微镜

将合成得到的未改性的二氧化硅纳米粒子和改性及接枝 PDMS 分子链的二氧化硅纳米粒子分别取 5mg 分散在水和甲苯中，超声 20min 后，取分散液滴在纯碳支撑膜上，风干后利用 Zeiss Libra 200 FE 型透射电子显微镜观察纳米二氧化硅形貌。图 2.6 展示了两种二氧化硅纳米粒子经过不同处理后的 TEM 照片。其中图 2.6 (a) 和图 2.6 (d) 均未经过任何处理，可以明显的看到纳米粒子出现了很强烈的团聚现象，粒子之间出现了重叠，可以说明未经改性处理的二氧化硅具有很强的粒子-粒子相互作用。而经过疏水改性之后，纳米粒子的分散性明显变好，在图 2.6 (b) 和图 2.6 (e) 中，纳米粒子均未出现明显的重叠现象。在图 2.6 (c) 和图 2.6 (f) 中，接枝后的纳米粒子在粒子界面处出现了明显的连续层，并出现了团聚，可以说明二氧化硅表面覆盖了一层聚合物分子链，从而导致粒子的聚集。

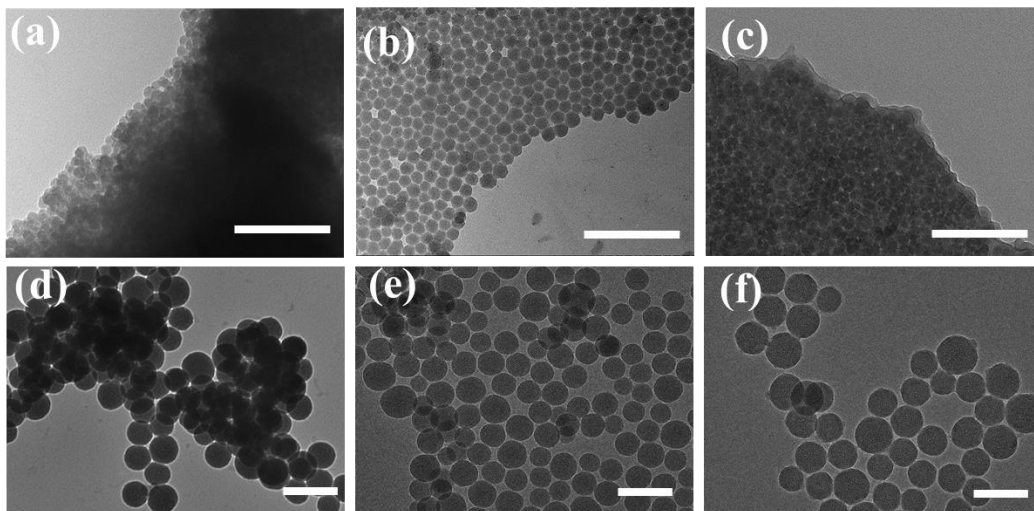


图 2.6 不同二氧化硅的 TEM 图片：其中 (a)，(b) 和 (c) 为购买的 LUDOX TM40 硅溶胶粒径为 22 纳米，分别进行了干燥，改性和接枝处；(d)、(e) 和 (f) 为实验室自制 80 纳米二氧化硅纳米粒子，其处理方式及顺序与 22 纳米硅溶胶一致。此外图中白线均代表 200 纳米

2.3 硅橡胶复合材料的制备工艺

2.3.1 实验材料及设备

通常硅橡胶复合材料混炼胶由橡胶基体、填料和硫化剂组成，本章内容中所使用的主要实验原料如表 2.4 所示：

表 2.4 主要实验原料

原料名称	型号及规格	生产厂家
甲基乙烯基硅橡胶	110-2	中昊晨光研究院
甲基苯基乙烯基硅橡胶	-	山东大学
沉淀法二氧化硅	36-5	吉林通化双龙有限公司
气相法二氧化硅	HT63	中国科学院理化技术研究所
单分散球形二氧化硅	直径 22 纳米	sigma-adrich
单分散球形二氧化硅	直径 22 纳米-改性	实验室自制
单分散球形二氧化硅	直径 22 纳米-接枝	实验室自制
单分散球形二氧化硅	直径 80 纳米	实验室自制
单分散球形二氧化硅	直径 80 纳米-改性	实验室自制
单分散球形二氧化硅	直径 80 纳米-接枝	实验室自制
过氧化二异丙苯	DCP	上海阿拉丁有限公司
三烯丙基异氰尿酸酯	TAIC	西亚化工有限公司
高分子量羟基硅油		西亚化工有限公司

实验所用仪器设备如表 2.5 所示：

表 2.5 主要实验设备

仪器设备名称	型号	生产厂商
转矩流变仪	XSS-300	上海科创橡塑机械设备
平板硫化仪	LP-S-50	Labtech Engineering Co.,Ltd
压片机	XH-406	西华测试设备有限公司
^{60}Co 源	-	核物理与化学研究所

2.3.2 硅橡胶复合材料的硫化工艺

辐照交联的二氧化硅-硅橡胶复合材料的具体制备流程如下：将 100 phr（15 g）甲基乙基硅橡胶生胶和相应的二氧化硅填料放入转矩流变仪中进行混合密炼并将温度设置为 105 °C，将转速设置为 90 转每分钟，密炼 15 min 后取出复合物再次放入转矩流变仪中密炼 15 min，得到未硫化的填充橡胶。未硫化的填充橡胶在室温下存放一周以达到吸附平衡状态。对于辐照交联的硅橡胶复合材料，将停放一周之后的填充橡胶在室温下放入转矩流变仪中并加入 4 phr 的三烯丙基异氰尿酸酯，混合 15 min 至均匀。将填充橡胶放在在压片机上厚度为 1 mm 的模具中，首先在 10 MPa 下压片 5 分钟，然后进行排气后，再以 15 MPa 的压强压片 10 min。压制好的填充橡胶片在核物理与化学研究所的 ^{60}Co 源上通过 γ 射线进行辐照硫化。辐照的总剂量为 50 kGy，剂量率为 100 Gy/min。对于化学交联的硅橡胶复合材料，停放一周之后的填充橡胶在室温下放入转矩流变仪中并加入 3 phr（0.45 g）的过氧化二异丙苯，混合 15 min 至均匀。将加入硫化剂后的填充橡胶放置于平板硫化仪上，设置 160 MPa 的压强和 160 °C 温度热压 20 min 将填充橡胶硫化为厚度约 1mm 的薄片。

2.4 填料网络的表征

由于填料和基体分子链有着极大的衬度差，因此通过小角散射能够直接获取填料网络的散射曲线。而通过模型拟合的方法，能够从小角散射的曲线中获取定量的结果信息。但是对于适合模型的选择也是一个小角散射拟合过程中的

难点。因此，为了使得拟合结构可信度更高，本论文根据不同的填料网络形态选取了不同的模型对小角散射一维曲线进行拟合。

2.4.1. Kratky 变换

通常情况下，由于中子小角散射的波长分辨率较宽，因此对于多分散的结构，在散射曲线中一般不会出现明显的峰，而是多个峰叠加形成的平滑曲线。这个行为表现在中子小角散射曲线上就形成了拐点，而通常认为小角散射曲线上出现的拐点能够对应这部分特殊的散射体尺寸信息。但是对于直接观测小角散射曲线的拐点容易存在误差，因此常常利用 Kratky 变换对原始的中子小角散射曲线进行处理。通过 Kratky 变换能将原有的拐点变为更加容易识别的峰，对峰位置进行拟合就可以得到参数化的结构尺寸信息。

通过 Kratky 变换能够更好的确定一维散射曲线中的拐点，而拐点直接对应于结构的尺寸。在此系统中可以认为散射曲线由不同散射体的信号叠加而成，因此可以通过具体的公式拟合：^[35, 36]

$$M_i(q) = \frac{A_i}{\sqrt{2\pi}\sigma_i q} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{q}{q_i}\right)}{2\sigma_i^2}\right) \quad (2.1)$$

式中 q_i 为峰位置、 A_i 为振幅和 σ_i 为对数正态分布宽度。

2.4.2 Beaucage 模型

Beaucage 模型是由 G Beaucage 在 1995 年首次提出^[37]，是基于 Guinier 近似和 Porod 定理的经验模型。该模型描述了小颗粒通过相互作用形成聚集体的形态，通过模型拟合能够得到聚集体每一级结构的幂率和尺寸信息。基于中子小角散射的探测范围以及填料网络的多层级结构，本论文选择了两水平的 Beaucage 模型。两水平的 Beaucage 模型能够量化给出初级粒子的表面分形维数和尺寸，以及聚集体的质量分形维数和尺寸信息。因此本论文采用了而两水平的 Beaucage 模型对聚集体尺寸及形状进行拟合^[38]：

$$I(q) = G_{agg} \exp\left(\frac{-q^2 R_{g,agg}^2}{3}\right) + B_{agg} \left(\exp\left(\frac{-q^2 R_{g,Si}^2}{3}\right)\right) \left[\left\{\operatorname{erf}\left(\frac{q R_{g,agg}}{\sqrt{6}}\right)\right\}^3 / q\right]^{d_{f,agg}} + G_{Si} \left(\exp\left(\frac{-q^2 R_{g,Si}^2}{3}\right)\right) + B_{Si} \left[\left\{\operatorname{erf}\left(\frac{q R_{g,Si}}{\sqrt{6}}\right)\right\}^3 / q\right]^{d_{f,Si}} + I_{bkg} \quad (2.2)$$

式中， G 、 B 分别为 Guinier 因子和 Porod 因子， R_g 为回转半径， d_f 为幂律衰减的指数， $\operatorname{erf}()$ 为误差函数， I_{bkg} 为非相干散射背景。通常情况下为了提升拟合

的精确性，通常会固定一些自由变量。如通过 TEM 观测到的初级粒子尺寸，和二氧化硅表面分形等参数。

2.4.3. 引入舒尔茨分布的硬球模型

硬球模型通常作为一种最基本的模型而被用于具有明锐界面且散射体为球形的基础模型，通过拟合能够获得基体中填料的尺寸信息。但是，填料在基体中存在着一定的分散性，因此本论文通过在硬球模型中引入舒尔茨分布来量化多分散性^[39]：

$$I(q) = n \int_0^\infty F_i^2(q) f(\sigma_i) d\sigma_i + \int_0^\infty \int_0^\infty F_i(q) F_j(q) [S_{ij}(q) - 1] f_i(\sigma_i) f_j(\sigma_j) d\sigma_i d\sigma_j \quad (2.3)$$

式中， $F_i(q)$ 为硬球模型的形状因子， $S_{ij}(q)$ 球为结构因子，而 σ 则是多分散指数。通过引入舒尔茨分布的硬球模型，能够对于某些具有规则形状的填料在基体中的尺寸及分散状态进行定量的表征。

2.5 结合胶网络及基体网络的表征

由于结合胶与基体分子链的元素组成相同，因此具有极为接近的散射长度密度；因此结合胶的散射信号通常与填料网络信号耦合。为此，需要通过特定的方法对此部分信号进行解耦合。利用中子小角散射对于同位素的识别，本论文选取了氘代链标记及氘代溶剂溶胀的方法使得结合胶显影。此外，利用低场核磁对于高分子链的识别，在实空间中实现了对固定相含量及基体网络交联密度分布的表征。

2.5.1. 氘代链标记结合胶显影技术

由于中子散射能够实现对于氢氘同位素的分辨，且短分子链更容易在二氧化硅表面发生吸附^[40]，因此在复合材料中添加少量的氘代分子链就能够实现结合胶散射长度密度的差异从而使得结合胶层显影。同时为了避免氘代分子链与氢分子链的共混导致基体的平均散射长度密度，因此本论文将氘代分子链添加量控制在 5%。通过氘代标记的二氧化硅复合材料能够使得中子小角散射能够识别结合胶层，并添加的分子链不会对微观结构和宏观性能产生影响。

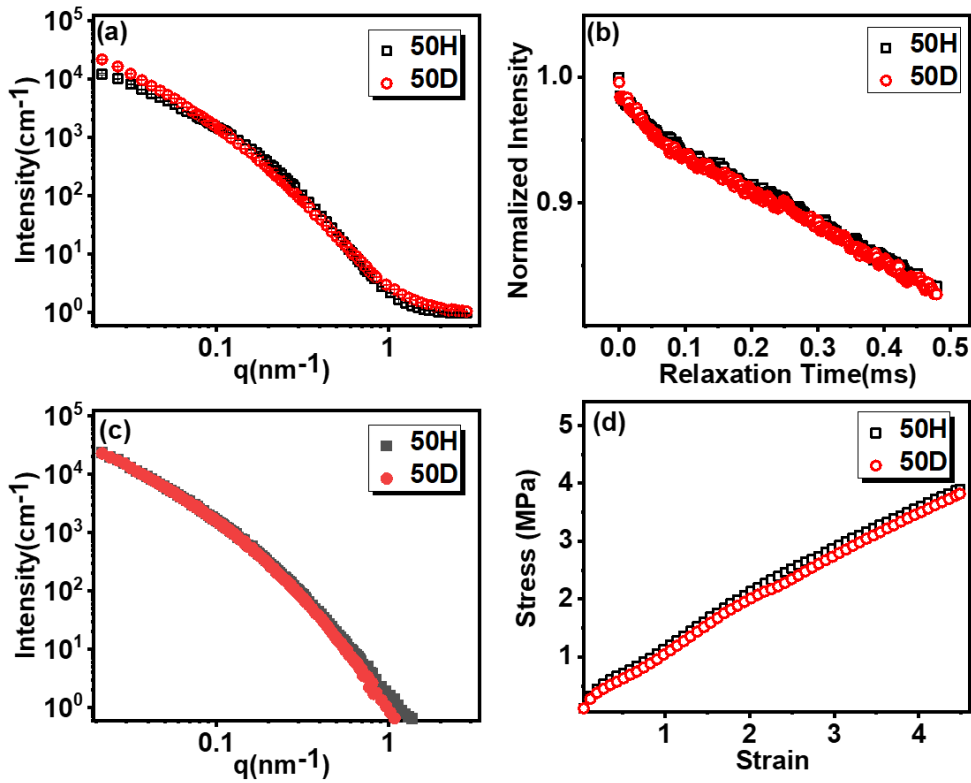


图 2.7 (a) 添加氘代分子链 (50D) 和不添加氘代分子链 (50H) 的中子小角散射曲线; (b) 添加氘代分子链 (50D) 和不添加氘代分子链 (50H) 的 MSE-FID 曲线; (c) 添加氘代分子链 (50D) 和不添加氘代分子链 (50H) 的 X 射线小角散射曲线; (d) 添加氘代分子链 (50D) 和不添加氘代分子链 (50H) 的应力应变曲线

如图 2.7 所示, 添加氘代链的复合材料的中子小角散射曲线在小 q 范围出现了明显更高的强度, 而两个样品的 X-ray 小角散射曲线却完全重合, 说明中子小角散射的信号包含了结合胶层的信号, 填料网络的结构和分别也没有受到添加氘代分子链的影响。而 MSE-FID 曲线衰减的趋势相同, 这说明复合材料中结合胶层的含量并没有因为氘代链的添加而改变。最后两个样品的力学性能也基本一致。综上所述, 说明氘代链标记是一种有效的结合胶显影技术, 氘代链标记技术的开发为原位拉伸中子小角散射实验研究结合胶在真实服役情况下的变化提供了一种可能。

2.5.2 匹配二氧化硅填料的中子小角散射技术

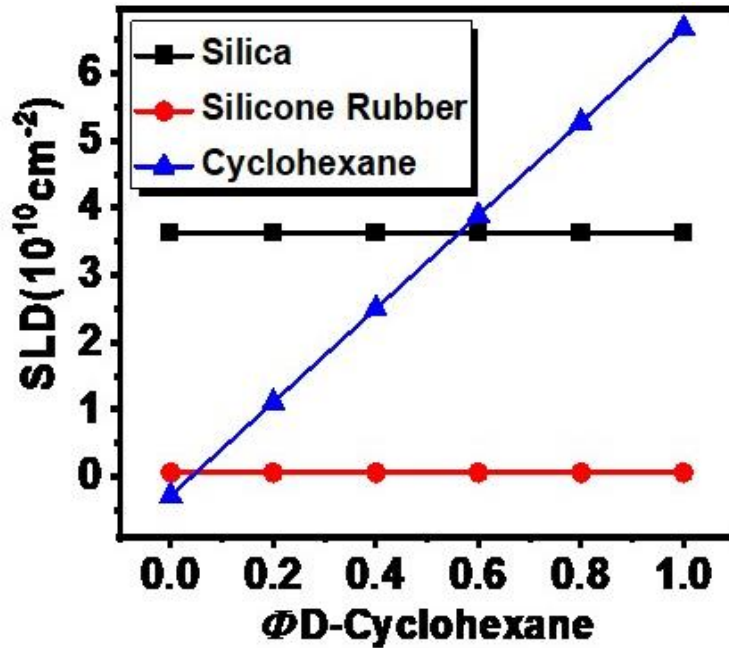


图 2.8 不同浓度的氘代环己烷、二氧化硅和硅橡胶基体的散射长度密度

通过溶胀的方式也能够调整基体的散射长度密度从而实现对于二氧化硅填料信号的屏蔽。为了定量的得到复合材料中结合胶层的参数化结构信息，我们采用 53.7%的氘代环己烷对样品进行充分的溶胀，从而实现对二氧化硅填料信号的屏蔽。并通过使用 2.2.1 中描述的中子散射谱仪和参数获取中子小角散射曲线，并选取适合的模型对一维中子小角散射曲线进行拟合。Guinier-Porod 模型^[41]是一个较为通用的经验模型，该模型结合了小角散射的 Guinier 近似，以及 Porod 定律。尽管通过 Guinier 近似可以定量的得到散射粒子的尺寸信息，但是 Guinier 近似对于散射体形状的揭示还存在欠缺。而 Porod 定律可以根据散射曲线的幂率来判断散射的形状特征。一般的认为幂率 3-4 为表面分形维数，可以用来描述表面粗糙度等形状信息，幂率越接近 4 说明表面越光滑；而幂率 2-3 为质量分形，可以用来描述散射体的三维体分形，幂率越接近 3 则说明散射体越接近规则球形，而幂率低于 2 通常认为散射体成 2 维链状。为了能够同时得到散射体的尺寸以及形状信息，Hammouda 将 Guinier 近似和 Porod 定律做了定量化的结合得到了 Guinier-Porod 模型，通过此模型能够直接拟合得到散射体的尺寸和形状信息。本章工作为了得到定量化的散射体形状以及尺寸信息，因此采用 Guinier-Porod 模型，对一维散射曲线进行了拟合：

$$I(q) = \frac{G}{q^s} \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3-s}\right) \text{ for } q \leq q_1 \quad (2.4)$$

$$I(q) = \frac{D}{q^d} \text{ for } q \geq q_1 \quad (2.5)$$

式中, d 为 Porod 指数, s 为维度变量, G 为 Guiner 尺度因子, D 为 Porod 尺度因子, q_1 可以通过一下公式计算:

$$q_1 = \frac{1}{R_g} \left(\frac{3d}{2} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

两水平的 Guinier-Porod 模型被用于揭示包裹结合胶的聚集体的回转半径 R_g 和 Porod 指数 d 。可以通过维度变量 s 为来判断散射体的形状, 如 $s=2$ 时散射体为二维片层。而根据这一形状能够通过公式计算出 R_g 与随机取向厚度片层(T)等的关系:

$$R_g = \frac{T}{\sqrt{12}} \quad (2.7)$$

而对于一些单分散的球形二氧化硅填料在基体中更倾向形成具有较窄分布的球壳结构。因此我们希望选择更加具有针对性的拟合模型来对于单分散球形二氧化硅填充样品进行曲线拟合。球壳模型能够定量的描述纳米颗粒外具有分子链包裹的结构, 但是对于通常情况下球壳模型常用于单分散的体系, 因此同样在球壳模型中引入了舒尔茨分布对于某些具有规则形状填料的结合胶网络拟合:

$$I(q) = \frac{scale}{V_s} \left[\frac{3V_c(\rho_c - \rho_s)j_1(qr_c)}{qr_c} + \frac{3V_s(\rho_s - \rho_{solvv})j_1(qr_s)}{qr_s} \right]^2 + bkg \quad (2.8)$$

式中 $j_1(x) = (\sin x - x \cos x)/x^2$, $r_s = r_c + t$, $\langle V_i \rangle = (4\pi/3) \frac{(z+3)(z+2)}{(z+1)^2} \langle r_i \rangle$, z 为舒尔茨分布的宽度参数 $z = \left(\frac{1}{p^2} \right) - 1$ 。通过引入舒尔茨分布的球壳模型, 本论文量化了规则填料表面结合胶的厚度及分布信息。

2.5.3 MSE-FID 测定复合料固定相组分含量

质子自由感应衰减 (FID) 曲线与橡胶基体的链迁移率密切相关。填料-橡胶界面内的约束段运动导致 FID 比纯橡胶基体衰减更快, 而低场核磁共振能够量化的探究他们之间的差别与含量。因此可以通过 FID 曲线衰减的快慢, 直观地看到不同复合材料中固定相及移动相组分含量的差异。一般来说, FID 曲线衰减的越快, 则表示样品中的固定相组分含量更高或者受限程度更大。但是在实验过程中由于脉冲发生器和探测器相同, 因此机器存在着不可避免的死区时间, 界面信号可能会大量丢失, 从而导致固定相层含量偏低。在检测前引入 Magic-Sandwich Echo (MSE) 序列恢复丢失信号, 以获取整个样本的 FID 信号^[42, 43], 如图 2.9 所示, 通过调整仪器的有限相位切换时间 t_ϕ , 使最终回波时间

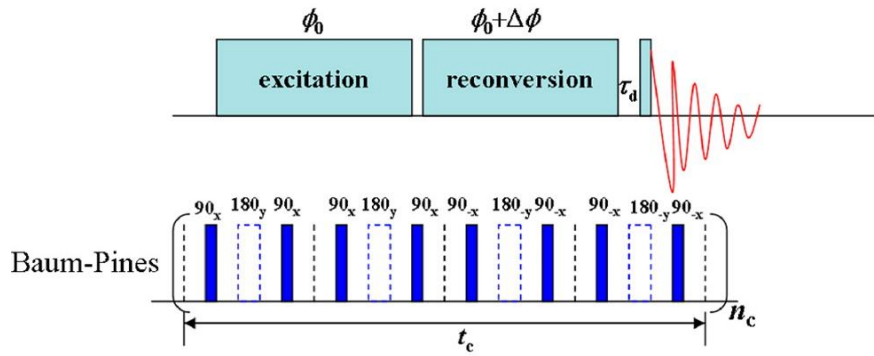


图 2.10 ^1H DQ NMR 使用的脉冲序列^[47]

此外通过引入合适的分布函数（高斯分布或伽马分布），我们能够通过“Abragam-like”方程^[48]：

$$I_{nDQ}(\tau_{DQ}, D_{res}) = 0.5 \left(1 - \exp \left\{ - (0.378 D_{res} \tau_{DQ})^{1.5} \right\} \cos [0.583 D_{res} \tau_{DQ}] \right) \quad (2.10)$$

来获取残余偶极偶联 D_{res} 的分布，如图 2.11。

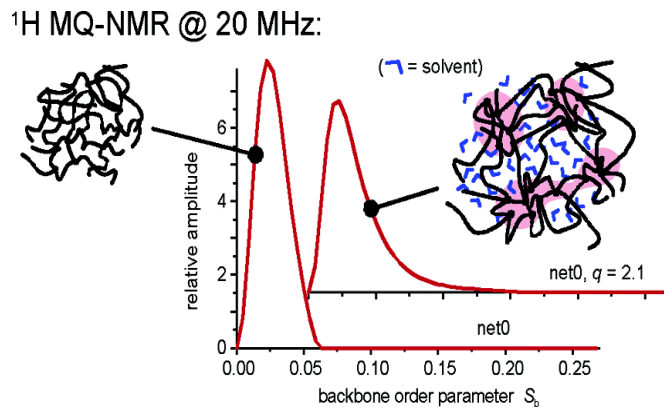


图 2.11 ^1H DQ NMR 对聚合物交联的定量表征^[49]

最后如图 2.12 所示，通过结合中子小角散射特有的衬度匹配技术，实现了对二氧化硅-硅橡胶复合材料散射信号的解耦合，定量的实现了对于复合材料中复杂的结合胶网络以及填料网络实现了同步表征。此外利用低场核磁技术对中子小角散射结果进行佐证和补充。利用 MSE-FID 脉冲序列对复合材中的结合胶的含量进行了定量化探测，通过 DQ NMR 脉冲序列实现了对于基体网络交联密度分布的探测多层次结构进行表征。综上所述，能够通过这两种新技术的联用，实现对于复合材料中多重网络的演化进行定量表征。

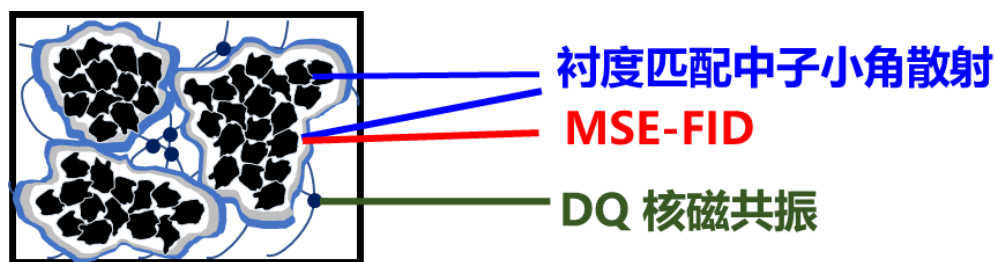


图 2.12 衬度匹配中子小角散射技术与低场核磁共振联用表征复合材料多层次结构示意图

2.6. 本章小结

本章探究了不同粒径的二氧化硅纳米粒子的合成配方，通过调节氨水、水、乙醇的比例成功实现了二氧化硅纳米粒子在 400-20 纳米的可调。此外，利用二氧化硅纳米粒子表面的活性硅羟基对其表面化学结构进行了修饰。选取了 22 纳米和 80 纳米的胶体纳米二氧化硅为实验对象，通过使用 HMDS 改性成功制备了疏水化的胶体二氧化硅纳米粒子，并通过实验证明其改性的成功。此外，通过使用 TDI 作为链接剂的方法，在二氧化硅表面成功接枝了分子量为 4600 的 PDMS 分子链，事实证明，此方法非常适合用于需要接枝特定分子量 PDMS 的场景。最后，通过水接触角测试、 ^1H NMR 以及透射电子显微镜对接枝和改性后的二氧化硅纳米粒子进行了测试，确定了改性和接枝的成功性。

其次基于中子小角散射技术和低场核磁共振技术的特点出发，探索了中子小角散射技术与低场核磁共振联用以对复合材料多层次表征的新技术。首先通过向复合材料中添加氘代 PDMS 分子链，成功实现了对于结合胶层的显影。其次通过中子小角散射独有的衬度匹配技术分别匹配复合材料中的二氧化硅和聚合物基体，实现了中子小角散射信号的解耦合。最后通过低场核磁共振的 MSE-FID 脉冲序列成功的对复合材料中固定相组份含量进行了定量化表征，而 DQ NMR 脉冲序列则被用于对复合材料聚合物交联网络分布进行了量化。通过结合两种新技术的优势，在倒易空间和实空间中对复合材料的多层级结构网络进行了定量的参数化信息获取。

参考文献

- [1] DOS SANTOS MORAIS R, DELALANDE O, PEREZ J, et al. Contrast-Matched Isotropic Bicelles: A Versatile Tool to Specifically Probe the Solution Structure of Peripheral Membrane Proteins Using SANS [J]. *Langmuir*, 2017, 33(26): 6572-80.
- [2] ADAMO M, POULOS A S, MILLER R M, et al. Rapid contrast matching by microfluidic SANS [J]. *Lab Chip*, 2017, 17(9): 1559-69.
- [3] SHUI Y, HUANG L, WEI C, et al. How the silica determines properties of filled silicone rubber by the formation of filler networking and bound rubber [J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 215: 109024.
- [4] LIU D, CHEN J, SONG L, et al. Parameterization of silica-filled silicone rubber morphology: A contrast variation SANS and TEM study [J]. *Polymer*, 2017, 120: 155-63.
- [5] 谭鑫, 钟宏. 白炭黑的制备研究进展 [J]. *化工技术与开发*, 2010, (7): 7.
- [6] 于欣伟, 徐广惠, 赵国鹏, et al. 白炭黑结构及其与橡胶性能的关系; proceedings of the 中国化工学会无机酸碱盐学术年会, F].
- [7] 陈玉娴, 张定军, 白雪, et al. 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化硅微球的研究 [J]. *应用化工*, 2018, 47(6): 4.
- [8] MANSFIELD E D H, FILIPPOV S K, DE LA ROSA V R, et al. Understanding the temperature induced aggregation of silica nanoparticles decorated with temperature-responsive polymers: Can a small step in the chemical structure make a giant leap for a phase transition? [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 590: 249-59.
- [9] LIU J, SHI B, SU Y, et al. Preparation of reactive nano-silica/polydimethylsiloxane composites with multiple crosslinked network structure and investigation of their mechanical properties [J]. *Composites Communications*, 2020, 19: 37-41.
- [10] ALKHODAIRI H, RUSSELL S T, PRIBYL J, et al. Compatibilizing Immiscible Polymer Blends with Sparsely Grafted Nanoparticles [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(23): 10330-8.
- [11] KOH C, GRETT G S, KUMAR S K. Assembly of Polymer-Grafted Nanoparticles in Polymer Matrices [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(10): 13491-9.
- [12] MUSINO D, GENIX A-C, CHAUSSÉE T, et al. Aggregate Formation of Surface-Modified Nanoparticles in Solvents and Polymer Nanocomposites [J]. *Langmuir*, 2018, 34(9): 3010-20.
- [13] YAN F, ZHANG X, LIU F, et al. Adjusting the properties of silicone rubber filled with

- nanosilica by changing the surface organic groups of nanosilica [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 75: 47-52.
- [14] ZHANG C, TANG Z, GUO B, et al. Significantly improved rubber-silica interface via subtly controlling surface chemistry of silica [J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 156: 70-7.
- [15] XIONG Y, SHEN S, KANG M, et al. Effect of fluorescence labeling on mechanical properties of silica filled silicone rubber [J]. *Polymer*, 2020, 208: 122904.
- [16] RANDAZZO K, BARTKIEWICZ M, GRACZYKOWSKI B, et al. Direct Visualization and Characterization of Interfacially Adsorbed Polymer atop Nanoparticles and within Nanocomposites [J]. *Macromolecules*, 2021, 54(21): 10224-34.
- [17] MUSINO D, OBERDISSE J, SZTUCKI M, et al. Partition of Coating Agents between Nanoparticle Interfaces and the Polymer in Nanocomposites [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(18): 8083-94.
- [18] KANGO S, KALIA S, CELLI A, et al. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic - inorganic nanocomposites—A review [J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(8): 1232-61.
- [19] STÖBER W, FINK A, BOHN E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, 26(1): 62-9.
- [20] 邬继荣, 陈利民, 许文东. 新型硅烷偶联剂研究进展 [J]. *化工生产与技术*, 2009, 16(4): 3.
- [21] YORK, W., MICHAEL, et al. SILANIZATION CHARACTERIZATION AND COMPOUND PROPERTIES OF SILICA-FILLED RUBBER CONTAINING A BLOCKED MERCAPTO SILANE [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2017, 90(1): 126-45.
- [22] MORI T, OKADA Y, KAMIYA H. Effect of surface modification of silica particles on interaction forces and dispersibility in suspension [J]. *Advanced Powder Technology*, 2016: 830-8.
- [23] PARK J J, LEE J Y, HONG Y G. Effects of vinylsilane-modified nanosilica particles on electrical and mechanical properties of silicone rubber nanocomposites [J]. *Polymer*, 2020, 197: 122493.
- [24] KLONOS PA, GONCHARUK O V, PAKHLOV E M, et al. Morphology, Molecular Dynamics, and Interfacial Phenomena in Systems Based on Silica Modified by Grafting Polydimethylsiloxane Chains and Physically Adsorbed Polydimethylsiloxane [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(7): 2863-77.
- [25] PENG Q-S, WANG P-C, HUANG W, et al. The irradiation-induced grafting of nano-silica with methyl silicone oil [J]. *Polymer*, 2020, 192.

- [26] PROTSAK I, TERTYKH V, PAKHLOV E, et al. Modification of fumed silica surface with mixtures of polyorganosiloxanes and dialkyl carbonates [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 106: 163-9.
- [27] SOKOLOWSKI M, BARTSCH C, SPIERING V J, et al. Preparation of Polymer Brush Grafted Anionic or Cationic Silica Nanoparticles: Systematic Variation of the Polymer Shell [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(17): 6936-48.
- [28] HAO M, ZHAO W, LI R, et al. Surface Modification of As-Prepared Silver-Coated Silica Microspheres through Mussel-Inspired Functionalization and Its Application Properties in Silicone Rubber [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(22): 7486-94.
- [29] SHUI Y, SU Y, KUANG X, et al. Facile and controllable synthesis of hybrid silica nanoparticles densely grafted with poly(ethylene glycol) [J]. *Polymer International*, 2017, 66(10): 1395-401.
- [30] WEN X, SU Y, SHUI Y, et al. Correlation between Grafting Density and Confined Crystallization Behavior of Poly(ethylene glycol) Grafted to Silica [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(4): 1505-16.
- [31] 李金玲, 王宝辉, 李莉, et al. 纳米二氧化硅表面改性研究 [J]. *材料开发与应用*, 2011, 26(2): 4.
- [32] LU S-R, WEI C, YU J-H, et al. Preparation and characterization of epoxy nanocomposites by using PEO-grafted silica particles as modifier [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(16): 6708-15.
- [33] LIN J, CHEN H, YAO L. Surface tailoring of SiO₂ nanoparticles by mechanochemical method based on simple milling [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(20): 5978-84.
- [34] 张磊, 唐建国, 刘海燕. 氧化石墨纳米薄片表面接枝聚乙二醇 [J]. *科学技术与工程*, 2009, (14): 6.
- [35] FRANÇOISE EHRBURGERDOLLE, †, ‡, MANUELA HINDERMANNBISCHOFF, FRÉDÉRIC LIVET, et al. Anisotropic Ultra-Small-Angle X-ray Scattering in Carbon Black Filled Polymers [J]. *Langmuir*, 2001, 17(2): 329-34.
- [36] LIU D, SONG L, SONG H, et al. Correlation between mechanical properties and microscopic structures of an optimized silica fraction in silicone rubber [J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 165: 373-9.
- [37] BEAUCAGE G. Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1995, 28(6): 717-28.
- [38] BEAUCAGE G, SCHAEFER D W. Structural studies of complex systems using small-angle scattering: a unified Guinier/power-law approach [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994, 172-174: 797-805.

- [39] GRIFFITH W L, TRIOLO R, COMPERE A L. Analytical scattering function of a polydisperse Percus-Yevick fluid with Schulz- (Γ -) distributed diameters [J]. *Physical Review A*, 1987, 35(5): 2200-6.
- [40] GENIX A C, BOCHAROVA V, CARROLL B, et al. Direct Structural Evidence for Interfacial Gradients in Asymmetric Polymer Nanocomposite Blends [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(30): 36262-74.
- [41] HAMMOUDA B. A new Guinier–Porod model [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2010, 43(4): 716-9.
- [42] MUJTABA A, KELLER M, ILISCH S, et al. Detection of Surface-Immobilized Components and Their Role in Viscoelastic Reinforcement of Rubber–Silica Nanocomposites [J]. *ACS Macro Letters*, 2014, 3(5): 481-5.
- [43] KIM S Y, MEYER H W, SAALWÄCHTER K, et al. Polymer Dynamics in PEG-Silica Nanocomposites: Effects of Polymer Molecular Weight, Temperature and Solvent Dilution [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(10): 4225-37.
- [44] ZHANG R, YAN T, LECHNER B-D, et al. Heterogeneity, Segmental and Hydrogen Bond Dynamics, and Aging of Supramolecular Self-Healing Rubber [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(5): 1841-50.
- [45] NAUMOVA A, AGUDELO D C, VILLAR M A, et al. Microscopic State of Polymer Network Chains upon Swelling and Deformation [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(13): 5042-53.
- [46] CHASSÉ W, LANG M, SOMMER J-U, et al. Cross-Link Density Estimation of PDMS Networks with Precise Consideration of Networks Defects [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(2): 899-912.
- [47] BAUM J, PINES A. NMR studies of clustering in solids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1986, 108(24): 7447-54.
- [48] MORDVINKIN A, SAALWÄCHTER K. Microscopic observation of the segmental orientation autocorrelation function for entangled and constrained polymer chains [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2017, 146(9): 094902.
- [49] SAALWÄCHTER K. Detection of heterogeneities in dry and swollen polymer networks by proton low-field NMR spectroscopy [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(48): 14684-5.

第3章 不同填料份数的结合胶网络演化模型

3.1 引言

在过去的几十年里,硅填充硅橡胶作为一种应用广泛的聚合物纳米复合材料,因其优异的力学性能、热稳定性、抗氧化性、抗辐射性、耐候性等优异的特性而引起了人们的广泛关注^[1-4]。由于未经补强的弹性体的力学性能较差因此需要进行填充补强,而纳米二氧化硅作为一种兼具经济性和高效性的纳米粒子,而被广泛用作填充硅橡胶的填料^[5]。由于填料与橡胶的强烈相互作用,填料会吸附聚合物链,形成界面层,界面层内部流动性降低,玻璃化转变温度(T_g)升高^[6]。结合胶可以被定义为一层在填料表面的滞留胶,同时结合胶层也被认为是桥接聚集体和聚合物基体的中间相^[7]。本质上,这是填料表面吸附导致的具有较慢动力学的基体分子链^[8,9]。

为了研究硅橡胶的补强机理,特别是结合胶层的补强作用,研究者们通过不同的方法进行了大量的研究^[10-12]。通常情况下,可以利用具有不同结构参数如:尺寸、形状、分散程度以及表面化学性质的填料以设计、生产具有特定性质的硅橡胶复合材料^[13]。另一方面,在填料与硅橡胶混合过程中的温度、辊轴转速、停放时间等工艺参数通常也可以用以调控材料的性能。研究人员已经进行了大量的工作来建立复合材料多层次结构和宏观性能之间的关系^[14-16]。然而,这些工作对于聚集体网络和结合胶形貌的揭示还不够完善。但是,为了设计出具有预期性能的高性能硅橡胶,对多层次结构的清晰理解是揭示其内在机理的基石。低场核磁共振(Low-field NMR)被广泛应用于聚合物链的残余偶极偶联(D_{res}),以获取基体中固定相的含量和识别链动力学差异,从而获得不同条件下的网络分布^[17-22]。通过使用 ^1H 双量子核磁共振(DQ NMR),Sawvel等人^[20]提出了一种可量化的非理想硅橡胶网络的交联结构。而Papon等人^[23]认为在二氧化硅填料表面附近出现了具有梯度变化的玻璃化转变温度(T_g)。此外可以通过小角散射(SAS)技术,利用不同的入射光束(X射线或者是中子)来更深入地了解聚合物纳米复合材料的分层结构^[24,25]。得益于氢(H)和氘(D)的中子散射长度密度(SLD)存在巨大差异,使得我们可以调节复合材料中各组分之间的衬度,并利用小角中子散射(SANS)去探测具有不同散射长度密度组分的微观结构^[26-30]。尤其是利用衬度匹配中子小角散射(CM-SANS)方法能够通过对于氢、

氘比例的调节直接屏蔽不需要的结构信息或简化复杂的多组分系统^[31]。此前，本课题组采用衬度变换中子小角散射（CV-SANS）方法对硅橡胶的微观结构进行了分析，发现硅橡胶中存在约 8.5 纳米厚的结合胶层^[32]。此外，通过设计了一系列具有不同填料份数的硅橡胶复合材料（ Φ_{Si} ），并对其进行了微观结构和宏观性能的研究，对于结果分析发现高填充量和低填充量的硅橡胶复合材料分别具有不同的补强效果和聚集体形态^[33]。

在此章节的工作中，聚焦于不同填料份数对于硅橡胶复合材料多层级结构的定量解析，尤其是结合胶网络在不同填料含量下的模型。通过不同浓度的氘代环己烷溶胀的方法实现衬度匹配中子小角散射，以区分硅橡胶复合材料中耦合的聚集体和结合胶信号。此外，通过对于干样品和溶胀样品的低场核磁共振实验确定了在不同填料含量下结合橡胶的含量和基体网络的交联点密度分布。同时，结合前期对于此系列复合材料力学性能的分析^[33]，讨论了填料份数是如何影响多层级结构的演化。

3.2 实验方法

3.2.1 样品制备

本系列样品采用甲基乙烯基硅橡胶为橡胶基体，乙烯基链节含量为 0.16%mol，其重均分子量为 6×10^5 g/mol，多分散度为 2.5。高分子量羟基硅油（分子量为 5×10^4 – 2×10^6 g/mol，羟基含量约为 13%-15%）用于减弱填料间相互作用，促进填料分散。此系列样品主要探究填料份数对于多层级结构和宏观力学性能的影响，本论文设计了 5phr、10phr、30phr、40phr、50phr、60phr 以及 80phr 一共 7 种填料份数，并应用第二章中所述方法通过辐照交联的方式制备了相应的二氧化硅-硅橡胶复合材料。

3.2.2 衬度匹配中子小角散射

为了探究复合材料的微观结构，我们对溶胀样品进行了中子小角散射实验，所有的中子散射实验都在中物院核物理与化学研究所绵阳研究堆上的狻猊谱仪进行^[34]。四种不同条件被用于获取不同散射矢量 q 范围的散射信号，其中包含样品-探测器距离为 1.25 米、4.25 米和 10.45 米，中子波长 $\lambda=0.53$ 纳米的三个布局，以及样品-探测器距离为 10.45 米，中子波长 $\lambda=1.3$ 纳米的一个布局，以获取散射矢量 q 范围在 0.02 to 3.0 nm⁻¹ 的散射信号。散射矢量 q 可以根据 $q =$

$(4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ 进行计算, 其中 θ 为散射角。此谱仪的波长分辨率($\Delta\lambda/\lambda$)约为18%。而为了进行衬度匹配, 我们采用了不同浓度的氘代环己烷对样品进行溶胀。首先我们通过纯氘代环己烷对样品进行的完全溶胀, 并按照上述的四个布局对样品进行了中子小角散射实验。所有样品均被裁剪为 $10*5\text{mm}$ 的薄片并放入 2mm 比色皿中加入对应浓度的氘代环己烷溶液进行溶胀, 并在室温下放置 12h 以达到溶胀平衡。浓度53.7%和4.9%的氘代环己烷溶液分别被用以匹配二氧化硅填料和硅橡胶基体, 而浓度100%氘代环己烷则作为对照样。装有氘代环己烷溶液和硅橡胶复合材料的比色皿被放置于样品台上进行中子小角散射实验, 比色皿用胶带密封以保证在实验过程中复合材料始终处于溶胀状态。为了简化下文中样品的名称, 我们将100%、53.7%和4.9%氘代环己烷溶液溶胀的样品分别命名为 $S_{\text{FD}}(\text{phr})$ 、 $S_{\text{MS}}(\text{phr})$ 、 $S_{\text{MP}}(\text{phr})$ 系列, 而未经溶胀的干样品则被命名为 $S(\text{phr})$ 。例如 $S_{\text{FD}}(80\text{phr})$ 样品代表填料份数为80phr的样品, 经过了100%氘代环己烷溶液充分溶胀。

3.2.3 溶胀动力学实验

本论文采用重量法对硅橡胶复合材料的溶胀动力学进行了研究。将裁剪成长、宽、厚分别为 5mm 、 5mm 和 1mm 的二氧化硅-硅橡胶复合材料在天平上进行称重, 并分别记录初始质量 W_0 , 并计算其体积 V_0 。将裁剪好的复合材料样品装入 10mL 离心管中, 并分别加入 5mL 的环己烷对其进行溶胀。间隔一定时间将样品取出并用滤纸吸干表面环己烷后在天平上进行称重, 并记录质量 W_s , 并计算其体积 V_s 。直至3次质量不再变化后, 停止实验。

3.2.4 低场核磁共振

低场核磁共振实验在 Bruker minispec mq 20 上进行。 ^1H 的拉莫尔频率为 19.95MHz , $\pi/2$ 和 π 脉冲分别为 2.60 和 $5.20\ \mu\text{s}$ 。脉冲长度(τ_{p})被设置为 $2.6\ \mu\text{s}$, 循环衰减为 5s 。DQ NMR 实验采用30个时间点(τ_{DQ}), 在较快的 τ_{DQ} 时间上选取更多的时间点来测量重构的DQ曲线, 以提高拟合过程的可靠性。在本章节中分别对未经溶胀的干样品和经过氘代环己烷充分溶胀的样品进行了测试。

3.3 实验结果

3.3.1 不同填料份数样品的力学响应

硅橡胶样品被裁剪成长、宽、厚分别为 50mm、20mm 和 1mm 的规则矩形。采用自制的辊轴拉伸机对样品进行拉伸实验。待拉伸试样的长度 L_0 等于两个辊轴之间的直线距离，在实验时始终不同样品的初始长度 L_0 保持在 40 mm。拉伸测试时，将拉伸速率恒定为 0.01 s^{-1} ，并将环境温度恒定在 25°C 。传感器在拉伸过程中将连续记录样品的应力和应变情况。本论文通过自制的拉伸机，对不同填料份数的样品进行了拉伸实验，得到了样品一系列的应力-应变曲线，如图 3.1 (a)。从应力应变曲线可以看出，不同填料份数的样品其力学性能差异较大。当填料份数小于 5 phr 时，力学曲线表现为线性弹性区、屈服点和应力平台区。而填料份数大于 10 phr 时，应力应变曲线出现了应力硬化。而当填料大于 30 phr 时，更加强烈的应力硬化现象出现并表现在应力-应变曲线上。图 3.1 (b) 中展示了，不同填料份数样品的断裂应变和模量。随着填料份数的不断增加，样品的模量从 1.87 MPa 上升到 19.17 MPa，并且在 10 phr 到 60 phr 之间样品的模量均在 4.5 MPa 左右。此外随着填料份数的增加，断裂应变随之增加，直到 30 至 50 phr 时达到 1.55 左右的稳定值，而当填料份数大于 50 phr 时，断裂应变又下降到 0.48。填料份数在 40-50phr 时，样品表现出最佳的力学性能，而当填料份数超过 80 之后，复合材料的断裂应变急剧减小，且伴随着模量的大幅增加。因此在不同的填料份数下，复合材料的微观结构存在着差异。

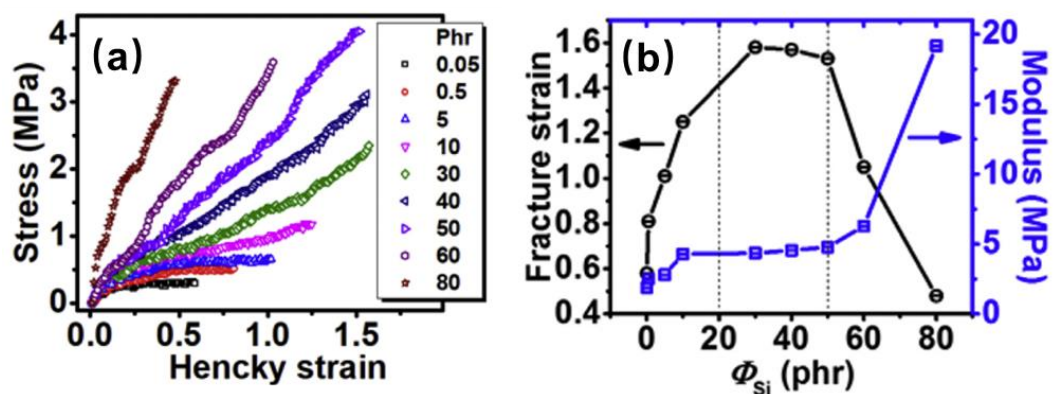


图 3.1 (a) 不同填料份数对应的复合材料应力-应变曲线 (b) 不同填充份数样品的断裂应变及模量

3.3.2 不同填料份数样品的溶胀动力学

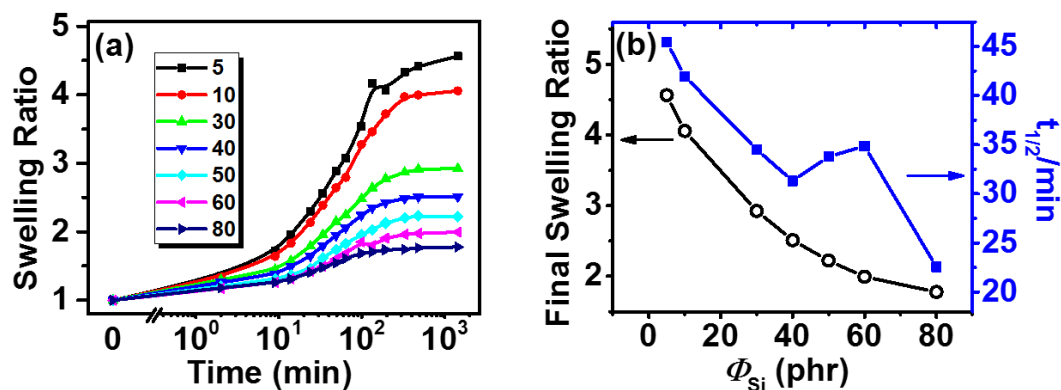


图 3.2 (a) 硅橡胶复合材料的溶胀动力学; (b) 不同样品的最终溶胀率和以及达到一半溶胀率所需要的时间

图 3.2 (a) 为样品在环己烷中的溶胀率随时间变化的曲线, 其中溶胀率计算公式如下: $Q = V_S/V_0$, 其中 V_0 和 V_S 分别为干燥和溶胀样品在平衡状态下的体积。溶胀率在初始阶段急剧上升。如图 3.2 (b) 显示, 随着 Φ_{Si} 从 5 phr 增加到 80 phr, 溶胀率从 6.6 减少到 2.9。图 3.2 (b) 也给出了半程溶胀时间 ($t_{1/2}$) 随填料份数 Φ_{Si} 变化的图示。随着 Φ_{Si} 从 5phr 增加到 80phr, $t_{1/2}$ 从 45.4 min 减少到 22.5 min。然而, 值得注意的是, 在 Φ_{Si} 从 40phr 到 60phr 的范围内, 半程溶胀时间有一个明显的上升, 从 31.3 min 增加到 34.8 min。但是随着 Φ_{Si} 进一步增加到 80 phr, $t_{1/2}$ 再次急剧下降。

由于溶胀可以被视一种外力场, 因此溶胀过程中可能会出现一些与力学性能类似的行为。二氧化硅填料以及结合胶基本不会被溶胀, 因此填料份数的不断增加使得复合材料中不可溶胀的部分大幅增加, 导致了复合材料的溶胀率随着填料份数的增加而不断降低, 这说明填料份数的增加可能改变了复合材料原有的微观结构。其次, 40-60 phr 样品的半程溶胀时间有一个明显的提升, 说明复合材料在这个填料份数下, 溶胀导致了部分的结构发生变化。

3.3.3 逾渗阈值前后的填料网络形态

为了获取在较大散射矢量范围的散射曲线, 本论文将实验部分中所述 4 个

布局的散射曲线进行拼合，如图 3.3 (a)。以 $S_{FD}(5)$ 为示例，可以看到 4 个布局下的小角散射曲线能够较好的拼合，证明了小角散射曲线在全散射矢量范围内的可靠性。纯氘代溶剂溶胀的样品作为对照进行了中子散射实验。 $S_{FD}(\text{phr})$ 系列样品的每条曲线的 q 相关性、斜率和斜率上的拐点都有明显的不同。有趣的是，所有曲线在 0.2 nm^{-1} 左右存在一个交叉点。在大 q 区，强度随 Φ_{Si} 的增加而减小，表明在溶胀聚合物网络的氘代环己烷溶剂是散射信号的主要来源。而在中 q 区域，强度随着 Φ_{Si} 的增加而增加，表明填料聚集体和结合胶对强度的贡献更大。 $S_{FD}(60)$ 和 $S_{FD}(80)$ 在小 q 区表现出强度下降的行为，这可能是由于聚集体之间的排斥作用造成的^[14]。总而言之， $S_{FD}(\text{phr})$ 的多层级结构导致了复杂的 q 依赖关系，因此有必要通过进一步的衬度匹配中子散射实验来区分复合材料的每个组分的结构信息。

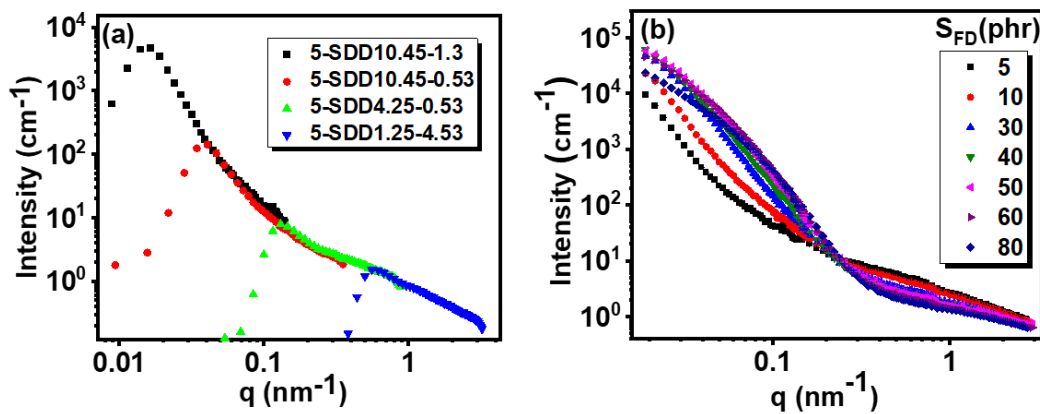


图 3.3 (a) 4 个布局下小角散射曲线的拼合；(b) $S_{FD}(\text{phr})$ 系列样品溶的一维小角散射曲线

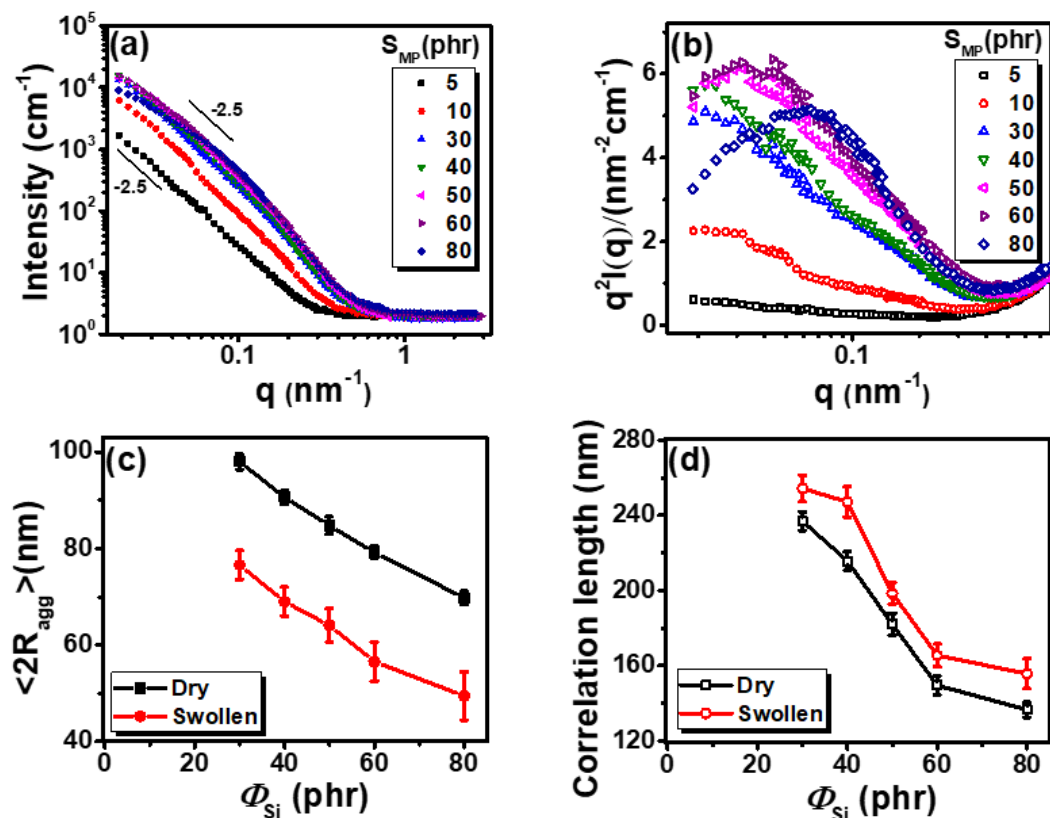


图 3.4 (a) $S_{MP}(\text{phr})$ 系列样品的一维小角散射曲线；(b) $S_{MP}(\text{phr})$ 系列样品小角散射曲线的 Kratky 变换；(c) 不同 Φ_{Si} 的干样品与溶胀样品对应的聚集尺寸；(d) 不同 Φ_{Si} 的干样品与溶胀样品对应的相关长度

为了区分不同组分的散射信号贡献，本论文采用衬度匹配的方法对样品不同组分的信号进行解耦合。首先，使用浓度为 4.9 % 的氘代环己烷溶液，将 $S_{MP}(\text{phr})$ 系列复合材料样品的散射长度密度调整至于聚合物基体完全一致，以确保散射信号只来自于二氧化硅填料。通过衬度匹配的方法，溶胀状态下的填料网络的散射信号能够被单独的从复合材料中提取出来。本论文通过对于未经溶胀样品的中子小角散射曲线($S(\text{phr})$)^[33]和此章节中的散射曲线进行对比，散射曲线的 q 相关性有明显差异，无论是绝对强度还是拐点的散射矢量 q 位置都有差距，这可能是由于溶胀导致了结构因子和形状因子发生了改变。

首先，本论文对小角散射曲线进行了 Kratky 变换，散射信号为聚集体和初级粒子叠加得到，因此具有两个峰。通过公式 2.1 对 Kratky 变换后的曲线进行了分峰拟合，图 3.4 (c) 和图 3.4 (d) 分别用 $q_{CL}=2\pi/L_c$ 和 $q_{agg}=2\pi/\langle 2R_{agg} \rangle$ 两个公式计算了聚集尺寸 ($2R_{agg}$) 和相关长度 (L_c)。与 Φ_{Si} 相关的类似行为表明随着 Φ_{Si} 的增加，无论是聚集尺寸 ($2R_{agg}$) 或者是相关长度 (L_c) 都单调递减。然而，从图 3.4 (c) 和图 3.4 (d) 中可以看出，与干燥试样相比，溶胀样品的

聚集体尺寸 $2R_{agg}$ 更小而相关长度 (L_c)。所有样品的聚集体尺寸 ($2R_{agg}$) 在溶胀状态下比相应的干燥样品小 20 纳米左右。而相关长度 (L_c) 的范围则变大了 20 纳米至 30 纳米。 $S_{MP}(phr)$ 系列帮助我们获得填料在溶胀状态下的结构信息, 此外可以通过 $S_{MS}(phr)$ 系列进一步研究结合胶网络的结构信息。

3.3.4 结合胶网络融合的微观机制

本论文为了研究各种 Φ_{Si} 情况下的结合胶网络结构信息, 使用浓度为 53.7% 的氘代环己烷溶液, 将 $S_{MS}(phr)$ 系列复合材料基体的散射长度密度调整至与二氧化硅填料完全一致, 以确保散射信号只来自于结合胶层。图 3.5 (a) 为 $S_{MS}(phr)$ 系列的中子小角散射曲线, 其 q 相关性与 $S_{MP}(phr)$ 系列和 $S_{FD}(phr)$ 系列完全不同。第一, 绝对强度明显降低; 第二, 中 q 区域的强度明显下降, 这可能是由于主散射体二氧化硅填料被匹配所造成的。

值得注意的是, $S_{MS}(80)$ 的散射曲线表现出明显的差异, 如图 3.5 (c) 所示, 在 $S_{MS}(80)$ 散射曲线经过 Kratky 变换后, 曲线出现了三个明显的峰。说明 $S_{MS}(80)$ 散射曲线共有三处拐点, 而每一个拐点可以对应一个确定的散射结构尺寸, 因此可以推断 80 phr 的样品的结合胶出现了一个明显的结构转变。进一步地本论文希望得到更加精确的定量化结构参数信息, 因此采用了公式 2.1 对经过 Kratky 变换后的 $S_{MS}(80)$ 散射曲线进行分峰拟合。本论文发现在 0.153 nm^{-1} 、 0.0628 nm^{-1} 和 0.0268 nm^{-1} 处有三个峰, 分别对应 41 纳米、100 纳米和 234 纳米三个特征长度。

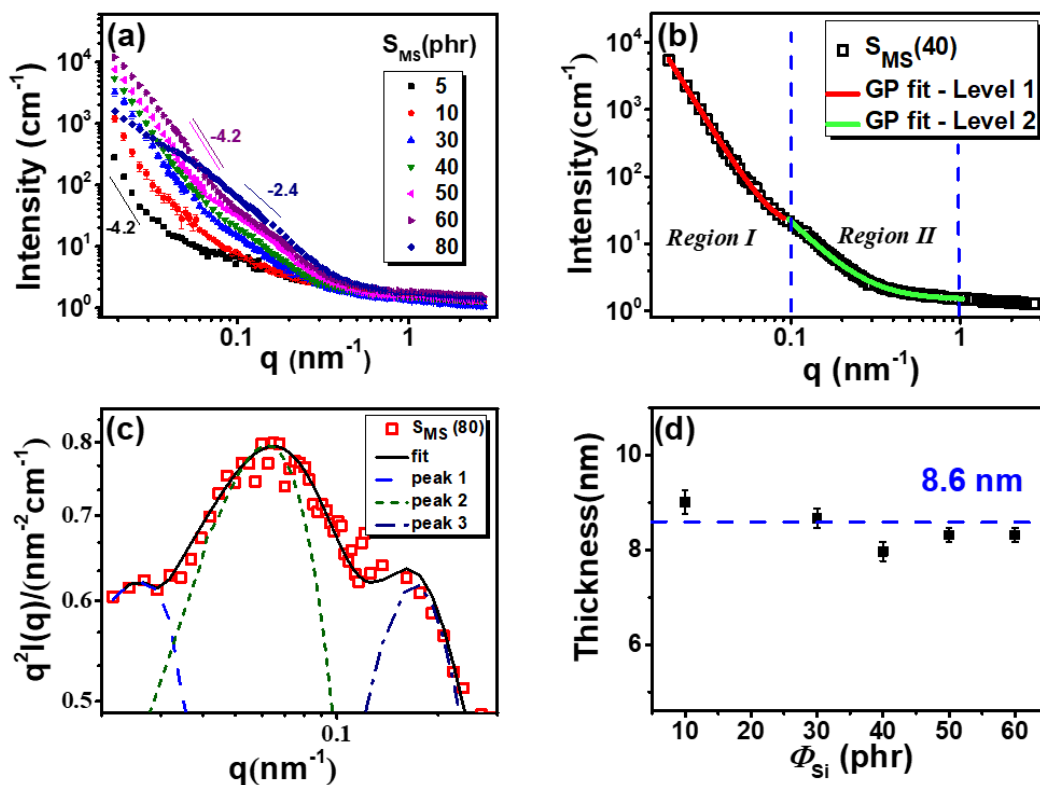


图 3.5 (a) $S_{MS}(\text{phr})$ 系列样品的一维中子小角散射曲线；(b) 以 $S_{MS}(40)$ 样品为例说明对中子小角散射曲线采用的两水平 GP 模型拟合；(c) $S_{MS}(80)$ 样品一维小角中子散射曲线的 Kratky 变换及分峰拟合方法；(d) 通过两水平 GP 模型拟合得到的不同 Φ_{Si} 的溶胀样品的结合胶厚度

在小角散射技术中，可以采用分形维数的方法可以对三维结构进行分析^[35, 36]。但是值得注意的是，散射矢量 q 应该落在 $2\pi/D < q < 2\pi/d$ 范围中，式中 D 为质量分形结构的上限尺寸，而 d 则是结构中初级单元的大小。与模型无关的幂律方程 $I=Aq^{-\alpha}+B$ 被用于拟合 SANS 曲线。对于 $S_{MP}(\text{phr})$ 系列样品， q 的范围被选定在初级粒子尺寸和聚集体结构尺寸的拐点之间， $S_{MP}(\text{phr})$ 系列的所有 α 值均在 $2 \sim 3$ 之间，如图 3.5 (a) 所示，表明聚集体具有质量分形特征，且分形维数独立于 Φ_{Si} ，这些结果与之前本课题组对干燥样品测试得到的结果一致^[33, 37]。此外由于结合胶的尺寸远小于聚集体，因此，对于 $S_{MS}(\text{phr})$ 系列样品的散射矢量 q 的范围应该为 $q \gg 1/D$ 。因此需要尽量避免选取小 q 处的散射曲线来进行幂率分析，本论文将从 $S_{MS}(\text{phr})$ 系列样品散射曲线中提取的 α 值也汇总在图 3.6 中。有趣的是，所有 $S_{MS}(\text{phr})$ 的 α 值均在 4.2 左右，除了 $S_{MS}(80)$ 的 α 值为 2。无论是 $S_{MP}(\text{phr})$ 系列还是 $S_{MS}(\text{phr})$ 系列样品的幂率分析结果与上文中所述的 Guinier-Porod 模型拟合的结果一致。而大于 4 的 α 值被认为来源于结合胶层中散射长度密度的连续分布。

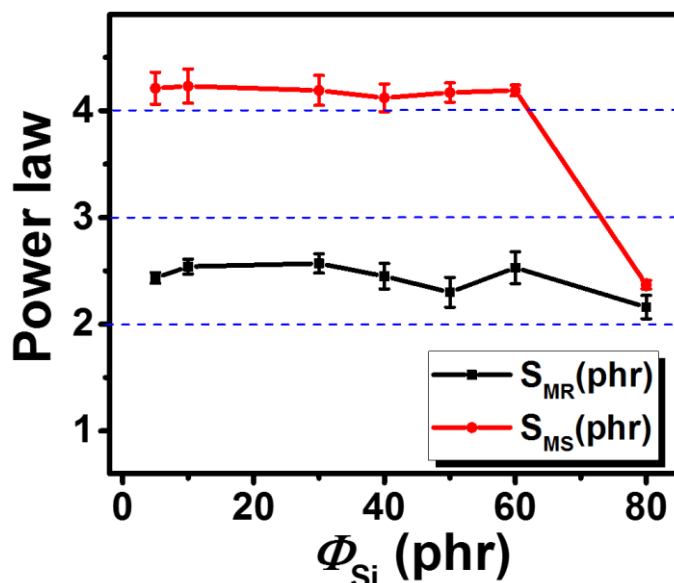


图 3.6 S_{MP} (phr)系列和 S_{MS} (phr)系列的幂率分析结果

此外，我们希望对于 S_{MS} (phr)系列样品大于 4 的幂率做进一步地深入探究。Ruland 等人^[38]认为当散射密度（对于 X 射线来说电子云密度，而对于中子来说是散射长度密度）是连续变化时，小角散射的绝对强度就会以快于 q^{-4} 的幂率发生衰减。Schmidt 等人^[39]通过以下函数来描述了这样的连续界面：

$$I(q) = I_0 q^{-(4+2\beta)} \quad (3.1)$$

$$\Delta(x) = \Delta_0 (x/a)^\beta \quad (3.2)$$

式中， x 为垂直于边界层的距离， a 为密度变化时的边界层厚度，其中 $0 \leq x \leq a$, $0 \leq \beta \leq 1$ 。本论文的这部分工作中， Δ_0 为溶胀基体内的散射长度密度常数值，对于边界（最接近二氧化硅表面）上的点， $x=0$ 而正的 x 表示界面层内的点位置。此外 β 在溶胀样品中约为 0.1，因此在图 3.7 中计算了结合胶区域内散射长度密度的演化规律，结果表明结合胶层具有精细的梯度变化结构，且梯度密度呈现出指数变化规律。结合胶的散射长度密度在接近填料表面时变化更为剧烈，在厚度为 1~2 纳米处时，已经达到了 81%~86% Δ_0 ，而在剩下的 6.6 纳米厚度中缓慢到达 Δ_0 。对于 $S_{MS}(80)$ ，2.4 的 α 值表现出质量分形，说明结合胶层和聚集体存在明显的支化结构。这是由于 80 phr 样品具有最小的聚集体尺寸和最接近的聚集体间距^[33]，填料网络和结合胶网络会发生相互渗透。

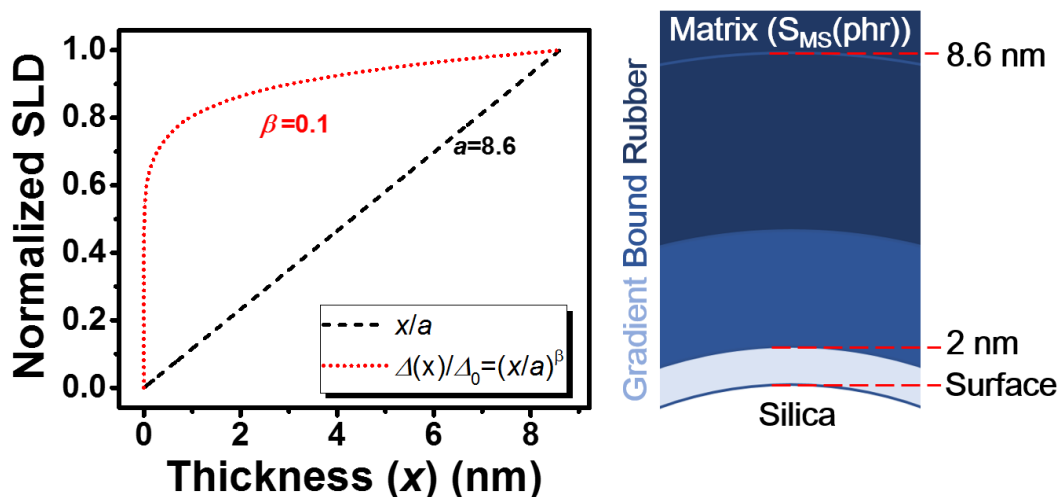


图 3.7 左侧为散射长度密度梯度 ($\Delta(x)/\Delta_0$) 与结合胶厚度 (x) 之间的估算函数；右侧为梯度结合胶层示意图

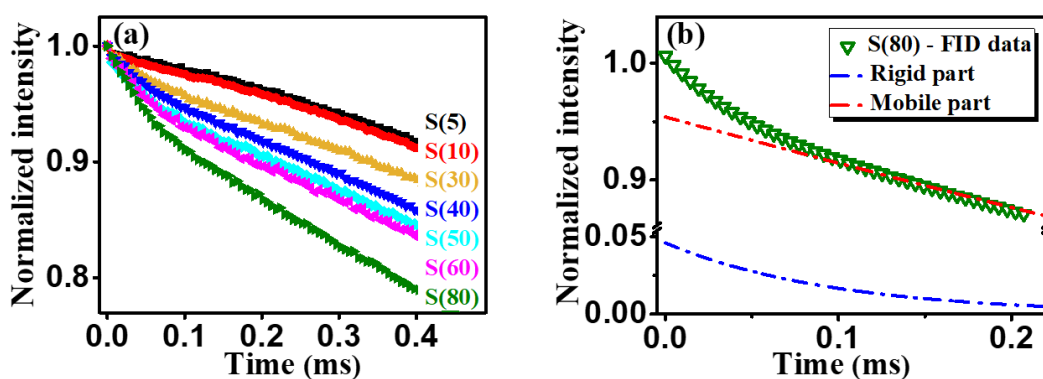


图 3.8 (a) S(phr)系列的归一化 MSE-FID 曲线；(b) 以 S(80)为例说明 MSE-FID 曲线的双组分拟合方法

图 3.8 (a) 为干样品 S(phr)系列的归一化 MSE-FID 曲线。归一化的 MSE-FID 曲线显示出样品不断增加的 ϕ_{si} 导致了 MSE-FID 曲线更快的衰减，这表明填料的增加导致了系统中产生了更多具有慢链迁移速度的分子链。为了进一步量化各个组分的含量以及弛豫时间，如图 3.8 (b) 中所示，以 S(80)样品为示例采用公式 2.9 对归一化的 MSE-FID 曲线进行了双组分拟合，并将拟合结果汇总在表 3.1 中。S(5)和 S(10)由通过双组分拟合很难收敛，这可能是由于在这两个样品中固定相的组分含量低于了设备的检测范围。剩余样品均能够较好的拟合。 τ_{rigid} 和 τ_{mobile} 分别对应了固定相分子链和基体分子链的 T_2 时间，且不同样品中基体分子链与二氧化硅填料均一致，因此在拟合得到的结果中表现为一个常数。而由于填料含量的差异，导致了高填料份数的样品能够吸附的基体分子

链更多，从而表现出固定相组分含量 A_r 随着填料份数 Φ_{Si} 的增加而从 2.19% 增加到 4.70%。有趣的是，在干样品中本论文对固定相含量进行了归一化处理，将固定相组分含量除以填料份数得到的 A_r/Φ_{Si}^v 为一个与 Φ_{Si} 无关的定值，这与前文中通过衬度匹配中子小角散射得到的结果一致。

表 3.1 MSE-FID 的拟合参数

sample	$\Phi_{Si}^v(phr)$	$\Phi_{Si}^v(\%)$	$A_m(\%)$	$A_r(\%)$	A_r/Φ_{Si}^v	$\tau_{mobile}(ms)$	$\tau_{rigid}(ms)$
S(30)	30	11.9	97.97(56)	2.190(22)	0.00184	3.72(95)	0.090(56)
S(40)	40	15.3	97.22(23)	2.780(28)	0.00181	3.52(76)	0.091(49)
S(50)	50	18.4	96.94(28)	3.313(23)	0.00180	3.52(66)	0.092(62)
S(60)	60	21.3	96.25(17)	3.766(19)	0.00176	3.04(85)	0.095(45)
S(80)	80	26.5	95.30(23)	4.697(21)	0.00177	2.36(92)	0.098(55)

3.3.5 基体交联网络的演化机制

S(40)作为示例展示在图 3.9 (a) 中，原始信号包含 DQ 信号 I_{DQ} 和参比信号 I_{ref} ，这些信号通过以下方程被重构为信号 I_{nDQ} ^[40]：

$$I_{Tail} = f \times \exp[-2\tau_{DQ}/T_2] \quad (3.3)$$

$$I_{MQ} = I_{ref} + I_{DQ} - I_{Tail} \quad (3.4)$$

$$I_{nDQ} = \frac{I_{DQ}}{I_{MQ}} \quad (3.5)$$

式中， T_2 为系统的自旋-自旋弛豫时间， τ_{DQ} 为双量子激发时间， I_{Tail} 则为悬挂自由链的信号。 I_{MQ} 被用于对 DQ 滤波强度的归一化，以消除弛豫的影响。

图 3.9 (b) 比较了干样品和溶胀样品的 DQ 重构曲线。直观上，S(40)有明显的最大值，而 S_{FD}(40) 的 I_{nDQ} 呈单调增加趋势，且趋近于 0.5，表明干样品的结构更加均匀且符合高斯分布。考虑到干燥和溶胀试样之间的矩阵网络均匀性不同，采用了两种不同的分布函数来拟合以获得交联点分布。对于干燥样品，基体中较为均匀的橡胶链服从高斯分布。但由于溶胀引起的链不均匀性，使得溶胀样品通过引入高斯函数的“Abraham-like”方程（公式 2.10）拟合不再收敛。

因此，采用引入伽马分布函数来拟合溶胀样品^[41]。图 3.9 (c) 呈现了溶胀样品系列 $S_{FD}(phr)$ 和干样品系列 $S(phr)$ 的残余偶极偶联 $D_{res}/2\pi$ 随 Φ_{Si} 变化的分布。在 10 phr 到 30 phr 间存在一个明显的逾渗阈值(Φ_{Si}^c)，残余偶极偶联 $D_{res}/2\pi$ 在低于 10 phr 和高于 30 phr 时完全不同。此外， $D_{res}/2\pi$ 值在每个 Φ_{Si} 区域中相似，在图中用红色虚线做了标示。对于干样品系列 $S(phr)$ 的 $D_{res}/2\pi$ 在 Φ_{Si}^c 以下及以上分别约为 128 Hz 和 145 Hz。这说明逾渗阈值(Φ_{Si}^c)两侧样品基体交联网络可能存在差异。然而，对于 $S_{FD}(phr)$ 系列样品， $D_{res}/2\pi$ 随着 Φ_{Si} 从 30 phr 增加到 80 phr，而从 277 Hz 增加到 345 Hz。值得注意的是 $S_{FD}(80)$ 的 $D_{res}/2\pi$ 尤其高于其他的溶胀样品。同时，溶胀样品 $S_{FD}(phr)$ 的 $D_{res}/2\pi$ 值也高于干样品 $S(phr)$ 。

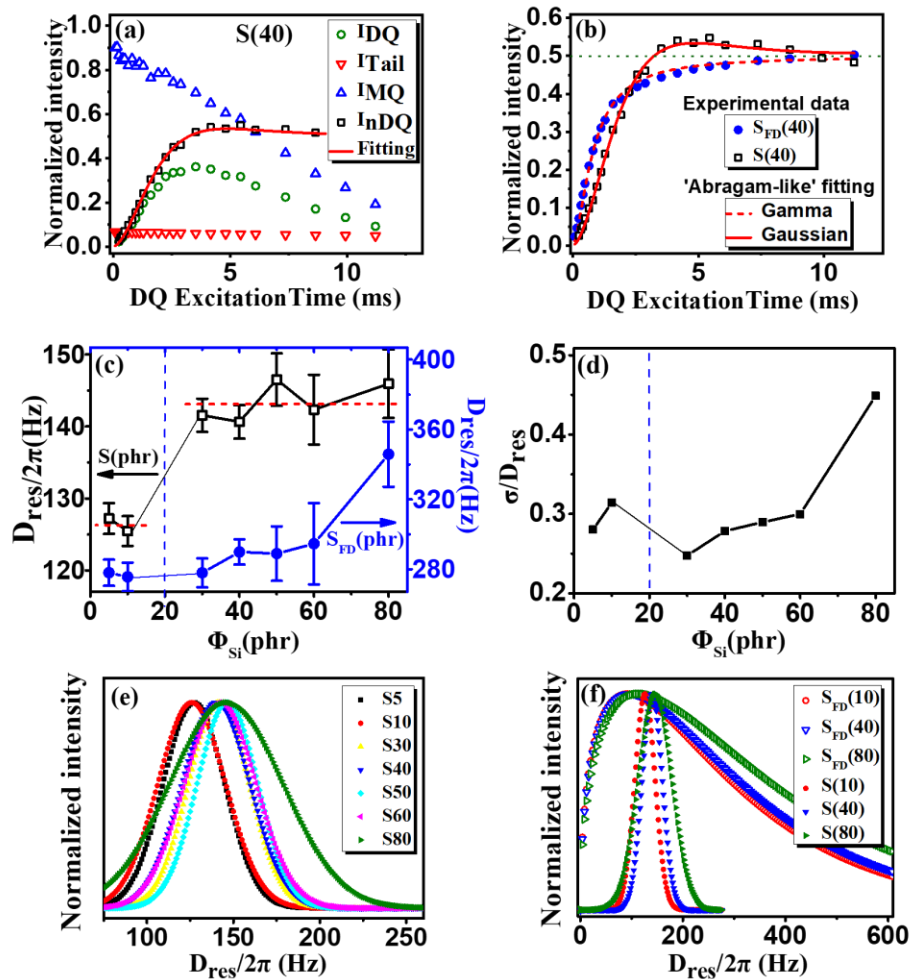


图 3.9 (a) S(40)样品的归一化 IDQ、IMQ、ITail 以及重构的 InDQ 曲线和拟合曲线；(b) S(40)干样品和 SFD(40)溶胀样品的重构 InDQ 曲线以及其对应的分别引入高斯分布和伽马分布的拟合曲线；(c) 干样品 $S(phr)$ 系列和溶胀样品 $S_{FD}(phr)$ 系列对应的残余偶极偶联；(d) 干样品 $S(phr)$ 系列的交联点分布宽度；(e) 干样品 $S(phr)$ 系列的交联网络分布函数；(f) 干样品 $S(phr)$ 系列和溶胀样品系列 $S_{FD}(phr)$ 的交联网络密度分布

此外， σ/D_{res} 常用于表示交联网络矩阵的不均匀性， σ 其中为高斯分布的标

准差^[42]。图 3.9 显示了在越过逾渗阈值 Φ_{Si}^c 后，干样品的 σ/D_{res} 随着填料份数从 30 phr 增加到 80 phr 而从 0.25 单调增加到 0.45。为了更直观地描述残余偶极耦合分布，图 3.9 (e) 展示了 S(30)到 S(80)交联点密度分布图。随着 Φ_{Si} 的增加，测得的残余偶极耦合分布曲线的宽度变宽，表明橡胶基体网络的不均匀性增加。为了比较 $S_{FD}(\text{phr})$ 系列的高斯分布和 $S(\text{phr})$ 系列的伽玛分布，在图中给出了部分样品的了归一化 D_{res} 分布曲线。显然，溶胀对 $D_{res}/2\pi$ 的分布有重要的影响。溶胀后样品的 $D_{res}/2\pi$ 分布变宽，这说明溶胀扩大了网络的不均匀性。

3.4 结果讨论

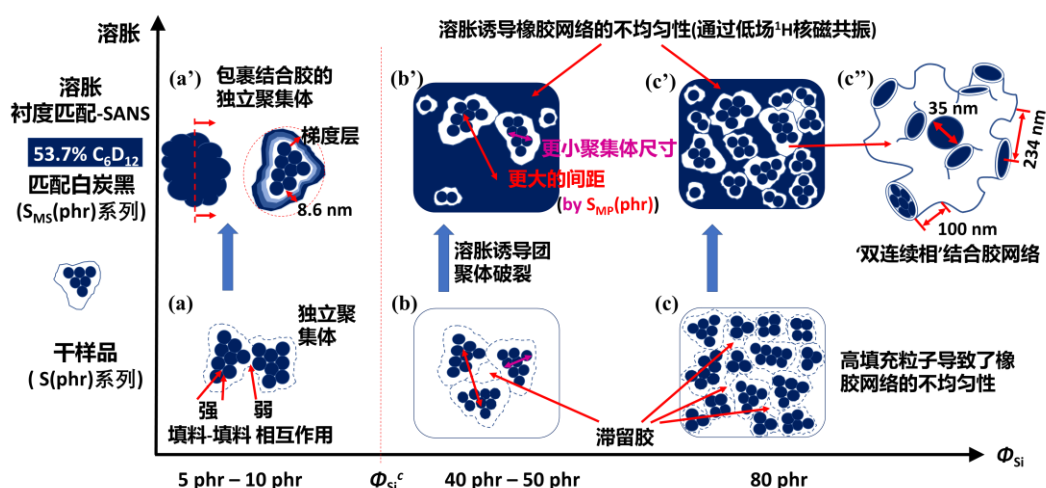


图 3.10 干样品 (a, b, c) 和溶胀样品 (a', b', c', c'') 的聚集体结构和结合胶结构演化示意图

基于 CM-SANS，溶胀动力学，低场核磁共振的结果。结合胶网络和结合胶网络随着填料份数的演化可以被进一步地揭示。图 3.10 中绘制了与这些问题对应的示意图。首先，无论是 $S_{MS}(\text{phr})$ 系列的衬度匹配中子散射结果还是低场核磁共振的结构都一致的显示了在 10 phr 到 30 phr 之间存在着一个临界阈值 Φ_{Si}^c ，这也与之前关于 $S(\text{phr})$ 的工作认识^[33]和文献报道的逾渗阈值一致^[43,44]。当 Φ_{Si} 低于 Φ_{Si}^c 时，在中子小角散射的表征尺度内无法得到相关长度的信号，这有力地表明了孤立聚集体在基体中占主导地位，如图 3.10 (a) 所示。而 Φ_{Si} 增加到大于 Φ_{Si}^c 时，部分橡胶会被束缚在聚集体形成的连通网络中^[36]，如图 3.10 (b) 所示。在图 3.2 (b) 中展示的溶胀率到达一半的时间 $t_{1/2}$ 从 40phr 到 60phr 的样品出现了明显的突变上升，这说明了束缚橡胶的存在。而溶胀过程导致了填料网

网络的破裂，随后，这些束缚橡胶由于填料网络的破裂而被重新释放，并重新开始溶胀，因此将整个溶胀过程的进程拉长。溶胀过程中的结构从图 3.10 (b) 演化到图 3.10 (b')。这个过程也可以通过溶胀样品相比于干样品相增大的相关长度 L_C 来证实。图 3.10 中低场核磁共振得到的 D_{res} 具有显著差异，而这种不同交联点分布的网络可能源于不同的聚集体结构。当 Φ_{Si} 低于 Φ_{Si}^c 时，孤立的聚集体很难形成连通的填料网络，如图 3.10 (a') 所示。而当 Φ_{Si} 高于 Φ_{Si}^c 时，聚集体能够通过结合胶的桥接作用形成连通的填料网络，从而产生更多封闭区域。随着填料份数 Φ_{Si} 的增加，更加支化和连通的聚集体可能形成了具有更大分散性的封闭微区，这些不均匀的结构导致更多的硅橡胶分子链被阻塞或者束缚。此外，当填料份数当 Φ_{Si} 高于 Φ_{Si}^c 后，随着填料份数 Φ_{Si} 增加而单调递增的溶胀 $S_{FD}(\text{phr})$ 系列样品的残余偶极偶联 ($D_{res}/2\pi$) 说明分子链受到的拉伸力变大，这也导致网络的不均匀性。

其次，根据衬度匹配中子小角散射的结果显示（见图 3.5），结合胶的厚度为 8.6 纳米左右且独立于填料份数 Φ_{Si} ，这证明了结合胶的形成主要是由填料表面固有的物理或者化学性质以及橡胶分子链决定的。而在 MSE-FID 展示的结果中也表现出了相似的结果，复合材料中固定相的组分除以填料份数 (A_r/Φ_{Si}^v) 也同样为一个定值。另一方面， $S_{MS}(\text{phr})$ 系列样品中 4.2 左右的幂率说明了结合胶层呈现一个梯度变化，这个演化规律被归纳到图 3.10 (a') 中。并且所有样品的结合胶都呈现出相同的梯度变化，为了简化演化规律模型，仅在 3.10 (a') 中展示这类梯度变化的模型，在其他演化模型图中梯度变化的结合胶用白色代替。最接近填料表面的硅橡胶链的吸附是较为紧密，因而相对较难被溶胀^[36]。在 $S_{MS}(\text{phr})$ 系列中发现的边界层梯度分布同样也符合 Papon 等人^[15]的描述。图 3.9 中的双量子核磁共振数据也表明，当 Φ_{Si} 高于 Φ_{Si}^c 时，随着 Φ_{Si} 的增加交联点密度分布也在变大，说明基体的网络更加不均匀，这可能是由于更加密集的填料网络在基体中创造了更多的封闭微区，从而使得基体网络发生部分的割裂。此外，硅橡胶在大多数 q 范围的实验匹配点(40%-60% $\Phi_{D-toluene}$)与计算组分 $\Phi_{D-toluene}=53.7\%$ 非常接近^[32]。这表明，结合胶是 $S_{MS}(\text{phr})$ 系列样品小角散射信号的主要来源。

最后，在 $S_{MS}(80)$ 样品中发现了三个特征尺寸参数分别为 41、100 和 234 纳米，见图 3.5 (c)。同时 $S_{MS}(80)$ 样品的幂率为 2.4，结合拟合得到的三个特征参数表明填料网络和聚合物网络的多层级结构是相互渗透的。结合胶在 $S_{MS}(80)$ 很可能是双连续结构，如图 3.10 (c'') 所示。而三个特征长度分别与聚集体的圆柱管的直径、长度以及管之间的相关长度对应。在其余的 $S_{MS}(\text{phr})$ 样品中没有出现明显的拐点可能是由于团聚体粒度较大（图 3.4 (c)），且分布较宽。从 S

$S_{MS}(\text{phr})$ 系列的低 q 区域强度, 以及之前干样品 $S(\text{phr})$ 的Kratky变换拟合结果^[33]和溶胀样品 $S_{MS}(\text{phr})$ 结果可以说明溶胀过程可能会在一定程度上破坏填料网络。这说明填料网络中至少存在两种不同的相互作用。一种取决于填充粒子表面之间的化学相互作用和物理相互作用, 如范德华力和氢键, 这种填料-填料相互作用牢固, 足以在溶胀状态下保持稳定。另一种是相邻聚集体之间的结合胶层桥连形成的弱相互作用, 而溶胀能够破坏这部分作用力因此“大”聚集体可以被外场破坏成“小”的聚集体。然而, 80 phr样品的结合胶网络可能更为致密, 足以抵抗这种溶胀作用, 同时核磁共振数据表明80phr样品具有更强的链拉伸左右也可以说明这一点。 $S_{FD}(\text{phr})$ 系列的核磁共振结果也表明, $S(\text{phr})$ 系列中存在一些冻结的拓扑不均匀性在溶胀过程中被放大并被检测到。

综合以上内容和之前工作的结论^[33], 本章主要讨论了复合材料力学性能与多层次结构之间的关系。溶胀过程可以作为模拟试样力学变形的一个很好的外场条件。由于基体网络的复杂分布, 填充橡胶的溶胀是不均匀的。一方面, 束缚橡胶、填料与填料之间的弱相互作用, 以及外层结合胶能够耦合并协同作用, 在外力作用下能够发生形变从而耗散能量。且这个过程是可逆的, 因而保证了复合材料的性能。另一方面, 由于填料-填料之间存在强烈的相互作用, 结合胶层包裹在在填料网络外, 而由于结合胶层桥接而形成的连通结合胶网络能够提升样品的模量。然而, 在溶胀状态下 $S(80)$ 由于密集的聚集体分布其结合胶仍然呈现双连续结构, 在刚性填料网络的表面覆盖的结合胶层较基体分子链仍有一定的刚性, 这也导致了样品较高的模量和较小的断裂应变。 $S_{MS}(80)$ 中发现的双连续结构在 $S(40) \sim S(60)$ 的干样中也可能存在, 但可能在溶胀过程中发生了破坏。

最后, 本论文用 CM-SANS 和低场 ^1H NMR 技术描述了不同的与填充网络结构相关的结合胶模型, 并讨论了其内在的增强机理。优化和平衡复合材料的模量和粘弹性是橡胶领域关键的问题之一。在过去的几十年里, 大量的研究表明了结合胶对各种条件的敏感性, 如填料负载、添加剂、聚集体结构、比表面积、大分子参数、工艺条件等。为了用各种结合胶模型来解释填充橡胶的增强机理, 对多层次结构的形成与协同作用进行详细的描述是至关重要的, 需要进行更加深入的研究。

3.5 本章小结

本章工作旨在研究不同填料份数 Φ_{Si} 在硅橡胶中形成的结合胶模型与聚集体结构之间的关系。结合衬度匹配中子小角散射, 溶胀动力学和低场 ^1H 核磁共振。

本论文分别选择了 4.9%、53.7%和 100%三个不同的 C_6D_{12} 浓度来调节基体中的散射长度密度。其中 4.9%($S_{MP}(phr)$)和 53.7% ($S_{MS}(phr)$)分别为结合胶和填充二氧化硅的匹配点。研究结果揭示了结合胶模型的多样性。(1) 所有数据都能一致证实在 10 至 30 phr 之间存在一个逾渗阈值 Φ_{Si}^c 。当 Φ_{Si} 在 Φ_{Si}^c 以下时, 复合材料中聚集体主要以孤立聚集体的状态存在。通过增加 Φ_{Si} 直到超过 Φ_{Si}^c 后, 一部分橡胶分子链会被束缚在连通填料网络所形成的封闭微区中, 从而使得填料份数 Φ_{Si} 在逾渗阈值 Φ_{Si}^c 从以上或者以下形成的基体网络不完全相同。而增加的 σ/D_{res} 表明网络交联点分布的不均匀性随着填料份数 Φ_{Si} 的增加而增加。(2) $S_{MS}(phr)$ 结果表面溶胀样品的结合胶厚度为 8.6 纳米。根据 $S(phr)$ 样品的 MSE-FID 结果对固定相含量进行了拟合, 其中 A_r/Φ_{Si}^v 为常数说明结合胶含量独立于填料份数 Φ_{Si} 。根据两种不同表征方法得到的相似结果, 我们可以推断结合胶的形成是由填料表面和橡胶分子链固有的化学和物理性质决定的。且根据 4.2 附近的幂律, 结合胶层的梯度密度呈指数变化。(3) $S_{MS}(80)$ 中存在 3 个特征长度, 分别为 41、100 和 234 纳米, 分别与管径、长度和相关长度相关。这表明, 填料网络和聚合物网络结构是相互渗透的。因此, 填料-填料弱相互作用和强相互作用的填料、指数变化的梯度结合橡胶、两种填料-填料相互作用以及非对称橡胶网络等层级结构对复合材料的增强机理具有协同的作用。

参考文献

- [1] CHEN L, LU L, WU D, et al. Silicone rubber/graphite nanosheet electrically conducting nanocomposite with a low percolation threshold [J]. *Polymer Composites*, 2007, 28(4): 493-8.
- [2] GENOVESE A, SHANKS R A. Fire performance of poly(dimethyl siloxane) composites evaluated by cone calorimetry [J]. *Composites Part A Applied Science & Manufacturing*, 2008, 39(2): 398-405.
- [3] BO, YANG, SHUANG-HONG, et al. Improving the Thermal Conductivity and Mechanical Properties of Two-component Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber by Filling with Hydrophobically Modified SiO₂-Graphene Nanohybrids [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2019.
- [4] IMAMURA W, USUDA E O, PAIXAO L S, et al. Supergiant Barocaloric Effects in Acetoxy Silicone Rubber over a Wide Temperature Range: Great Potential for Solid-state Cooling [J]. *高分子科学: 英文版*, 2020, 38(9): 8.
- [5] SHINOHARA Y, KISHIMOTO H, YAGI N, et al. Microscopic Observation of Aging of Silica Particles in Unvulcanized Rubber [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(22): 9480-7.
- [6] LEVRESSE P, FEKE D L, MANAS-ZLOCZOWER I. Analysis of the formation of bound poly(dimethylsiloxane) on silica [J]. *Polymer*, 1998, 39(17): 3919-24.
- [7] LITVINOV V M, ORZA R A, KLÜPPEL M, et al. Rubber-Filler Interactions and Network Structure in Relation to Stress-Strain Behavior of Vulcanized, Carbon Black Filled EPDM [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(12): 4887-900.
- [8] WANG M-J. Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1998, 71(3): 520-89.
- [9] KOHLS D J, BEAUCAGE G. Rational design of reinforced rubber [J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002, 6(3): 183-94.
- [10] YONGSHENG, MENG, PENGFEI, et al. A robust and flexible bulk superhydrophobic material from silicone rubber/silica gel prepared by thiol-ene photopolymerization [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019.
- [11] WEI C S, LU A, SUN S M, et al. Establishment of Constitutive Model of Silicone Rubber Foams Based on Statistical Theory of Rubber Elasticity [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018.

- [12] SONG L, WANG Z, TANG X, et al. 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): 7249-57.
- [13] KANG X-W, LIU D, ZHANG P, et al. Revisiting Silica Networks by Small-angle Neutron Scattering and Synchrotron Radiation X-ray Imaging Techniques [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020.
- [14] BAEZA G P, GENIX A C, DEGRANDCOURT C, et al. Multiscale Filler Structure in Simplified Industrial Nanocomposite Silica/SBR Systems Studied by SAXS and TEM [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(1): 317-29.
- [15] PAPON A, MONTES H, LEQUEUX F, et al. Solid particles in an elastomer matrix: impact of colloid dispersion and polymer mobility modification on the mechanical properties [J]. *Soft Matter*, 2012, 8(15): 4090-6.
- [16] RISHI K, BEAUCAGE G, KUPPA V, et al. Impact of an Emergent Hierarchical Filler Network on Nanocomposite Dynamics [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(20): 7893-904.
- [17] KIM S Y, MEYER H W, SAALWÄCHTER K, et al. Polymer Dynamics in PEG-Silica Nanocomposites: Effects of Polymer Molecular Weight, Temperature and Solvent Dilution [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(10): 4225-37.
- [18] PAPON A, SAALWÄCHTER K, SCHÄLER K, et al. Low-Field NMR Investigations of Nanocomposites: Polymer Dynamics and Network Effects [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(4): 913-22.
- [19] PAPON A, MONTES H, HANAFI M, et al. Glass-Transition Temperature Gradient in Nanocomposites: Evidence from Nuclear Magnetic Resonance and Differential Scanning Calorimetry [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(6): 065702.
- [20] SAWVEL A M, CHINN S C, GEE M, et al. Nonideality in Silicone Network Formation via Solvent Swelling and ^1H Double-Quantum NMR [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(2): 410-9.
- [21] SAALWÄCHTER K. Detection of heterogeneities in dry and swollen polymer networks by proton low-field NMR spectroscopy [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(48): 14684-5.
- [22] CHASSÉ W, SCHLÖGL S, RIESS G, et al. Inhomogeneities and local chain stretching in partially swollen networks [J]. *Soft Matter*, 2013, 9(29): 6943-54.
- [23] PAPON A, MONTES H, LEQUEUX F, et al. Solid particles in an elastomer matrix: impact of colloid dispersion and polymer mobility modification on the mechanical properties [J]. *Soft Matter*, 2012, 8(15).
- [24] CHEN W, LIU D, LI L. Multiscale characterization of semicrystalline polymeric materials by

- synchrotron radiation X-ray and neutron scattering [J]. *POLYMER CRYSTALLIZATION*, 2019, 2(2): 10043.
- [25] LIU D, LI X, SONG H, et al. Hierarchical structure of MWCNT reinforced semicrystalline HDPE composites: A contrast matching study by neutron and X-ray scattering [J]. *European Polymer Journal*, 2018, 99: 18-26.
- [26] YANG H, LIU D, JU J, et al. Chain Deformation on the Formation of Shish Nuclei under Extension Flow: An in Situ SANS and SAXS Study [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(23): 9080-8.
- [27] LÓPEZ-BARRÓN C R, ZENG Y, SCHAEFER J J, et al. Molecular Alignment in Polyethylene during Cold Drawing Using In-Situ SANS and Raman Spectroscopy [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(9): 3627-36.
- [28] BANC A, GENIX A-C, DUPAS C, et al. Origin of Small-Angle Scattering from Contrast-Matched Nanoparticles: A Study of Chain and Filler Structure in Polymer Nanocomposites [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(18): 6596-605.
- [29] RICHARDS J J, WHITTLE C L, SHAO G, et al. Correlating Structure and Photocurrent for Composite Semiconducting Nanoparticles with Contrast Variation Small-Angle Neutron Scattering and Photoconductive Atomic Force Microscopy [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 4313-24.
- [30] WANG T, TIAN N, CHEN J, et al. Revisiting flow-induced crystallization of polyethylene inversely: An in situ swelling SANS study [J]. *Polymer*, 2019, 184: 121934.
- [31] SONNTAG M, JAGTAP P K A, SIMON B, et al. Segmental, Domain - Selective Perdeuteration and Small - Angle Neutron Scattering for Structural Analysis of Multi - Domain Proteins [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(32): 9322-5.
- [32] LIU D, CHEN J, SONG L, et al. Parameterization of silica-filled silicone rubber morphology: A contrast variation SANS and TEM study [J]. *Polymer*, 2017, 120: 155-63.
- [33] LIU D, SONG L, SONG H, et al. Correlation between mechanical properties and microscopic structures of an optimized silica fraction in silicone rubber [J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 165: 373-9.
- [34] PENG M, SUN L, CHEN L, et al. A new small-angle neutron scattering spectrometer at China Mianyang research reactor [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2016, 810: 63-7.
- [35] SCHMIDT P W. Small-Angle Scattering Studies of Disordered, Porous and Fractal Systems [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1991, 24(5): 414-35.
- [36] KOHLS D J, BEAUCAGE G. Rational design of reinforced rubber [J]. *Current Opinion in*

- Solid State & Materials Science, 2002, 6(3): 183-94.
- [37] BEAUCAGE G, SCHAEFER D W. Structural studies of complex systems using small-angle scattering: a unified Guinier/power-law approach [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1994, 172: 797-805.
- [38] RULAND W. Small-angle scattering of two-phase systems: determination and significance of systematic deviations from Porod's law [J]. Journal of Applied Crystallography, 2010, 4(1): 70-3.
- [39] SCHMIDT P W, AVNIR D, LEVY D, et al. Small - angle x - ray scattering from the surfaces of reversed - phase silicas: Power - law scattering exponents of magnitudes greater than four [J]. J Chem Phys, 1991, 94(2): 1474-9.
- [40] VALENTÍN J L, POSADAS P, FERNÁNDEZ-TORRES A, et al. Inhomogeneities and Chain Dynamics in Diene Rubbers Vulcanized with Different Cure Systems [J]. Macromolecules, 2010, 43(9): 4210-22.
- [41] CHASSÉ W, VALENTÍN J L, GENESKY G D, et al. Precise dipolar coupling constant distribution analysis in proton multiple-quantum NMR of elastomers [J]. The Journal of chemical physics, 2011, 134(4): 044907.
- [42] CHASSÉ W, LANG M, SOMMER J-U, et al. Cross-Link Density Estimation of PDMS Networks with Precise Consideration of Networks Defects [J]. Macromolecules, 2012, 45(2): 899-912.
- [43] SCHNEIDER G J, VOLLNHALS V, BRANDT K, et al. Correlation of mass fractal dimension and cluster size of silica in styrene butadiene rubber composites [J]. J Chem Phys, 2010, 133(9): 094902.
- [44] KATO A, IKEDA Y, KASAHARA Y, et al. Optical transparency and silica network structure in cross-linked natural rubber as revealed by spectroscopic and three-dimensional transmission electron microscopy techniques [J]. Journal of the Optical Society of America B, 2008, 25(10): 1602-15.

第4章 结合胶网络的形成机制及协同作用

4.1 引言

相比于纯硅橡胶来说，二氧化硅-硅橡胶复合材料在力学性能上被证实有很大的提升^[1-3]。对于硅橡胶复合材料性能的提升，普遍被认为复合材料的力学性能是微观结构的宏观表象，而硅橡胶复合材料的多层级包括填料网络、结合胶网络以及高分子基体网络^[4-6]，而复杂且耦合的多层级结构阻碍了我们对于微观结构与宏观性能关联的进一步认识。为了设计出具有预期力学性能的二氧化硅-硅橡胶复合材料，有必要厘清其性能与微观结构之间的关系。研究人员试图利用不同的方法来研究填料-填料、填料-聚合物相互作用如何影响多层级结构的形成及其构效关系。然而，要解耦多层级结构中每个部分的结构和效用并不是一项容易的任务。在拉伸过程中，填料网络^[7]和聚合物网络^[8]表现出协同效应。同时，耦合在一起的填料网络^[9]和结合胶网络^[10]，在拉伸过程中都会发生变形。因此，需要解耦多层级结构来解释每个部分对强化效果的影响。

而为了厘清二氧化硅-硅橡胶复合材料的多层级结构，国内外学者研究了不同形状、大小和表面结构的各种二氧化硅的不同作用。由于纳米效应，填料的尺寸对填料网络和结合胶网络都有显著影响^[11]。此外，填料的形状可能会改变填料-填料的相互作用，从而影响填料的渗阈值和有效体积分数^[12]。而填料表面的化学结构可以引起完全不同的界面相互作用和力学行为。因此，改变化学结构（如表面疏水和聚合物接枝）被认为是调节填料-填料^[13]和填料-聚合物相互作用^[14, 15]的有效方法，而对于这些相互作用的调整已经被证实对于补强来说至关重要^[16, 17]。此外，各种改性方法被用来控制表面结构的疏水性^[18]、接枝密度^[19]和接枝聚合物链分子量^[20]。然而，针对填料表面化学结构的改性与补强效果之间存在复杂的关系，需要对其进行更系统的研究^[7, 21, 22]。也就是说，撇开二氧化硅的大小和形状不谈，表面化学结构的微小差异就会导致机械性能的巨大差异。对于工业二氧化硅填料，尺寸和形状的多分散性进一步提高了二氧化硅-硅橡胶复合材料的复杂性。因此，想要清楚地描述二氧化硅-硅橡胶复合材料复杂的多层级结构，有必要建立一个简化模型来分析单变量参数。

在此章节中，希望关注填料表面化学结构和形状以及尺寸对与多层级结构的影响。本章节中以规则形状的溶胶二氧化硅作为简化模型，并对其进行了不同的预处理以调节表面化学结构。通过与工业二氧化硅填料的比较，系统地分析了多层级结构的形成及其对于补强的协同效应。为了实现这一目标，本论文

采用具有3种特定表面化学结构和2种不同尺寸共6种的胶体二氧化硅和工业二氧化硅填料来对硅橡胶进行补强。本论文通过中子小角散射对填料网络和结合胶网络进行了表征。同时，通过低场 ^1H NMR 确定了二氧化硅-硅橡胶复合材料中交联点的分布和固定相组分含量。以此为基础，研究了填料表面化学结构及形状对填料-填料和填料-聚合物相互作用的影响。结合宏观力学，讨论了多层次结构的演化过程以及微观结构与宏观性能的关系。

4.2 实验方法

4.2.1 样品制备

本系列样品使用甲基乙烯基双苯基聚硅氧烷：二甲基聚硅氧烷（PDMS）、二苯基聚硅氧烷（PDPS）、甲基乙烯基聚硅氧烷（PMVS）共聚物为橡胶基体，三种链节单元的摩尔分数分别为 89.4%PDMS，10%PDPS 及 0.6%PMVS，粘均分子量为 60 kg/mol。选取第2章中 2.2 中合成的具有不同表面化学结构和尺寸中的6种不同纳米二氧化硅及工业化沉淀法及气相法为填料通过 2.3.2 中描述的化学交联方法制备硫化填充橡胶样品。为了更加简洁，我们将不同复合材料所使用的二氧化硅填料总结在表 5.1 中。气相法二氧化硅填料被标记为 F，沉淀法填料被标记为 P。此外，22 纳米和 80 纳米粒径的单分散球形二氧化硅被分别标记为 C20 和 C80 系列。同时，根据表面预处理的方式不同，同一粒径的填料根据未处理，疏水改性，接枝 PDMS 分子链的不同表面预处理方式被分别标记为 R, M, G。

表 4.1 不同样品对应的二氧化硅填料

二氧化硅类型	粒径	预处理方式	样品名称
单分散球形二氧化硅	22 纳米	未处理	C20R
		改性	C20M
		接枝	C20G
	80 纳米	未处理	C80R
		改性	C80M
		接枝	C80G
沉淀法二氧化硅	25 纳米	-	P
气相法二氧化硅	16 纳米	-	F

4.2.2 衬度匹配中子小角散射

本章节中衬度匹配方法与 3.2.2 中一致，其中样品-探测器距离为 1.25 米、4.25 米和 10.45 米，中子波长 $\lambda=0.53$ 纳米的三个布局， q 范围为 $0.05\sim 1\text{ nm}^{-1}$ 。并采用浓度 53.7%和 4.9%的氘代环己烷溶液对样品进行溶胀分别被用以匹配二氧化硅填料和硅橡胶基体,同时使用未经溶胀的样品进行对照。并分别命名为 S 系列，SMS 系列和 SMP 系列。

4.2.3 低场核磁共振

与 3.2.4 中相同，低场核磁共振实验在 Bruker minispec mq 20 上进行。 ^1H 的拉莫尔频率为 19.95MHz， $\pi/2$ 和 π 脉冲分别为 2.60 和 5.20 μs 。脉冲长度 (τp) 被设置为 2.6 μs ，循环衰减为 5s。DQ NMR 实验采用 30 个时间点 (τDQ)，在较快的 τDQ 时间上选取更多的时间点来测量重构的 DQ 曲线，以提高拟合过程的可靠性。在本章节中仅对未经溶胀样品进行了测试。

4.2 实验结果

4.2.1 初级粒子的尺寸及形貌

为了得到初级粒子的具体形貌，本论文中对 8 种填料都进行了透射电子显微镜观察，以确定初级粒子的形貌。将二氧化硅填料根据溶解性分别分散在水或甲苯中，超声 20min 后，取分散液滴在纯碳支撑膜上，风干后利用 Zeiss Libra 200 FE 型透射电子显微镜观察纳米二氧化硅形貌。

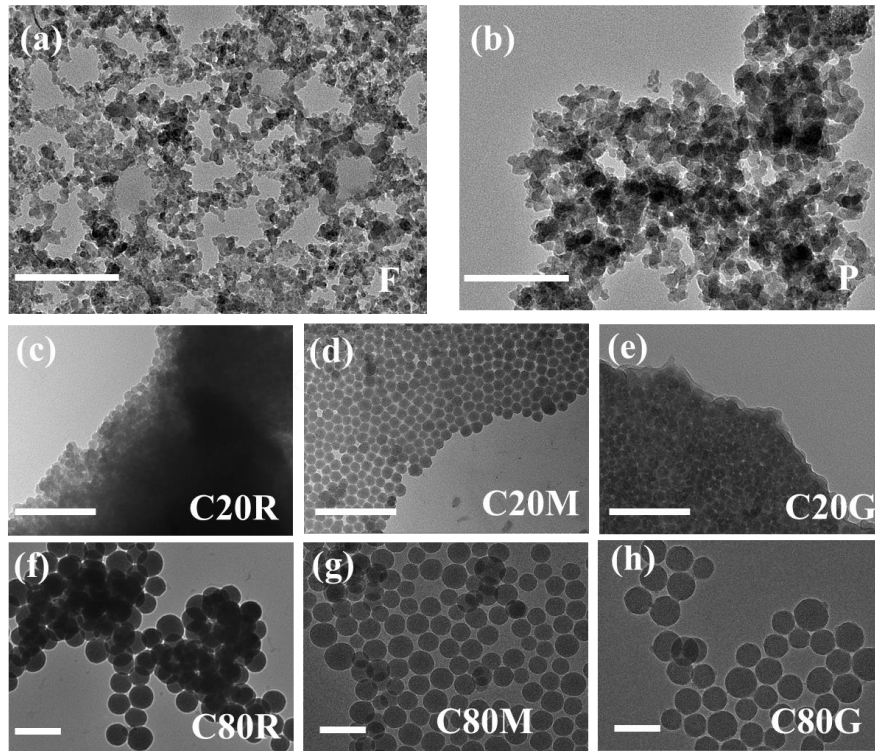


图 4.1 不同二氧化硅填料的 TEM 图片：其中 (a) 为气相法二氧化硅；(b) 为沉淀法二氧化硅；(c, d, e) 为粒径为 22 纳米的单分散球形二氧化硅，(f, g, g) 为粒径为 80 纳米的单分散球形二氧化硅，其中 R, M, G 则分别代表未处理，疏水改性和接枝预处理。此外，图中所有标尺均为 200 纳米

首先，利用 TEM 对真实空间中各种初填充物结构进行微观形貌分析，如图 4.1 所示。可见，沉淀法和气相白炭黑均具有典型的聚集行为，但气相法二氧化硅的分散性较沉淀法二氧化硅更好。从 TEM 图中可以得知沉淀法和气相法的平均粒径分别在 25 纳米和 16 纳米左右。图 4.1 (c) 为购自 Aldrich 的单分散球形二氧化硅 Ludox TM40，其直径约为 22 纳米。自制的二氧化硅胶体粒径约为 80 纳米，呈规则球形（图 4.1 (f)）。与气相法和沉淀法二氧化硅碎片化的形状不同，单分散二氧化硅呈现规则的球形形状。在不进行疏水改性的情况下，两者由于填料与填料之间的强烈相互作用而形成明显的团聚体。图 4.1 (d) 和图 4.1 (g) 为 HMDS 疏水改性后，尺寸分别为 20 纳米和 80 纳米的二氧化硅，疏水化改性后的二氧化硅的分散性明显提高。而在图 4.1 (e) 和图 4.1 (h) 中，粒子再次出现聚集，这可能是由于表面接枝的聚合物链被纠缠在一起，因此，二氧化硅纳米粒子之间出现了可以被 TEM 观察到的连续层。

4.2.2 填料表面化学结构及形状与力学性能的关系

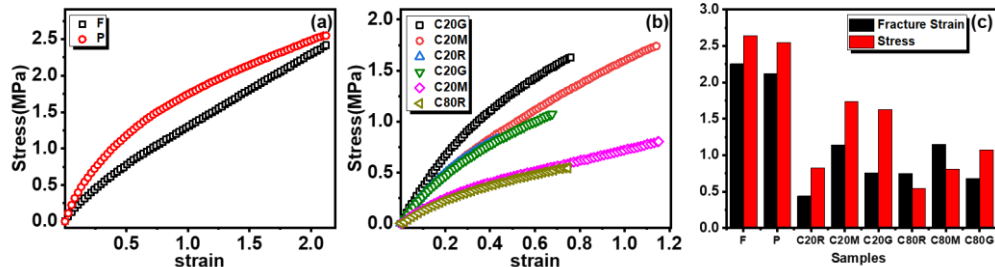


图 4.2 (a) 工业填料填充复合材料的应力应变曲线；(b) 单分散球形二氧化硅填充的复合材料的应力应变曲线；(c) 所有样品的断裂应变和应力

二氧化硅填充硅橡胶复合材料的力学性能测试在实验室自制的拉伸机上进行。将硅橡胶复合材料裁剪成长、宽、厚分别为 20mm、10mm、1mm 的薄片。将裁剪好的样品通过夹头固定在拉伸机上，并记录两个夹头之间的初始长度 (L_0)。设置拉伸速率为 0.001 s^{-1} ，启动拉伸机开始拉伸直至样品断裂，软件将自动记录拉伸过程中应力和应变的变化曲线，所有拉伸实验都进行了三次。

图 4.2 为二氧化硅-硅橡胶复合材料的应力-应变曲线 (SCCs) 以及断裂应变和应力。三次平均的断裂应变和应力如图 4.2 (c) 所示，工业填料填充样品显示出类似的机械性能。气相法填料样品的断裂应变和应力分别为 2.25 MPa 和 2.63 MPa。而气相法填料样品的断裂应变和应力略高于 P 试样。对于单分散球形二氧化硅填料系列，不同填料直径的样品的应力-应变曲线完全不同。C80 系列试样的应力和断裂应变明显小于 C20 系列。此外，C20 和 C80 系列的原始填料的应力和断裂应变均最小。C20M 和 C80M 的断裂应变相似，约为 1.15，但 C20M 的应力为 1.7 MPa，高于 C80M。F 和 P 试样的模量均在 1.2 MPa 左右，低于 C20G 的 2.14 MPa 和 C80G 的 1.59 MPa。

根据各个样品的应力-应变曲线和从其中提取的断裂应变和应力，我们发现工业填料的断裂应变和应力均大于单分散球形二氧化硅填充的硅橡胶系列样品。尽管气相法二氧化硅与沉淀法二氧化硅的尺寸更小，但是由于聚集体支化结构和表面化学结构等其他因素的影响，二者的力学性能较为相似^[10]，因此通过工业样品力学性能的对比，也证实了简化二氧化硅-硅橡胶复合材料系统的必要性。

4.2.3 聚集体及填料网络的形成及演化

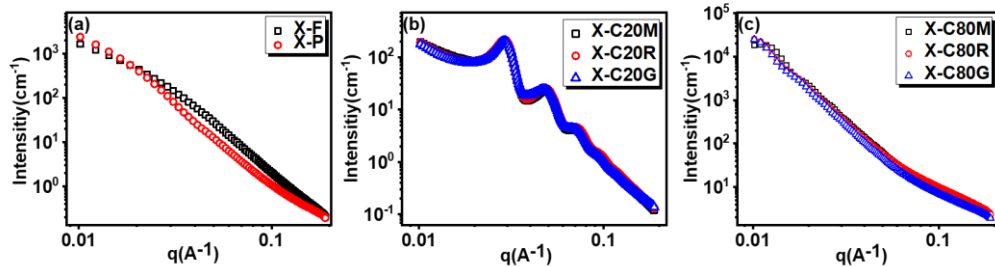


图 4.3 (a) 工业填料样品的 SAXS 曲线；(b) C20 系列样品的 SAXS 曲线；(c) C80 系列样品的 SAXS 曲线

X 射线小角散射实验在上海光源的 16B1 线站上进行，以探测填料网络分布。样品被裁剪为 20*10mm 的薄片并放置于样品台上并用聚酰亚胺胶带进行粘贴。每个样品测量时间为 5 min，并进行了 3 次测量。样品到探测器的距离为 2 m，X-ray 波长被设置为 0.124 纳米。其中同样粒径的单分散球形二氧化硅填充的硅橡胶样品表现出了几乎重合的散射曲线，说明具有不同表面化学结构的样品在 X 射线中的散射几乎一致。而对于工业填料填充二氧化硅，则出现了明显的差别。

为了进一步确定散射信号的可靠性，本论文在中国绵阳研究堆（CMRR）的狻猊中子小角散射谱仪上，进行了同样的散射实验。三个不同样品-探测器距离的布局分别为 1.25 米、4.25 米和 10.45 米，中子波长 $\lambda=0.53$ 纳米，以获取散射矢量 q 范围在 0.05 至 2.0 nm^{-1} 的散射信号。散射矢量 q 可以根据 $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ 进行计算，其中 θ 为散射角。此谱仪的波长分辨率 $(\Delta\lambda/\lambda)$ 约为 18%。干样品被裁剪成 20*10 毫米的薄片放置于样品架上。而为了进行衬度匹配，采用了不同浓度的氘代环己烷对样品进行溶胀。根据第 2 章中描述的衬度匹配方法，选取了 53.7%和 4.9%氘代环己烷溶液以分别匹配复合材料中的二氧化硅填料和橡胶基体。溶胀样品被裁剪为 10*5 毫米的薄片并放入厚度为 2 毫米的比色皿中并加入对应浓度的氘代环己烷溶液进行溶胀，并在室温下放置 12 h 以达到溶胀平衡。装有氘代环己烷溶液和硅橡胶复合材料的比色皿被放置于样品台上进行中子小角散射实验，比色皿用胶带密封以保证在实验过程中复合材料处于溶胀状态。

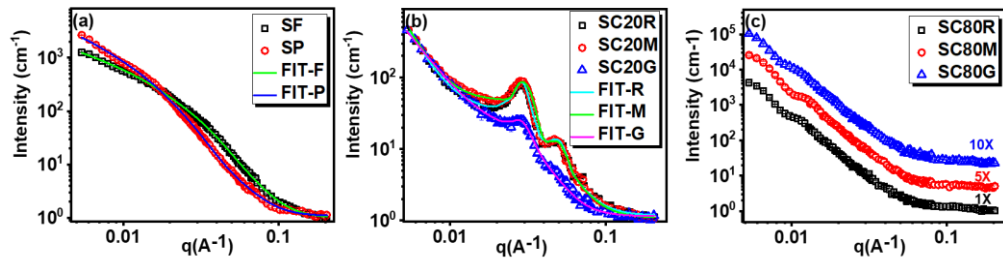


图 4.4 干样品的中子小角散射曲线，其中（a）为工业填料样品；（b）为 C20 系列样品；（c）为 C80 系列样品

二氧化硅填充硅橡胶的一维中子小角散射曲线如图 4.4 所示。气相法二氧化硅填充样品和沉淀法二氧化硅填充样品的 SANS 谱线整体平滑且没有明显的峰，表明其具有较高的多分散性和不规则的聚集体形态。在小 q 区域，沉淀法二氧化硅填充样品的强度高于气相法二氧化硅填充样品，而在中 q 区域则相反，这能够定性的说明沉淀法填料样品中的聚集体尺寸可能更大。与工业填料填充的样品不同，单分散球形二氧化硅填充样品的聚集体形貌呈规则的球形，粒径分布较窄，峰值明显。此外，对比相同样品的 SAXS 的曲线尽管趋势类似，但是在中子散射中，不同样品的差异似乎被放大了，这可能是因为 SANS 的信号来自中子和原子核之间的相互作用。因此 SANS 可以更灵敏地探测这样的这类被软物质包裹的结构。因此与图 4.4（b）中的小角 SAXS 曲线相比，C20G 在 SANS 曲线上表现出更弱的峰，说明聚集体的分布变宽。而 C80G 的 SANS 曲线与其他 C80 系列相似，因此，可以推断 80 纳米的二氧化硅颗粒很少形成有效的聚集。

为了更精确地得到结构参数并减少拟合误差，对某些自由参数进行了固定。首先气相法二氧化硅和沉淀法二氧化硅的 $R_{g, Si}$ 分别被固定为 6.2 纳米和 10 纳米，对应初级粒子的粒径分别为 16 和 25 纳米，这与 TEM 中的结果一致。其次将 $d_{f, Si}$ 固定为 4，这是因为初级粒子与硅橡胶基体的边界是明锐的。气相法二氧化硅和沉淀法二氧化硅填充样品的 SANS 曲线拟合出的 d_f 和 $R_{g, agg}$ 分别约为 2.64 和 2.36。此外，假设聚集体为类球形，因此聚合的直径可以通过 $[R_{agg}^2] = \frac{5}{3}[R_{g,agg}^2]$ 计算。计算得到的气相法二氧化硅和沉淀法二氧化硅填充样品的聚集体直径 $[2R_{agg}]$ 分别为 71.7 和 115.8 纳米。此外，在断面扫描电镜图中，也可以发现类似的聚集体尺寸。

在图 4.4 (b) 和图 4.4 (c) 中, 单分散球形二氧化硅填充的硅橡胶样品的 SANS 曲线出现了明显的峰, 说明在单分散球形二氧化硅填充的样品中, 初级粒子倾向于形成均匀的聚集体。有趣的是, 接枝二氧化硅填充样品的峰值强度最低, 尤其是 C20G, 这说明填料尺寸分布更广。因此 Beaucage 模型可能不再适用于这些样品的曲线拟合。

C20 系列的拟合得到 R_g 相似, 均在 11 纳米左右, 与初级粒子尺寸。然而, 多分散指数 σ 却不相同 C20R, C20M C20G 拟合得到的多分散指数 σ 分别是 0.18, 0.19 和 0.31。遗憾的是, 目前探测的 q 范围是 0.05nm^{-1} 至 2.0nm^{-1} , 因此 C80 系列样品由于粒径较大而不能很好的进行拟合。

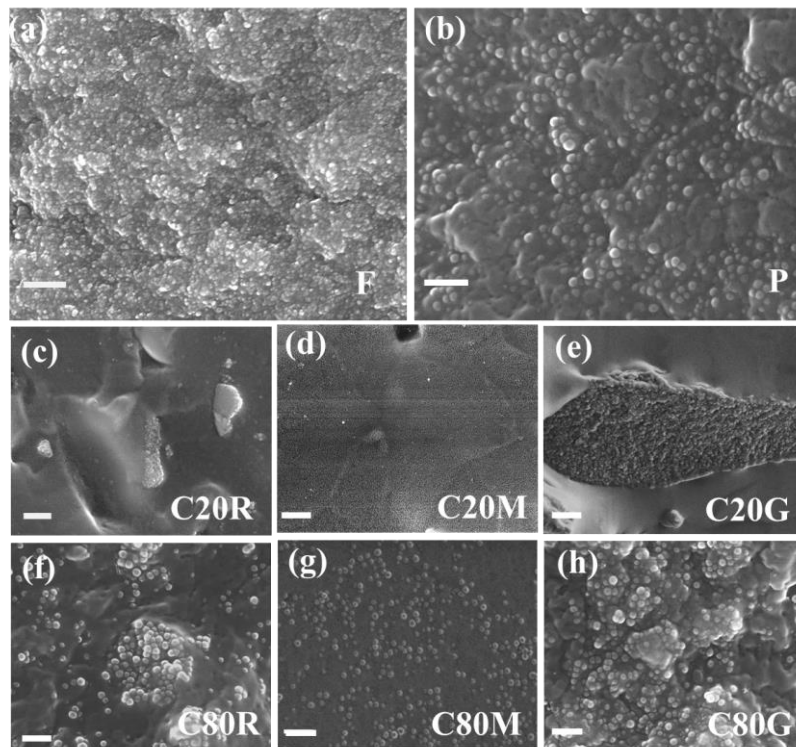


图 4.5 不同二氧化硅填料填充硅橡胶的断面 SEM 图: 其中 (a) 为气相法二氧化硅; (b) 为沉淀法二氧化硅; (c, d, e) 为粒径为 22 纳米的单分散球形二氧化硅, (f, g, g) 为粒径为 80 纳米的单分散球形二氧化硅, 其中 R, M, G 则分贝代表未处理, 疏水改性和接枝预处理。此外, 图中所有标尺均为 500 纳米

而为了在实空间中直接观察复合材料中填料网络的形态以及分布, 需要对复合材料的断面进行扫描电镜的观察。其次希望得到的复合材料断面足够平滑且规整, 因此选择了通过液氮淬断的方式获取二氧化硅-硅橡胶复合材的断面。将制备好的二氧化硅填充硅橡胶复合材料剪成合适的大小后, 浸入液氮中 5 min, 并在液氮中用镊子对复合材料进行淬断, 对淬断后的截面进行喷金 30 秒以提高

导电性和分辨率。制好的硅橡胶断面样品用导电胶带贴在样品台上，并在 TESCAN MAIA3 扫描电镜上进行形貌观察。不同二氧化硅填料填充的硅橡胶复合材料表现出完全不同的聚集体体形貌。气相法二氧化硅和沉淀法二氧化硅填充样品分别在图 4.5 (a) 和图 4.5 (b) 中呈现出清晰的具有连通性的聚合体网络。此外，在 SEM 图像中也很难观测到工业二氧化硅填充样品的初级粒子。而对于单分散球形二氧化硅填充的系列样品，SEM 图像中可以观察到明显的初级粒子，C20 系列拟合得到的 R_g 和初级粒子尺寸一致也证实了这一点。此外，具有相同表面化学结构的单分散球形填料在 SEM 图像中表现出相似的聚集行为。在未改性单分散二氧化硅填充样品的断面扫描电子显微镜图（图 4.5 (c) 和图 4.5 (f)）中，无论是 22 纳米还是 80 纳米的二氧化硅均存在明显的微米级团聚。同时，改性后的二氧化硅填充的样品（图 4.5 (d) 和图 4.5 (g)）表现出了极佳的分散性，从电镜图上可以看出改性后的二氧化硅在复合材料中可能形成近似的连通填料网络。然而，接枝的硅填充样品（图 4.5 (e) 和图 4.5 (h)）再一次出现了明显的聚集行为，但是相比于未经预处理的二氧化硅填充的样品，C20G 和 C80G 在初级粒子之间都出现了明显的连续界面，这说明了聚集体形成的根本原因与未改性的样品不同。

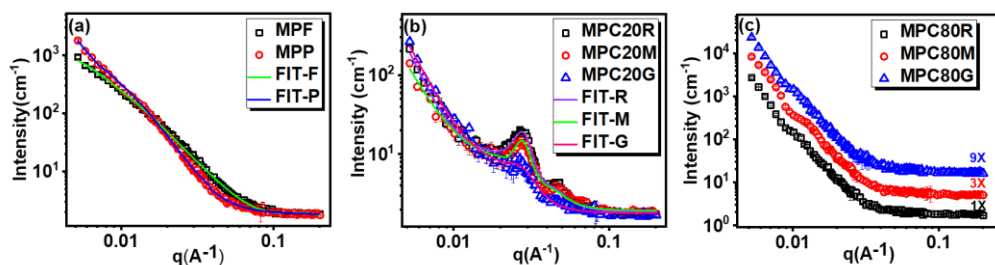


图 4.6 通过溶胀匹配二氧化硅粒子进行的衬度匹配-中子小角散射一维曲线，其中 a) 为工业填料样品；(b) 为 C20 系列样品；(c) 为 C80 系列样品

为了更加细致的区分干样品小角散射曲线中的信号，本论文进行了衬度匹配小角散射实验。为了直接观测填料网络的行为，利用 4.9% 的氘代环己烷溶液来对样品进行溶胀以屏蔽高分子基体带来的散射信号。图 4.6 为 S_{MP} 系列的一维中子小角散射图。气相法二氧化硅和沉淀法二氧化硅填充样品的 SANS 曲线在图 4.6 (a) 表现为平滑衰减，无明显峰，说明聚集体存在着明显的多分散性。因此，气相法二氧化硅和沉淀法二氧化硅填充样品可以采用两水平 Beaucage 模型（公式 2.2）进行拟合。不同的是，溶胀后的气相法二氧化硅和沉淀法二氧化硅填充样品的聚集体直径 $[2R_{agg}]$ 分别为 64.5 和 107 纳米，表明溶胀过程可能会

破坏填充网络，这与前文中的工作一致。

此外在图 4.4 (b)，单分散球形二氧化硅填充样品中出现了明显的峰，说明硅胶填料分布较窄。C20R 和 C20M 的峰值强度相似，但低于 C20R 和 C20M。同样采用引入舒尔茨分布的“硬球”模型（公式 2.3）对 SANS 曲线拟合。同样的，填料的拟合直径约为 22 纳米与初级粒子尺寸一致，因此可以认为单分散球形二氧化硅并没有在聚合物基体中形成紧密的聚集体而产生比初级粒子尺寸更大的结构信号。此外不同单分散球形二氧化硅填充硅橡胶样品的多分散度 (σ) 趋势与干样品基本一致。

4.2.4 结合胶的形成与融合机制

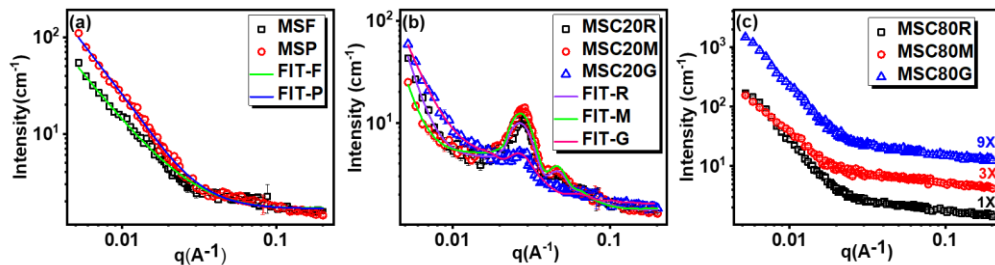


图 4.7 通过溶胀匹配基体分子链进行的衬度匹配-中子小角散射一维曲线，其中 a) 为工业填料样品；(b) 为 C20 系列样品；(c) 为 C80 系列样品

为了匹配二氧化硅填料并揭示结合胶网络的信息，本论文采用浓度为 53.7% 的氘代环己烷对样品进行溶胀，并停放 12 小时以达到平衡状态。对溶胀后的样品进行中子小角散射实验得到一维散射曲线。在 C20 系列样品的散射曲线中，C20G 的峰强度是最弱的，这可能是由于 C20 系列的结合胶层分散性较宽导致的。为了得到结合胶的详细参数化信息，首先采用第 2 章 2.5.2 中描述的 Guinier-Porod 模型（公式 2.4-2.7）来拟合工业硅胶填充样品的 SANS 曲线。

考虑到 C20G 样品中结合胶层可能存在不止一种的相互作用，因此结合胶中各部分的溶胀率不同导致散射长度密度的差异，根据文献以及前文中的论述本论文可以合理假设结合胶层可以被分为接枝层和吸附层^[23]，而溶胀放大了这种差异并体现在中子散射曲线中。因此，聚合球-多层壳模型可能更加适用于 C20G 的结合胶层信息拟合。所有拟合曲线如图 4.7 (a) 和图 4.7 (b) 所示。对于工业系列，F 和 P 样品的结合橡胶厚度分别为 7.17 纳米和 5.21 纳米。C20R 和 C20M 的结合胶相似，分别为 7.78 纳米和 7.98 纳米。此外，C20G 采用双壳模型拟合，两层胶层厚度分别为 2.9 纳米和 5.3 纳米，所以 C20G 的结合胶厚度为 8.2

纳米，比 C20R 和 C20M 厚。

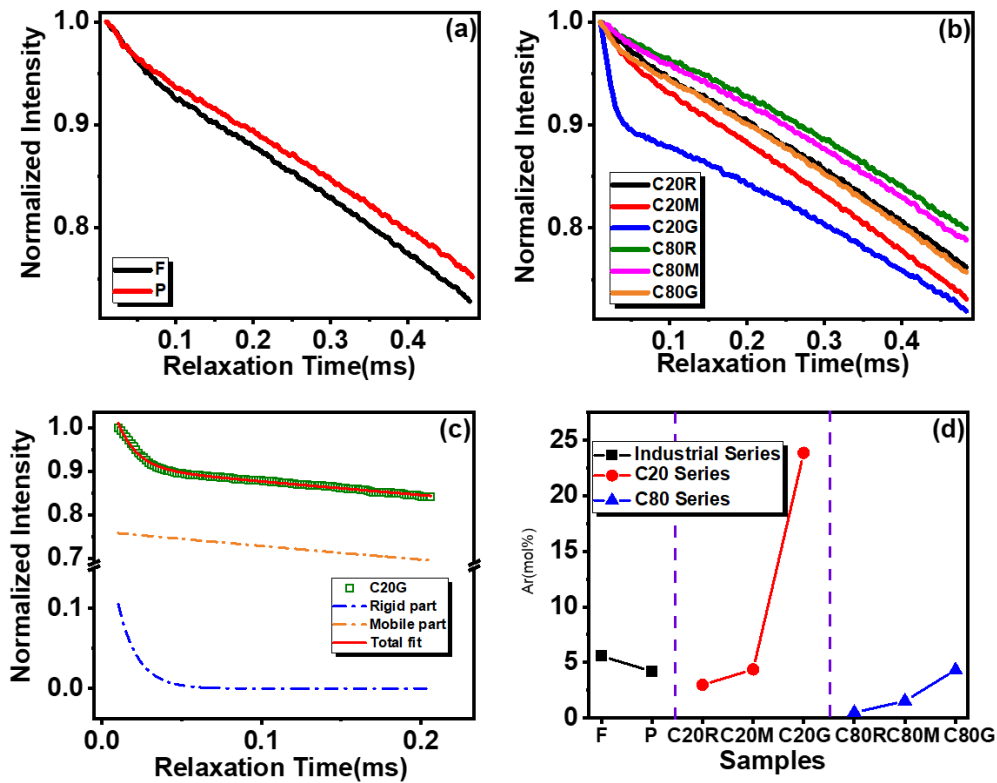


图 4.8 (a) 工业填料填充样品的 MSE-FID 曲线；(b) 单分散球形二氧化硅填充样品的 MSE-FID 曲线；(c) C20G 样品的 MSE-FID 曲线及双组分拟合曲线；(d) 各个样品的固定相组分含量

如图 4.8 (a) 显示，沉淀法和气相法二氧化硅填充的复合材料 MSE-FID 曲线衰减的趋势类似。此外在图 4.8 (b) 中，接枝二氧化硅填充的样品相对于同样粒径的其他样品有一个明锐的衰减，说明更多的分子链被束缚在结合胶层中。而改性二氧化硅填充样品的分子链活动性比未改性二氧化硅填充样品低。进一步地为了验证用 CM-SANS 测得的结合胶的参数化信息，为了获取定量的结合胶含量及分子链弛豫时间，采用上文中所述的双组分拟合方法对所有 MSE-FID 曲线进行了分析，如图 4.8 (c)。气相法二氧化硅填充样品的 A_r 值为 5.58%，高于沉淀法白炭黑填充试样的 A_r 值 4.2%。显然，C20 系列的 A_r 值高于 C80 系列，且各系列的 A_r 值按未改性、改性、接枝顺序递增，而 C20 的 A_r 值最大为 23.8%，如图 4.8 (d)。

4.2.5 填料网络诱导基体交联网络演化机制

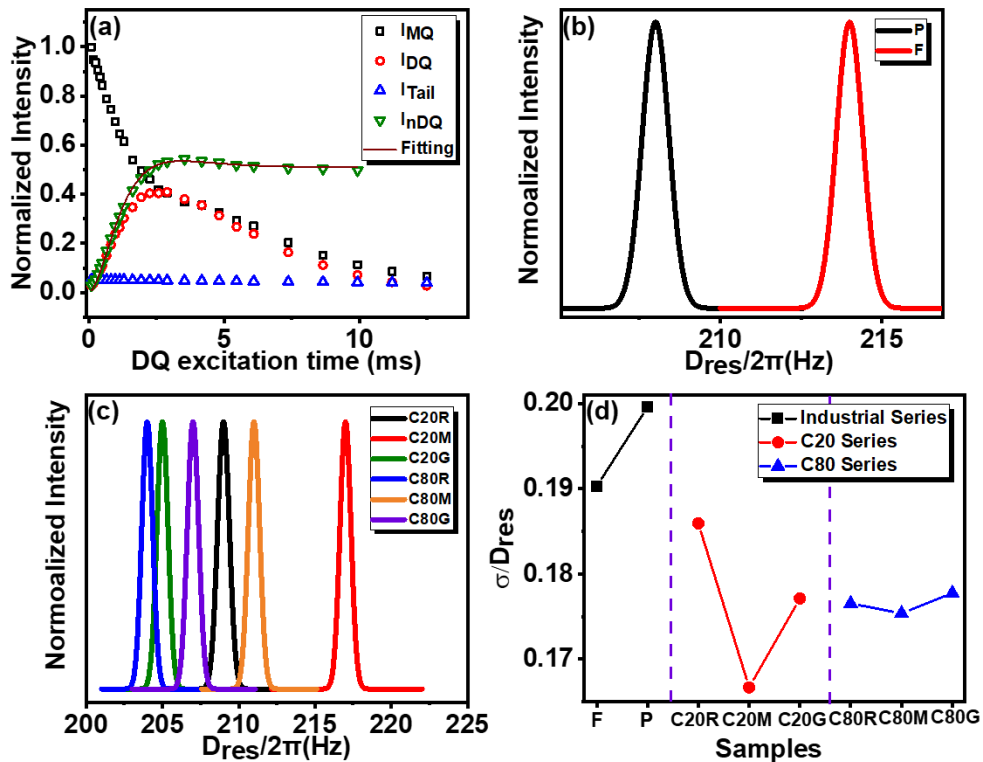


图 4.9 (a) C20G 样品的归一化 I_{DQ} 、 I_{MQ} 、 I_{Tail} 以及重构的 I_{nDQ} 曲线和拟合曲线；(b) 工业填料填充样品的基体交联网络分布 (c) 单分散球形二氧化硅填充样品的基体交联网络分布；(d) 不同样品的基体网络交联点密度分布

为了确定复合材料的交联密度以及交联点密度分布，本论文进行了 ^1H DQ NMR 实验。C20G 样品 ^1H DQ NMR 的原始信号和处理后的 I_{nDQ} 拟合曲线被作为示例展现在图 4.9 (a) 中。各个样品通过拟合得到的残余偶极偶联 $D_{res}/2\pi$ 以及高斯分布指数 σ/D_{res} 被展示在图 4.9 中。大体上，所有样品的 $D_{res}/2\pi$ 都在 210 Hz 附近，因此可以肯定的是所有样品的交联密度相似，这也说明了交联密度可能与橡胶分子链本身的化学结构有关。但是不同的交联点密度分布还是引起了我们的注意。相比于单分散二氧化硅填充的样品，工业样品的交联点密度分布明显更宽。对于相同粒径的单分散球形二氧化硅填充样品来说，具有更加分散填料网络的改性二氧化硅填充样品具有更加均匀的交联点密度分布。

4.3 结果讨论

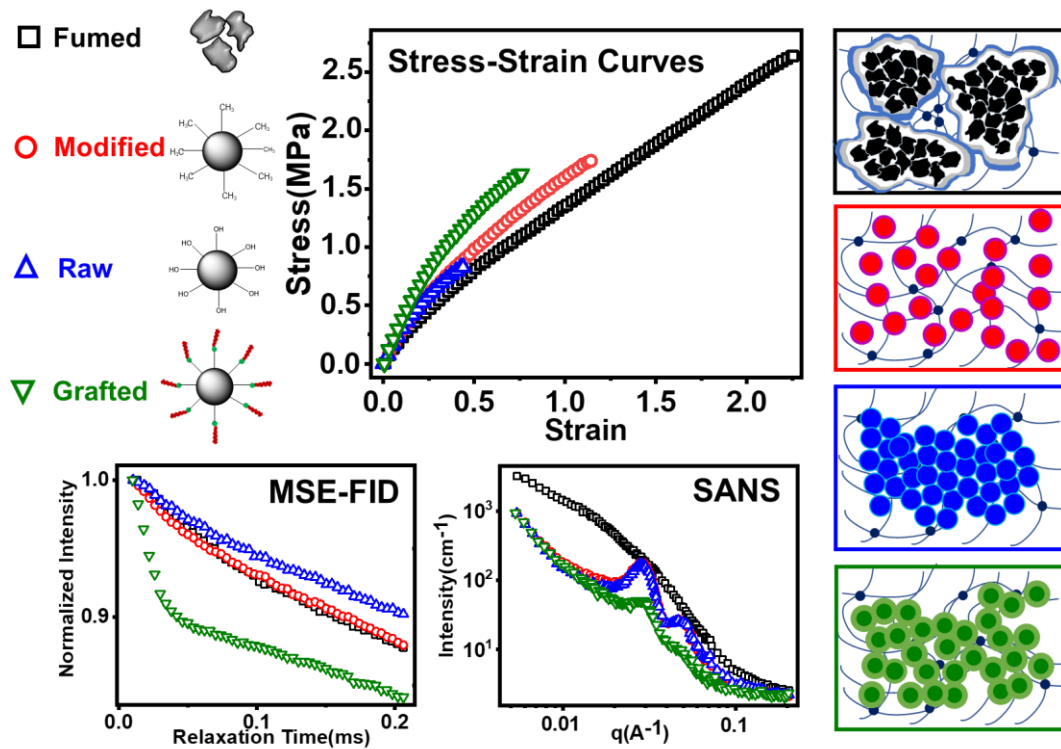


图 4.10 二氧化硅表面化学结构及形状对于多层级结构的影响示意图

在此部分的工作中，为了研究填料形状和表面化学结构如何影响二氧化硅填充硅橡胶的多层级结构以及其对于补强的内在关系。本论文通过 Stöber 法在实验室合成了具有规则球形并具有窄粒径分布的单分散纳米二氧化硅，并且通过表面的化学反应，本论文设计了三种具有不同化学表面结构的纳米二氧化硅，分别为：未处理，改性和接枝样品。我们将这些二氧化硅作为填充硅橡胶的填料，制备了相对应的二氧化硅-硅橡胶复合材料。进一步地，为了探究初级粒子和聚集体形状对于多层级结构的演化，因此选取了和初级粒子和聚集体尺寸相当的 22 纳米和 80 纳米的单分散球形纳米二氧化硅，以简化复杂的工业填充硅橡胶。本论文通过测试应力应变曲线表征宏观力学性能，通过中子小角散射测量了聚集体和结合胶网络，并通过低场核磁共振对复合材料的聚合物网络进行了量化的考察。所有结果，一致表明填料的形状、主要尺寸和表面性能可以强烈影响二氧化硅填充硅橡胶的多层级结构，尤其是填料网络和结合橡胶的形成，从而影响产品的机械性能。为了便于理解不同填料对于多层级结构的影响，图 4.10 通过图例的方式描述了不同填料填充的复合材料结构差异。

首先我们采用 SANS 和 SEM 研究了填料的初级尺寸、形状和表面性质对填

料网络形成的影响。利用 SANS, 根据 Beaucage 模型拟合的 $d_{f,agg}$ 和 R_{agg} , 在工业二氧化硅填充橡胶体系中, 二氧化硅可以很容易地形成分形支化聚集体结构; 文献中也经常报道这种形成^[21]。然而, 具有相似初级粒子尺寸和表面结构的单分散球形二氧化硅填充体系却呈现出完全不同的聚集情况。这表明具有强填料-填料相互作用的工业二氧化硅填料的分形结构可以不会在密炼硫化等加工中破坏。另一方面, 填料-聚合物的相互作用是影响聚集体形成的另一个关键因素。比较未加工的、改性的和接枝的单分散球形二氧化硅填充橡胶体系中的填料分布, 改性二氧化硅表现出最好的分散性。通常, 填料网络的形成被描述为由结合的聚合物链桥接的聚集体^[24], 而基体中填料的连通性和结构开放度对于复合材料的增强至关重要^[25]。因此, 超过逾渗阈值的工业气相法和沉淀法二氧化硅的大分形聚集体可以更高效的形成连通的聚集体结构, 因此相比于单个粒子能够获得更好的增强效果。结合 SEM 和 SANS 提供的网络结构信息, 可以从工业填料和胶体二氧化硅填料 (C20M 和 C80M) 之间不同的机械性能证实这一观点。工业二氧化硅填充复合材料具有最大的断裂应变, 在文献^[26]中也可以很容易地找到连通的填料网络对加固的重要性。值得注意的是, 改性二氧化硅填充样品在每个系列中的断裂应变最大, 这表明连通的填料网络可能与断裂应变有关, 因为 C20M 和 C80M 的填料网络与工业二氧化硅的连通的填料网络最相似。然而, C20G 的较大填料粒径分布 (由 SANS 得知) 表明在二氧化硅填料的间隙中可能出现了分布不均匀且厚度不同的结合胶层。而这也说明填料-聚合物相互作用以及来自相邻颗粒的接枝链的缠结也可能影响聚集体的形成。因此在揭示增强的内在机制时, 也应始终考虑填料-橡胶界面的影响, 而不能单独讨论填料网络而忽视结合胶网络和橡胶基体的重要性。

幸运的是, CM-SANS 和 MSE-FID 结果有助于表征不同样品中结合胶的差异, 而基体的交联点密度分布可以通过 $^1\text{H DQ NMR}$ 获得。SANS 探测的结合胶厚度和 NMR 探测的固定相组分的含量相似。目前的工作表明, 当表面化学结构相同时, 较小粒径的二氧化硅可以表现出更强的填料-聚合物相互作用^[27]。这可能是 C80 系列比 C20 系列更低的固定相组分的原因 (图 4.8 (d))。当填料尺寸相同时, 样品的固定相组分按照未处理、疏水改性、接枝 PDMS 的顺序依次增加。虽然未处理二氧化硅表面的硅羟基比疏水改性二氧化硅多, 但由于改性二氧化硅的分散性更好, 因此可以形成更多的结合胶。然而, 接枝二氧化硅填充样品 (C20G 和 C80G) 的固定相组分非常高, 这可能是由于相对强的填料-聚合物相互作用^[28]和接枝-接枝相互作用^[25]。目前的工作表明, 填料表面的化学结构可以通过调节填料-聚合物相互作用来影响界面层。然而, 与工业二氧化硅填充复合材料相比, C20G 具有更高的模量, 而断裂应变较小。这可能表明填充橡

胶的增强在小应变下结合橡胶贡献更大^[29]而大应变下填料网络则起到主导作用^[30]。另一方面，增加的结合胶含量可能会降低聚合物基体的粘弹性，这可能会主导模量的增加^[8]。此外，由于基体橡胶链的化学结构相同，工业和胶体二氧化硅填充系列的 $D_{res}/2\pi$ 值均在 210 Hz 附近，这表明两种样品的交联密度接近。然而，基体网络的交联点密度分布是不同的，而交联点密度分布与填料网络的结构密切相关。对于工业二氧化硅填充样品，更多的橡胶链被困在连接填料网络中（束缚橡胶），导致基体交联网络的不均匀有所提升。而 C20M 和 C80M 在每个系列中具有最均匀的交联点分布，因为填料很好，较少的基体橡胶链被困在聚集体中。

总之，本章节的工作通过选取与工业二氧化硅填料具有类似尺寸的两种单分散球形二氧化硅规避了工业二氧化硅不规则的形状及粒径分布对于多层级结构的表征的影响。设计各种填料来讨论填料颗粒的初级尺寸和表面对填料网络和结合橡胶网络形成的影响。通过力学测试、SANS、NMR 研究表明，通过调整二氧化硅填料的表面化学结构，有望调整填料-聚合物的相互作用和界面层，最终可以得到适合不同操作环境的所需的二氧化硅-硅橡胶复合材料。这部分工作侧重于比较各种关键参数对 SFsRs 多层级结构形成的影响，并讨论对力学性能差异的影响。

4.4 本章小结

目前的工作旨在揭示各种填料形状和表面化学结构对填充硅橡胶的多层及结构以及其补强效果的影响。本论文通过设计了具有不同表面化学结构的单分散球形硅橡胶，并与工业填料填充的硅橡胶进行了对比。此外，本论文为了简化工业填料复杂且多分散的尺寸及形状，本论文选择粒径 22 纳米和 80 纳米的单分散球形二氧化硅来模拟工业填料初级粒子和聚集体在基体中的行为。通过力学性能测试，电子显微镜，中子小角散射，衬度匹配-中子小角散射，和低场核磁共振来研究宏观性能和多层级结构。首先，二氧化硅初级粒子碎片化的拓扑结构有利于形二氧化硅填料在基体中形成聚集体，用 Beaucage 模型拟合得到了气相法和沉淀法二氧化硅填充样品的聚集体尺寸分别为 71.7 和 115.8 纳米；此外，通过幂率方法拟合得到的气相法和沉淀法二氧化硅填充样品的质量分形分别为 2.64 和 2.36，表明其聚集体为支化结构。而工业二氧化硅填充样品具有支化的聚集体形态决定了连通填料网络的形成。结合工业二氧化硅和单分散球形二氧化硅填充橡胶的断裂应变和应力的比较，论证了填料网络的连通性对其

加固能力的重要作用。因此，增加二氧化硅填料的碎片化程度，生产具有更高“熵值”的二氧化硅填料可能是进一步提升补强作用的方式之一。其次，二氧化硅的尺寸和表面化学可以显著影响结合胶的形成。不同表面填料和 C20G、C20M、C20R 的结合胶厚度分别为 8.2 纳米、7.78 纳米、7.98 纳米。有趣的是，MSE-FID 检测到 C20 系列样品的刚性组分分别为 23.8%、4.3%、3.9%。接枝二氧化硅填充试样较强的填料-聚合物相互作用增加了结合胶的比例，这可能是复合材料在小应变区域模量增加的原因。所有样品的 $D_{res}/2\pi$ 值均在 210 Hz 左右，但交联点密度分布不同； ^1H DQ NMR 测得的交联密度取决于基体橡胶链的化学结构，但交联点的分布与聚集体的结构密切相关。对于工业样品，连通的填料网络形成了更多的封闭微区，从而形成了更多的“束缚橡胶”，从而使得聚合物基体网络的交联点密度分布更加不均匀。目前的工作证明了二氧化硅填料初级粒子对二氧化硅-硅橡胶多层级结构形成的影响。同时，通过与力学性能进行关联，解释了复杂填料网络与结合胶网络的协同作用对复合材料增强性能的影响。这部分研究成果可能为通过调整填料的性质来调整多层结构提供思路，从而从填料设计出具有期望性质的二氧化硅-硅橡胶复合材料。

参考文献

- [1] KUMAR S K, BENICEWICZ B C, VAIA R A, et al. 50th Anniversary Perspective: Are Polymer Nanocomposites Practical for Applications? [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(3): 714-31.
- [2] PAPON A, MONTES H, HANAFI M, et al. Glass-Transition Temperature Gradient in Nanocomposites: Evidence from Nuclear Magnetic Resonance and Differential Scanning Calorimetry [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(6): 065702.
- [3] BALAZS A C, EMRICK T, RUSSELL T P. Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet [J]. *Science*, 2006, 314(5802): 1107-10.
- [4] SCHAEFER D W, JUSTICE R S. How Nano Are Nanocomposites? [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(24): 8501-17.
- [5] KOHLS D J, BEAUCAGE G. Rational design of reinforced rubber [J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002, 6(3): 183-94.
- [6] LITVINOV V M, ORZA R A, KLÜPPEL M, et al. Rubber-Filler Interactions and Network Structure in Relation to Stress-Strain Behavior of Vulcanized, Carbon Black Filled EPDM [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(12): 4887-900.
- [7] LIU D, SONG L, SONG H, et al. Correlation between mechanical properties and microscopic structures of an optimized silica fraction in silicone rubber [J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 165: 373-9.
- [8] HUANG L-Z, SHUI Y, CHEN W, et al. How the Aggregates Determine Bound Rubber Models in Silicone Rubber? A Contrast Matching Neutron Scattering Study [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020, 39(3): 365-76.
- [9] SONG L, WANG Z, TANG X, et al. 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): 7249-57.
- [10] SHUI Y, HUANG L, WEI C, et al. Intrinsic properties of the matrix and interface of filler reinforced silicone rubber: An in situ Rheo-SANS and constitutive model study [J]. *Composites Communications*, 2021, 23.
- [11] SONG L, LI Z, CHEN L, et al. The effect of bound rubber on vulcanization kinetics in silica filled silicone rubber [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(103): 101470-6.

- [12] TONG Y, LIU H, CHEN A, et al. Effect of surface chemistry and morphology of silica on the thermal and mechanical properties of silicone elastomers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(35).
- [13] BAEZA G P, GENIX A-C, DEGRANDCOURT C, et al. Effect of Grafting on Rheology and Structure of a Simplified Industrial Nanocomposite Silica/SBR [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(16): 6621-33.
- [14] KLONOS PA, GONCHARUK O V, PAKHLOV E M, et al. Morphology, Molecular Dynamics, and Interfacial Phenomena in Systems Based on Silica Modified by Grafting Polydimethylsiloxane Chains and Physically Adsorbed Polydimethylsiloxane [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(7): 2863-77.
- [15] XIONG Y, SHEN S, KANG M, et al. Effect of fluorescence labeling on mechanical properties of silica filled silicone rubber [J]. *Polymer*, 2020, 208: 122904.
- [16] YAN F, ZHANG X, LIU F, et al. Adjusting the properties of silicone rubber filled with nanosilica by changing the surface organic groups of nanosilica [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 75: 47-52.
- [17] KLONOS PA, NOSACH L V, VORONIN E F, et al. Glass Transition and Molecular Dynamics in Core-Shell-Type Nanocomposites Based on Fumed Silica and Polysiloxanes: Comparison between Poly(dimethylsiloxane) and Poly(ethylhydrosiloxane) [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(46): 28427-36.
- [18] PARK J J, LEE J Y, HONG Y G. Effects of vinylsilane-modified nanosilica particles on electrical and mechanical properties of silicone rubber nanocomposites [J]. *Polymer*, 2020, 197: 122493.
- [19] SHUI Y, SU Y, KUANG X, et al. Facile and controllable synthesis of hybrid silica nanoparticles densely grafted with poly(ethylene glycol) [J]. *Polymer International*, 2017, 66(10): 1395-401.
- [20] PROTSAK I, TERTYKH V, PAKHLOV E, et al. Modification of fumed silica surface with mixtures of polyorganosiloxanes and dialkyl carbonates [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 106: 163-9.
- [21] SHUI Y, HUANG L, WEI C, et al. How the silica determines properties of filled silicone rubber by the formation of filler networking and bound rubber [J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 215: 109024.
- [22] LIU D, CHEN J, SONG L, et al. Parameterization of silica-filled silicone rubber morphology: A contrast variation SANS and TEM study [J]. *Polymer*, 2017, 120: 155-63.
- [23] PAPON A, MONTES H, LEQUEUX F, et al. Solid particles in an elastomer matrix: impact of colloid dispersion and polymer mobility modification on the mechanical properties [J]. *Soft*

- Matter, 2012, 8(15).
- [24] TIAN C, CHU G, FENG Y, et al. Quantitatively identify and understand the interphase of SiO₂/rubber nanocomposites by using nanomechanical mapping technique of AFM [J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 170: 1-6.
- [25] ZHAO D, GE S, SENSES E, et al. Role of Filler Shape and Connectivity on the Viscoelastic Behavior in Polymer Nanocomposites [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(15): 5433-8.
- [26] KANG X-W, LIU D, ZHANG P, et al. Revisiting Silica Networks by Small-angle Neutron Scattering and Synchrotron Radiation X-ray Imaging Techniques [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020.
- [27] KLONOS P, KULYK K, BORYSENKO M V, et al. Effects of Molecular Weight below the Entanglement Threshold on Interfacial Nanoparticles/Polymer Dynamics [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(24): 9457-73.
- [28] ZHOU M, LIU J, HOU G, et al. Study on structures, dynamics and mechanical properties of styrene butadiene rubber (SBR)/silica interfaces: A fully atomistic molecular dynamics [J]. *Polymer*, 2021, 218: 123523.
- [29] ALLEGRA G, RAOS G, VACATELLO M. Theories and simulations of polymer-based nanocomposites: From chain statistics to reinforcement [J]. *Progress in Polymer Science*, 2008, 33(7): 683-731.
- [30] YUAN B, ZENG F, PENG C, et al. Effects of silica/carbon black hybrid nanoparticles on the dynamic modulus of uncrosslinked cis-1,4-polyisoprene rubber: Coarse-grained molecular dynamics [J]. *Polymer*, 2022, 238: 124400.

第 5 章 不同形态聚集体网络的动态演化机制

5.1 引言

与纯硅橡胶相比，硅填充硅橡胶展现出了优异的力学性能^[1, 2]。二氧化硅作为填料起着至关重要的作用，填料的添加使得复合材料的杨氏模量、断裂伸长、拉伸强度等增加。填料网络的多层级结构是其内在机理之一，它与填料-填料相互作用和填料-橡胶相互作用有关^[3-5]。当填料分数超过逾渗阈值时，二氧化硅填料会形成联通的填料网络，这是由填料类型以及填料特性决定的^[6]。此外，二氧化硅填料还可以吸附聚合物链从而形成界面层，称为结合胶层。此外，填料可以吸附橡胶基体分子链形成一层称为结合胶的界面层，而该界面层与填料网络被认为是硅橡胶复合材料增强的关键部分。因此，揭示填料网络结构演化对于解释复合材料增强机制显得尤为重要，进一步地，能够指导具有更高性能的复合材料的设计与制造^[7]。

研究人员为了调整复合材料中填料-填料^[8]和填料-橡胶基体相互作用^[9]以优化多层级结构和力学性能付出了诸多努力。填料份数在高于或低于逾渗阈值时将形成完全不同的多层级结构^[10, 11]。当填料份数低于逾渗阈值时，聚集体呈现出更加孤立的状态。只有当填料份数高于逾渗阈值时，聚集体才可能形成联通的填料网络。然而当填料份数远远超过逾渗阈值时，稠密的填料网络能够使得结合胶的含量大幅提升从而使得复合材料的弹性降低^[10, 12]。而填料初级粒子能够在复合材料中形成尺度从 100 纳米到 10 微米的具有多尺度的聚集体和团聚体结构。原子力显微镜^[13]，透射电子显微镜^[14]，小角散射^[15]等技术则被用于探测复合材料中多尺度的填料网络结构^[16-18]

在外力作用下，填料网络结构能有效地传递和释放外场应力从而提升复合材料的力学性能^[19]。而硅橡胶复合材料作为一种在不同环境中被广泛使用的材料，深入了解其在应变、应变率、循环加载等不同外场作用下的动态结构演化，对指导材料的设计具有重要意义^[20]。一般来说，在复合材料的变形过程中，会出现填料网络破坏与重建的动态平衡过程^[21]。此外，当填料分数低于和高于渗透阈值时，由于填料网络的连通性和形貌不同，复合材料的力学响应也可能有所不同^[22]。因此，探究填料网络的结构演化可能是揭示填料网络内在差异的一种可行的方法，能够帮助我们更好地理解各种加固机制。为此，需要具有时间

分辨率和大尺度范围的原位实验以同时获得复合材料力学性能和微观组织演变。幸运的是，由于同步辐射 X 射线的高光子通量，SAXS 已能够被用于以检测具有高时间分辨精度的实时微观结构演化^[23]。此外，由于上海光源 BL19U2 线站的不断升级，并装载了长度为 5 米的真空管，因此线站目前的最小 q 能够达到 0.02 nm^{-1} ，对应其最大尺度检测能够达到 300 纳米。

在本章工作中，为了更好地理解填料网络和相应增强的内在差异，本论文设计了三种不同的硅橡胶复合材料，其填料分数分别为 30 phr、50 phr 和 80 phr，分别命名为 S30、S50 和 S80，并将其用于原位同步辐射 X 射线小角散射 (SAXS) 研究。并选择两种不同的应变速率分别为 0.1 s^{-1} 和 0.01 s^{-1} 。具有不同填充率的样品表现出不同程度的由应变引起的 SAXS 二维图的各向异性。此外，沿拉伸方向平行和垂直的 SAXS 强度和 q 依赖关系也有不同的演化规律。据此，根据不同填料配比在不同外场强度下试样在结构和性能方面的不同响应，讨论了其详细的结构信息以及填料-填料和填料-橡胶的基本相互作用。

5.2 实验方法

5.2.1 样品制备

本系列样品使用二甲基聚硅氧烷 (PDMS)、二苯基聚硅氧烷 (PDPS)、甲基乙基聚硅氧烷 (PMVS) 共聚物为橡胶基体，三种链节单元的摩尔分数分别为 89.4% PDMS，10% PDPS 及 0.6% PMVS，粘均分子量为 60 kg/mol 。共设计了 30phr、50phr 以及 80phr 3 种填料份数，并通过 2.3.2 中所述化学交联的方式制备了相应的二氧化硅-硅橡胶复合材料。为了简便，填料份数为 30phr、50 phr 以及 0phr 的样品在下文中分别被命名为 S30、S50 和 S80。

5.2.2 原位拉伸同步辐射 X 射线小角散射实验



图 5.1 与上海光源 BL19U2 联用的原位拉伸装置

原位拉伸同步辐射 X 射线小角散射 (SAXS) 实验在上海光源 19U2 线站上进行^[24], 利用与上海光源联动的自制拉伸机 (图 5.1) 进行原位拉伸实验^[25]。样品到探测器的距离为 5880 毫米, 波长为 0.1033 纳米。将制得的复合材料裁剪为长宽厚分别 20*10*0.9 毫米的样条, 并夹在拉伸机上记录两夹头之间的长度 (L_0) 为初始长度, 同时保证每次的 L_0 长度为 8 毫米左右。80 phr 和 50 phr 样品在室温下进行拉伸, 拉伸速率分别为 0.1s^{-1} 和 0.01s^{-1} 。拉伸过程通过 Labview 程序控制并记录应力-应变曲线。拉伸过程中, 光束稳定地通过样品的中心位置, 二维 SAXS 散射花样由 Pilatus 2M 探测器采集。每帧图样的采集时间均为 0.5 秒, 而应变率为 0.1s^{-1} 的样品间隔为 0.5 秒, 而应变率为 0.01s^{-1} 的样品间隔为 4.5 秒。因此, 两组样品的总时间分辨分别为 1 秒每帧和 5 秒每帧。所有的原位实验均在完成对静态样品的采集后开始。进一步地, 实验数据常用欧洲同步辐射光源研制的 Fit2D 软件进行分析和处理, 在进行数据处理之前均扣除了空气散射背景。

5.2.2 复合材料断面的微观结构

为了在实空间中直接观察复合材料中填料网络的形态以及分布, 需要对复合材料的断面进行扫描电镜的观察。其次为了得到的复合材料断面足够平滑且规整, 因此选择了通过液氮淬断的方式获取二氧化硅-硅橡胶复合材的断面。将制备好的二氧化硅填充硅橡胶复合材料剪成合适的大小后, 浸入液氮中 5 min, 并在液氮中用镊子对复合材料进行淬断, 对淬断后的截面喷金 30 秒以提高导电性和分辨率。制好的硅橡胶断面样品用导电胶带贴在样品台上, 并在 TESCAN

MAIA3 扫描电镜上进行形貌观察。

5.3 实验结果

5.3.1 填料网络的静态结构

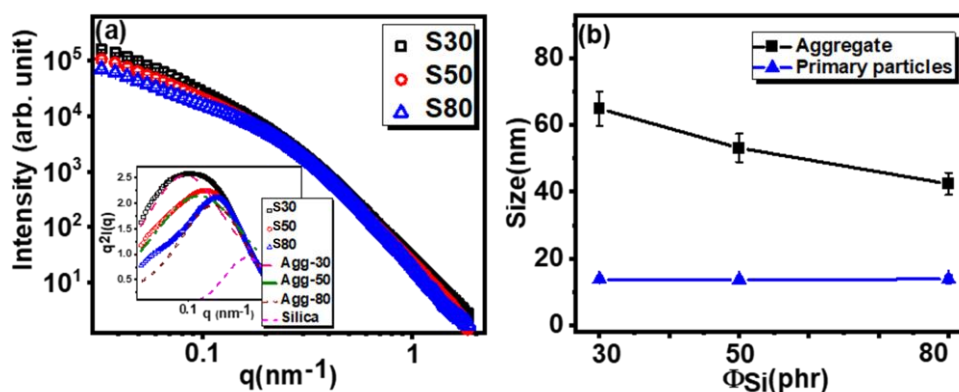


图 5.2 (a) 静态样品的 SAXS 一维曲线，其中插图为一维曲线的 Kratky 表达；(b) 拟合得到的初级粒子及聚集体尺寸

静态样品的一维 SAXS 曲线展示于图 5.2，所有的 SAXS 曲线都很光滑没有明显的峰，这说明填料具有多分散性。通常情况下，聚集体之间的排斥相互作用影响表观等温压缩性能，导致低 q 区域的强度随着 Φ_{Si} 的增加而降低^[26]。通过第 2 章 2.2.2 所述的方法，可以对一维散射曲线进行 Beaucage 模型拟合从而得到聚集体的尺寸信息。与前文类似，聚集体的尺寸显示出了明显的填料份数相关性。随着填料份数的增加，聚集体尺寸减小，这说明随着填料份数的增大导致了填料网络更加密集。其中聚集体的尺寸从 65 纳米，53 纳米再减小到 42 纳米，对应于 Φ_{Si} 从 30 phr，50 phr 再增加到 80 phr。根据拟合得到的聚集体尺寸和填料体积分数，可以计算出 S30、S50 以及 S80 样品中聚集体的数密度分别为 $8.28 \times 10^4 \text{ n}/\mu\text{m}^3$ ， $2.36 \times 10^5 \text{ n}/\mu\text{m}^3$ ，和 $6.83 \times 10^5 \text{ n}/\mu\text{m}^3$ 。图 5.3 展示了复合材料断面的 SEM 图像。而 SEM 图像的粒径分析统计是验证 SAXS 拟合结果的有效方法。在 S30、S50、S80 的透射电镜图像中，随机选取 50 个聚集体尺寸进行统计分析并采用高斯分布拟合。S30、S50、S80 的主要聚集体直径分别为 65、52、43 纳米，与 SAXS 拟合基本结果一致。

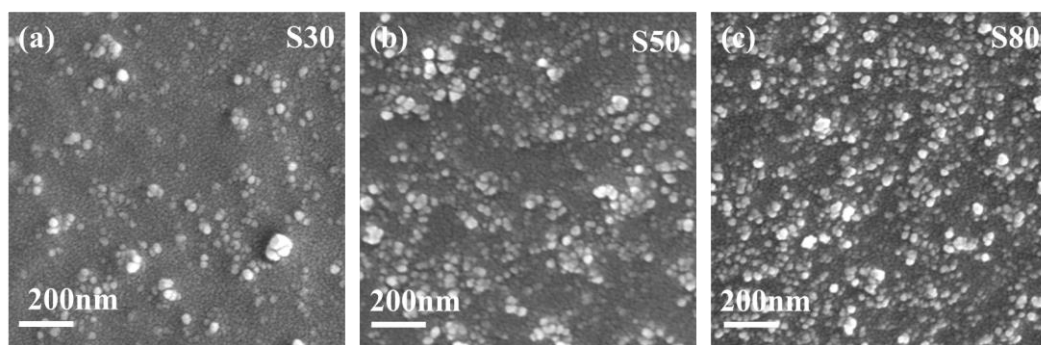


图 5.3 不同填料份数填充硅橡胶的断裂面 SEM 图像: (a) 30 phr, (b) 50 phr, (c) 80 phr。
所有比例尺均为 200 纳米

5.3.2 拉伸样品的力学性能

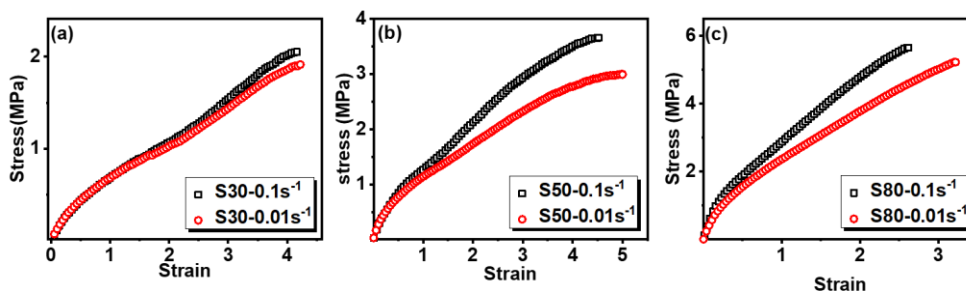


图 5.4 不同填料份数填充硅橡胶的在应变速率为 0.1 s^{-1} 和 0.01 s^{-1} 时的应力-应变曲线: (a) S30, (b) S50, (c) S80

图 5.4 为各试样在不同应变速率下的应力-应变曲线。对于不同填料份数的样品, 拉伸强度随着填料份数的增加而增加, 但 S80 的断裂伸长率最小, 这表明粘弹性随着填料份数的增加而减小。其中, S30、S50 和 S80 在应变速率为 0.1 s^{-1} 时的抗拉强度分别为 2.04 MPa、3.65 MPa 和 5.65 MPa, 在应变速率为 0.01 s^{-1} 时的抗拉强度分别为 1.89 MPa、3.00 MPa 和 5.22 MPa。断裂伸长率方面, S30 略小于 S50, 而 S80 则明显小于 S50。此外, 较高的应变速率会促使样品的断裂。其中, 应变速率为 0.1 s^{-1} 时, S30、S50 和 S80 的断裂伸长率分别为 400%、450% 和 260%, 应变速率为 0.01 s^{-1} 时, 断裂伸长率分别为 410%、490% 和 320%。此外填料分数越高, 模量越大。应变速率为 0.1 s^{-1} 时, S30、S50 和 S80 的模量分别为 1.17 MPa、2.22 MPa 和 6.31 MPa; 应变速率为 0.01 s^{-1} 时, S30、S50 和 S80 的模量分别为 1.16 MPa、2.21 MPa 和 5.98 MPa。

5.3.3 力学响应下填料网络演化

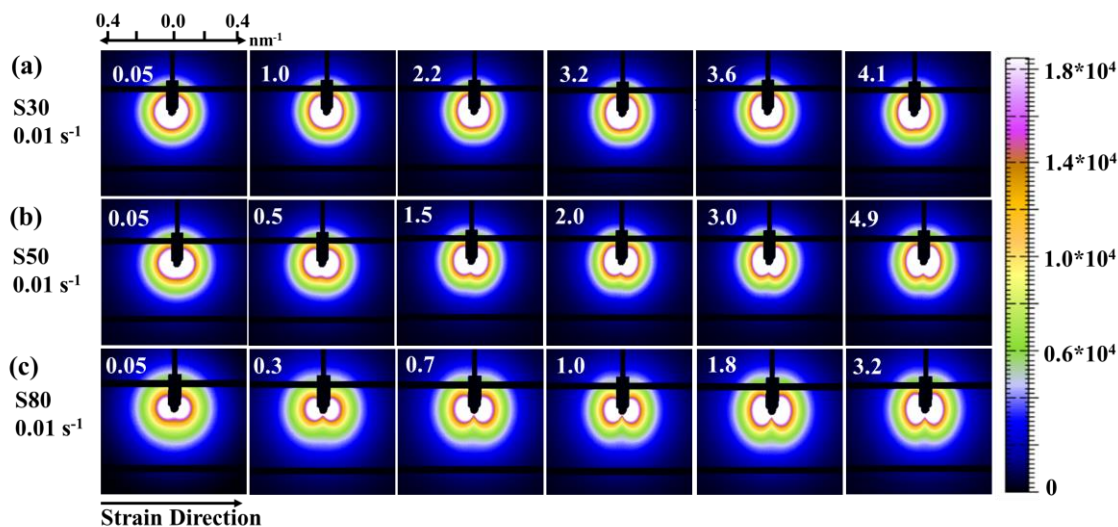


图 5.4 在不同拉伸速率条件样品对应于不同应变的二维散射花样演化图：(a) S30、(b) S50、(c) S80

应变速率为 0.01 s^{-1} 时，S30、S50 和 S80 的二维 SAXS 图演化如图 5.4 所示。这里注意到，在当前布局下的最小 q 为 0.024 nm^{-1} 。一般情况下，随着应变的增加，原始的各向同性二维 SAXS 模式逐渐转变为各向异性，且特征越来越明显。但随着 S80 ~ S30 填充率的降低，各向异性变得模糊。有趣的是，S30 样品在整个拉伸过程中，各向异性很难区分，如图 5.4 (a) 所示。0.1 s^{-1} 数据集遵循非常相似的演化特征，因此这里为了简洁而省略了这部分二维图像。

本论文选取了每轮实验中第一帧作为初始样品的衍射花样。对于填充分数较高的 S80，二维散射花样在大应变情况下呈现出如图 5.5 所示的明显的双翼 (double-wings) 图案，这表明聚集体在拉伸过程中呈现出明显的取向^[27, 28]。然而，随着填料分数从 80 phr 降低到 30 phr，双翼图案变得越来越模糊。即使在断裂应变下，30 系列的双翼型也完全消失。这表明致密聚集网络在当前的 q 区域更容易变形。

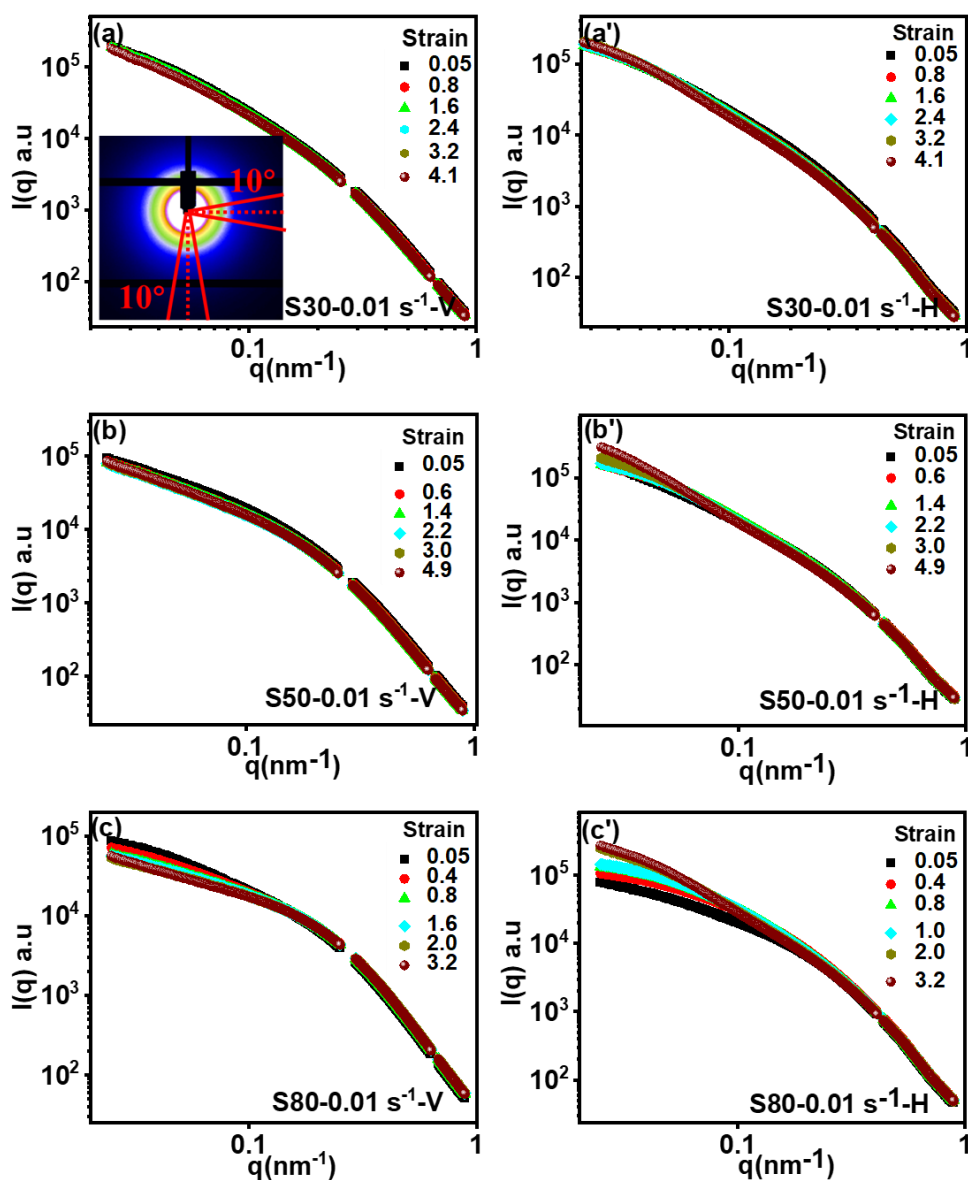


图 5.6 应变速率为 0.01 s^{-1} 时, S30 (a, a'), S50 (b, b'), S80 (c, c') 在垂直方向(a, b, c)和水平方向(a', b', c')的一维 SAXS 曲线。而插图部分演示了扇形积分的方法

因此, 为了定量分析填料网络在拉伸过程中的演化, 对上一节所示的二维散射图样进行扇形积分。为了避免探测器 Pilatus 2M 的影响, 本论文在水平和垂直方向分别做圆心角为 20° 的扇形积分, 如图 5.6 (a) 中的红线所示, 分别将水平方向和垂直方向积分得到的曲线命名为 H 和 V。此外, 所有曲线的 q 区域均为 0.024 nm^{-1} 至 0.88 nm^{-1} 。如图 5.5 (a-c) 和图 5.5 (a'-c') 所示。有趣的是, 不同填充分数的样品在 $I-q$ 曲线上表现出不同的演化。对于 S30, 在拉伸过程中几乎看不出差异。而对于 S80, 随着应变的增加, 低 q 区水平方向的强度显著增

大，而垂直方向的强度明显减小。对于 S50，情况似乎介于这两种情况之间。

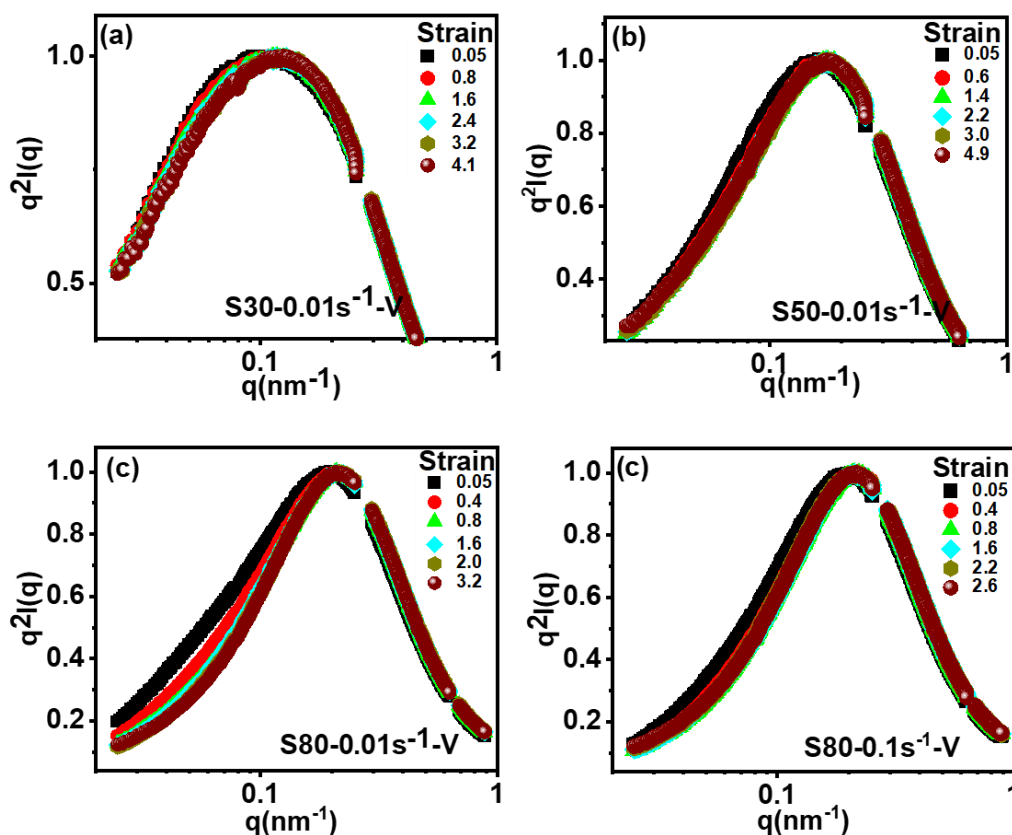


图 5.7 垂直于拉伸方向一维 SAXS 曲线的 Kratky 表达:(a) S30-0.01 s⁻¹, (b) S50-0.01 s⁻¹, (c) S80-0.01 s⁻¹, (d) S80-0.1 s⁻¹

为了进一步确定聚合网络的演化，本论文对不同应变下的一维曲线进行了 Kratky 变换。图 5.7 展示了垂直方向一维散射曲线的 Kratky 变换图。所有样品在中 q 区域均有一个明显且位置固定的峰这说明在拉伸过程中聚集体在垂直方向并未发生尺寸改变。此外对于 S30，其曲线基本重合，说明在拉伸过程中在此 q 范围下，填料网络均为发生明显变化。而 S80 phr 的样品在小 q 区域的强度则随着应变增大而减小。

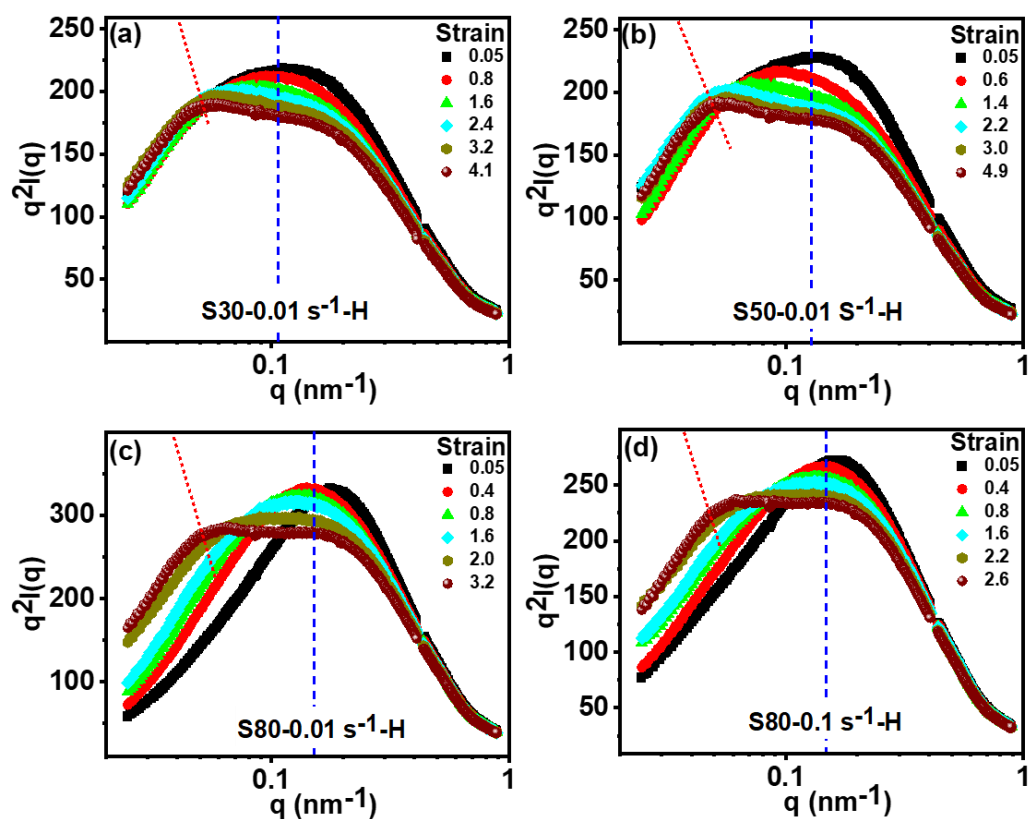


图 5.8 水平方向一维 SAXS 曲线的 Kratky 表达:(a) S30-0.01 s⁻¹, (b) S50-0.01 s⁻¹, (c) S80-0.01 s⁻¹, (d) S80-0.1 s⁻¹

同时也对水平方向的一维散射曲线进行了 Kratky 变换并展示在图 5.8 中。与垂直方向类似，在中 q 区域出现了一个明显且独立于应变的峰。不同的填充分数呈现出本质差异。对于 S30，当应变超过 1.5 左右的临界应变点时，初始较宽的峰值似乎被分离，如图 5.8 (a) 所示但是不同于垂直方向，水平方向的 Kratky 变换中，在小 q 区域出现了一个随着应变而变化的峰。随着应变的不断增大，这个峰的位置朝着小 q 方向单调减小，说明在水平方向填料网络的相关长度在不断增加。值得注意的是，随着应变的增大，小 q 处的峰似乎发生了突变，说明填料网络在此应变下发生了明显的结构变化。

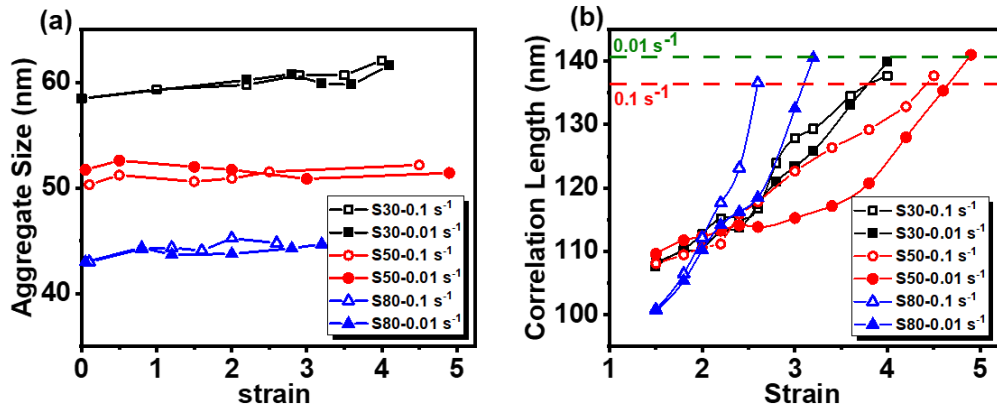


图 5.9 (a) 聚集体尺寸随应变演化；(b) 相关长度随应变演化

利用上文中提到的方法，通过 3 个对数正态函数分别提取 SAXS 曲线在水平方向上的峰值位置以及相应的初级粒子、聚集体尺寸和聚集体间相关长度。竖直方向和水平方向 SAXS 曲线中 q 区的峰值位置一致表明变形过程中骨料尺寸基本不变，如图 5.9 (a) 所示。S30、S50 和 S80 的团聚粒径分别在 44 纳米、52 纳米和 60 纳米左右，似乎与应变速率无关。当应变大于 1.5 时，可以从散射曲线中提取到相关长度。随着应变的进一步增大，三种样品的相关长度均增大。有趣的是，在相同应变速率 (0.01 s^{-1}) 下，S80 在初始应变时相关长度最小，而在相同应变的 S50 相关长度最大。此外在应变速率为 0.01 s^{-1} 和 0.1 s^{-1} 时，S30、S50 和 S80 在断裂应变时的相关长度分别约为 140 纳米和 136 纳米。

5.4 结果讨论

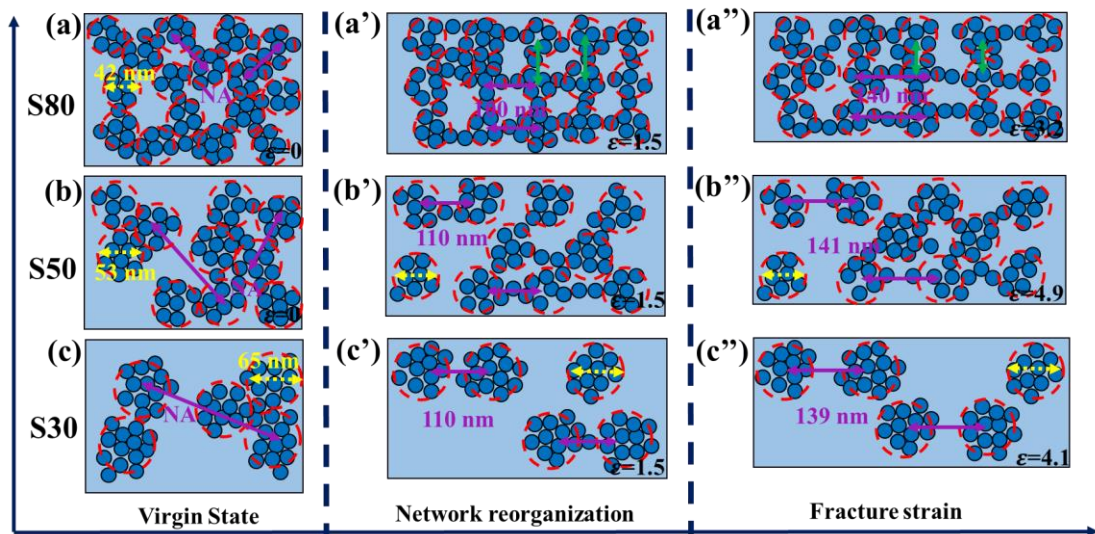


图 5.10 静态样品(a, b, c)和拉伸过程中(a', a'', b', b'', c', c'')填料网络结构演化示意图

通过原位拉伸 SAXS 方法, 本论文发现了一些有趣的现象, 特别是通过观察不同外场强度下平行和垂直于拉伸方向的 SAXS 强度和 q 依赖关系, 发现了填料网络的取向和重排行为。由此, 可以明确和讨论填料网络的内在差异以及与填料分数相关的填料-填料相互作用和填料-橡胶相互作用。

首先, 在 SAXS 和 SEM 的基础上, 从静态样品可以清楚地观察到不同填料分数引起的填料网络的各种特征, 这是造成力学性能差异的主要因素之一。随着填料分数从 30 phr 增加到 50 phr 再到 80 phr, 聚集体粒径从 65 纳米减小到 53 纳米再到 42 纳米, 而团聚体数量密度大大增加。与 S30 相对孤立、分散程度较高的聚集体相比, S50 的聚集体相对连通、分散程度较好, 因此具有较高的弹性模量和拉伸强度^[20]。而在 S80 样品中, 团聚体分散性进一步提高, 且团聚体数量密度最高。当填料分数超过逾渗阈值时, 二氧化硅可以形成连接的填料网络, 通常报告为约 20 至 30 phr^[29]。当填料份数低于或高于逾渗阈值时^[6], 可能会出现显著不同的补强机制, 这在当前的工作中也得到了证明。Baeza 等人也认为不同的填料分数会导致不同的流变行为^[26]。此外, 大量的聚集体可能会占据梯度结合胶的空间, 特别是外层, 如当前工作中 80 phr 的情况, 会导致拉伸强度显著提高, 断裂伸长率下降^[10, 20]。

原位拉伸 SAXS 能够观测到填料网络动态演化的全过程。除了简单改变填料分数引起的力学性能差异外, 还了解填料网络的内在差异提供了更多信息。在静态状态下, 即使是 S80, 复合材料的相关长度也不明显, 这表明填料网络是多分散的, 最初没有方向性。一维 SAXS 曲线在水平方向和垂直方向, 中- q 范围内的相对稳定峰值证实了在拉伸过程中^[30], 作为填料网络基本单元的聚集体具有刚性, 且随着应变的增大而不易变形, 如图 5.9 (a) 所示。而在低- q 范围内, 强度和 q 依赖演化提供了以聚集体为单位的填料网络的结构因子。对于 30 phr 样品, 垂直方向强度不变进一步证实了填料在应变过程中为稳定基本单元, 且填料分布高度分散, 压缩相关性和重排可能导致垂直方向上的统计变化不显著, 很难产生 SAXS 强度的变化。而对于 S80 样品, 在低 q 范围内强度下降, 说明相对分布良好的团聚体被压缩并相互靠近(所谓排斥相互作用^[31]), 尽管聚集体体仍然高度多分散, 但相关长度减小。而在水平方向上, 当应变超过一定程度 (1.5 左右) 时, 随着应变的增加, 3 个样品均表现出一个新的峰, 且随着拉伸过程不断向低- q 移动。然而, 机制是不同的。对于 S30 样品, 峰值主要来自最初相邻团聚体的分离 (图 5.2 (a) 中 Kratky 表达的宽峰), 或者可以说是团聚体的破坏^[22]。而对于 S80 样品, 在低- q 范围内强度明显增加, 表明外场应变扩大了初始存在的相关长度。这一点从 SAXS 的二维图上也可以注意到, S80 样品出现了明显的蝴蝶花样, 通常情况下这被认为是连通网络的取向^[27, 28]。

而 S50 的情况则介于两者之间。有趣的是, 当应变速率为 0.01 s^{-1} 时, 所有样品在每个断裂应变周围都表现出相似的 140 纳米左右的相关长度。这可能主要源于链段和结合胶网络的伸长上限。断裂可能是由填充橡胶内部的弱填料-橡胶相互作用和弱填料-填料相互作用等薄弱环节引起的^[32]。 0.1 s^{-1} 的快速应变速率也证明了类似的独立于填料份数的相关长度, 进一步证实了上述讨论。而相关长度越小, 断裂伸长率越小, 说明快速变形可能导致更多的不可逆损伤^[15, 33], 也就是说, 一些损伤可能没有足够的松弛时间就会稳定下来从而产生裂纹。

综上所述, 本章内容讨论了填料网络在不同形态和拉伸速率下的动态演化。通过简单地改变填料的添加量, 就可以得到具有不同多层次结构和力学性能的硅橡胶复合材料, 而这是获得具有一定目标性能硅橡胶复合材料的一种简便且有效的方法。但是, 在硅橡胶复合材料的设计中无论是配方还是加工条件都需要考虑多方面的细节。大量的研究表明, 填料网络的形成与各种条件有关, 如填料的填充料、填料的结构度、填料的表面结构等。为此, 本论文旨在探究填料网络在拉伸过程中的动态演化。目前的工作更多地关注于填料网络的演化, 但结合胶网络在填充橡胶加固中的作用也不容忽视。

5.5 本章小结

结合应力-应变曲线、原位 SAXS 结果, 以及本构模型分析, 本章揭示了不同聚填料网络在不同拉伸速率下的动态演化规律。在变形过程中, 聚集体粒径分布保持稳定, 聚集体作为一个刚性组分在拉伸过程中, 其尺寸不会发生变化。其次, 在拉伸过程中, 填料网络随着应变的增大而不断变化。在拉伸方向, 填料网络的间距随着应变的增加而不断变大, 在此过程中, 填料网络发生了破坏, 耗散能量从而实现填料网络的补强效果。但是, 对于压缩方向, 填料网络间距并没有发生明显的变化, 说明在此填料网络的压缩是有限的。但值得注意的是, 在高填充情况下, 填料网络在垂直方向发生了明显的压缩, 这说明稠密填料网络的形变对于应变更敏感。而不同速率的样品呈现出了不同的力学性能。而在填料网络演化上, 似乎并没有出现明显的聚集体演化差异, 说明拉伸速率导致的力学差异可能来源于结合胶网络对于速率的敏感性。此外对于处于断裂前的样品, 填料网络呈现出相似的结构, 说明填料网络在断裂前的形态可能不随拉伸速率和填料份数的增加而改变。本章内容揭示了不同填充比例及不同应变速率条件下的硅橡胶复合材料的关键结构特征, 并为变形过程中填料网络的演化提供了新的见解。

参考文献

- [1] PAPON A, MONTES H, HANAFI M, et al. Glass-Transition Temperature Gradient in Nanocomposites: Evidence from Nuclear Magnetic Resonance and Differential Scanning Calorimetry [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(6): 065702.
- [2] BALAZS A C, EMRICK T, RUSSELL T P. Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet [J]. *Science*, 2006, 314(5802): 1107-10.
- [3] SCHAEFER D W, JUSTICE R S. How Nano Are Nanocomposites? [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(24): 8501-17.
- [4] KOHLS D J, BEAUCAGE G. Rational design of reinforced rubber [J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002, 6(3): 183-94.
- [5] LITVINOV V M, ORZA R A, KLÜPPEL M, et al. Rubber-Filler Interactions and Network Structure in Relation to Stress-Strain Behavior of Vulcanized, Carbon Black Filled EPDM [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(12): 4887-900.
- [6] ZHAO D, GE S, SENSES E, et al. Role of Filler Shape and Connectivity on the Viscoelastic Behavior in Polymer Nanocomposites [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(15): 5433-8.
- [7] KUMAR S K, BENICEWICZ B C, VAIA R A, et al. 50th Anniversary Perspective: Are Polymer Nanocomposites Practical for Applications? [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(3): 714-31.
- [8] YAN F, ZHANG X, LIU F, et al. Adjusting the properties of silicone rubber filled with nanosilica by changing the surface organic groups of nanosilica [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 75: 47-52.
- [9] KLONOS P A, GONCHARUK O V, PAKHLOV E M, et al. Morphology, Molecular Dynamics, and Interfacial Phenomena in Systems Based on Silica Modified by Grafting Polydimethylsiloxane Chains and Physically Adsorbed Polydimethylsiloxane [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(7): 2863-77.
- [10] HUANG L-Z, SHUI Y, CHEN W, et al. How the Aggregates Determine Bound Rubber Models in Silicone Rubber? A Contrast Matching Neutron Scattering Study [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020, 39(3): 365-76.
- [11] ŞERBESCU A, SAALWÄCHTER K. Particle-induced network formation in linear PDMS filled with silica [J]. *Polymer*, 2009, 50(23): 5434-42.
- [12] LI X, TIAN C, LI H, et al. Combined effect of volume fractions of nanofillers and filler-polymer interactions on 3D multiscale dispersion of nanofiller and Payne effect [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 152: 106722.

- [13] TIAN C, CHU G, FENG Y, et al. Quantitatively identify and understand the interphase of SiO₂/rubber nanocomposites by using nanomechanical mapping technique of AFM [J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 170: 1-6.
- [14] FRÖHLICH J, NIEDERMEIER W, LUGINSLAND H D. The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2005, 36(4): 449-60.
- [15] YANG T-T, SHUI Y, WEI C-S, et al. Effect of cyclic straining with various rates on stress softening/hysteresis and structural evolution of filled rubber: A time-resolved SANS study [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 242: 110100.
- [16] SONG Y, ZHENG Q. Concepts and conflicts in nanoparticles reinforcement to polymers beyond hydrodynamics [J]. *Progress in Materials Science*, 2016, 84: 1-58.
- [17] HOSSEINI S M, RAZZAGHI-KASHANI M. Catalytic and networking effects of carbon black on the kinetics and conversion of sulfur vulcanization in styrene butadiene rubber [J]. *Soft Matter*, 2018, 14(45): 9194-208.
- [18] RISHI K, BEAUCAGE G, KUPPA V, et al. Impact of an Emergent Hierarchical Filler Network on Nanocomposite Dynamics [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(20): 7893-904.
- [19] KANG X-W, LIU D, ZHANG P, et al. Revisiting Silica Networks by Small-angle Neutron Scattering and Synchrotron Radiation X-ray Imaging Techniques [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020, 38(9): 1006-14.
- [20] LIU D, SONG L, SONG H, et al. Correlation between mechanical properties and microscopic structures of an optimized silica fraction in silicone rubber [J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 165: 373-9.
- [21] SONG L, WANG Z, TANG X, et al. 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): 7249-57.
- [22] CHEN L, SONG L, LI J, et al. From the Volume-Filling Effect to the Stress-Bearing Network: The Reinforcement Mechanisms of Carbon Black Filler in Natural Rubber [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2016, 301(11): 1390-401.
- [23] BEUTIER C, SERGHEI A, CASSAGNAU P, et al. In situ coupled mechanical/electrical/WAXS/SAXS investigations on ethylene propylene diene monomer resin/carbon black nanocomposites [J]. *Polymer*, 2022, 254: 125077.
- [24] LI Y W, LIU G F, WU H J, et al. BL19U2: Small-angle X-ray scattering beamline for biological macromolecules in solution at SSRF [J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2020, 31(12).
- [25] TIAN N, WANG T, TU X, et al. Cyclic tensile machine with wide speed range for in situ

- neutron/X-ray scattering study on elastomers [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2020, 91(1): 015113.
- [26] BAEZA G P, GENIX A-C, DEGRANDCOURT C, et al. Multiscale Filler Structure in Simplified Industrial Nanocomposite Silica/SBR Systems Studied by SAXS and TEM [J]. *Macromolecules*, 2012, 46(1): 317-29.
- [27] EHRBURGER-DOLLE F, HINDERMANN-BISCHOFF M, LIVET F, et al. Anisotropic Ultra-Small-Angle X-ray Scattering in Carbon Black Filled Polymers [J]. *Langmuir*, 2001, 17(2): 329-34.
- [28] RHARBI Y, CABANE B, VACHER A, et al. Modes of deformation in a soft/hard nanocomposite: A SANS study [J]. *Europhysics Letters (EPL)*, 1999, 46(4): 472-8.
- [29] SCHNEIDER G J, VOLLNHALS V, BRANDT K, et al. Correlation of mass fractal dimension and cluster size of silica in styrene butadiene rubber composites [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 133(9): 094902.
- [30] SHUI Y, HUANG L, WEI C, et al. Intrinsic properties of the matrix and interface of filler reinforced silicone rubber: An in situ Rheo-SANS and constitutive model study [J]. *Composites Communications*, 2021, 23.
- [31] BAEZA G P, GENIX A-C, DEGRANDCOURT C, et al. Multiscale Filler Structure in Simplified Industrial Nanocomposite Silica/SBR Systems Studied by SAXS and TEM [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(1): 317-29.
- [32] CANDAU N, OGUZ O, PEUVREL-DISDIER E, et al. Effect of the Strain Rate on Damage in Filled EPDM during Single and Cyclic Loadings [J]. *Polymers (Basel)*, 2020, 12(12).
- [33] YANG B J, KIM B R, LEE H K. Micromechanics-based viscoelastic damage model for particle-reinforced polymeric composites [J]. *Acta Mechanica*, 2012, 223(6): 1307-21.

第6章 总结及展望

6.1 总结

硅橡胶由于较好的耐热性、耐辐射性、耐候性等特点而被广泛运用在航空航天、高铁装备、国防工业等多领域之中。但是硅橡胶较低的交联密度导致纯硅橡胶的强度很低，因而需要对其填充补强。此外由于硅橡胶广泛的服役条件因而需要有针对性的设计加工及配方参数，这其中所涉及到的物理问题极为复杂。由于填料的加入使得硅橡胶内部形成了复杂的多层级结构，且通常是非平衡非稳定多尺度的，同时受限于表征技术，硅橡胶复合材料中多层级结构的演化机制还尚未完全清楚，这很大程度上限制了硅橡胶复合材料工艺技术的进一步发展和革新。针对这些问题，本论文旨在探索硅橡胶弹性体复合体系在不同内外因素下多层级结构的演化，通过定量化的剖析填料网络及结合胶网络结构演化过程及其与宏观力学性能之间的对应关系，致力于推动和加深对填充补强硅橡胶物理机制的理解和认识。首先本论文开发了一套结合中子及同步辐射 X 射线小角散射优势的用于多层级结构原位表征的实验方法，并通过适合的模型拟合得到了多层级结构定量化的结构参数。之后基于这一方法，设计了填料份数、填料尺寸、应变速率等内外因素以模拟加工过程中的各种配方参数及不同服役条件。通过开展一系列的离线、原位实验，加深了对复合材料中多层级结构形成的认识，填补了多层级结构协同作用物理机制的空白，这对以后适配于不同服役条件下硅橡胶复合材料的设计具有重要的指导意义。论文的主要研究结果如下：

(1) 开发用于复合材料多层级结构表征的方法，主要从实验方法和数据处理两个方面入手。首先是实验方法方面，由于多层级结构小角散射信号通常是耦合的，通过衬度匹配、氘代链标记等方法实现了小角散射信号的解耦合；同时利用同步辐射 X 射线的时间分辨性和自制的拉伸装置实现了应变速率在 0.001 s^{-1} 至 0.1 s^{-1} 之间多层级结构演化的观测。其实是数据处理方面，针对解耦合后的小角散射曲线，探索了适用于不同形态填料网络及结合胶网络的拟合模型以得到其定量化的结构参数，并通过低场核磁等技术加以佐证，在实空间和倒易空间中得到了尺度在纳米至亚微米的结构信息。通过应用这套方法，能够实现对于多层级结构的静态、动态结构演化的定量分析，为后续的研究奠定了基

础。

(2) 本工作设计了填料份数在 5-80 phr 的不同硅橡胶复合材料, 并利用上述方法对复合材料多层级结构进行了探究。首先在填料份数 10 至 30 phr 之间存在一个逾渗阈值 Φ_{Si}^c 。当 Φ_{Si} 在 Φ_{Si}^c 以下时, 复合材料中聚集体主要以孤立聚集体的状态存在, 而在高于 Φ_{Si}^c 时, 填料表现为连通网络。其次根据衬度匹配小角散射及 MSE-FID 的结果, 结合胶厚度独立于填料份数, 所有样品的结合胶厚度均为 8.6 纳米, 且在填料表面呈梯度分布。最后在 80 phr 样品中发现了结合胶的“双连续”结构, 其 3 个特征长度为 41、100 和 234 纳米, 分别与管径、长度和相关长度相关。这表明, 填料网络和聚合物网络结构是相互渗透的。

(3) 本工作设计了一系列具有不同尺寸、形状、表面化学结构的二氧化硅填料并考察了这些因素对于多层级结构演化的影响。首先, 二氧化硅填料的形状是决定复合材料中聚集体形成的关键因素, 因此具有复杂拓扑结构的气相法及沉淀法二氧化硅能够提供较好的补强效果。而支化的聚集体在基体中通过界面相互作用形成连通的填料网络并与结合胶网络耦合从而发挥协同作用提升复合材料的断裂应变。二氧化硅的表面化学结构能够很大程度上影响结合胶网络的形成与融合。对于粒径相同的二氧化硅填料, 提升二氧化硅表面的疏水性能能够大幅提升结合胶的含量。而表面接枝聚二甲基硅氧烷分子链能够进一步地提升填料-聚合物的界面相互作用, 从而形成较高含量的结合胶。此外这种更强的填料-聚合物界面相互作用同样能够导致填料的聚集但是无法形成连通的填料网络。而结合胶含量的上升会导致基体中刚性分子链数量的增大, 从而使得复合材料的拉伸强度增大但断裂伸长率降低。

(4) 本工作通过同步辐射 X 射线小角散射原位拉伸实验, 进一步探究了不同形态的填料网络在不同应变速率下的演化机制。首先在应变过程中, 聚集体作为一个刚性单元在拉伸过程中, 其尺寸不会发生变化。其次, 在拉伸方向, 填料网络的间距随着应变的增加而不断变大, 在此过程中, 填料网络发生了破坏, 耗散能量从而实现填料网络的补强效果。但是在填料网络在不同填料份数下表现出了不同破坏机制。最后, 尽管不同速率的样品呈现出了不同的力学性能, 但是在填料网络演化上, 似乎并没有出现明显的聚集体演化差异, 说明拉伸速率导致的力学差异可能来源于结合胶网络对于速率的敏感性。而对于处于断裂前的样品, 填料网络呈现出相似的结构, 说明填料网络在断裂前的形态不随拉伸速率和填料份数的增加而改变。

6.2 展望

基于本论文的研究结果及本人的理解和认识，希望对硅橡胶复合材料多层次的认识做以下展望：

(1) 前期的研究表明采用衬度匹配中子小角散射和低场核磁联用的方法研究弹性体复合材料中静态的定量化多层次结构具有独特的优势，同时同步辐射小角散射也能够很好的研究拉伸过程中复合材料填料网络的动态演化。但是对于目前公认的存在于复合材料中的现象，如 Payne 效应、Mullins 效应等，由于复合材料复杂的多层级结构仅凭静态的结合胶网络和填料网络静态、动态演化规律还不能完美解释。目前通过同步辐射原位 X 射线散射能够很好的解释填料网络的动态结构，但是由于 X 射线对于轻元素不敏感，因此无法探测结合胶网络的动态演化。因此通过新的原位技术实现对结合胶网络的动态结构表征可能是进一步认识复合材料多层次结构演化的一个潜在突破口。

(2) 本论文所涉及的外场条件仅为应变情况，而硅橡胶复合材料的真实服役条件通常为多场耦合。因此对于硅橡胶在多外场耦合（温度场、辐射场等）多层次网络的演化还需要进一步地认识，以预测在真实服役环境下硅橡胶的力学性能演变。此外由于衬度匹配需要对硅橡胶样品进行溶胀，因而难以进行外场条件下原位实验，但是通过氘代链标记结合胶显影技术可以探究不同填料结构在外场条件下的演变。

(3) 本文研究了聚合物多层次结构在纳米到亚微米尺度下的结构演化，因此对于分子链由于吸附而产生的不同构象研究还存在不足，可以进一步结合宽频介电谱等方法研究在不同样品中结合胶层分子链的构象演化，以更深入的理解结合胶网络的融合机制；此外，通过 X 射线 Nano CT、激光共聚焦显微镜等方法对于微米尺度的填料网络进行定量化的表征，可以帮助我们理解在介观尺度上多层次结构对力学性能的影响。

致 谢

时光荏苒，岁月如梭，转眼间六年的博士研究生学习生涯即将结束，在这六年的时间里，有笑有泪，有苦有甜，但是同样也是收获满满。还记得六年前收到中国工程物理研究院的录取通知书时，通知书印着“筑国防基石，做民族脊梁”的中物院精神，那时的我还没有能够体会到这句话的责任与分量。当来到这里之后，中物院人兢兢业业、细致入微的工作精神让我重新认识到了“新中物院人”的拼搏与奋斗，这也一直激励着我勇往直前。幸运的是，三年前我通过了转博考核进入了中国科学技术大学同步辐射国家实验室进行联合培养并继续攻读博士学位。科大浓厚的学术氛围，让我能够在这片沃土中吸取养分快速成长。而中物院和中科大更是为我揭开了大科学装置的神秘面纱，从中国绵阳研究堆到中国散裂中子源，从合肥光源到上海光源，每一次与大科学装置相遇都能让我无比震撼。从刚踏入研究生阶段的迷茫，到实验失败的失意，再到准备毕业的焦虑，通过这六年的学习，我收获的不仅仅是一个博士学位，更是对人生的一次历练。因此，我希望借此机会对帮助和鼓励过我的所有人表达最诚挚的谢意。

首先我想感谢中物院的导师孙光爱研究员。科研工作方面，孙老师忘我的工作热情，精益求精的科研态度、勤勤恳恳的工作作风都是我终生学习的榜样。在日常生活方面，孙老师平易近人，随时关注学生的急难愁盼，倾尽所能帮助学生。此外我也希望在此感谢中科大的导师李良彬研究员，李老师一丝不苟的科研精神和兢兢业业的工作态度让我在科大的学习学习中受益良多。在此谨向两位恩师表示最诚挚的谢意和祝福！

感谢中国绵阳研究堆中子科学平台和中国科学技术大学软物质智能制造实验室给我提供了良好的科研环境和条件。感谢刘栋副研究员在实现设计和论文撰写中提供的帮助和指导，也感谢师兄手把手将我领入了中子小角散射的大门。同时也想感谢陈威副研究员在科大期间对于我低场核磁学习上的帮助与指导。感谢孙良卫老师、陈良老师和陈杰副研究员在小角散射实验中对我的帮助和指导。感谢西科大宋丽贤老师在样品制备方面的帮助。感谢中物院二所的闫红梅老师，对我学习和生活的悉心关怀；同时也感谢中国科学技术大学同步辐射国家实验室的邱友凤老师和 209 所有的老师们。

感谢六年期间认识的每一位同学，感谢一起去科大的路增奇和阮政霖；感谢 NP 和科大的小伙伴们。更要感谢已经毕业的王亭亭师姐和税悦。同时也要感

谢曾一起并肩奋斗的杨敬浩和王柏桦以及杨俊杰、王昶丰和杨朝文师弟，咱们青山不改绿水长流。还有很多无法一一列举姓名的老师和同学，感谢他们给我的帮助和关心。

感谢孔建尧，如果不是一次次的深夜通话和鼓励，我可能真的很难坚持下来；感谢张晓宁师妹，期待再一次踏上征程；感谢万美仪，每当我回重庆时都积极组织聚会，以后回重庆了一定常聚。感谢张若铮和赵廷秋，虽然我们自称是“fake friends”，但是一起从泥泞中走过的友谊是无法忘怀的。

最后，我还想感谢生我养我的父母，是你们的鼓励和帮助让我有信心和决心完成博士学位。也是你们的支持，让我能够勇敢追梦，实现自己的理想。

黄粒朝

2023年3月24日

在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

已发表学术论文:

- [1] **Li-Zhao Huang**, Yue Shui, Wei Chen, Zhong-Ming Li, Hong-Tao Song, Guang-Ai Sun*, Jia-Zhuang Xu, Gan-Ji Zhong and Dong Liu*. How the Aggregates Determine Bound Rubber Models in Silicone Rubber? A Contrast Matching Neutron Scattering Study. *Chinese J. Polym. Sci*, 2021, 39(3): 365-376.
- [2] **Li-Zhao Huang**, Chao-Wen Yang, Kun Song, Ting-Ting Yang, Jia-Zhuang Xu, Guang-Ai Sun*, Zhong-Ming Li, and Dong Liu*. Elongation induced demonstration of the fraction dependent filler network structures in silicone rubber: an in situ SAXS study. *Polymer*, Volume 274, 2023, 125926.
- [3] Yue Shui, **Li-Zhao Huang**, Cheng-Sha Wei, Jie Chen, Li-Xian Song, Guang-Ai Sun*, Ai Lu and Dong Liu*, Intrinsic properties of the matrix and interface of filler reinforced silicone rubber: An in situ Rheo-SANS and constitutive model study, *Composites Communications*, Volume 23, 2021,100547
- [4] Yue Shui, **Li-Zhao Huang**, Cheng-Sha Wei, Guang-Ai Sun*, Jie Chen, Ai Lu, Liang-Wei Sun and Dong Liu*. How the silica determines properties of filled silicone rubber by the formation of filler networking and bound rubber, *Composites Science and Technology*, 2021, 215,109024.

待发表学术论文:

- [1] **Li-Zhao Huang**, Chao-Wen Yang, Kun Song, Ting-Ting Yang, Jia-Zhuang Xu, Guang-Ai Sun*, Zhong-Ming Li, and Dong Liu*. Effects of Various Filler Shapes and Surfaces on Tuning the Hierarchical Structures and Reinforcement of Silicone Rubbers. surfaces and interfaces, in revising.