

中国科学技术大学
博士学位论文



二氧化硅/硅橡胶复合材料的界面
作用及增强机制

作者姓名： 宋丽贤
学科专业： 材料加工工程
导师姓名： 李良彬 研究员
完成时间： 二〇一七年五月一日

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



Surface interaction and reinforcement mechanism in silicon rubber filled silica

Author : Lixian Song

Speciality : Materials Processing Engineering

Supervisors : Prof. Liangbin Li

Finished time: May 1th, 2017

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: _____

本论文的研究工作得到国家自然科学基金委基金项目
(51573177、U1530114) 的资助

This thesis is supported by the National Natural Science
Foundation of China (51573177、U1530114)

摘要

橡胶纳米复合材料优异的力学性能取决于高分子链网络与纳米填料网络的协同效应。然而,受填料网络非平衡、非均匀和多尺度结构特点以及现有研究方法和技术的限制,使得填料在橡胶基体中的多尺度结构和三维空间分布的系统实验数据尚未形成,关于橡胶分子链和填料软硬双网络的协同作用的物理机制尚不清楚,目前只停留在一些唯象的描述上。基于上述研究背景,本论文采用了同步辐射 X 射线三维纳米成像技术与流变、硫化研究方法相结合的技术手段,以二氧化硅补强硅橡胶体系为模型研究对象,通过选用不同类型的填料和对填料进行表面修饰,构建了三种不同界面作用强度的硅橡胶/二氧化硅(VMQ/SiO₂)复合模型体系,提出复合体系中填料聚集体以结合胶为媒介的三维填料网络结构,并研究了填料网络在外场作用下的结构演变行为,获得了纳米填料的结构演变参数与宏观力学性能定量的对应关系,旨在促进和加深对填料增强橡胶微观物理机制的理解。本论文的主要研究结果和结论如下:

1) 通过改变二氧化硅填料表面的化学性质,得到了具有强的($\varepsilon_{pn} = -5.2 \text{ kT}$)和弱的($\varepsilon_{pn} = -0.36 \text{ kT}$)二氧化硅-硅橡胶界面排斥作用的纳米复合材料。发现二氧化硅纳米粒子的加入($< 2 \text{ vol}\%$),使具有强界面排斥作用的 VMQ/SiO₂ 复合体系的粘度出现反常降低现象(降低了约 15%),然而具有弱界面排斥作用的 VMQ/SiO₂ 复合体系并没有发现类似的降粘行为,其粘度变化符合流体动力学补强效应。通过理论计算可知:在具有强硅橡胶-二氧化硅界面排斥作用的复合体系中,二氧化硅颗粒表面硅橡胶分子链的覆盖率约为 2%,而在弱界面排斥作用体系中,硅橡胶分子链在填料表面的覆盖率达到 100%。上述研究结果表明,强排斥界面作用的复合体系中聚合物分子链在二氧化硅表面低的覆盖率导致聚合物基体和填料间无法进行有效的荷载传输,进而使得体系的粘度和模量降低。

2) 在内容(1)研究结果的基础上,又分别设计了两种具有界面吸引作用的 VMQ/SiO₂ 模型研究体系,对比研究了具有界面吸引和排斥作用的 VMQ/SiO₂ 复合体系的硫化动力学行为。通过定量计算发现相同填料含量(40 phr)的情况下,填料界面吸附的聚合物分子链数量(结合胶含量)越多,对硫化反应的抑制效果越明显,论文提出了二氧化硅填料网络的模型概念:填料聚集体以包覆在其表面的聚合物分子链(结合胶)为媒介相互连接,形成了填料网络结构。解释了填料影响橡胶硫化的动力学机制。

3) 采用同步辐射 X 射线三维纳米成像技术直观观察了三维空间相互连通的填料网络并研究了填料网络结构随应变的变化规律。发现拉伸诱导下填料网络和硅橡胶分子链网络发生了相分离。通过定量分析填料网络结构特征参数与宏观力学性能随应变变化的对应关系,证实了复合体系中填料充当了可逆高功能交联点

的角色。填料与填料间或者填料与硅橡胶间的可逆结合能够有效地耗散机械能，进而达到增强增韧的效果。

本论文的主要创新点：

1) 通过模型理论计算，揭示了具有排斥界面作用的 VMQ/SiO₂ 复合体系中填料表面硅橡胶分子链的构象和承担荷载的链段浓度随界面排斥作用力的变化规律。

2) 发展了同步辐射 X 射线三维纳米原位成像技术研究二氧化硅填料网络及结构演变行为，直观观察到了二氧化硅填料分子链网络和硅橡胶分子链网络拉伸诱导下的相分离现象，揭示了填料补强硅橡胶的物理机制。

关键词：硅橡胶 二氧化硅 补强 流变 硫化 同步辐射 X 射线纳米成像

ABSTRACT

The high special strength of rubber nanocomposites come from the synergistic interactions of rubber molecule chain network and filler network. However, due to the intrinsic complexity of filler network and the restriction of analyzing techniques, the systematic experimental data of filler such as multi-scale structure and three dimensional distribution in the rubber matrix are still lack. The contribution of filler network to the mechanical properties and the physical mechanism of hard and soft double network coordinating role are described through some phenomenological methods.

In this work, the synchrotron radiation X-ray nano-computed tomography (Nano-CT) technique combined with rheological and vulcanization research methods were used to study silicon rubber composites filled silica. Three types of silicon rubber/silica composites with different interactions from strong attraction to repulsion were developed through using different silica particles and surface modification. A

structure model of filler network mediated by bound rubber was proposed in rubber composites with attractive surface interaction. The structure evolution of filler network during deformation was observed. The relation between characteristic parameter of filler network and macro-mechanical properties was quantitatively analyzed. This work will promote a better understanding about filler reinforced microscopic physical mechanisms. The main results and conclusions are summarized as follows:

1) The repulsive interaction strengths between silicon rubber and silica nanoparticles, ε_{pn} , was controlled through varying surface chemistry of nanoparticles. Linear viscoelastic measurements of rubber composites show dramatic changes with ε_{pn} : an inclusion of ~ 2 vol% of nanoparticles ($\varepsilon_{pn} = -5.2$ kT) leads to a reduction in zero-shear viscosity of $\sim 15\%$, while the viscosity of rubber composites with $\varepsilon_{pn} = -0.36$ kT can be well understood by hydrodynamic effect of nanoparticles with an adsorbed rubber layer at the interface. Theoretical analyses show a depletion layer surrounding nanoparticles with $\sim 2\%$ surface coverage when surface interaction is strong repulsion, in contrast to $\sim 100\%$ surface coverage when $\varepsilon_{pn} = -0.36$ kT. The results show that the low surface coverage in strong repulsive rubber composites can hardly assure an efficient load transfer between the rubber matrix and silica nanoparticles, leading to a reduction in viscosity.

2) On the basis of the previous research results, two kinds of VMQ/SiO₂

composites with interfacial adsorption were designed respectively. The difference of vulcanization behavior of VMQ/SiO₂ composites with interfacial adsorption and interfacial repulsion was compared. The results demonstrate that under the same filler content, the higher bound rubber content the more obvious the inhibitory effect on vulcanization reaction. We propose a structure model of filler network: filler aggregates coated rubber molecule chain (bound rubber) on surface as a bridge connected to each other to form the filler network structure.

3) Three-dimensional connected network of silica nanofiller was observed through in-situ synchrotron radiation X-ray nano-computed tomography (Nano-CT) technique. The structural evolution of silica nanofiller in silicone rubber matrix at different stains was investigated. The results show that Stress-induced phase separation between silica nanofiller and silicone polymer chain networks is observed during tensile deformation. The quantitative relationship between the structural parameters and the macroscopic mechanical properties of the filler network is analyzed. It is proved that the filler in the composite system acts as a reversible high functionality crosslinker. The reversible bonding between the filler and filler or filler and silicone rubber can effectively dissipate the mechanical energy and achieve the effect of enhancing mechanical properties.

The main innovations involved in this thesis:

1) The conformation and kinetic behaviors of the rubber molecule chains of interface layer in VMQ/SiO₂ composites with strong repulsion surface interaction were quantitatively analyzed.

2) The in-situ synchrotron radiation X-ray nano-computed tomography (Nano-CT) technique was employed to study the structural evolution of silica nanofiller in silicone rubber matrix at different stains. Stress-induced phase separation between silica nanofiller and silicone polymer chain networks is observed during tensile deformation.

Key Words: SiliconRubber, silica, Reinforcement, Rheology, vulcanization, Synchrotron radiation, X-ray nano-computed tomography

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 聚合物纳米复合材料	2
1.3 橡胶基纳米复合材料	3
1.3.1 填料	3
1.3.2 填料表面处理	5
1.3.3 硅橡胶的结构和性能	8
1.3.4 填料表面聚合物分子链的结构	8
1.3.5 填料表面聚合物分子链动力学	11
1.4 橡胶增强的理论模型	14
1.4.1 复合体系弹性模量预测	14
1.4.2 应力-应变行为模拟	14
1.5 填料补强橡胶纳米复合材料研究中存在的问题与挑战	18
1.5.1 填料网络结构的非平衡和非均匀性	18
1.5.2 研究方法和技术的局限性	18
1.6 论文的研究内容和研究意义	19
参 考 文 献	21
第 2 章 界面损耗诱导纳米二氧化硅/硅橡胶粘度降低的研究	33
2.1 引言	33
2.2 实验部分	34
2.2.1 实验原料	34
2.2.2 实验仪器	35
2.2.3 实验方法	36
2.3 实验结果	38
2.3.1 纳米二氧化硅的表面性能	38
2.3.2 纳米二氧化硅颗粒在硅橡胶基体中的分散状态	41
2.3.3 二氧化硅/硅橡胶复合材料的剪切流变性能	42

2.4 讨论.....	45
2.5 结论.....	49
参 考 文 献.....	51
第 3 章 结合胶对二氧化硅/硅橡胶硫化动力学行为的影响.....	59
3.1 引言.....	59
3.2 实验部分.....	60
3.2.1 实验原料.....	60
3.2.2 实验仪器.....	60
3.2.3 混炼工艺及样品制备.....	61
3.2.4 结合胶的收集和表征.....	62
3.2.5 分析测试.....	63
3.3 实验结果.....	63
3.3.1 二氧化硅含量和类型对结合胶含量和形态的影响.....	63
3.3.2 结合胶和对应二氧化硅的结构形态.....	64
3.3.3 流变曲线和硫化特征参数.....	66
3.3.4 硫化动力学过程分析.....	68
3.4 讨论.....	72
3.5 结论.....	73
参 考 文 献.....	75
第 4 章 X 射线 3D 纳米成像技术研究填料网络增强机理.....	79
4.1 引言.....	79
4.2 实验部分.....	80
4.2.1 实验原料.....	80
4.2.2 实验仪器.....	80
4.2.3 样品制备.....	83
4.2.4 X 射线纳米计算机断层扫描 (Nano-CT) 成像原理.....	84
4.2.5 X 射线纳米成像实验流程.....	85
4.2.5 成像数据处理.....	86
4.2.6 三维重构与数据分析.....	87
4.3 实验结果.....	89

4.3.1 拉伸和机械断裂实验	89
4.3.2 拉伸形变下填料网络结构演变的可视化观察	90
4.4 结果讨论	95
4.5 结论	98
参 考 文 献	100
第 5 章 总结与展望	107
5.1 总结	107
5.2 展望	109
致 谢	111
在读期间发表的学术论文与取得的研究成果	113

第 1 章 绪论

1.1 引言

高分子材料作为典型的软物质，在复杂的外场作用下，其分子链及网络结构容易发生构型转变、破坏和重新排列等结构的变化，使其发生松弛、蠕变和断裂等宏观力学行为，进而导致使用性能大幅下降，严重时甚至会危及到系统运行的可靠性和安全性。通常采用无机材料与之复合的方式来提升高分子材料的机械性能和使用稳定性^[1-2]。

无机纳米粒子的加入可以有效地提升高分子材料的性能，通常情况下纳米粒子在聚合物基体中的分散并不均匀，依据制备方式等不同的加工条件纳米粒子在基体中可以组合成不同的网络结构。典型的代表为橡胶高分子材料，一定填充量的无机纳米粒子加入后能够使橡胶的机械性能发生质的改变。尽管填料的加入能够显著改变聚合物的性能，但从物理本质上理解这一作用却面临着巨大的挑战。^[3]这主要是由于聚合物分子链结构本身具有多样性，无机纳米颗粒的加入，更加增加了体系的复杂性，目前对此缺乏理想的检测实验技术，因此，对聚合物纳米复合网络与宏观机械性能的关系，基本停留在唯象描述上^[4-5]。要设计出满足使用要求，尤其是要满足一些极端应用环境的聚合物复合材料，必须深刻认识和理解纳米粒子形成的网络形态与聚合物基体间的作用方式。这需要精确地探测无机纳米填料网络结构以及其与聚合物基体分子链结构的相互关系，获得复合网络体系在外场作用下的演变规律及其构效模型。这种双网络的结构形态在橡胶中尤为典型^[6-7]。

对于橡胶分子链网络与宏观力学性能的相关研究，从 19 世纪 40 年代的仿射形变模型和到管道模型^[8]，有关链构象和动力学的研究进展被很好地用于解释橡胶分子链网络与宏观力学性能的关系。同时随着中子散射技术和同步辐射技术的发展，使直接获得橡胶材料在大应变下的一些时空分辨的结构演变信息成为了可能^[9-11]。这些理论研究与先进检测技术的结合，有效地推动了对橡胶分子链凝聚态结构与宏观机械性能关系的认识。

与橡胶分子链网络相比，目前对填料及其填料网络的研究和理解还很薄弱。这主要是由于基体中填料的非平衡和非均匀的结构特点所导致的，填料结构状态取决于加工条件等非平衡因素，填料网络在基体中处于冻结的非平衡状态，很难通过热运动趋于平衡^[11-12]。另外一个重要的原因是填料粒子在橡胶基体中尺度范围大。由原生的几纳米或几十纳米到通常的大于 100nm 的团聚体或者更大尺度范

围的填料网络结构，这就导致其要求具有高分辨、大范围和高穿透的检测技术来完成，然而对目前的技术而言，要满足上述几样要求同时存在的检测手段并不常见和易得，因此造成了表征探测的局限性^[13]。正因如此，使得人们对复合体系中填料的三维结构状态的认知仍然属于一个未知的世界。

1.2 聚合物纳米复合材料

纳米技术被公认为是 21 世纪最有前途的研究领域。对纳米技术和科学的研究可以追溯到 40 多年前^[14-15]。在过去的几十年中，见证了各行各业在纳米科技领域取得的巨大进步，从化学到生物学，从材料科学到电气工程，创建了专门的研究工具并开发了相应的技术使得对纳米技术的研究由实验室进入到了商业市场。

所谓的“聚合物纳米复合材料”，指的是包括填料在内的每种类型的材料均在纳米尺度，或者至少在一个方向上是纳米尺度范围。更具体地说，用具有至少一个尺度上在纳米尺寸范围内的刚性无机/有机颗粒增强的聚合物被称为聚合物纳米复合材料。这些有机-无机杂化材料在结构复合材料中起重要作用，并且通过微观结构上的设计，能够代表基体与填料颗粒之间最佳的界面相互作用^[16]。

混合的结构是聚合物-填料界面生长的重要途径，随着有机无机纳米材料结构控制技术的进步，人们对复合材料的研究兴趣越来越浓。根据有机-无机相之间的相互作用的程度，杂化材料相之间相之间存在弱相互作用^[17-18]，例如范德华力，氢键或静电相互作用，或具有强的化学键合（共价键或协同作用）类型^[19]。填料对复合材料性能影响的重要参数有：填料的尺寸、形状、长径比和填料和聚合物间的相互作用等^[20-22]。

纳米填料必然是纳米级别并具有高的比表面积。比表面积是纳米复合材料增强性能不同的原因之一，即使是在非常低的填料含量下（<10 wt%）下也能显示出来。对于典型的微观和宏观的复合材料，其性能由聚合物基体和填料共同决定。填料和聚合物材料性能间的关系导致复合材料增强和低伸长了的原因。对与纳米复合材料的性能而言，其与复合材料的界面紧密相关。类似“结合胶”，“界面相”等相关专业术语已经被用来描述在填料表面或接近填料表面的聚合物。界面结构不同于聚合物基体的结构，存在于具有高比表面积的纳米填料填充的聚合物，哪怕是在含量填料填充的情况下。如果界面间存在强烈的相互吸引作用，或者是界面处聚合物结构不同于基体结构，整个复合体系的性能会有明显的不同，这些变化从本质上不同于在微观或者宏观复合材料，这里尽管界面相的体积含量只占总体积含量中很少的一部分。填料颗粒的尺寸和长径比是传统填料和纳米填料的另外一个不同的地方。

1.3 橡胶基纳米复合材料

橡胶，同塑料、纤维通称为三大高分子材料，因橡胶是唯一具有高伸缩性和高弹性的材料，成为了现代工业中不可或缺的重要战略资源，常被用来作为纳米复合材料的基体材料。橡胶基纳米复合材料是以橡胶基体为连续相，以无机或有机纳米粒子为分散相制备而成的复合材料。由于分散相的表面效应、小尺寸效应以及宏观量子隧道效应等，使得橡胶纳米复合材料在性能、结构及应用方面均优于传统的橡胶复合材料。

聚合物材料的重要商业价值成为研究由填料增强的聚合物复合材料的推动力。其性能取决于聚合物基体，填料类型和其他辅助材料以及加工条件的适宜的匹配。在补强填料中，常用的炭黑填料由于其仅仅能够应用于黑色产物，因此，为寻找可以部分或完全替代炭黑填料并可以生产出高度耐用的有色产品而导致在 20 世纪 40 年代初合成了二氧化硅。此后，这种非黑色的填料经历了飞速地发展并产生了许多等级，这些等级的填料广泛地应用于热塑性塑料和弹性体领域。硅烷偶联剂的产生更扩大了二氧化硅的应用市场。随后发现适当地填加二氧化硅颗粒，除了起到对聚合物补强的效果外，还可以提供比炭黑更先进的关键性能，这导致其在轮胎工业和其他非轮胎工业的弹性体中更加广泛地应用。另外，合成的二氧化硅还可以应用于热塑性塑料盒热固性材料，作为绘画颜料和涂料的增稠剂和消光剂。二氧化硅表面的化学性质对聚合物复合材料的加工过程和最终性能起主要作用。填料在改变聚合物材料的性能方面起到了重要的作用，填料对复合材料的性能影响取决于填料的含量，颗粒的尺寸，形状以及其与聚合物基体的相互作用^[23-26]。

1.3.1 填料

1 二氧化硅的分类

纯天然的二氧化硅， SiO_2 ，颜色由无色到白色，以几种形式存在，不溶于水，微溶于碱，能够溶解于稀释的氢氟酸。^[27]工业主要应用的两种形式的二氧化硅分别是结晶（天然）二氧化硅和无定形（合成）二氧化硅。结晶二氧化硅分别以纯的和存在于硅酸盐中的形式广泛地分布在地球上。合成二氧化硅作为填料通常被应用于聚合物复合材料。根据制备方法、无定形结构以及比表面积，合成二氧化硅主要有以下三种形式：沉淀法二氧化硅、气相法二氧化硅（热解二氧化硅）和二氧化硅凝胶。

无定形二氧化硅，特别是沉淀法二氧化硅应广泛应用于许多领域的橡胶材料体系中。在非炭黑填料中，二氧化硅是橡胶最有效的补强填料。非炭黑填料像黏土、碳酸钙这类填料添加到橡胶中主要是为了降低产品的成本。作为补强填料与

炭黑相比，二氧化硅具有几个特征。尽管这两类填料有相似的结构形态，但由于它们不同的表面官能性质以及由此带来的不同的表面活性，导致它们添加到不同弹性体中表现出不同的性能。通常情况下，活性填料的加入会导致聚合物性能的变化，比如：粘弹性和应力应变行为等。

2 二氧化硅的结构特征

二氧化硅由硅和氧原子组成，硅原子周围有 4 个氧原子，氧原子周围有 2 个硅原子，形成硅氧四面体结构，并且其表面带有极性表面官能团，且大部分为羟基官能团 (-Si-O-H-)，其晶格内部结构的缺陷在表面上提供了自由的硅烷醇基团（硅羟基）。硅羟基的数量和分散状态取决于制备方法。这些表面硅羟基的种类和含量显著地影响着复合材料的加工过程和产品性能。通常情况下，表面硅羟基以三种形式存在^[27]：

双羟基，即两个羟基连接在一个硅原子上；

隔离羟基：羟基分别连接在不相邻的两个硅原子表面；

相邻羟基：在两个相邻的硅原子表面各种连接有一个羟基。

二氧化硅的表面结构如图 1.1 所示^[28-29]。

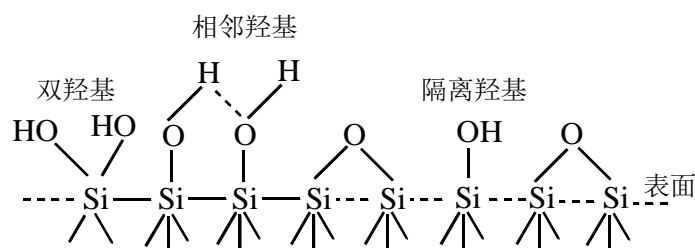


图 1.1 无定形二氧化硅表面结构示意图

这些官能基团连接在填料的表面，隔离羟基主要存在于脱水的无定形二氧化硅和气相法二氧化硅的表面，在沉淀法二氧化硅表面也存在有少量的隔离羟基。由于相邻羟基有强烈的吸附能力，因此，其补强效果比隔离羟基明显。这些官能团能够被红外光谱检测到。

不同种类的无定形二氧化硅（又称白炭黑）的性能取决于颗粒的尺寸、比表面积和吸油值。由于其表面存在大量硅羟基，使得二氧化硅原生颗粒容易聚集成链状结构，通常称为二次结构或者填料网络。这些填料颗粒的二次结构通过氢键作用进一步结合形成二氧化硅团聚体，称为三级结构。在混合过程中，由于剪切力的作用使得大部分的三级结构被破坏，但是二氧化硅二次结构在加工过程中一般不容易被破坏成原生粒子的形式并分布在聚合物基体中，图 2.1 为二氧化硅团聚体的结构示意图^[26, 30]。

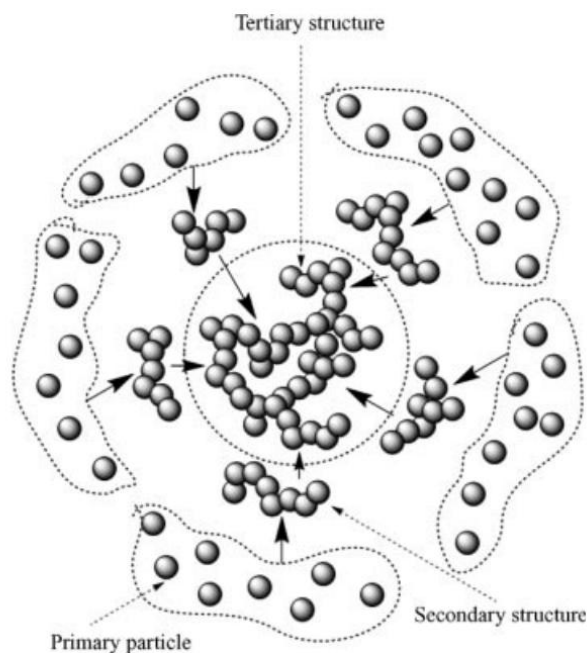


图 1.2 二氧化硅团聚体结构示意图

1.3.2 填料表面处理

如果填料具有低的表面活性，即使其颗粒尺寸小、比表面积大，但补强效果不是很明显。这与填料表面聚合物的相容性和聚合物分子吸附在填料表面的能力相关联。如果聚合物分子通过化学键合的方式吸附到填料表面，其增强的效果将会进一步增加。

相对于炭黑填料，二氧化硅通常提供的是有弱的表面活性。存在于表面的硅羟基（ $-\text{SiOH}$ ）呈酸性，然而由于硅羟基高的化学不稳定性，使得二氧化硅原生颗粒间相互反应形成团聚体或者团簇结构。硅羟基在与胺，醇和金属离子的反应中显示出高度的亲和力，并且吸附在填料颗粒表面的水也能降低硅烷醇的反应活性。硅羟基的一些反应能够对硅橡胶复合材料的性能产生显著的影响，尤其是在涉及到化学反应为重要部分的硫化体系。大多数硫化体系的催化剂用的是含有胺基基团的硫。填料颗粒这种强烈的吸附和反应会降低用于硫化反应的催化剂的数量。这就会导致更低的硫化反应速率和硫化率。而且，在橡胶复合体系中， ZnO 的应用能够使其中的锌离子与填料发生反应进而降低硫化效率。

要解决上述问题，可以通过采用不同的方法对填料表面进行修饰，目前常用的两种表面处理方式分别为表面物理修饰和化学修饰。

1. 物理修饰

如果表面改性剂与聚合物基体的相互作用比较弱，但是通过与填料表面的相互作用可以有效改变填料的表面极性，通过改变填料表面极性达到与聚合物基体匹配的效果，而并不发生化学反应，定义这类改性方式为物理修饰。当某种化学

改性剂加入到二氧化硅填料中的时候，通过色散相互作用，极性作用，氢键结合和弱酸性作用等使得改性剂被强烈地吸附到填料的表面。例如利用乙二醇，甘油，三乙醇胺，季胺等改性剂处理二氧化硅表面，均属于物理改性。通常情况下，这些改性剂的极性或基础官能基团直接与二氧化硅表面直接接触而很少有极性或者烯羟基官能团朝着聚合物基体方向，因此包覆有改性剂的二氧化硅颗粒与碳氢类聚合物基体的相容性增加了。这导致了填料间的团聚得到抑制并使二氧化硅能够更好的分散在聚合物基体中，得到了低加工粘度的混炼胶和低硬度的硫化产品。然而，通过物理吸附改性剂进行表面改性的方式并不是最优的方案，因为改性剂能够被溶剂萃取或者在高温下蒸发。另外，由于相对较弱的聚合物-填料界面的作用，所以在高补强复合体系中对填料表面进行物理改性的方法用的比较少。

2. 化学修饰

对填料进行化学改性，可以按照其使用的环境和条件对填料表面进行调整和改变。通常情况下，对填料进行表面化学修饰的改性剂有两种类型：(a) 通过在填料表面接枝化学官能团达到改变填料表面性质的目的，也就是说，改性剂和填料表面的作用是强烈的而和聚合物基体的作用是微弱的。(b) 改性剂既可以和填料发生接枝反应也可以和聚合物基体发生化学反应，也就是说改性剂与填料和聚合物之间的都能产生强烈的作用力。前面一种类型的改性剂指的是单官能团偶联剂。只能与填料在表明发生接枝发应而不与聚合物基体发生反应。后者被称为双官能团偶联剂，其能够在填料表面和聚合物分子间进行化学交联。

(1) 利用单官能团偶联剂进行表面化学修饰

接枝后的二氧化硅能够应用在许许多多不同的领域。采用单官能团偶联剂改变二氧化硅表面表面化学性能的研究被广泛地开展。根据对填料网络的热分析，接枝地低聚物或聚合物分子链导致二氧化硅表面性质和自由能发生显著的变化，使得无机填料表面自由能与聚合物的相似，进而大大消除形成填料网络所需要的驱动力。Vidal 等人^[31]利用甲醇和十六烷醇对二氧化硅表面进行酯化反应后，大大降低了填料的表面自由能。Donnet^[32]人采用酯化反应的方法对二氧化硅表面进行修饰，进而达到提高填料多弹性体补强的目的。利用单官能团长烷醇链的硅烷偶联剂对二氧化硅表面进行接枝，如十八烷基三甲氧基硅烷（ODTMS）或十六烷基三甲氧基硅烷（HDTMS），也能够形成一个非极性和低表面能的填料表面，使得其与聚合物基体的相容性增加^[33]。当把经过此类改性剂进行表面修饰后的二氧化硅加入到天然橡胶中的时候，其能够形成低填料团聚的分散状态^[34]。尽管采用单官能团改性剂改性后的二氧化硅在聚合物无基体中的微观分散性得到提高，但是填料和聚合物间的相互作用还是比较弱，图 1.3 为 PS-b-P2VP 胶束功能化二氧化

硅机理示意图^[35]。

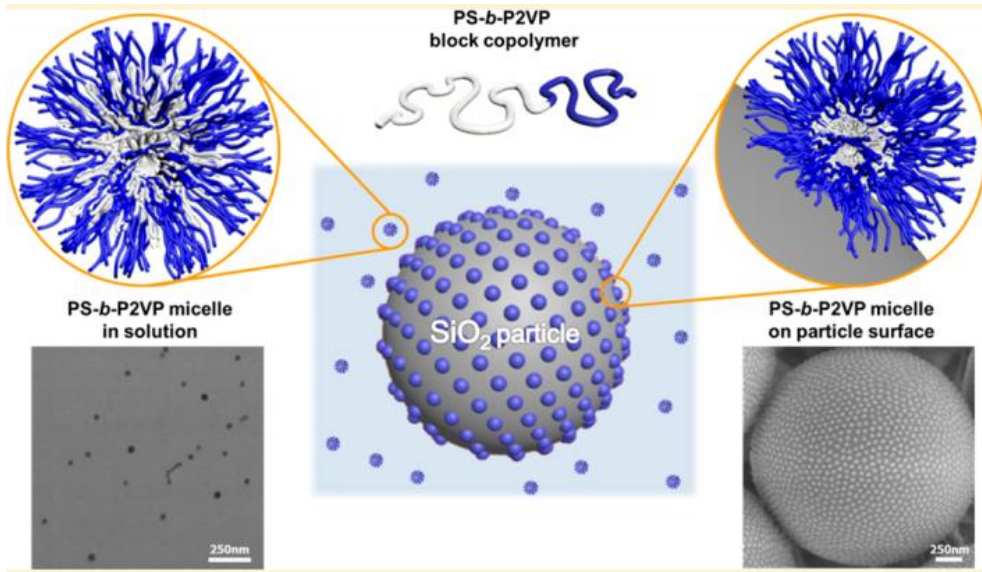


图 1.3 采用 PS-b-P2VP 胶束功能化二氧化硅示意图

(2) 利用双官能团偶联剂进行表面化学修饰

双官能团偶联剂作为一个化学基团，能够在填料和聚合物界面建立分子桥键。该改性剂能够增加聚合物-填料的界面作用程度，进而提高填充材料的相关性能。对于二氧化硅最重要的双官能团表面改性剂的结构形式为： $X_{3-p}R_pSi(CH_2)_qY$ ，这里 X 为可以水解的基团，比如卤素、烷氧基或者乙酰氧基，Y 代表着可以和聚合物直接或间接发生反应的官能基团，Y 也可以是一个能够与聚合物基体分子链有强烈相互作用的化学官能团。Y 官能团包括氨基，环氧基，丙烯酸酯，乙烯基和含硫基团，如巯基，硫氰酸酯和聚硅氧烷等^[36-37]。具有双官能团的偶联剂通常包含三个 ($p=0$) X 基团并且官能团 Y 的位置在 γ 位置 ($q=3$)。硫官能团的硅烷和乙烯基硅烷偶联剂是应用最为广发的偶联剂。双硅氧烷和双- $[\gamma$ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物 (TESPT)，又称 Si69 是硫化橡胶体系中应用范围最为广泛地偶联剂^[38-40]。1.4 为双官能团偶联剂偶联剂对二氧化硅表面进行化学修饰的机理示意图^[41]。

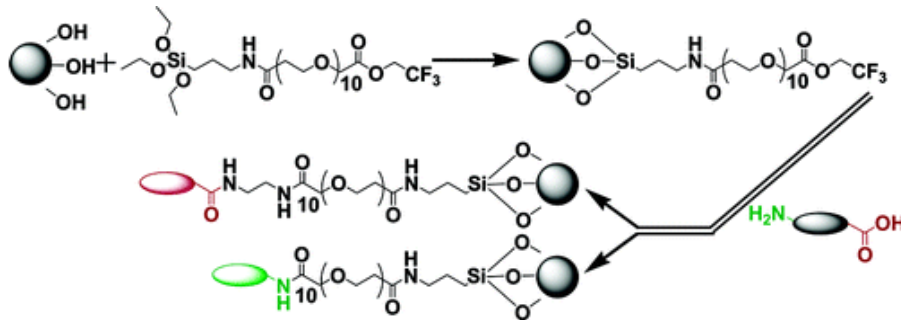


图 1.4 双官能团表面修饰二氧化硅机理图

1.3.3 硅橡胶的结构和性能

硅橡胶是以硅氧键 (-Si-O-Si-) 为骨架的硅氧烷, 侧链是与硅原子连接的各种有机基团, 其重均分子量在几万到几百万范围内, 小分子量的硅橡胶为液态, 称之为硅油, 分子量比较大的通常为固态。由于硅橡胶主链为无机骨架结构, 侧链为有机基团, 因而, 它是介于无机和有机间的半无机聚合物, 具有双重性质, 这使得硅橡胶既具有无机物的耐燃性、耐热性之外, 还具有有机高分子的可塑性。其结构表达式见图 1.5^[42]:

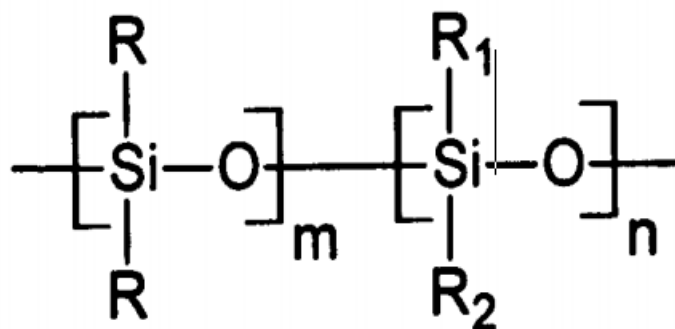


图 1.5 硅橡胶化学结构式

其中, $R-R_2$ 为甲基, 苯基, 乙烯基, 乙基等有机基团, n, m 为聚合物度, 其可以从几千变化到几十万。硅氧键的键能约为 370KJ/mol , 比碳碳键的键能 240KJ/mol 大了将近 130KJ/mol 。由于有机无机结合的分子结构和不饱和性, 使得硅橡胶具有优异的耐高低温性能 ($-100\sim 350^\circ\text{C}$)、耐燃性以及耐腐蚀性等, 同时, 硅橡胶还具有优良的电绝缘性、耐候性、透气性和耐撕裂性等。正是由于硅橡胶具有这些特性, 使得硅橡胶产品在许多领域得到了广泛的应用, 比如航空航天领域 (飞机, 火箭等) 的重要部件、电子电气, 国防军工大型设备的密封和耐高低温垫圈等。有机硅材料已经引起世界各国专家学者的关注, 或将成为 21 世纪不可或缺的关键材料^[43]。

1.3.4 填料表面聚合物分子链的结构

1. 填料表面聚合物分子链构象

吸附在填料表面的聚合物分子链的构象主要有: 悬挂尾链 (tails)、吸附链节 (trains) 和链圈 (loops), 这些构象的分子链共同承担着界面处的动力学行为^[44]。这三种类型的链段起到桥梁作用使不同填料颗粒间相互链接 (图 1.6a)。在高填料含量的情况下, 这些通过表面吸附链链接在一起的填料形成了以聚合物基体为介质的瞬态网络结构^[45-46]。在界面层, 聚合物分子链被分为四种类型: 界面链段 (分子链的吸附排列在填料表面)、桥接链段 (链接着相邻的两个不同的填料颗粒)、环形链段 (链段的开头和尾部吸附在同一个填料的界面层, 中间的链

段在界面层外部)和悬挂链段(链段头部在界面层内,尾部在界面层外)^[47]。相对于高填料含量而言,低含量的聚合体系中会存在更多的界面链段,更短的桥接链段和尾链以及界面链段间的直接链接(如:相邻两填料颗粒间连贯的两个界面链段),如图 1.6b 所示^[48]。因此导致了一个更优的补强效果。界面处链段的平均长度和它们的相对比例主要取决于聚合物分子链的刚度,而填料和聚合物的相互作用对其影响相对较小,除了界面作用非常强或者是在链的特定部分的情况^[48]。对于聚合物分子链为刚性的复合体系,界面中以 tails 和 trains 链节为主,然而在分子链柔顺性较好的聚合物复合体系,会存在更多的 loops 链节^[44]。在一定聚合物轮廓长度范围,桥键的吸附作用是最大的^[49]。当填料含量增大的时候,由于颗粒间距的减小使得桥接链段更多^[45, 50]。

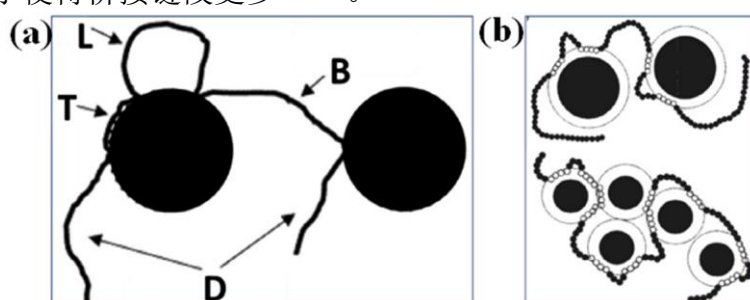


图 1.6(a) 填料界面链段构象示意图: Tails 链节 (D), Loop 链节(L), 桥链(B)以及 Train 链 (T); (b) 由聚合物链节连接的多个纳米颗粒。

2. 界面层

将具有大比表面积的纳米颗粒加入到聚合物基体中,由于链和颗粒表面之间的相互作用使得界面层的聚合物分子链的运动性能与基体自由链的有许多不同^[51]。这种围绕在纳米颗粒表面并且其动力学性能发生了显著变化的局部聚合物层被称为界面层,也就是结合胶层^[52]。通过小角度散射定量地检测了围绕在二氧化硅纳米粒子表面的聚(甲基丙烯酸乙酯)(PEMA)壳层^[53]。界面层聚合物的比例随颗粒比表面积增加而单调增加^[54]。

在界面层内存在有大量的 tails、trains 以及 loops 链节^[55]。该结构单元内形成一个富含 loops 链节的内层,其中链表现了一个接触长度的分布状态^[56]。体系界面层的体积分数分布与填料含量无关,并且由于 tails 链节的贡献使得越靠近填料表面,界面层的体积分数(主要由 loops 链节组成)越大,越远离填料表面,其体积分数越小^[56]。同时,随着与填料表面距离的增加,链段浓度单调减小^[57-58]。

由于组成界面层的聚合物基体分子链段有几种不同的类型,所以导致了界面层的分层现象。在 Loops 和 tails 链节相当的界面层,loops 几乎没有形变现象,并且比液态下 tails 链节占据更大的横向空间^[59]。另外,loops 链节挤压 tails 链节

使其向远离稠密层的方向进行不均匀扩散^[60-61]，其行为类似于多分散伪分子刷结构^[44]，这就导致了在距离填料表面约 1.5nm 外出现了 loops 链节的耗散层^[60]。随着聚合物分子量和填料表面曲率的减小，tails 链节可以被进一步拉伸^[62]。带有界面层的纳米颗粒因此可以被看作是由包覆着的 loops 和 tails 链节建立的自相似结构，可以作为一个孤立的链来看待^[49]。

界面层的聚合物单元浓密有序地排列形成壳层结构，类似于填料固体表面^[55]。在薄的界面相，为了更好地适应弯曲程度，整个分子链变得更卷曲^[63]。但是，由于分子链需要调整到平行于表面取向，链段可能被高度拉伸并且双轴取向成椭圆体^[64]，这一现象可以通过 SANS 方法得到验证^[65-66]。密集并且稳定的界面层使得接近填料表面的链段比基体分子中的更具有刚性^[67]，产生了非单调依赖界面作用力的动力学性能。在具有相互吸引界面作用的体系中，由于受力的限制和区域分布的稠密性，显著地降低了纳米填料表面分子链的活动能力^[52, 68]。

3. 界面层模型

目前，关于对界面层分子的动力学研究并不透彻。“可移动性梯度”模型前提是假设从纳米填料表面到聚合物基体方向，聚合物分子的可移动性存在一个梯度，随着填料含量的增加，体系的玻璃化转变温度 T_g 增大，同时界面层与特征长度尺度相接近这一现象与改变界面区域分子动力学有关^[69-70]。该模型能够用于解释界面处聚合物链的受限的移动性^[64, 71-74]和玻璃化转变温度明显提高的问题^[75]。这一具有温度依赖的大约 1-2nm 厚的不可移动层已经被固体核磁所证实^[76]。

“两相模型”认为在可移动和不可移动相间有尖锐的界面，如果 T_g 很高而不能够用热分析的方法测得吸附层是“不可动的”^[77]，认为这一“玻璃化”层对提高纳米颗粒的分散性和增强体系的力学性能是非常重要的。除了强烈的颗粒间相互作用能促进胶体絮凝和凝胶化的机理之外，增加玻璃层厚度提供了另一种机制^[78-79]。

为了合理解释不同复合体系中的玻璃化转变温度 T_g （增加或减少分别在吸附或非吸附体系中），提出了假设沿着聚合物填料表面聚合物分子动力学是逐渐变化的“多层模型”。如：在二氧化硅填充的 PMMA 体系中通过 SANS 直接测得了结合胶层的浓度分布^[65]。通过结合热重分析、差热分析和分子模拟，发现结合胶层表现出不同的活化性能^[80]。上述研究证实在具有相互吸引界面作用的复合体系中，存在牢固的和松散的结合层链段。图 1.7 为接枝二氧化硅在不同分子量的 PS 基本中界面结构模型^[81]。

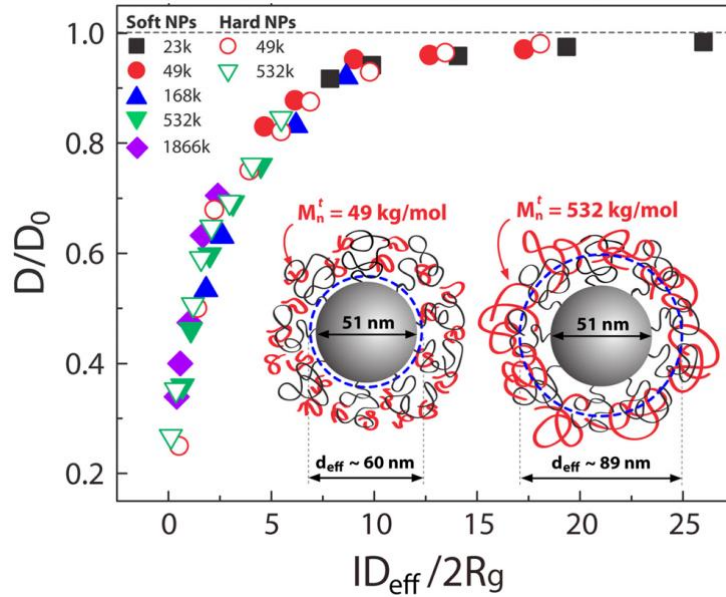


图 1.7 不同温度下聚合物分子链的相对扩散系数随示踪尺寸 ($ID_{eff}/2R_g$) 的变化趋势

1.3.5 填料表面聚合物分子链动力学

1. 微观相互作用的影响

聚合物链和纳米颗粒的相互排列与几个因素的复杂的相互作用有关(纳米填料的拓扑结构和含量、聚合物的分子量和刚度、相互作用力等)^[47]。微观型相互作用包括短程范德华吸引力、长程静电排斥、空间位阻(吸附聚合物)和聚合物诱导的耗散吸引力等^[82]。微观相互作用力通常会导致纳米团聚体聚合物在复合体系中形成分形结构^[83]。根据界面相互作用,吸附在填料表面的聚合物链段可能形成具有复杂空间构型的中间相^[24, 84-86],并使其自由能和熵减小,这将会导致填料表面聚合物的性能不同于基体聚合物^[87-88]。其结构和动力学的不均匀性比文献所描述的由介观填料网络的形成引起的诸如减小的链的可移动性和滞后的链松弛等等要复杂得多^[89]。

填料-聚合物间的相互作用对纳米填料在聚合物基体中的分散起重要作用。^[90]在相互作用较弱的体系中纳米颗粒易于团聚,并且随着聚合物分子量的增加这种现象更明显^[54]。当这种界面相互作用强度比较适中时,颗粒在聚合物基体中达到最佳分散状态,因此,通过对纳米填料表面进行接枝改性达到提高其分散性的目的^[91]。像分子动力学模拟所揭示的那样,相互吸引的界面作用影响这聚合物分子链和纳米颗粒的非均匀动力学性能,并且也影响它们在短和长时间尺度上的非高斯行为^[92]。填料-聚合物界面相互作用以及聚合物和填料颗粒尺寸和含量的影响可能导致局部、链段和整链运动的解耦^[93],产生了纳米颗粒塑化和抗塑化或补强性能的冲突。

填料和聚合物间的相互作用对聚合物分子链结构和动力非均匀性的影响非

常重要，尤其是对在填料表面的分子链的影响^[94-95]。在复合体系中，纳米填料的加入不仅引入额外的拓扑约束，而且束缚了填料表面一部分的链段^[96]。在界面作用下，束缚层的分子链可能表现出扰动的动力学行为。在弱界面相互作用的体系中，填料对其影响是比较小，但是，聚合物分子在界面强烈的固定导致拓扑约束密度的增加并形成厚度随温度而降低的玻璃层^[94]。增加填料-聚合物间相互作用范围通常会降低高含量下两相的混合性能，并且所产生的耗散相分离在不同的吸引范围是相似的^[95]。强烈吸附在填料表面的聚合物链能够促进填料分散，同时强的桥键作用有利于相分离的产生。然而，产生的瞬态的稳定的结合层有利于形成空间稳定的聚集的“毛状”纳米颗粒^[82]。因此，聚合物吸收能够改变颗粒间相互作用起到固定纳米颗粒的效果^[97]。尽管仍然存在很大一部分表面活性点，由长链固定的纳米粒子能够抵抗絮凝^[98]。另一方面，短链并不能使纳米颗粒达到稳定的效果。

2. 界面具有排斥或中立作用体系

在具有排斥或中立作用的纳米聚合物复合体系，聚合物分子链并没有吸附在纳米颗粒表面，通过静电排斥、聚合物诱导的耗散吸引力和扩散受限的纳米团聚的动力学降低之间的相互作用来控制体系的平衡^[99]。聚合物分子链构象从基体中理想的卷曲状态到界面相的空间伸展状态，这一分子构象的变化发生在填料表面附近的耗散层区域内^[100]。填料表面的聚合物分子链倾向于沿垂直界面方向伸长，并且基本上检测不到有明显的相界面的存在^[101]。相反地，由于界面内聚合物基体密度的减小使得界面内聚合物分子链运动能力变快^[54]。如果只考虑自由链接的聚合物和不可说渗透的填料颗粒间的熵排斥理论，当链末端接近填料表面的时候，聚合物回转半径 R_g 收缩，而远离填料表面的聚合物是扩大的^[100]。在由线性聚苯乙烯（PS）基体和交联PS纳米球体组成的无热聚合物纳米复合材料，局部链段的构象在纳米填料半径范围尺度内受到影响^[102]。纳米填料表面的聚合物分子单体的活动能力下降，但是它们在纳米颗粒表面的切向方向上比径向方向移动得更快。

更重要的是，可以通过松散的填料表面结构的快速热变形来加速熔体链段的松弛。在界面排斥作用的体系中，纳米颗粒在聚合物基体中的混合和分散性能比较弱^[103]。对于疏水性二氧化硅和聚乙烯复合体系，增加填料的含量，尽管质量分布中心减少了，但并不能改变链段的松弛性能和随机的Rouse分布^[104-105]。像通过原子力所揭示的那样，沉淀法二氧化硅（直径为20-80nm）填充的三元乙丙橡胶的刚性区域的模量达到0.3~1.0 GPa^[103]。然而，这里也有模量在100-150 MPa范围的软相部分，这比聚合物基体的模量（200~300MPa）还要低。

3. 界面具有弱的吸附作用体系

在弱的界面相互作用的聚合物复合体系中，聚合物基体促进纳米填料颗粒的团聚^[106]而纳米粒子总是减少基体缠结分子链的数量^[107-108]。对于填料颗粒小尺寸或者高含量大尺寸情况下，后者的效果更为突出。在具有弱界面作用二氧化硅填充的 PS 体系中，存在一个玻璃化转变温度为 34℃ 并且比基体的玻璃化转变温度（91℃）低的可移动相^[107-108]。然而小角中子散射测量表明 PS 分子链构象与填料的分散无关，不论填料的连通性还是聚合物的分子量^[109]。在低填料含量下，小于缠结网格尺寸的纳米颗粒促进了有效单体松弛率，但是大于缠结网格尺寸一半的纳米颗粒并不影响单体的松弛性能^[107]。在界面，通过位置固定在纳米颗粒表面的聚合物分子链对分子量非常敏感^[98]。对吸附在钴纳米束上的 PS 分子链，单位链上吸附点的数目和吸附层中的聚合物体积分数随着分子量的增加而显著增加，但随层厚的变化则刚好相反的。

4. 强的界面吸附作用体系

在界面吸附的聚合物纳米复合体系中，吸附的分子链趋向于沿着填料表面平整排列^[87]。分子动力学模拟表明：当单体-聚合物间相互作用比单体间相互作用强的时候，填料表面的聚合物分子链伸展并沿着填料表面平铺，如图 1.8 所示。^[110]在氧化铝表面吸附的 PMMA 分子链，一部分甲氧基通过水解生成酸基，随后酸基离解形成羧酸基^[111]，这使得分子链在吸附的填料表面形成相对平铺的构型^[50, 112]。

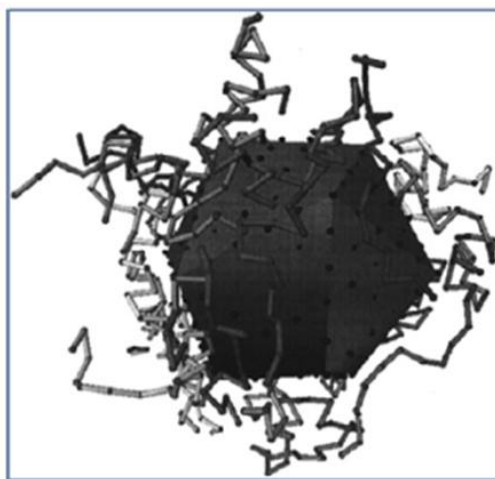


图 1.8 纳米填料表面几种聚合物链的代表

由于被限制在填料表面能量阱内聚合物链段地密实化^[113]，使得平坦界面处局限分子链动力学性能下降并形成更持久的链段层^[44]。富勒烯填充聚合物的弹性非相干散射表明，相对于纯聚合物，在玻璃状态层的局部聚合物主链的运动被抑制，导致玻璃化转变温度增加^[114]。在无定形二氧化硅衬底上的薄聚异戊二烯 (PI) 膜中，在二氧化硅表面附近链段的松弛比在本体中慢 150 倍以上^[115]。有时通过链段松弛的增加并介电密度的降低来证明结合胶层链的不可移动性^[116]。此外，表

面具有活性的填料可以增强聚合物吸附,这说明两相间相互作用强度比界面粗糙度更重要。采用纳米颗粒和聚合物间的模量来表征界面层,该层起到连接基体聚合物和纳米填料的作用^[117]。如:在沉淀法二氧化硅填充的丁苯橡胶中(SBR),其界面模量为0.8 GPa~2.0 GPa,这比聚合物基体的模量大(200 MPa~300 MPa)^[103]。

1.4 橡胶增强的理论模型

在在橡胶工业中使用各种无机纳米颗粒来改善和改进弹性材料的物理性能。这种填充类弹性体复合材料的物理性能很大程度上依赖诸如填料的含量、形状、尺寸以及填料间、填料和聚合物间相互作用等,其中更重要的是填料与基体间的相互作用。填料的增加通常会导致体系模量的增加,显著改善其耐磨性和抗撕裂性。尽管对这类体系的补强机制的认知并不是非常全面和深入,但是对于填料对硫化橡胶体系的应力应变行为影响的认知是普遍一致的^[83, 118-119]。基于模量预测和应力应变行为的模拟的橡胶增强理论模型主要有下述几种。

1.4.1 复合体系弹性模量预测

刚性纳米填料颗粒的加入能够显著提高橡胶体系的弹性模量,称之为体积填充效应。Guth 和 Gold 等人量化了这一增强效果^[120-121]:

$$G = G_0(1 + 2.5\varphi + 14.1\varphi^2) = G_0 \times X \quad (1.1)$$

这里, G_0 代表着橡胶基体的模量, φ 为填料体积分数。

该关系是基于 Einstein 关于添加有球形刚性颗粒的复合分散体系的粘度公式^[122]:

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\varphi) \quad (1.2)$$

这里 η 和 η_0 分别为复合分散体系和基体的粘度。Guth 和 Gold 借鉴并改进了 Einstein 公式,考虑了复合体系中颗粒间扰动的影响。

1.4.2 应力-应变行为模拟

在橡胶弹性理论的基础上,对填料(主要为白炭黑和炭黑)增强橡胶弹性体的应力-应变曲线进行模拟研究。从目前的研究结果看,填料聚集体在复合体系中起着交联键的作用,填料聚集体与包覆在其表面的基体聚合物共同组成填料网络,其补强的作用。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,填充体系的聚合物分子链更容易伸展和取向,能够承受更大的应力和应变^[121]。

1. 范德华网络模型

该模型假设填料聚集体内部的粒子是沿着拉伸方向平行排列的,填料表面被

聚合物覆盖，连接填料的聚合物基体分子链的长度具有一定的分布，以填料聚集体和连接着填料的基体聚合物共同作为基本的增强相，组成填料网络。在填料网络中既有填料粒子间的直接接触（filler-filler contacts）和填料与聚合物基体的接触（filler-matrix contacts）。复合体系所呈现的应力由纯的橡胶网络的应力和填料网络的应力两部分组成，依据范德华弹性体进行计算^[123-124]。

该模型能够很好地描述复合体系应力-应变曲线滞后效应，能够计算出填料粒子间的临界强度是 55 MPa 并发现该强度随粒子半径的增加而降低，证实了填料粒径在补强过程中起着重要的作用。模型把填料聚集体当作增强单元并认为其能产生塑性形变，以填料网络而不是单个填料粒子作为主要增强单元。由于基体聚合物分子链能够在填料表面进行滑移，因此该体系增强源自于填料网络中聚合物分子链的拉伸过程中的平行排列，使得其应变远大于体系的宏观应变。然而由于上述模型中参数较多又不能用现有成熟的方法求得，所以是的该理论方程在应用上受到局限，图 1.9 为炭黑填充橡胶的应力应变曲线滞后效应图^[121]。

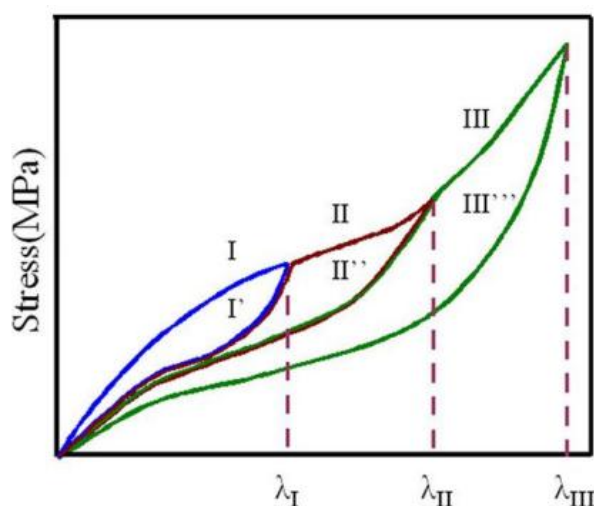


图 1.9 填料填充橡胶的 Mullins 效应示意

2. 链组理论

该理论以填料聚集体与橡胶分子链间物理、化学和机械力等作用为基础，将“缠结交联网大形变弹性体分子理论”用于填料增强的橡胶体系（填料主要以炭黑和白炭黑为主），提出了填料增强橡胶的链组理论^[125-126]。提出填料增强的橡胶复合体系中存在四种类型的链组：1、基体橡胶分子间化学交联吸附网链；2、橡胶分子链间物理缠结的网链；3、填料-橡胶分子链间化学连接的网链；4、填料-橡胶分子链物理吸附的网链。这四种类型的链组分别形成了四种网络结构，每个链组中单个的链都符合高斯分布，其与网链弹性理论完全不同。链组理论模型认为：a、独立的形变单元不是单个网链，是链组；b、链组发生的形变符合仿

射形变。由化学交联组成的链组的交联点可以进行涨落，而由物理交联构成的吸附或缠结点可以涨落和滑移。计算可得到各种链组的形变熵、自由能和复合体系总得形变自由能以及对于的应力-应变关系。该理论认为填料聚集体其交联作用，聚集体和基体聚合物组成的网络结构其补强的作用。对于未填充的橡胶体系，填充后的橡胶分子链可以在填料颗粒表面进行滑移，使得链容易伸展取向，能够承受更大的应力和应变，进而达到补强的效果^[127]。该理论可较好地表达填料增强橡胶复合体系较宽的应变范围的应力-应变行为。该模型的不足之处在于未考虑填料聚集体的分类和形变外场下交联键的破坏和分子链的断裂行为。

3. 填料网络模型

该模型假设填料聚集体及与之结合的橡胶分子链之间相互链接形成了三维填料网络。复合体系动态弹性模量随应变增加出现急剧的下降的现象，也就是 Payne 效应^[128]，说明了存在于聚合物基体中的填料网被破坏，也从另一个角度证实了填料网络的存在并对填充橡胶体系的动态机械性能产生重要的影响。同时王梦蛟与其同行用逆向气体色层分离法研究了填料粒子间以及聚合物分子链与填料间作用力对三维网络的影响^[129]。模型认为填料网络的破坏和重构能够引起能量额外的能量耗散，导致在循环应变下具有更高的迟滞现象。图 1.10 为采用 3D 透射电镜分析得到的炭黑在天然橡胶基体中的空间分布及填料网络模型图^[130]。

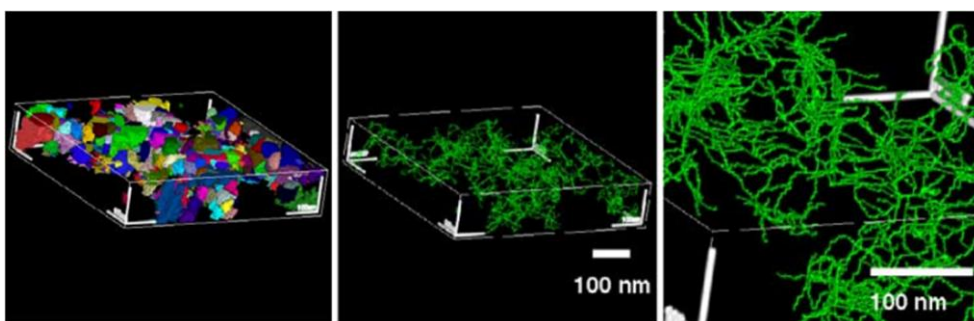


图 1.10 40 份炭黑在天然橡胶基体中的三维分布图

根据填料聚集和解聚的形态特征，填料网络模型主要包括如下四类：(a)、Kraus 模型^[131-132]；(b)、VTG 模型^[8]；(c)、Links-Nodes-Blobs (L-N-B) 模型^[133-134]；(d)、网络链接 (NJ) 模型^[8, 37]；(e)、团簇 (CCA) 模型^[135]。Kraus 模型和 VTG 模型能够很好地描述复合体系模量对应变的依赖性，虽然目前它们不能够详细地描述填料间结合动力学、取向或拉伸的微观机制。L-N-B 模型和 CCA 模型对增强橡胶的非线性粘弹性提供了更基础的微观认识，这两种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。填料网络模型体系认为在橡胶非线性形变过程中引起了填料网络二次结构的

破坏，这也是体系能量耗散的主要原因。填料网络模型的提出是对填充的硫化橡胶网络和非硫化橡胶复合材料出现的 payne 效应的一个很好的解释^[8]。目前对填充橡胶中能量消耗明显增强的微观机制解释仍然不足，这也是未来研究的主要任务之一。

4. 双网络模型

双网络模型是基于填充橡胶在外场作用下的不均匀形变及填料颗粒沿拉伸方向进行取向的现象，认为复合系统由 2 个网络组成：(a)、化学交联的橡胶基体网络；(b)、以填料粒子为交联点或交联键的填料-橡胶网络，称之为超网络^[136]。通常采用双网络模型描述大形变下主要由超网络控制的材料的力学行为。当超网络链伸展达到最大时，此时的微观应变明显大于宏观应变。认为两个网络是独立的，复合体系的应力由两个网络共同承担。双网络模型与范德华网络模型的思路相似，通过选取合适的掺量，能够模拟填充橡胶复合体系的应力-应变行为^[11, 13, 137]。

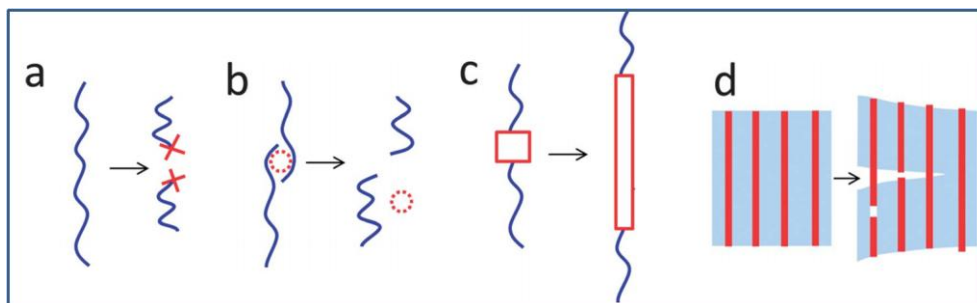


图 1.11 双网络模型能量耗散机理示意图。(a) 分子链断裂；(b) 可逆交联；(c) 交联点区域传输；(d) 填料的拉出和断裂。

另外，随着对水凝胶能量耗散机制研究的逐渐深入，填充橡胶也可近似地认为是硬质凝胶，其中填料与聚合物组成的超网络可视为水凝胶中的硬相，而交联的橡胶相则可视为水凝胶中的软相，通过研究水凝胶双网络的机制来类推橡胶复合网络的结构性能关系，尤其是补强机制方面^[138-140]。双网络模型很好地描述了复合体系的补强机制：在外场作用下，尤其是大应变情况下，双网络体系中通过交联键的断裂、可逆交联、交联链或交联点作用区域的传输以及填料结构的破坏和拉出等方式达到耗散机械能的目的，作用机理如图 1.11 所示^[141]。同时，外场作用下，复合体系中的双网络结构还能通过长链网络的贯穿、两个网络间物理或者化学的交联、填料与聚合物分子链间的高功能交联作用方式进行储存能量，进而达到增加应变的目的，如图 1.12 所示^[141]。

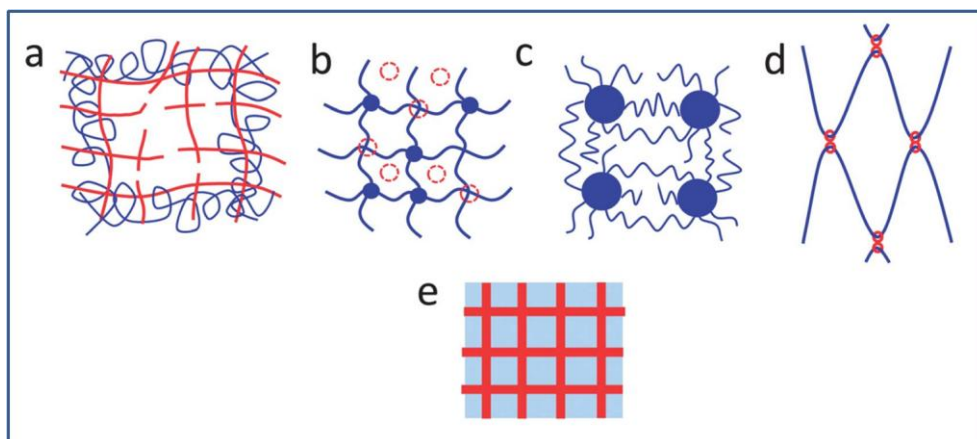


图 1.12 水凝胶双网络高弹性能维持的机理图。(a) 长链网络相互贯穿；(b) 物理和化学交联；(c) 高功能交联；(d) 长链单分散聚合物网络；(e) 介观/宏观尺度复合网络。

1.5 填料补强橡胶纳米复合材料研究中存在的问题与挑战

尽管填料补强橡胶纳米复合材料在工业、农业以及国防等领域得到了广泛的应用，但是深入理解纳米填料在聚合物橡胶基体中的聚集形态、尺度大小、分散均匀性、界面结构及其与宏观力学性能的关系仍然是该领域亟待解决的关键问题之一，特别是填料网络和橡胶基体网络对力学性能的贡献以及两个网络的协同作用机制等还停留在推测阶段，并没有直接的实验证据支撑，研究填料及其网络结构和橡胶补强物理机制的挑战主要来自以下两个方面：

1.5.1 填料网络结构的非平衡和非均匀性

目前国内外研究同行普遍认为以二氧化硅（白炭黑）为代表的填料在橡胶基体中通过结合胶形成三维填料网络结构^[142]。与水凝胶的双网络结构类似，橡胶纳米复合体系中橡胶分子链网络与填料网络协同作用而构建了软硬双网络结构，这种双网络结构可能是力学性能达到数量级增加的微观机制^[143]。然而，对该补强机制目前还停留在定性描述阶段，并没有建立完善的理论模型对其进行相应的支撑。与高分子分子链网络相比较，填料网络的构筑很大程度上取决于混炼加工等非平衡的因素，填料网络结构在基体中几乎处于“冻结”的非平衡构象，填料颗粒很难通过热运动达到平衡态。这就导致了相同配方不同加工条件下可能会得到完全不同的网络结构，这不仅仅加大了实验研究的难度，也不能用平衡态理论模型来解释所出现的实验现象。

1.5.2 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分布是非均匀的，原生粒子及其聚集体的结构形态、表面性能、粒子尺寸以及加工工艺等都会因填料的分散及其网络结

构产生影响。然而一些关于填料网络的模型，如以填料团簇聚集体形式存在并且可在平衡位置周围涨落的 CCA 和 L-N-B 模型等，大多数是以填料聚集体的分形维数、粒子尺寸和分布、结合胶含量以及相互作用距离等特征参数为基础。受研究方法和自身技术的局限，目前还很难在大体积范围内准确获得填料在橡胶基体中分布的具体特征参数。二氧化硅粒子原生的尺寸大约在几纳米到几十纳米范围内，由于吸附作用其在橡胶基体中通常聚集形成 100 nm 以上的聚集体^[7, 144]。对于一些成像技术而言，如光学显微技术，由于受穿透力和分辨率的限制，没有办法对橡胶基体中的填料进行测定，而像原子力显微技术 (AFM) 和扫描电镜 (SEM) 等虽然具有高的分辨率，但其只能对存在于橡胶基体表面的填料进行形态和分布的探测，没有办法实现对橡胶内部填料的空间分布进行探测。尽管透射电镜 (TEM) 结合计算机技术可以得到炭黑在橡胶基体内空间分布的图像^[144-145]，但是受视场（约 1 μm ）和电子穿透力的影响，只能获得很有限区域内的填料信息，并且受样品超薄切片等影响，使得降低了实验结果的真实性和准确性。虽然小角 X 射线散射原位检测技术具有独特的优势，但该技术检测的尺度范围通常不大于 100 nm，不能涵盖大部分填料聚集体及网络的结构尺度。而其他检测技术和方法，如“渗滤阈值”效应、结合胶模型等，由于受检测模式和分辨率等限制，在研究过程中显得力不从心。

综上所述，目前我们还缺乏填料在橡胶基体中的三维空间分布和多尺度结构的系统实验数据，使得一些本构力学模型还停留在定性描述上，无法定量分析。这也是使我们无法真正得到结构与性能关系的理论模型，很难对外场作用下尤其是复杂的使用环境下的橡胶复合材料的性能进行准确地预测。

1.6 论文的研究内容和研究意义

针对上述橡胶纳米复合材料研究领域存在的问题和面临的挑战，本论文以填充二氧化硅（沉淀法、气相法和单分散大颗粒二氧化硅）的甲基乙烯基硅橡胶为基础模型体系，研究了具有不同界面作用的复合体系的线性流变行为、填料及其形成的网络结构对复合体系硫化动力学行为的影响以及填料补强硅橡胶的物理机制等，期望通过本论文的研究工作促进和加深对这些问题的理解和认识。

具体开展的研究工作如下：

1) 针对填充体系填料-聚合物界面相互作用对复合体系影响这一问题，为了在动力学上有效地捕获具有强排斥的填料-聚合物界面相互作用的纳米颗粒，我们拟选择半径为 100 nm 的二氧化硅颗粒 (SiO_2) 和分子量为 650 kg/mol 的甲基乙烯基橡胶 (VMQ) 聚合物的共混体系。通过对二氧化硅纳米粒子进行表面化学修饰，达到调整 VMQ/ SiO_2 复合体系中界面相互排斥作用的目的，并研究具有排斥

的聚合物-填料界面作用对 VMQ/SiO₂ 复合体系线性粘弹性的影响，旨在揭示不同界面作用条件下，填料表面层硅橡胶分子链的空间构象、动力学行为以及界面作用影响填料增强橡胶的物理本质。

2) 在上述研究结果的基础上，拟选取常用的气相法二氧化硅 A（粒子半径约为 10 nm）、液相法二氧化硅 Z（半径约为 20 nm）与硅橡胶复合，形成了具有强的界面吸引作用的硅橡胶复合体系，拟对比研究三种复合体系中不同填料对橡胶硫化动力学行为的影响，期望通过对比研究填料对复合体系的影响，得到三维填料网络形成的条件和形态结构，揭示填料对复合体系硫化动力学的影响机制。

3) 拟以常用的液相法二氧化硅填充的硅橡胶为模型体系，结合同步辐射 X 射线三维纳米成像技术研究复合体系在不同应变下的结构演变行为，借助三维图像处理技术和 matlab 程序语言，期望得到不同应变条件下的二氧化硅纳米填料三维结构相关数据信息，进而揭示二氧化硅纳米填料补强硅橡胶的物理机制。

基于上述研究工作，本论文的研究意义如下：

1) 通过设计具有界面排斥作用的硅橡胶复合材料模型研究体系，揭示填料表面橡胶分子链的空间构象及动力学行为，从分子图像上深入理解界面作用及其增强橡胶基体的物理本质。

2) 通过对比研究三种不同填料类型的复合体系（对应不同的界面结构或界面作用）的硫化动力学行为，对理解填料网络的形成及其结构形态具有重要的指导意义。

3) 通过采用同步辐射 X 射线三维纳米成像高时空分辨的原位研究技术，可以直接获得样品内部结构分布的三维实空间信息，为量化地分析填料网络微观结构与宏观性能之间的关系提供系统实验数据支撑，进而揭示填料补强橡胶的微观物理机制。

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): 7820-7830.
- [2] Schmidt, D. F.; Giannelis, E. P., Silicate dispersion and mechanical reinforcement in polysiloxane/layered silicate nanocomposites [J]. *Chem. Mater.* 2009, 22 (1): 167-174.
- [3] Gauthier, C.; Reynaud, E.; Vassoille, R., et al., Analysis of the non-linear viscoelastic behaviour of silica filled styrene butadiene rubber [J]. *Polymer* 2004, 45 (8): 2761-2771.
- [4] Fröhlich, J.; Niedermeier, W.; Luginsland, H.-D., The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement [J]. *Compos Part A: Appl Sci Manufac* 2005, 36 (4): 449-460.
- [5] Kummali, M. M.; Miccio, L. A.; Schwartz, G. A., et al., Local mechanical and dielectric behavior of the interacting polymer layer in silica nano-particles filled SBR by means of AFM-based methods [J]. *Polymer* 2013, 54 (18): 4980-4986.
- [6] Chasse, W.; Lang, M.; Sommer, J.-U., et al., Cross-link density estimation of PDMS networks with precise consideration of networks defects [J]. *Macromolecules* 2011, 45 (2): 899-912.
- [7] Kovermann, M.; Saalwächter, K.; Chassé, W., Real-time observation of polymer network formation by liquid-and solid-state NMR revealing multistage reaction kinetics [J]. *J. Phys. Chem. B* 2012, 116 (25): 7566-7574.
- [8] Heinrich, G.; Klüppel, M., Recent advances in the theory of filler networking in elastomers. In *Filled Elastomers Drug Delivery Systems*, Springer: 2002, pp 1-44.
- [9] Kimata, S.; Sakurai, T.; Nozue, Y., et al., Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization [J]. *Science* 2007, 316 (5827): 1014-1017.
- [10] Read, D.; McLeish, T., "Lozenge" Contour Plots in Scattering from Polymer Networks [J]. *Phys. Rev. Lett.* 1997, 79 (1): 87.
- [11] Chen, L.; Zhou, W.; Lu, J., et al., Unveiling Reinforcement and Toughening Mechanism of Filler Network in Natural Rubber with Synchrotron Radiation

- X-ray Nano-Computed Tomography [J]. *Macromolecules* 2015, 48 (21): 7923-7928.
- [12] Cheng, S.; Holt, A. P.; Wang, H., et al., Unexpected Molecular Weight Effect in Polymer Nanocomposites [J]. *Phys. Rev. Lett.* 2016, 116 (3): 038302.
- [13] Chen, L.; Song, L. X.; 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]. *Macromol Mater Eng* 2016, 301 (11): 1390-1401.
- [14] Pinnavaia, T.; Beall, G.; Nanocomposites, P. C., John Wiley & Sons Ltd [J]. *New York* 2000.
- [15] Maiti, M.; Bhattacharya, M.; Bhowmick, A. K., Elastomer nanocomposites [J]. *Rubber Chem. Technol.* 2008, 81 (3): 384-469.
- [16] Calvert, P., Biomimetic ceramics and composites [J]. *MRS Bull.* 1992, 17 (10): 37-40.
- [17] Wen, J.; Wilkes, G. L., Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach [J]. *Chem. Mater.* 1996, 8 (8): 1667-1681.
- [18] Noell, J. L. W.; Wilkes, G. L.; Mohanty, D. K., et al., The preparation and characterization of new polyether ketone - tetraethylorthosilicate hybrid glasses by the sol - gel method [J]. *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, 40 (7 - 8): 1177-1194.
- [19] Lee, R. H.; Hsiue, G. H.; Jeng, R. J., Organically modified inorganic sol - gel materials for second - order nonlinear optics [J]. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 79 (10): 1852-1859.
- [20] Hall, C., Polymer Materials and their Technology. In *Polymer Materials*, Springer: **1981**, pp 141-183.
- [21] Mark, J. E.; Erman, B.; Roland, M. 2013. The science and technology of rubber. [M].Academic press.
- [22] Wang, Z.; Pinnavaia, T. J., Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane [J]. *Chem. Mater.* 1998, 10 (12): 3769-3771.
- [23] Kraus, G., Interactions of elastomers and reinforcing fillers [J]. *Rubber Chem. Technol.* 1965, 38 (5): 1070-1114.
- [24] Leblanc, J. L., Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds [J]. *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27 (4): 627-687.
- [25] Rotheron, R. 2003. Particulate-filled polymer composites. [M].iSmithers Rapra Publishing.

- [26] Ray, S., Silica - Filled Polymer Microcomposites [J]. *Polymer Composites: Volume 1*: 545-574.
- [27] Iler, R. K., The chemistry of silica. Wiley, New York: **1979**.
- [28] 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): 447-451.
- [29] Burneau, A.; Barres, O.; Gallas, J., 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): 1364-1372.
- [30] Wagner, M., Reinforcing silicas and silicates [J]. *Rubber Chem. Technol.* 1976, 49 (3): 703-774.
- [31] Vidal, A.; Papirer, E.; Jiao, W. M., et al., Modification of silica surfaces by grafting of alkyl chains. I—Characterization of silica surfaces by inverse gas-solid chromatography at zero surface coverage [J]. *Chromatographia* 1987, 23 (2): 121-128.
- [32] Donnet, J.; Wang, M.; Papirer, E., et al., Influence of surface treatment on the reinforcement of elastomers [J]. *Kautschuk und Gummi, Kunststoffe* 1986, 39 (6): 510-515.
- [33] Wang, M.-J.; Wolff, S., Filler-elastomer interactions. Part V. Investigation of the surface energies of silane-modified silicas [J]. *Rubber Chem. Technol.* 1992, 65 (4): 715-735.
- [34] Wolff, S.; Wang, M.-J.; Tan, E.-H., Filler-Elastomer interactions. X: The effect of filler-elastomer and filler-filler interaction on rubber reinforcement [J]. *Kautschuk und Gummi, Kunststoffe* 1994, 47 (2): 102-107.
- [35] Rao, J.; Zhang, H.; Gaan, S., et al., Self-Assembly of Polystyrene-b-poly(2-vinylpyridine) Micelles: From Solutions to Silica Particles Surfaces [J]. *Macromolecules* 2016, 49 (16): 5978-5984.
- [36] Grillo, T., Silane-modified kaolin pigments [J]. *Rubber Age* 1971, 103 (8): 37-&.
- [37] Wang, M.-J., Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates [J]. *Rubber Chem. Technol.* 1998, 71 (3): 520-589.
- [38] Lechtenboehmer, A.; Money Penny, H.; Mersch, F., A review of polymer interfaces in tyre technology [J]. *Polym. Int.* 1990, 22 (4): 265-301.

- [39] Wolff, S., Optimization of silane-silica OTR compounds. Part 1: Variations of mixing temperature and time during the modification of silica with Bis-(3-Triethoxysilylpropyl)-Tetrasulfide [J]. *Rubber Chem. Technol.* 1982, 55 (4): 967-989.
- [40] Ansarifar, A.; Nijhawan, R.; Nanapoolsin, T., et al., Reinforcing effect of silica and silane fillers on the properties of some natural rubber vulcanizates [J]. *Rubber Chem. Technol.* 2003, 76 (5): 1290-1310.
- [41] Kohler, N.; Fryxell, G. E.; Zhang, M. Q., A bifunctional poly(ethylene glycol) silane immobilized on metallic oxide-based nanoparticles for conjugation with cell targeting agents [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126 (23): 7206-7211.
- [42] Lynch, W. 1978. Handbook of silicone rubber fabrication. [M]. Van Nostrand Reinhold Company.
- [43] Martins, P.; Natal Jorge, R.; Ferreira, A., A Comparative Study of Several Material Models for Prediction of Hyperelastic Properties: Application to Silicone - Rubber and Soft Tissues [J]. *Strain* 2006, 42 (3): 135-147.
- [44] 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): 4207-4219.
- [45] Ozmusul, M. S.; Picu, C. R.; Sternstein, S., et al., Lattice Monte Carlo simulations of chain conformations in polymer nanocomposites [J]. *Macromolecules* 2005, 38 (10): 4495-4500.
- [46] Baeza, G. P.; Dessi, C.; Costanzo, S., et al., Network dynamics in nanofilled polymers [J]. *Nature communications* 2016, 7.
- [47] Allegra, G.; Raos, G.; Vacatello, M., Theories and simulations of polymer-based nanocomposites: from chain statistics to reinforcement [J]. *Prog. Polym. Sci.* 2008, 33 (7): 683-731.
- [48] Vacatello, M., Phantom Chain Simulations of Polymer– Nanofiller Systems [J]. *Macromolecules* 2003, 36 (9): 3411-3416.
- [49] Sun, G.; Butt, H.-J., Adhesion between solid surfaces in polymer melts: bridging of single chains [J]. *Macromolecules* 2004, 37 (16): 6086-6089.
- [50] Song, Y.; Zheng, Q., Concepts and conflicts in nanoparticles reinforcement to polymers beyond hydrodynamics [J]. *Prog. Mater Sci.* 2016, 84: 1-58.

- [51] Jancar, J.; Douglas, J.; Starr, F. W., et al., Current issues in research on structure–property relationships in polymer nanocomposites [J]. *Polymer* 2010, *51* (15): 3321-3343.
- [52] Nodoro, T. V.; Böhm, M. C.; Müller-Plathe, F., Interface and interphase dynamics of polystyrene chains near grafted and ungrafted silica nanoparticles [J]. *Macromolecules* 2011, *45* (1): 171-179.
- [53] 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): 6596-6605.
- [54] Smith, G. D.; Bedrov, D.; Li, L., et al., A molecular dynamics simulation study of the viscoelastic properties of polymer nanocomposites [J]. *J. Chem. Phys.* 2002, *117* (20): 9478-9489.
- [55] Vacatello, M., Monte Carlo simulations of polymer melts filled with solid nanoparticles [J]. *Macromolecules* 2001, *34* (6): 1946-1952.
- [56] Pandey, Y. N.; Brayton, A.; Burkhart, C., et al., Multiscale modeling of polyisoprene on graphite [J]. *J. Chem. Phys.* 2014, *140* (5): 054908.
- [57] Li, H.; Witten, T. A., Polymers Grafted to Convex Surfaces-A Variational Approach [J]. *Macromolecules* 1994, *27* (2): 449-457.
- [58] Witten, T.; Pincus, P., Colloid stabilization by long grafted polymers [J]. *Macromolecules* 1986, *19* (10): 2509-2513.
- [59] Patton, D.; Knoll, W.; Advincula, R. C., Polymer Loops vs. Brushes on Surfaces: Adsorption, Kinetics, and Viscoelastic Behavior of α , ω - Thiol Telechelics on Gold [J]. *Macromol. Chem. Phys.* 2011, *212* (5): 485-497.
- [60] Kritikos, G., Transition of the bounded polymer layer to a rigid amorphous phase: A computational and DSC study [J]. *Polymer* 2014, *55* (18): 4658-4670.
- [61] Driscoll, D. C.; Gulati, H. S.; Spontak, R. J., et al., Mixtures of polymer tails and loops grafted to an impenetrable interface [J]. *Polymer* 1998, *39* (25): 6339-6346.
- [62] Kritikos, G.; Terzis, A. F., Variable density self consistent field study on bounded polymer layer around spherical nanoparticles [J]. *Eur. Polym. J.* 2013, *49* (3): 613-629.
- [63] Barbier, D.; Brown, D.; Grillet, A.-C., et al., Interface between end-functionalized PEO oligomers and a silica nanoparticle studied by molecular dynamics simulations [J]. *Macromolecules* 2004, *37* (12): 4695-4710.

- [64] Li, Y.; Kröger, M.; Liu, W. K., Nanoparticle geometrical effect on structure, dynamics and anisotropic viscosity of polyethylene nanocomposites [J]. *Macromolecules* 2012, 45 (4): 2099-2112.
- [65] Jouault, N.; Crawford, M. K.; Chi, C., et al., Polymer Chain Behavior in Polymer Nanocomposites with Attractive Interactions [J]. *ACS Macro Lett.* 2016, 5 (4): 523-527.
- [66] Bouty, A.; Petitjean, L.; Chatard, J., et al., Interplay between polymer chain conformation and nanoparticle assembly in model industrial silica/rubber nanocomposites [J]. *Faraday Discuss.* 2016, 186: 325-343.
- [67] 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.
- [68] Raos, G.; Idé J., Impact of interaction strength and surface heterogeneity on the dynamics of adsorbed polymers [J]. *ACS Macro Lett.* 2014, 3 (8): 721-726.
- [69] Priestley, R. D.; Ellison, C. J.; Broadbelt, L. J., et al., Structural relaxation of polymer glasses at surfaces, interfaces, and in between [J]. *Science* 2005, 309 (5733): 456-459.
- [70] Rittigstein, P.; Priestley, R. D.; Broadbelt, L. J., et al., Model polymer nanocomposites provide an understanding of confinement effects in real nanocomposites [J]. *Nature Mater.* 2007, 6 (4): 278-282.
- [71] Mylvaganam, K.; Zhang, L., Chemical Bonding in Polyethylene- Nanotube Composites: A Quantum Mechanics Prediction [J]. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108 (17): 5217-5220.
- [72] Bansal, A.; Yang, H.; Li, C., et al., Quantitative equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films [J]. *Nature Mater.* 2005, 4 (9): 693-698.
- [73] Karatrantos, A.; Composto, R. J.; Winey, K. I., et al., Entanglements and Dynamics of Polymer Melts near a SWCNT [J]. *Macromolecules* 2012, 45 (17): 7274-7281.
- [74] Holt, A. P.; Griffin, P. J.; Bocharova, V., et al., Dynamics at the polymer/nanoparticle interface in poly (2-vinylpyridine)/silica nanocomposites [J]. *Macromolecules* 2014, 47 (5): 1837-1843.
- [75] Vo, L. T.; Anastasiadis, S. H.; Giannelis, E. P., Dielectric study of poly (styrene-co-butadiene) composites with carbon black, silica, and nanoclay [J]. *Macromolecules* 2011.

- [76] Papon, A.; Saalwächter, K.; Schäler, K., et al., Low-field NMR investigations of nanocomposites: polymer dynamics and network effects [J]. *Macromolecules* 2011, 44 (4): 913-922.
- [77] Schick, C.; Sargsyan, A.; Wurm, A., et al. In The amount of immobilized polymer in PMMA SiO₂ nanocomposites determined from calorimetric data, APS March Meeting Abstracts, **2008**.
- [78] Zheng, Z.; Song, Y.; Xu, H., et al., Thickening of the Immobilized Polymer Layer Using Trace Amount of Amine and Its Role in Promoting Gelation of Colloidal Nanocomposites [J]. *Macromolecules* 2015, 48 (24): 9015-9023.
- [79] Zheng, Z.; Song, Y.; Wang, X., et al., Adjustable rheology of fumed silica dispersion in urethane prepolymers: Composition-dependent sol and gel behaviors and energy-mediated shear responses [J]. *J. Rheol.* 2015, 59 (4): 971-993.
- [80] Mortazavian, H.; Fennell, C. J.; Blum, F. D., Surface Bonding Is Stronger for Poly (methyl methacrylate) than for Poly (vinyl acetate) [J]. *Macromolecules* 2016, 49 (11): 4211-4219.
- [81] Choi, J.; Hore, M. J. A.; Meth, J. S., et al., Universal Scaling of Polymer Diffusion in Nanocomposites [J]. *ACS Macro Lett.* 2013, 2 (6): 485-490.
- [82] Jouault, N.; Zhao, D.; Kumar, S. K., Role of casting solvent on nanoparticle dispersion in polymer nanocomposites [J]. *Macromolecules* 2014, 47 (15): 5246-5255.
- [83] Heinrich, G.; Klüppel, M.; Vilgis, T. A., Reinforcement of elastomers [J]. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2002, 6 (3): 195-203.
- [84] Mark, J. E.; Abou-Hussein, R.; Sen, T. Z., et al., Some simulations on filler reinforcement in elastomers [J]. *Polymer* 2005, 46 (21): 8894-8904.
- [85] Wu, S. Z.; Mark, J. E., Some simulations and theoretical studies on poly (dimethylsiloxane) [J]. *Polymer Reviews* 2007, 47 (4): 463-485.
- [86] Liu, J.; Zhang, L.; Cao, D., et al., Computational simulation of elastomer nanocomposites: current progress and future challenges [J]. *Rubber Chem. Technol.* 2012, 85 (3): 450-481.
- [87] Bedrov, D.; Smith, G. D.; Smith, J. S., Matrix-induced nanoparticle interactions in a polymer melt: A molecular dynamics simulation study [J]. *J. Chem. Phys.* 2003, 119 (19): 10438-10447.

- [88] Buryachenko, V.; Roy, A.; Lafdi, K., et al., Multi-scale mechanics of nanocomposites including interface: experimental and numerical investigation [J]. *Compos. Sci. Technol.* 2005, 65 (15): 2435-2465.
- [89] Wang, K.; Liang, S.; Deng, J., et al., The role of clay network on macromolecular chain mobility and relaxation in isotactic polypropylene/organoclay nanocomposites [J]. *Polymer* 2006, 47 (20): 7131-7144.
- [90] Kumar, S. K.; Krishnamoorti, R., Nanocomposites: structure, phase behavior, and properties [J]. *Annual review of chemical and biomolecular engineering* 2010, 1: 37-58.
- [91] Gao, Y.; Liu, J.; Shen, J., et al., Molecular dynamics simulation of dispersion and aggregation kinetics of nanorods in polymer nanocomposites [J]. *Polymer* 2014, 55 (5): 1273-1281.
- [92] Patti, A., Molecular dynamics of spherical nanoparticles in dense polymer melts [J]. *J. Phys. Chem. B* 2014, 118 (13): 3731-3742.
- [93] Ding, Y.; Pawlus, S.; Sokolov, A. P., et al., Dielectric Spectroscopy Investigation of Relaxation in C60– Polyisoprene Nanocomposites [J]. *Macromolecules* 2009, 42 (8): 3201-3206.
- [94] Montes, H.; Chaussée, T.; Papon, A., et al., Particles in model filled rubber: dispersion and mechanical properties [J]. *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics* 2010, 31 (3): 263-268.
- [95] Hall, L. M.; Jayaraman, A.; Schweizer, K. S., Molecular theories of polymer nanocomposites [J]. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2010, 14 (2): 38-48.
- [96] Berriot, J.; Lequeux, F.; Monnerie, L., et al., Filler–elastomer interaction in model filled rubbers, a ^1H NMR study [J]. *J. Non-Cryst. Solids* 2002, 307: 719-724.
- [97] Aubouy, M.; Raphael, E., Scaling description of a colloidal particle clothed with polymers [J]. *Macromolecules* 1998, 31 (13): 4357-4363.
- [98] Tadd, E.; Zeno, A.; Zubris, M., et al., Adsorption and polymer film formation on metal nanoclusters [J]. *Macromolecules* 2003, 36 (17): 6497-6502.
- [99] Chen, H.; Ye, Z.; Peng, C., et al., Density functional theory for the recognition of polymer at nanopatterned surface [J]. *J. Chem. Phys.* 2006, 125 (20): 204708.
- [100] Meth, J. S.; Lustig, S. R., Polymer interphase structure near nanoscale inclusions: Comparison between random walk theory and experiment [J]. *Polymer* 2010, 51 (18): 4259-4266.

- [101] Ohrt, C.; Koschine, T.; Rätzke, K., et al., Free volume in PEP-silica nanocomposites with varying molecular weight [J]. *Polymer* 2014, 55 (1): 143-149.
- [102] Chen, T.; Qian, H.-J.; Zhu, Y.-L., et al., Structure and dynamics properties at interphase region in the composite of polystyrene and cross-linked polystyrene soft nanoparticle [J]. *Macromolecules* 2015, 48 (8): 2751-2760.
- [103] Schön, P.; Dutta, S.; Shirazi, M., et al., Quantitative mapping of surface elastic moduli in silica-reinforced rubbers and rubber blends across the length scales by AFM [J]. *J. Mater. Sci.* 2011, 46 (10): 3507-3516.
- [104] Nusser, K.; Neueder, S.; Schneider, G. J., et al., Conformations of silica- poly (ethylene- propylene) nanocomposites [J]. *Macromolecules* 2010, 43 (23): 9837-9847.
- [105] Nusser, K.; Schneider, G. J.; Richter, D., Microscopic origin of the terminal relaxation time in polymer nanocomposites: an experimental precedent [J]. *Soft Matter* 2011, 7 (18): 7988-7991.
- [106] Smith, J. S.; Bedrov, D.; Smith, G. D., A molecular dynamics simulation study of nanoparticle interactions in a model polymer-nanoparticle composite [J]. *Compos. Sci. Technol.* 2003, 63 (11): 1599-1605.
- [107] Kalathi, J. T.; Kumar, S. K.; Rubinstein, M., et al., Rouse mode analysis of chain relaxation in polymer nanocomposites [J]. *Soft matter* 2015, 11 (20): 4123-4132.
- [108] Arbe, A.; Pomposo, J. A.; Asenjo-Sanz, I., et al., Single Chain Dynamic Structure Factor of Linear Polymers in an All-Polymer Nano-Composite [J]. *Macromolecules* 2016, 49 (6): 2354-2364.
- [109] Jouault, N.; Dalmas, F.; Said, S., et al., Direct measurement of polymer chain conformation in well-controlled model nanocomposites by combining SANS and SAXS [J]. *Macromolecules* 2010, 43 (23): 9881-9891.
- [110] Starr, F. W.; Schroder, T.; Glotzer, S. C., Molecular dynamics simulation of a polymer melt with a nanoscopic particle [J]. *Macromolecules* 2002, 35: 4481.
- [111] Tannenbaum, R.; King, S.; Lecy, J., et al., Infrared study of the kinetics and mechanism of adsorption of acrylic polymers on alumina surfaces [J]. *Langmuir* 2004, 20 (11): 4507-4514.

- [112] Konstadinidis, K.; Thakkar, B.; Chakraborty, A., et al., Segment level chemistry and chain conformation in the reactive adsorption of poly (methyl methacrylate) on aluminum oxide surfaces [J]. *Langmuir* 1992, 8 (5): 1307-1317.
- [113] Smith, G. D.; Bedrov, D.; Borodin, O., Structural relaxation and dynamic heterogeneity in a polymer melt at attractive surfaces [J]. *Phys. Rev. Lett.* 2003, 90 (22): 226103.
- [114] Kropka, J. M.; Garcia Sakai, V.; Green, P. F., Local Polymer Dynamics in Polymer– C60 Mixtures [J]. *Nano Lett.* 2008, 8 (4): 1061-1065.
- [115] Guseva, D.; Komarov, P.; Lyulin, A. V., Molecular-dynamics simulations of thin polyisoprene films confined between amorphous silica substrates [J]. *J. Chem. Phys.* 2014, 140 (11): 114903.
- [116] Gong, S.; Chen, Q.; Moll, J. F., et al., Segmental dynamics of polymer melts with spherical nanoparticles [J]. *ACS Macro Lett.* 2014, 3 (8): 773-777.
- [117] Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H., et al., Graphene-based composite materials [J]. *Nature* 2006, 442 (7100): 282-286.
- [118] Kohls, D.; Beaucage, G., Rational design of reinforced rubber [J]. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2002, 6 (3): 183-194.
- [119] Kraus, G., Interactions between elastomers and reinforcing fillers [J]. *Reinforcement of elastomers* 1965: 125-152.
- [120] Guth, E.; Gold, O., On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspensions [J]. *Phys. Rev* 1938, 53 (322): 2-15.
- [121] Guth, E., Theory of filler reinforcement [J]. *J. Appl. Phys.* 1945, 16 (1): 20-25.
- [122] Einstein, A., Rubber network formation Anal [J]. *Phys* 1906, 19: 289.
- [123] Kilian, H.-G.; Enderle, H.; Unseld, K., The use of the van der Waals model to elucidate universal aspects of structure-property relationships in simply extended dry and swollen rubbers [J]. *Colloid. Polym. Sci.* 1986, 264 (10): 866-876.
- [124] Kilian, H.; Strauss, M.; Hamm, W., Universal properties in filler-loaded rubbers [J]. *Rubber Chem. Technol.* 1994, 67 (1): 1-16.
- [125] Xu, Z.; Song, M.; Hadjichristidis, N., et al., Method for gel permeation chromatography calibration and the evaluation of Mark-Houwink-Sakurada constants [J]. *Macromolecules* 1981, 14 (5): 1591-1594.
- [126] Song, M.; Chen, H.; Jiang, C., et al., A New Molecular Theory of Non - Linear Viscoelasticity for Vitriifiable (or Crystallizable) Thermoplastic Polyurethane Elastomers [J]. *Macromol. Theory Simul.* 2002, 11 (8): 845-870.

- [127] Song, M.; He, Z., The molecular theory of viscoelasticity for thermoplastic elastomer SBS (SIS) at large deformations [J]. *Rheol. Acta* 1990, 29 (1): 31-45.
- [128] Payne, A.; Kraus, G., Reinforcement of elastomers [J]. *Interscience, New York* 1965, 25.
- [129] Wang, M.J., The role of filler networking in dynamic properties of filled rubber [J]. *Rubber Chem. Technol.* 1999, 72 (2): 430-448.
- [130] Kohjiya, S.; Katoh, A.; Suda, T., et al., Visualisation of carbon black networks in rubbery matrix by skeletonisation of 3D-TEM image [J]. *Polymer* 2006, 47 (10): 3298-3301.
- [131] Kraus, G. In *Mechanical losses in carbon-black-filled rubbers*, Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, **1984**; pp 75-92.
- [132] Huber, G.; Vilgis, T. A., Universal properties of filled rubbers: mechanisms for reinforcement on different length scales [J]. *Kautschuk und Gummi, Kunststoffe* 1999, 52 (2): 102-107.
- [133] Lin, C.R.; Chen, W.-J., The links-nodes-blobs model for shear-thinning-yield-stress fluids [J]. *Colloid. Polym. Sci.* 1999, 277 (11): 1019-1025.
- [134] Kantor, Y.; Webman, I., Elastic properties of random percolating systems [J]. *Phys. Rev. Lett.* 1984, 52 (21): 1891.
- [135] Raos, G.; Allegra, G.; Asseconi, L., et al., Rigid filler particles in a rubber matrix: effective force constants by multipolar expansion [J]. *Comput. Theor. Polym. Sci.* 2000, 10 (1): 149-157.
- [136] Reichert, W. F.; Görtz, D.; Duschl, E. J., The double network, a model describing filled elastomers [J]. *Polymer* 1993, 34 (6): 1216-1221.
- [137] Kohjiya, S.; Kato, A.; Ikeda, Y., Visualization of nanostructure of soft matter by 3D-TEM: Nanoparticles in a natural rubber matrix [J]. *Prog. Polym. Sci.* 2008, 33 (10): 979-997.
- [138] Brown, H. R., A model of the fracture of double network gels [J]. *Macromolecules* 2007, 40 (10): 3815-3818.
- [139] Okumura, K., Toughness of double elastic networks [J]. *Europhysics Letters (EPL)* 2004, 67 (3): 470-476.
- [140] Sun, J. Y.; Zhao, X.; Illeperuma, W. R., et al., Highly stretchable and tough hydrogels [J]. *Nature* 2012, 489 (7414): 133-136.

- [141] Zhao, X., Multi-scale multi-mechanism design of tough hydrogels: building dissipation into stretchy networks [J]. *Soft Matter* 2014, 10 (5): 672-687.
- [142] Yue, Y.; Zhang, H.; Zhang, Z., et al., Polymer–filler interaction of fumed silica filled polydimethylsiloxane investigated by bound rubber [J]. *Compos. Sci. Technol.* 2013, 86: 1-8.
- [143] 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.
- [144] 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.
- [145] 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): 9523-9529.

第 2 章 界面损耗诱导纳米二氧化硅/硅橡胶粘度降低的研究

2.1 引言

聚合物纳米复合材料 (PNCs) 已经被广泛应用于包装、建筑和运输等领域^[1-3], 而且由于其具有重量轻、成本低以及具有可协调的宏观性能等特征, 使得其可以解决许多能源和环境问题, 将会在许多现代技术中发挥重要作用^[4-6]。尽管国内外专家学者们对 PNCs 已经进行了十多年的深入研究, 但是对 PNCs 所表现出的一些宏观性能的相关机理目前尚不明确^[7-14]。纳米颗粒的加入既能使复合体系的模量、粘度和玻璃化转变温度增加, 但在另外一些条件下又能使这些特征参数减小^[15-16]。为此, 学者们通过采取各种不同的实验^[17-19], 计算机模拟^[20]和理论分析^[21-24]等研究手段和方法来揭示纳米粒子对聚合物复合体系的结构和性能的影响^[9, 25-26]。研究表明诸如聚合物-纳米颗粒间相互作用^[24, 27, 28], 纳米颗粒的尺寸^[6, 27]和掺量以及聚合物的硬度和分子量等一些重要的分子参数会强烈地影响着纳米聚合物复合材料的宏观性能^[28-33]。在这些大量的分子参数中, 聚合物-纳米颗粒的相互作用是最为重要和相关的一个参数, 其决定着纳米颗粒在聚合物基体中的分散状态^[21-24, 34]以及聚合物和纳米颗粒间的界面性能^[28, 35], 上述两种情况会显著地影响 PNCs 的模量和粘弹性。

长期以来, 有关聚合物-纳米颗粒界面相互作用对 PNCs 宏观性能, 特别是机械性能和粘弹性能影响的研究工作一直在进行^[36-41]。例如: 早期有研究证实炭黑填充天然橡胶后, 大大增加了其机械性能^[42-46]。近来, Berriot 等人^[47-48]的研究表明具有强烈吸附作用的聚合物-纳米颗粒的界面层被认为存在有一层由聚合物基体组成的“玻璃态层”, 这个存在于聚合物和纳米颗粒界面的“玻璃态层”具有玻璃态的模量。因此, 相关学者认为: 正是由于这一“玻璃态层”的存在, 对 PNCs 的机械性能的增加起到至关重要的作用, 也就是说 PNCs 机械性能的提高源于“玻璃态层”的贡献。然而, 大部分这方面的研究是针对具有强烈的聚合物-纳米颗粒界面吸附作用的 PNCs 体系的结果。但是对于那些具有强烈的聚合物-纳米颗粒间排斥作用的 PNCs 体系, 人们对其机械性能和粘弹性能的研究和了解非常有限, 即便是这类 PNCs 体系它们具有优异的气体分离传输性能^[49]。这里有一部分原因是由于在具有强烈排斥界面作用的 PNCs 体系中纳米填料颗粒严重地团聚性和非平衡特性所导致^[21-23, 34]。

在本论文中, 我们通过对二氧化硅纳米颗粒的表面进行化学修饰, 合理地调整了甲基乙烯基硅橡胶 (VMQ) /二氧化硅 (SiO_2) 纳米复合材料中硅橡胶-二氧

化硅的界面间相互排斥作用的强度，并且研究了排斥的硅橡胶-二氧化硅界面作用对 VMQ/SiO₂ 复合体系线性粘弹性的影响。为了在动力学上有效地捕获具有强排斥性聚合物-纳米颗粒相互作用的 PNCs 中的纳米颗粒，我们刻意选择了半径 $R_{NP} = 100 \text{ nm}$ 的颗粒和分子量 (MW) 为 650 kg/mol 的甲基乙烯基橡胶聚合物基质。当二氧化硅颗粒被分散在硅橡胶基体中的时候，由于硅橡胶基体的高粘度和填料颗粒的大粒径的特性，有利于在 PNCs 中的两种材料形成一种极度不稳定的亚稳状态。实验中，当二氧化硅填料体积含量小于 2 vol% 时，虽然纳米二氧化硅填料的半径， $R_{NP} = 100 \text{ nm}$ ，是聚合物基体分子回转半径， $R_g = 22 \text{ nm}$ 的 4 倍之多，但 PNCs 体系的粘度仍然出现了降低的现象，而且比未填充的纯的硅橡胶体系的粘度降低了约 15%，这种反常的粘度降低现象超出了常规预期，此时测得硅橡胶-二氧化硅间的界面强烈的排斥作用力为： $\epsilon_{pn} = -5.2 \text{ kT}$ 。有趣的是，通过对二氧化硅纳米颗粒进行表面修饰，使硅橡胶-二氧化硅间的界面排斥作用力减小了到了 $\epsilon_{pn} = -0.36 \text{ kT}$ ，认为此时的值几乎为零，此时我们发现复合体系粘度降低的现象消失了。通过借鉴 Scheutjens-Fleer's 理论对实验结果进行了分析计算，结果表明：当复合体系中硅橡胶-二氧化硅的界面排斥力为 $\epsilon_{pn} = -0.36 \text{ kT}$ 的时候，硅橡胶基体分子链在二氧化硅纳米颗粒的表面几乎达到 100% 覆盖率，然而，与几乎是全面覆盖形成强烈对比的是，当复合体系中硅橡胶-二氧化硅的界面排斥力增大到 $\epsilon_{pn} = -5.2 \text{ kT}$ 的时候，硅橡胶基体分子链在二氧化硅表面表现出一个强烈的损耗，使得二氧化硅颗粒表面的包覆率非常小，约为 2% 左右。由于包覆在纳米颗粒表面的基体聚合物分子链起着在聚合物基体和纳米填料颗粒间传输力的重要作用，因此我们把实验中观察到的反常的粘度降低现象归因于硅橡胶基体在纳米二氧化硅颗粒表面的损耗所致，之所以存在这么界面损耗行为，是由复合体系中存在强烈的硅橡胶-二氧化硅界面排斥作用力而引起。

2.2 实验部分

2.2.1 实验原料

实验中主要使用的原材料见 2.1。

表 2.1 主要实验原料

原料名称	型号及规格	生产厂家
聚甲基乙烯基硅橡胶	VMQ (110-2)	浙江新安化工有限公司
单分散球形白炭黑	G	中国科学院物理化学研究所
羟基硅油	GY-209-3	晨光化工研究院
乙烯基三乙氧基硅烷	A-151(VTES)	成都科龙化学试剂有限公司
乙醇	AR, 99%	成都科龙化学试剂有限公司
甲苯	AR, 99%	成都科龙化学试剂有限公司
丙酮	AR, 99%	成都科龙化学试剂有限公司
丙三醇	AR, 99%	上海阿拉丁生物化学科技有限公司
二碘甲烷	AR, 99%	上海阿拉丁生物化学科技有限公司
去离子水		实验室自制

这里, 硅橡胶中乙烯基含量为 0.23%, 重均分子量 $MW=6.5 \times 10^5$ g/mol, 其回转半径, $R_g = 22$ nm。作为填料的二氧化硅纳米颗粒的粒子平均半径, $R_{NP} = 100$ nm, 采用氮气表面吸附法测得的比表面积为 $16 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这里用乙烯基三乙氧基硅烷 (VTES) 作为纳米二氧化硅的表面改性剂, 羟基硅油 (GY-209-3) 作为偶联剂和结构控制剂用于硅橡胶的加工, 过氧化二异丙苯 (DCP, 99%, AR) 在本实验中作为硫化剂使用。丙三醇和二碘甲烷用于接触角测试实验的液体介质。

2.2.2 实验仪器

实验中使用的主要仪器设备见表 2.2。

表 2.2 主要仪器设备

仪器设备名称	型号	生产厂商
哈克密炼机	RC400P	德国 HAAKE 公司
200kV 场发射透射 电子显微镜	Libra 200FE	德国蔡司
流变仪	ARES-G2	美国 TA 公司
BET 比表面积分析 仪	Quantachrome, Autosorb-1	美国康塔仪器公司
热重分析仪 (TGA)	Q500	美国 TA 公司
红外光谱分析仪	PE Spectrum One	美国 PE 公司
接触角测试分析仪	DSA-30	德国 Kruss 有限公司
集热式恒温搅拌器	DF-101S	巩义予华仪器公司
电动搅拌器	JJ-1	金坛市医疗仪器厂
三口烧瓶	1000ml, GG-17	蜀牛玻璃仪器
循环水真空泵	SHZ-DIII	巩义予华仪器公司
真空干燥箱	DZF-6050	上海琅环设备公司

2.2.3 实验方法

1. 疏水性纳米二氧化硅颗粒的制备

准确称取 2.0 g 二氧化硅纳米颗粒将其加入到装有 100 ml 去离子水和 50 ml 乙醇混合液的烧杯中进行超声分散 30 min。另外，将 0.08 g 乙烯基三乙氧基硅烷 (VTES) 和 10 ml 的去离子水在另外一只烧杯中混合分散 30 min 使 VTES 水解完全。随后将水解后的 VTES 和经过超声分散的二氧化硅混合物同时加入到三口烧瓶中。接着，在 65°C 的氮气氛围下搅拌反应 2 h 以达到对二氧化硅进行表面改性的目的，表面改性反应机理示意图见 2.1 所示。最后，将改性反应后的二氧化硅纳米颗粒用丙酮和甲苯洗涤 10 次，将洗涤完成的样品放在 60°C 的真空干燥箱中进行干燥至恒重。由于改性后的二氧化硅表面疏水性的改变，使得与未改性二氧化硅明显不同，为了后面叙述便于分辨，我们将改性前的纳米二氧化硅颗粒简称为 B-NP，改性后的纳米二氧化硅颗粒简称为 SM-NP。

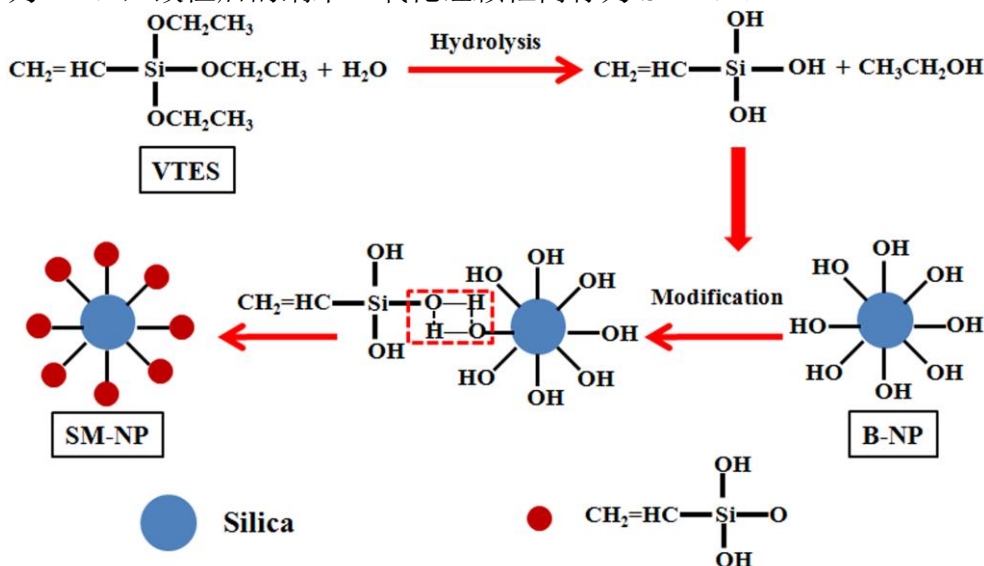


图 2.1 VTES 改性纳米二氧化硅反应机理图

2. 不同填料表面性能的纳米二氧化硅/硅橡胶复合材料的制备

首先将不同填料份数的改性和未改性的纳米二氧化硅纳米颗粒 (B-NP 和 SM-NP) 和对应的硅橡胶基体按照表 2.3 所示的比例，通过容量为 75 cm³ 的哈克密炼机 (RC400P, HAAKE Co., Ltd, Germany) 进行密炼混合。具体制备过程为：将密炼机的密炼温度设定为 105°C，转速设定为 90 r/min，密炼时间为 30 min。随后打开加热开关进行设备升温，待密炼机腔体内温度达到并稳定在 105°C 的时候，将硅橡胶加入到密炼机中开始混炼，到转矩的变化趋于稳定后，再将二氧化硅纳米颗粒分两次先后加入到装有硅橡胶的密炼机腔体内，每次加入二氧化硅时一同加入羟基硅油。为了使二氧化硅纳米颗粒与硅橡胶充分混合均匀，当混炼时间到达 15 min 时，将混炼胶快速取出，然后加入到密炼机中进行反炼。将经过混

炼得到的二氧化硅/硅橡胶纳米复合材料放到真空干燥箱内，在常温下放置2周，确保放置时间不小于 $10^{15} \tau_{\alpha}$ ，这里 τ_{α} 为链段的松弛时间，以确保体系的吸附和解吸附达到平衡^[50]。对于VMQ/B-NP纳米复合材料，制备了六种不同二氧化硅体积分含量的复合体系，不同的含量分别用下面的名称表示： $\phi_{B-NP} = 0.9 \text{ vol}\%$ 、 $1.3 \text{ vol}\%$ 、 $2.2 \text{ vol}\%$ 、 $4.3 \text{ vol}\%$ 、 $15.4 \text{ vol}\%$ 和 $24.1 \text{ vol}\%$ 。对于VMQ/SM-NP纳米复合材料，制备了两种体积分含量的复合材料，分别为 $\phi_{SM-NP} = 0.9 \text{ vol}\%$ 和 $2.2 \text{ vol}\%$ 。

二氧化硅在VMQ/B-NP纳米复合材料中所占的体积分数是通过质量所占份数转化而来的，而体系中二氧化硅的质量份数是通过热重分析(TGA, Perkin-Elmer, TA 公司的设备)测得的，热重分析的实验条件为：氮气气氛从 25°C 以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升到 1000°C 。为了简单起见，我们通过结合纳米复合材料的类型和对应的体积分含量来命名实验得到的VMQ/B-NP样品。比如，VMQ/B-NP-0.9代表的是体积分含量为 $0.9 \text{ vol}\%$ 的未改性的纳米二氧化硅填料填充的VMQ/B-NP纳米复合材料。

表 2.3 白炭黑填充硅橡胶混炼胶组份配比（质量份数）

复合材料 名称	母料		加工助剂
	硅橡胶生胶 g	填料 vol%	羟基硅油 g
VMQ	100	0	0
VMQ/B-NP-0.9	100	0.9	8
VMQ/B-NP-1.3	100	1.3	8
VMQ/B-NP-2.2	100	2.2	8
VMQ/B-NP-4.3	100	4.3	8
VMQ/B-NP-15.4	100	15.4	8
VMQ/B-NP-24.1	100	24.1	8
VMQ/SM-NP-0.9	100	0.9	8
VMQ/SM-NP-2.2	100	2.2	8

3. 透射电镜测试

分别取 1 g VMQ/B-NP-2.2 和 VMQ/SM-NP-2.2 复合材料，裁剪成长宽厚为 $3\text{mm} \times 3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的细颗粒，并将裁剪后的细颗粒分别放入到 600 目的不锈钢网兜内。随后将装有 VMQ/B-NP-2.2 和 VMQ/SM-NP-2.2 复合材料细颗粒的不锈钢网兜的口封好并分别浸入到盛有 200 ml 甲苯的烧杯中，密封并放入通风橱中静置，每隔 24 h 更换一次甲苯溶液，如此反复进行 4 个循环。该实验的目的是利用硅橡胶的良溶剂甲苯溶液来溶解复合材料中硅橡胶中未吸附在填料表面的自由链。使用良溶剂溶解硅橡胶进行四个循环之后，将二氧化硅以及不能被溶解的

吸附在二氧化硅表面的硅橡胶分子（结合胶）取出并在 20 °C 下通风干燥 2 h，之后将该样品放在 60 °C 的真空干燥箱中进行干燥至恒重。将干燥后的样品浸入到 5 ml 的乙醇溶液中，超声分散均匀后用移液管移出该混合物并滴在铜网上 (tedpella brand, mesh size: 100)，最后将铜网连同样品一起放入到透射电镜样品架，进行透射电镜(Zeiss, Libra 200FE)实验。

4. 傅里叶红外光谱 (FT-IR) 测试

分别将 2 g 未改性 (B-NP) 和改性后 (SM-NP) 的纳米二氧化硅和 200 mg 溴化钾混合研磨均匀后，压成直径约为 1 cm 的薄片，将压成的片放入到傅里叶红外光谱仪中进行分析表征改性前后纳米二氧化硅颗粒表面的化学性能。红外光谱测试模式为吸收模式，波谱范围从 4000 cm^{-1} 到 400 cm^{-1} ，分辨率为 0.4 cm^{-1} 。

5. 热重分析 (TGA)

采用热重分析的方法定量化研究了改性前后纳米二氧化硅的表面吸附性能。分别将未改性的纳米二氧化硅 (B-NP)、改性后的纳米二氧化硅 (SM-NP) 以及由未改性纳米二氧化硅和改性剂 (VTES) 以 25:1 的质量比通过机械混合组成的混合物在热重分析仪中氮气气氛下由 25°C 以 20°C/min 升温到 800°C，得到样品重量损失随温度升高的关系曲线。

6. 接触角测试

接触角测试实验利用 DSA-30 接触角测试仪通过静态液滴法分析 25 °C 时滴落在样品上液滴的形状进而得到接触角相关数据。每个样品接触角的数据均为 3 次实验的平均值。

7. 流变性能测试

采用应变控制型 ARES-G2 流变仪对二氧化硅/硅橡胶复合材料样品进行动态剪切流变实验。利用直径为 25 mm 平行的上下两个平板作为加载样品台，测试样品的直径为 25 mm，厚度为 1 mm。首先将样品分别在 1, 2, 3, 5, 8 形变下进行频率扫描，通过动态扫描的结果确定实验样品的线性粘弹性区。得到的最终流变测试条件：频率范围为 100-0.03 rad/s，实验温度为 25°C，氮气气氛，形变为 3%。通过流变实验我们得到了二氧化硅/硅橡胶复合材料的复合粘度 η^* 、储能模量 G' 和损耗模量 G'' 。

2.3 实验结果

2.3.1 纳米二氧化硅的表面性能

1. 红外和热重分析

采用傅里叶红外光谱法表征了 B-NP 和 SM-NP 样品的表面化学性能。图 2.2a

为 B-NP (红色实线)、SM-NP (蓝色实线)和 VTES (黑色实线)样品的红外光谱对比曲线图。从图 2.2a 中可以看出样品 B-NP、SM-NP 和 VTES 在波数为 477 cm^{-1} 、 800 cm^{-1} 和 1102 cm^{-1} 的地方均出现了吸收峰, 这些峰的出现分别对应着 Si-O-Si 键的弯曲振动、反对称伸缩振动和对称伸缩振动峰^[51]。另外 B-NP、SM-NP 样品在波数为 3436 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 的位置出现的吸收峰代表着羟基 (-OH) 的反对称伸缩振动峰和弯曲振动峰,

上述两个峰的出现表明纳米二氧化硅表面存在有-OH 官能团。相对于样品 B-NP 出现的吸收峰, 样品 SM-NP 在波数为 2920 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处出现了两个新的峰, 这与改性剂 VTES 中的峰位置一致, 代表了甲基和亚甲基的吸收峰, 这表明在样品 SM-NP 中存在 B-NP 样品中没有的烷基链。另外, 样品 SM-NP 在波数为 1454 cm^{-1} 处也出现了微弱的新的吸收峰, 这代表着-C=C 键的伸缩振动峰。这个峰也与 VTES 中的峰的位置是一致的^[52-53]。因此, 上述实验结果能够表明改性后的纳米二氧化硅表面成功地接枝了官能团^[54-57]。

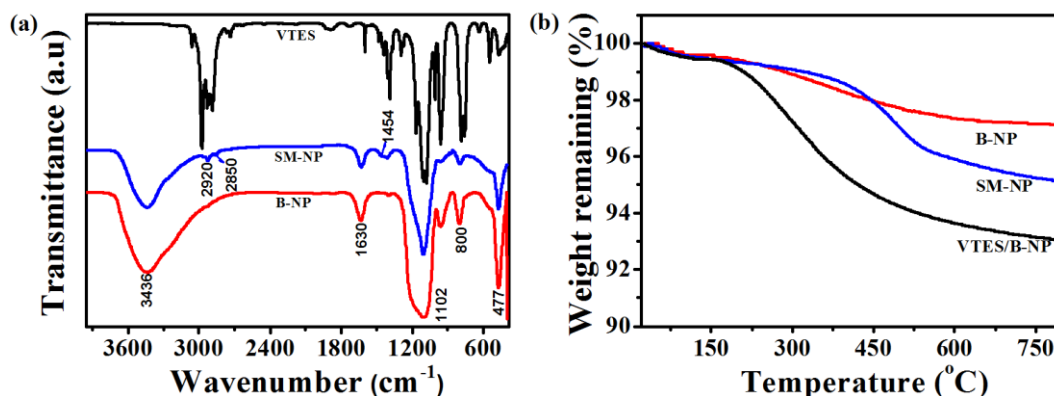


图 2.2 (a) 样品 B-NP (红色实线)、SM-NP (蓝色实线) 和 VTES (黑色实线) 的红外光谱图; (b) 样品 B-NP (红色实线)、SM-NP (蓝色实线) 和 VTES/B-NP 混合物 (黑色实线) 的 TGA 图谱。

为了进一步证实改性剂成功地接枝到了纳米二氧化硅表面, 并评估改性后二氧化硅表面化学性能的有效性, 我们采用 TGA 分析法进行验证并定量化。图 2.2b 为样品 B-NP (红色实线)、SM-NP (蓝色实线) 和 VTES/B-NP 混合物 (黑色实线) 在空气氛围下分别以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 得到的热重曲线图。从图中可以看出, 每个样品在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前均有大约 $0.5\text{ wt}\%$ 轻微的重量损失, 这是由纳米二氧化硅样品表面吸附水的挥发引起的^[58]。样品 B-NP 在 $150\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的升温过程中有大约 $3\text{ wt}\%$ 的重量损失率, 这代表着二氧化硅表面硅羟基的损失^[59]。但是, 在相同温度范围内 ($150\text{ }^{\circ}\text{C}\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$) 样品 VTES/B-NP 混合物的质量损失率大约为 $7\text{ wt}\%$ 左右, 这表明在该温度范围内, 样品 VTES/B-NP 比样品 B-NP 多了约 $4\text{ wt}\%$ 的重量损失率。这表明在样品 B-NP/VTES 中 VTES 和 B-NP 仅是一个机械混合^[60]。相比于样品 B-NP 和样品 VTES/B-NP, 样品 SM-NP 在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的

温度范围内出现了重量急剧下降的现象,重量损失约为 5 wt%,并且其开始出现重量急剧下降的起始温度为 400 °C 左右,比前两者重量下降的起始温度 150 °C 高出约 250 °C。重量损失的起始温度的升高表明了样品 SM-NP 中改性后的二氧化硅表面接枝的硅醇基官能团在 400 °C-700 °C 范围发生了剥落和热降解^[58, 61-62]。热重分析结果明确地表明,样品 SM-NP 中改性剂 VTES 与二氧化硅表面的羟基发生了羟基缩合反应,成功地接枝到了二氧化硅表面,并且通过实验得到的样品 B-NP 和 SM-NP 中重量最终保有率的百分比,估算出改性剂 VTES 在纳米二氧化硅表面接枝密度为 $\sigma = 0.52 / \text{nm}^2$ 。

2. 纳米二氧化硅颗粒的表面能

固体表面能可以通过接触角测试法得到。结合接触角测试的实验结果,通过利用 Owens-Wendt-Young 公式,可以计算出改性前后二氧化硅的表面能,具体计算公式如下^[63-65]:

$$r_L(1 + \cos \theta) = 2(r_s^d r_L^d)^{1/2} + 2(r_s^p r_L^p)^{1/2} \quad (2.1)$$

$$r_s = r_s^d + r_s^p \quad (2.2)$$

$$r_L = r_L^d + r_L^p \quad (2.3)$$

这里 r_L 是通过实验的方法得到的液体表面能, θ 是实验测得的接触角, r_s 是固体表面能。上标 d 和 p 分别代表了色散力项和极性力项。根据上述公式,只要我们知道至少两种不同类型液体的表面能,包括色散力 r_L^d 和极性力 r_L^p , 和利用这两种已知的液体^[66]做液滴介质得到的二氧化硅接触角的具体数值,就可以计算出未知的二氧化硅固体表面能部分,包括固体的色散力 r_s^d 和耦极距力 r_s^p ^[67-68]。

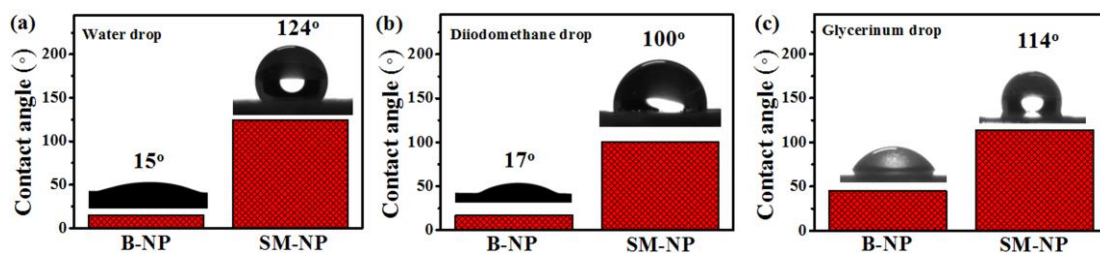


图 2.3 不同液体测试条件下改性前后二氧化硅表面的接触角。(a)测试液体为水。(b)测试液体为二碘甲烷。(c)测试液体为丙二醇。

表 2.4 未改性和改性二氧化硅表面自由能以及其 r_s^d 和 r_s^p 分量

liquid drop	Distilled water + Diiodomethane			Diiodomethane + Glycerinum			The average surface free energy		
	r_s^d	r_s^p	r_s	r_s^d	r_s^p	r_s	r_s^d	r_s^p	r_s
Component of surface tension (mJ m ⁻²)									
B-NP	33.4	39.0	72.4	43.0	7.9	50.9	38.2	23.5	61.7
SM-NP	8.7	0.1	8.8	8.8	0.1	8.9	8.8	0.1	8.9

利用不同液体介质测试样品 B-NP 和 SM-NP 的接触角, 结果见图 2.4。去离子水、二碘甲烷和丙三醇为介质测试得到样品 B-NP 表面接触角的值分别为 15°、17°和 45°; 样品 SM-NP 表面接触角的值分别为 124°、100°和 114°。从图 2.3 可知, 相对于改性前样品 B-NP, 改性后样品 SM-NP 表面的可湿性明显降低。利用不同液体介质条件计算得到 B-NP 和 SM-NP 表面能的数值见表 2.4。由表 2.4 的结果可以得出样品 B-NP 和 SM-NP 的平均表面自由能分别为 61.7 mJ m⁻² 和 8.9 mJ m⁻²。这表明二氧化硅表面改性后有效地减少了二氧化硅表面硅羟基的数量^[15, 69]。有趣的是, 样品 SM-NP 的表面自由能与纯硅橡胶基体的表面自由能 (8 mJ m⁻²) 相当接近^[70-71], 这可能会使改性后二氧化硅表面改性剂分子与硅橡胶分子有相似的化学性质。意味着 SM-NP 和橡胶基体的相容性远比 B-NP 和橡胶基体间的相容性好, 并且 SM-NP 与硅橡胶几乎可以达到无热混合。

2.3.2 纳米二氧化硅颗粒在硅橡胶基体中的分散状态

表面张力测试结果表明改性前后的二氧化硅表面能和可湿性都发生了显著的变化, 由于纳米填料所发生的这些变化, 可能会反过来影响其在聚合物基体中的分散状态。这里我们采用电子透射电镜测试来表征包覆在纳米粒子表面的结合胶的含量同时定性地分析 B-NP 和 SM-NP 在硅橡胶基体中的分散状态, 实验结果见图 2.4。由图 2.4a 可见, 未改性的二氧化硅纳米颗粒呈单分散球形结构, 直径约为 200nm 左右, 且在纳米二氧化硅颗粒表面有少量的松散的硅橡胶分子存在, 并且纳米颗粒与纳米颗粒之间存在大量的空隙。但是从图 2.4b 看出, 改性后的纳米二氧化硅表面明显地包覆有结合紧密的硅橡胶分子层并且颗粒与颗粒之间大部分是由这种包覆的硅橡胶分子层连接起来, 形成相互连通的状态。因此, 可以认为改性后二氧化硅表面与硅橡胶分子的浸润性很好, 这与前面红外以及表面张力测试的结果是一致的。

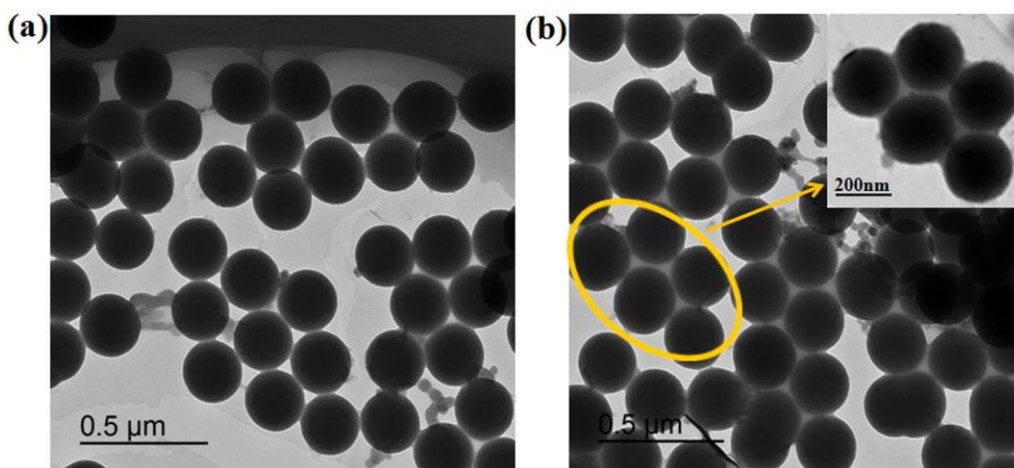


图 2.4 二氧化硅和其表面结合胶的透射电镜图。(a) B-NP 和对应的结合胶；(b) SM-NP 和对应的结合胶；图中插入部分为黄色圈内样品的放大图。

2.3.3 二氧化硅/硅橡胶复合材料的剪切流变性能

1. VMQ/B-NP 纳米复合材料的剪切流变性能

通过采用小幅振荡剪切流变测试研究了 VMQ/B-NP 纳米复合材料的线性粘弹性。图 2.5 为不同二氧化硅含量的 VMQ/B-NP 复合材料的储能模量 $G'(\omega)$ 和损耗模量 $G''(\omega)$ 随角频率变化的关系图。平均热松弛时间 τ_d 通过公式 $\tau_d = 1/\omega_c$ 计算得到，这里 ω_c 为低频下样品在 $G'(\omega)$ 和 $G''(\omega)$ 交点处（两者相同的时候）的角频率。松弛时间能够由图 2.5a 中提取得到，其随填料含量的变化见图 2.5b 中的方框点线。由图 2.5b 样品的松弛时间和填料含量的关系可以得到，随二氧化硅纳米填料含量的增加，松弛时间 τ_d 几乎没变，维持一个衡量。换句话说，二氧化硅纳米颗粒的存在对硅橡胶分子链的松弛性能几乎没有影响，即使是当纳米填料的含量达到 24.1 vol% 的时候。有趣的是，当填料含量超过 5 vol% 时，随填料含量的增加，复合材料的模量呈现出明显增加的趋势（图 2.5b 中三角点线）。由填料体积含量为 24.1 vol% 的复合材料在低频区储能模量轻微地增加证实试验范围内当填料含量高达 24.1 vol% 的时候，复合材料才出现纳米填料凝胶化的现象。一般情况下，填料与高分子量聚合物间有强烈界面作用的纳米复合材料在相对小的含量下就会表现出明显的凝胶化现象，然而我们的实验结果与此现象形成了强烈的反差^[6, 72-73]。

为了考察纳米填料对聚合物纳米复合材料机械性能的影响，我们考察了复合体系动态模量随填料含量的变化情况。由于实验所用的硅橡胶基体材料 VMQ 在 -40°C 会出现严重的结晶，这导致在我们的实验中很难通过测试得到橡胶复合材料样品的平台区域。这里我们做了一个近似，根据经验，一般认为理想缠结聚合物材料的平台模量是材料在频率为 ω_c 时交点模量 ($G'(\omega_c) = G''(\omega_c)$) 的 3 倍左右，因此，这里通过用交点处的模量值来代表复合材料的平台模量，记为 $G(\omega_c)$ ^[74-75]。

通过利用公式 $\Delta G(\omega_c) = (G(\omega_c, \phi) - G(\omega_c, \phi = 0)) / G(\omega_c, \phi = 0)$ ，计算了频率为 ω_c 的交点处的动态模量 $G(\omega_c)$ 随填料含量的相对变化规律，结果见图 2.5c。有意思的是，动态模量随纳米填料含量的变化趋势呈现出非单调变化。在填料含量小于 2 vol% 前，动力学模量呈现出减小的状态，最大减小量约为 15%，之后，随填料含量的增加，呈现一个快速上升的趋势。由于本复合体系纳米粒子的半径是聚合物分子回转半径的 4 倍之多，因此所出现的强烈的模量降低的现象与常规的纳米填料补强复合体系的情况表现得非常不同。

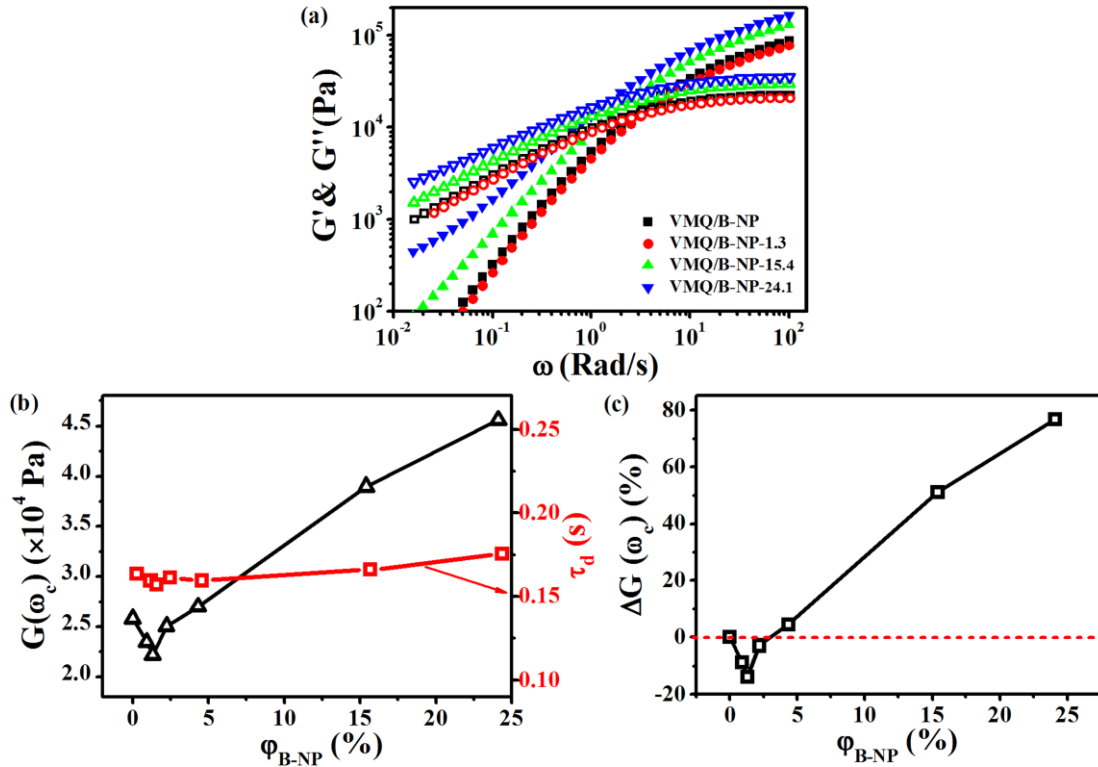


图 2.5 不同填料 B-NP 含量下 VMQ/B-NP 纳米复合材料的粘弹性曲线。(a) 储能模量 (实心符号) 和损耗模量 (空心符号) 随角频率 ω 的变化; (b) 在交点频率为 ω_c 处的动态模量 $G(\omega_c)$ 和松弛时间 τ_d 随 B-NP 含量的变化; (c) 在交点频率为 ω_c 处的动态模量 $G(\omega_c)$ 的相对变化 $\Delta G(\omega_c)$ 随 B-NP 含量的变化。

为了量化研究排斥的聚合物-纳米填料间的相互作用对纳米聚合物复合材料宏观性能的影响和对比纳米颗粒的流体效应，我们计算了复合材料的零切粘度， $\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta^*(\omega) = \sqrt{G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2} / \omega$ ，记为 η_0^* ^[75]，并且将其与通过 Stokes-Einstein 关系式^[76-77]： $\eta_{S-E}(\phi) = \eta_0(1 + 2.5\phi + 6.2\phi^2)$ 得到的理论粘度做对比，这里 $\eta_{S-E}(\phi)$ 代表复合材料在填料含量为 ϕ 时的理论粘度，这里 $\eta_0 = \eta(\phi = 0)$ 。图 2.6a 为 25 ℃ 时，MVQ/B-NP 纳米复合材料的复合粘度 $\eta^*(\omega)$ 随角频率 ω 的变化。在低含量二氧化硅填充的情况下(0.9 vol%、1.3 vol%、2.2 vol% 和 4.3 vol%)，复合体系的粘度 $\eta^*(\omega)$ 表现出与纯的硅橡胶相似的频率依赖性，并且在低频时几乎接近零切粘度。在高含量二氧化硅填充情况下，特别是当 $\phi_{B-NP} = 24.1$ vol% 的时候，体系在

低频区的复合粘度并没有呈平稳状态,也就是没有达到像纯的硅橡胶基体和低含量的硅橡胶复合体系那样的平台区,这象征着填料含量为 24.1 vol% 的硅橡胶复合体系存在着凝胶化行为。有意思的是,随填料含量增加,复合体系的零切粘度也呈现出非单调的变化趋势,这与前面观察到的动态模量的变化规律相似。图 2.6b 为 MVQ/B-NP 纳米复合材料的零切粘度随填料含量变化和通过 Stokes-Einstein 关系式得到的粘度随填料含量变化关系图。另外,将通过实验得到的复合粘度值和通过 Stokes-Einstein 关系式计算得到的粘度值两者进行相除,得到两种粘度的比值随填料含量变化规律,结果见图 2.6c。在低的二氧化硅填料含量下,实验得到的零切粘度的值明显比通过理论计算得到的值小,而在高含量下,实验得到的零切粘度值相对与理论值有明显增大的趋势。对应填料含量 $\varphi_{B-NP} > 10$ 时出现了粘度高于理论计算的结果,归因于高含量下填料离子间的团聚和纳米填料网络的形成而引起的实验粘度高于理论值,这是比较容易理解的。事实上,当填料含量 $\varphi_{B-NP} > 10$ vol% 时,样品也确实由透明变成了乳白色。然而,当填料含量 $\varphi_{B-NP} < 10$ vol% 时, MVQ/B-NP 纳米复合材料的零切粘度小于通过公式计算得到的理论粘度,这种现象是非常规的并且目前还没有报过的。在后面我们将会详细讨论引起粘度降低的原因。

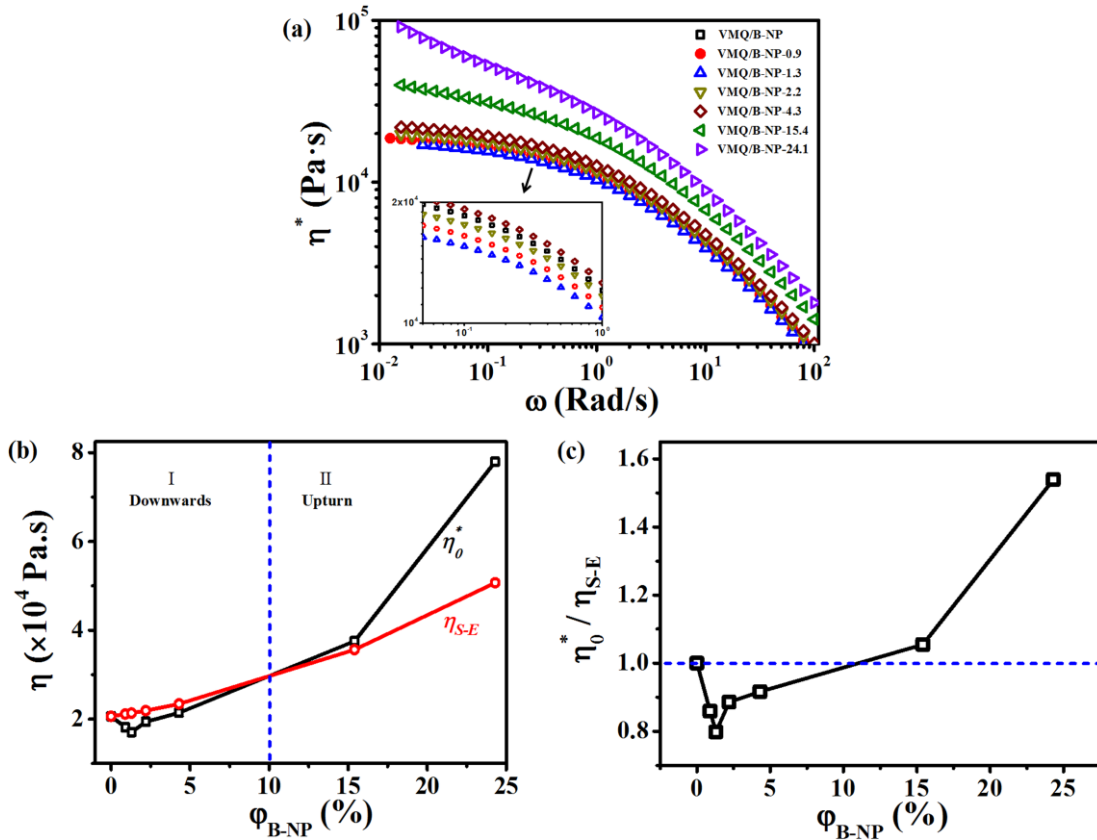


图 2.6 25 °C 下不同 B-NP 含量的 VMQ/B-NP 纳米复合材料的剪切流变性能。(a) 复合粘度 η^* 随角频率 ω 的变化关系图 and 低频时复合体系粘度局部放大图 (箭头所指); (b) 实验的零切粘度 η_0^* 和通过 Stock-Einstein 计算得到的理论粘度 η_{S-E} 随填料含量的变化关系图; (c) 实验的零

切粘度 η_0^* 与 Stock-Einstein 计算得到的理论粘度 η_{S-E} 的比值随填料含量的变化。

2. VMQ/SM-NP 纳米复合材料的剪切流变性能

相比与 VMQ/B-NP 纳米复合材料, 经过改性后二氧化硅填充的纳米复合材料的线性粘弹性的变化规律又返回到了“常规状态”。如图 2.7a 所示, VMQ/SM-NP 的动态粘度值在相同的频率下比纯的硅橡胶基体要大。也就是说, VMQ/B-NP 的粘度相对纯的硅橡胶基体而言是减小的。与此相反, 在填料含量为 $\phi_{SM-NP} = 0.9$ vol% 和 1.3 vol% 的情况下, VMQ/SM-NP 纳米复合材料的零切粘度相对纯的硅橡胶是增加的。

为了比较聚合物-纳米颗粒间相互作用的大小对聚合物纳米复合体系粘度的影响, 我们对比了所有的获得的粘度, 包括通过 Stokes-Einstein 关系计算得到的, 结果见图 2.7b。如图所示, 相同含量下, VMQ/SM-NP 纳米复合材料的零切粘度略大于通过 Stokes-Einstein 公式计算得到的理论粘度, 但是 VMQ/B-NP 纳米复合材料的零切粘度却明显小于通过计算得到的理论粘度。虽然这种粘度减小的现象是完全超出预期的, 特别是考虑到该体系填料颗粒的尺寸较大时(纳米颗粒半径超出基体聚合物分子的回转半径四倍)。这种体系按理应出现粘度轻微增加的现象, 如果出现粘度略有增强现象, 可能是来自复合体系中纳米颗粒表面存在的由于吸引力或轻微的排斥力导致的物理吸附链, 这些物理吸附链的存在等效于填料体积放大效应, 因此可能会出现增强的现象^[78]。通过拟合 VMQ/SM-NP 复合材料的粘度数据, 得到有效的纳米粒子的半径为 $R_{NP}^{eff} = 105$ nm, 表明 VMQ/SM-NP 体系中, 纳米颗粒表面吸附的硅橡胶分子链的层厚度约为 5 nm。

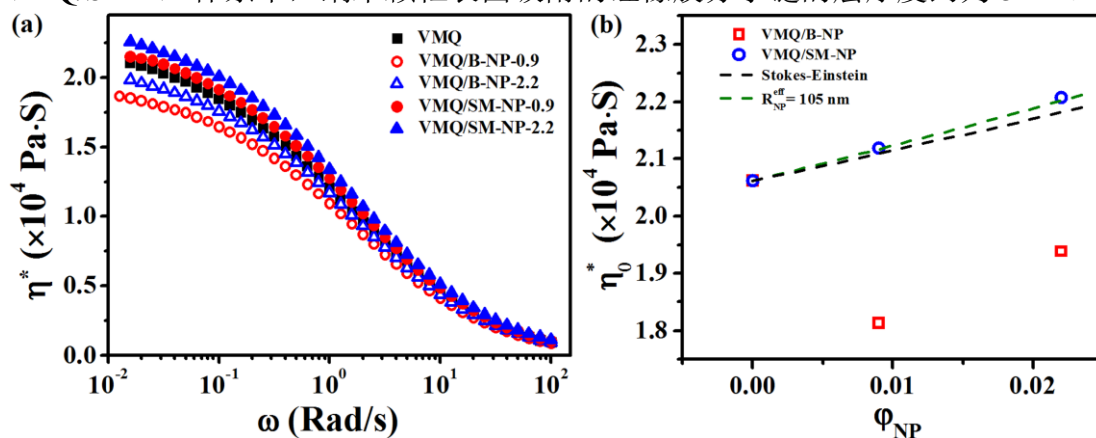


图 2.7 VMQ、VMQ/B-NP 和 VMQ/SM-NP 复合粘度的对比图。(a)不同二氧化硅含量的硅橡胶复合体系的复合粘度 η^* 随角频率变化关系图; (b)VMQ 复合材料的零切粘度 η_0^* 随填料含量的变化。

2.4 讨论

由于 VMQ/B-NP 复合体系中, 填料粒子的半径, $R_{NP} = 100$ nm, 是硅橡胶

分子链的回转半径 $R_g = 22 \text{ nm}$ 的四倍之多，所以实验出现低填料含量下零切粘度减小的现象是超出常规的认知和预期的。因而，关于小尺度纳米粒子的加入引起复合体系粘度下降的机理都不能够用来解释目前实验所观察到的现象^[16, 39, 79-80]。也就是说，实验所观察到的粘度降低的现象不同与目前文献报道的由于小尺寸纳米颗粒的填充使聚合物复合材料的粘度出现“non-Einstein”的下降现象^[16, 80]。另一方面，改性后的二氧化硅填充硅橡胶后，导致 MQ/SM-NP 复合材料体系流变行为又返回到常规的增强效应，这表明对于 VMQ/B-NP 复合材料出现的反常的粘度降低的行为，聚合物-纳米填料界面相互作用在这里起到一个非常重要的角色。

类似前面图 2.3 和表 2.4 所得到的结果，改性前后二氧化硅与硅橡胶基体的界面作用力发生了很大的改变。改性前二氧化硅 (B-NP) 的接触角只有 15° ；经过表面改性后的二氧化硅 (SM-NP) 其接触角却增大到了 124° 。从而使得其表面自由能由未改性的 61.7 mJ m^{-2} 减少到了改性后的 8.9 mJ m^{-2} 。考虑到纯硅橡胶分子的表面能约为 8 mJ m^{-2} ，因此可以判断 MVQ 和 B-NP 的相容性弱而 MVQ 和 SM-NP 的相容性好，该现象被 TEM 的实验结果所证实。值得注意的是，就像图 2.4a 中所显示的那样，包覆在 B-NPs 表面的结合胶非常有限，这代表着在 VMQ-B-NP 界面间存在有强烈的相互排斥作用。而且由于在 VMQ/B-NP 和 VMQ/SM-NP 复合体系的基体材料是完全相同的，因此，包覆在二氧化硅表面的 VMQ 的数量能够直接反应出填料表面的覆盖情况。

我们知道聚合物-纳米颗粒间的界面作用强烈地影响着聚合物分子链在聚合物和纳米颗粒界面处的填充状态和模式^[28, 81-83]。根据理论和计算机模拟的研究结果，在聚合物和纳米颗粒界面处吸附的聚合物分子链具有不同的构象，包括“trains, loops 和 tails 链节”^[82, 84-85]。其中 trains, loops 和 tails 链节的空间分布浓度取决于聚合物-纳米颗粒间的相互作用。为了更量化地理解聚合物分子链在界面区域存在的形态，我们需要理解链段水平的聚合物-纳米填料的界面作用。VMQ 分子链的 Kuhn 链段的尺寸能够被定义为： $l_k = C_\infty l_0$ ，这里 C_∞ 是聚合物的特征参数， l_0 是聚合物分子主链的共价键的平均长度。在这里，考虑到 VMQ 和聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 具有相似的主链重复结构单元，因此认为 VMQ 的特征参数 C_∞ 与 PDMS 的相同，记为 $C_\infty = 6$ ， $l_0 = 1.46 \text{ \AA}$ 是 Si-O 键的长度^[86]。因而，聚合物链段与纳米颗粒间的相互作用能够利用公式： $\chi_{s-NP} = (\gamma_{VMQ} - \gamma_{NP}) \times (\pi r^2)$ 来进行估算，这里 r 是 Kuhn 链段的回转半径， $r = l_k / \sqrt{6}$ 。根据表 2.4 二氧化硅表面自由能的计算结果，得到了温度为 300K 时，VMQ 的链段与 B-NP 界面间的作用力为： $\chi_{s-B-NP} = -5.2 \text{ kT}$ ，同时也得到了 VMQ 的链段与 SM-NP 界面间的作用力为： $\chi_{s-SM-NP} = -0.36 \text{ kT}$ 。已知基体材料 VMQ 的重均分子量为 650 kg/mol ，对应于单

体单元的数目为： $N = 2900$ 。将链段的长度和 VMQ 的链段和纳米颗粒间相互作用的参数代入到 Scheutjens-Fleer's 公式，同时设定其他所有的参数与文献中的参数相同^[82, 87]，最后，可以计算得到 trains, loops 和 tails 链节的浓度分布图 $\phi(r)$ 与离纳米填料表面距离 r 变化的关系图，结果见图 2.8a。这些信息为我们理解界面处聚合物基体分子链构象提供了新的视角，为我们后面的讨论奠定了基础。

这里需要指出前面计算中得出的一些特征：（1）VMQ/B-NP 纳米复合体系中，存在于界面的 loops（黑色实心方块）和 tail（红色实心圆圈）链节的数量远远小于 VMQ/SM-NP 纳米复合体系中的情况（间黑色空心方块和红色空心圆圈）；（2）VMQ/B-NP 纳米复合体系中，与链节 train 层相邻的链层的自由分子链（非吸附分子链）的数目远远的大于 VMQ/SM-NP 纳米复合体系的，这表明 VMQ 在 B-NP 表面是一种弱的吸附状态。这一结果也与前面表面能的计算结果和 TEM 的测试结果一致；（3）尽管 loops 和 tails 链节存在的范围也能够达到纳米粒子半径 R_g 的尺寸大小（100 nm），但是 loops 和 tails 链节特征长度的均方根， $l_i = \sqrt{\sum r^2 \phi_i(r) / \sum \phi_i(r)}$ （这里 i 代表 loops 和 tails 链节）距离纳米颗粒表面仅仅只有几个纳米。换句话说，在距离纳米颗粒表面为 l_i 范围之内，认为纳米填料对聚合物基体性能的影响是显著的。所有这些特征与目前计算机模拟的结果是想吻合的^[28, 88]，并且与之前的理论观点也是一致的^[81-82, 84-85]。目前的实验和计算机模拟结果表明纳米颗粒通常只能影响到距离其界面几个链段尺度的聚合物分子的动力学性能，这与本实验得到的界面层厚度的小尺寸规模也是相吻合的^[20, 28, 35, 89]。通过对图 2.8a 代表 tail 曲线出现的峰的位置进行分析，可知 VMQ/SM-NP 复合体系中界面层的厚度大约为 5 nm。在我们的实验范围内，发现即使是在最高填料体积含量（24 vol%）的聚合物复合体系，也仅仅只有 4% 的聚合物基体受到由二氧化硅填料的加入带来影响。这也解释了前面得到的聚合物体系的热松弛时间随填料含量的增加几乎不变的实验现象。前面实验结果（图 2.7b）显示 VMQ/SM-NP 粘度增加是由于 SM-NP 表面包覆了约 5 nm 厚度的聚合物吸附层，这与 2.8a 得到的结果是一致的。

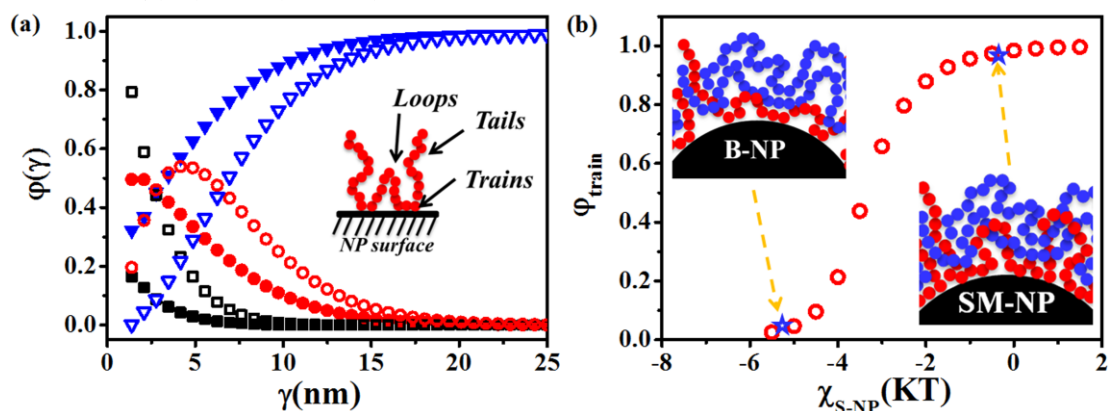


图 2.8 (a) 聚合物复合体系中 loops、tails 链节和自由链的浓度随距离填料表面距离的分

布图，其中黑色实心方块、红色实心圆圈和蓝色实心三角曲线代表填充有 B-NPs 的复合体系中 loops 链节、tails 链节和自由链端随距离的浓度分布图。黑色空心方块、红色空心圆圈和蓝色空心三角曲线代表填充有 SM-NPs 的复合体系中 loops 链节、tails 链节和自由链随距离的浓度分布图。图中插入的卡通画代表吸附在颗粒表面的聚合物链的不同构象。(b)随着链段-纳米颗粒间相互作用的变化 train 的浓度 ϕ_{train} 变化曲线图，左上方和右下方的卡通图代表在聚合物-纳米颗粒相互作用的界面区域不同链的构象，这里红色链代表的是吸附的聚合物链，蓝色链代表的是非吸附的聚合链。

为了将局部微观链段在界面层的堆积形态与聚合物复合材料宏观性能联系起来，我们聚焦于为聚合物基体和纳米颗粒间的机械扰动传输所提供直接链接的 trains 链节。为了获得全部范围内的聚合物-纳米颗粒界面间的相互作用力与 trains 链节数量的关系，我们计算了聚合物-纳米颗粒界面间的相互作用力 χ_{s-NP} 从 -5.5 kT 到 +1.5 kT 时，train 链节的浓度，结果见图 2.8b，这里负号表示力的作用为排斥，正号则代表着界面间是吸引作用。由图 2.8b 中插入的示意图可以看出，红色的链代表着吸附在纳米颗粒表面的聚合物基体分子链而蓝色的链是非吸附链。由图中曲线可知，当聚合物-纳米颗粒界面间的相互作用力范围在 -2 kT 到 -4 kT 之间，trains 链节的浓度出现了急剧下降的现象。当聚合物-纳米颗粒的界面排斥力大于 4 kT 的时候，聚合物基体分子链几乎不能被吸附在纳米颗粒表面。根据表面能实验结果，VMQ/B-NP 和 VMQ/SM-NP 复合体系中界面作用力分别属于排斥和吸附的两种极端情况，见图 2.8b 中蓝色星星标记所示。因此，上述分析明确地表明 VMQ/SM-NP 复合体系中存在有大量的 trains 链节，其能够起到在纳米颗粒和聚合物基体间有效传输荷载的作用。这种情况下，纳米颗粒充当的角色是起交联点的作用，进而能够增加体系的宏观机械能。对于 VMQ/B-NP 纳米复合材料体系，由于聚合物-纳米颗粒界面间存在有强烈的排斥力的作用，使得硅橡胶聚合物基体与纳米颗粒浸润性变得不好，因此在界面区域形成了聚合物分子链的空乏层，也就是耗尽层。因此，在该界面层 trains 链节的数量显著减少到接近消失。由于 trains 链节的缺失使得在纳米二氧化硅颗粒的表面留下许多开放的位置（空隙），进而使聚合物和纳米颗粒间的链接性变差。

值得注意的是近年来相关实验^[17-19]和计算机模拟^[20]的结果证实：在聚合物和纳米填料界面为排斥相互作用的聚合物复合材料体系中确实在纳米颗粒表面存在聚合物分子链密度减小的现象。这种在界面层 trains 链节的减少和基体分子链密度的降低都能够促使聚合物-纳米颗粒界面层分子链扩散和分子在界面层的滑移。考虑到吸附在纳米颗粒表面的聚合物分子数量相对较小，认为聚合物-纳米颗粒间分子的局部滑移为引起机械性能下降和粘度降低的主要机理。

最后，我们想探讨本论文的工作与目前研究的具有弱的界面排斥作用的聚合物纳米复合体系的相关工作的关系。Senses 等人^[90]观察到了具有相互吸引的聚合物-纳米颗粒界面作用的聚合物复合材料在受到形变时出现了有趣的界面硬化现

象,并且在具有排斥的界面相互作用的聚合物纳米复合材料中观察到了界面软化的现象。作者对观察到的界面硬化现象的解释是:界面硬化有利于吸附层的分子链和聚合物基体的分子链形成相互缠结的构象结构。这表明聚合物基体和纳米填料之间的界面层在传输荷载过程中充当着至关重要的角色。不幸的是,作者并没有过多地关注在具有排斥的界面作用的聚合物复合材料中引起界面弱化的根本原因。我们相信 Senses 和他的同事所观察到的界面弱化现象和在我们研究中观察到的这一现象有非常紧密的联系。一种可能是聚合物和纳米填料表面的相互作用并不强,在这种具有排斥界面作用的复合体系中聚合物-纳米颗粒表面变成了一个很弱的部分,当复合体系发生形变时,吸附的聚合物和纳米颗粒的界面遭受破坏,导致在后面的测试中表现出更弱的相互作用。这里可能还有其他的原因,在后面的研究中可能会重新认识这些现象,相信这将是一项有趣的工作。然而,这些研究清晰地表明了界面层在载荷传递以及对样品的宏观性能的影响都起到了至关重要的作用。

2.5 结论

本论文研究了具有排斥界面作用的二氧化硅/硅橡胶纳米复合材料的线性粘弹性,得到的实验结果和结论如下:

(1) 利用改性剂 VTES 对二氧化硅进行表面改性处理,证实了 VTES 与二氧化硅表面的羟基发生了羟基缩合反应,VTES 成功地接枝到了二氧化硅的表面,估算出 VTES 在纳米二氧化硅表面接枝密度为 $0.52 /\text{nm}^2$ 。二氧化硅的表面自由能由未改性前的 61.7 mJ/m^2 减小到了改性后的 8.9 mJ/m^2 ;

(2) 实验选用的体系中,纳米二氧化硅的粒子半径为 100 nm ,而硅橡胶分子的回转半径为 22 nm ,填料粒子半径是聚合物基体分子回转半径的四倍多;

(3) 对于未改性二氧化硅填充的硅橡胶复合材料 (VMQ/B-NP),其动态模量和零切粘度随纳米填料含量的变化呈现非单调变化的规律,在填料含量小于 $2 \text{ vol}\%$ 前,体系的模量和粘度均呈现减小的趋势,且最大减小量为 15% ,随填料含量继续增加,模量和粘度呈现出快速上升的趋势;

(4) 对于改性二氧化硅填充的硅橡胶复合材料 (VMQ/SM-NP),填料的加入使得体系零切粘度均大于纯硅橡胶基体的粘度。对比了实验获得的粘度和通过 Stokes-Einstein 关系计算得到的理论粘度,发现实验粘度略大于计算得到的粘度,通过拟合复合材料的粘度数据,估算出在二氧化硅颗粒表面吸附的硅橡胶分子层的厚度约为 5 nm 。

(5) 利用 Scheutjens-Fleer's 公式定量计算了填料表面硅橡胶分子链的 Loops、Tails 以及自由链段的浓度分布随距离的变化关系,发现在 VMQ/B-NP

体系中，界面层内 loops 和 tails 链节的浓度明显比 VMQ/SM-NP 体系中的少，而自由链段的浓度明显高于 VMQ/SM-NP 体系，揭示了未改性二氧化硅与硅橡胶间是弱的吸附。通过定量分析，得到 VMQ/B-NP 和 VMQ/SM-NP 体系中，二氧化硅与硅橡胶基体分子间的排斥作用力分别为-5.2 kT 和-0.36 kT。

(6) 定量分析了界面层内起荷载传输的 trains 链段的浓度随界面作用变化的关系。当界面排斥作用力由-2 kT 增加到-4 kT 时，trains 链节的浓度呈现出显著下降的趋势，当界面排斥力大于-4 kT 时，橡胶分子链几乎不能被吸附在填料表面。分析得到 VMQ/SM-NP 体系中，填料表面橡胶分子覆盖率约为 100%，而 VMQ/B-NP 体系中，橡胶分子在填料表面的覆盖率仅仅是 2%。

(7) 由 MVQ/B-NP 体系中强排斥的界面作用而引起的有限界面覆盖进而导致界面层不能进行有效地荷载传输，是该体系出现机械损伤和粘度下降的主要原因。

参 考 文 献

- [1] Stöckelhuber, K. W.; Svistkov, A. S.; Pelevin, A. G., et al., Impact of Filler Surface Modification on Large Scale Mechanics of Styrene Butadiene/Silica Rubber Composites [J]. *Macromolecules* 2011, 44 (11): 4366-4381.
- [2] Balazs, A. C.; Emrick, T.; Russell, T. P., Nanoparticle polymer composites: where two small worlds meet [J]. *Science* 2006, 314 (5802): 1107-1110.
- [3] Pryamitsyn, V.; Ganesan, V., Origins of Linear Viscoelastic Behavior of Polymer– Nanoparticle Composites [J]. *Macromolecules* 2006, 39 (2): 844-856.
- [4] Thomas, S.; Stephen, R. 2010. Rubber nanocomposites: preparation, properties and applications. [M].John Wiley & Sons.
- [5] Koo, J. H. 2006. Polymer nanocomposites. [M].McGraw-Hill Professional Pub.
- [6] Chen, Q.; Gong, S.; Moll, J., et al., Mechanical reinforcement of polymer nanocomposites from percolation of a nanoparticle network [J]. *ACS Macro Lett.* 2015, 4 (4): 398-402.
- [7] Lopes, W. A.; Jaeger, H. M., Hierarchical self-assembly of metal nanostructures on diblock copolymer scaffolds [J]. *Nature* 2001, 414 (6865): 735-738.
- [8] Meth, J. S.; Zane, S. G.; Chi, C., et al., Development of filler structure in colloidal silica–polymer nanocomposites [J]. *Macromolecules* 2011, 44 (20): 8301-8313.
- [9] Nusser, K.; Schneider, G. J.; Pyckhout-Hintzen, W., et al., Viscosity decrease and reinforcement in polymer–silsesquioxane composites [J]. *Macromolecules* 2011, 44 (19): 7820-7830.
- [10] Qiu, D.; Cosgrove, T.; Howe, A. M., et al., A small-angle X-ray scattering study of the interactions in concentrated silica colloidal dispersions [J]. *Langmuir* 2006, 22 (2): 546-552.
- [11] Tuteja, A.; Duxbury, P. M.; Mackay, M. E., Multifunctional nanocomposites with reduced viscosity [J]. *Macromolecules* 2007, 40 (26): 9427-9434.
- [12] Tuteja, A.; Mackay, M. E.; Narayanan, S., et al., Breakdown of the continuum Stokes-Einstein relation for nanoparticle diffusion [J]. *Nano Lett.* 2007, 7 (5): 1276-1281.
- [13] Engels, T. Predicting performance of glassy polymers: evolution of the thermodynamic state during processing and service life. Technische Universiteit Eindhoven, 2008.

- [14] Zhang, Q.; Archer, L. A., Poly (ethylene oxide)/silica nanocomposites: structure and rheology [J]. *Langmuir* 2002, 18 (26): 10435-10442.
- [15] Yoshimitsu, Z.; Nakajima, A.; Watanabe, T., et al., Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets [J]. *Langmuir* 2002, 18 (15): 5818-5822.
- [16] Tuteja, A.; Mackay, M. E.; Hawker, C. J., et al., Effect of ideal, organic nanoparticles on the flow properties of linear polymers: non-Einstein-like behavior [J]. *Macromolecules* 2005, 38 (19): 8000-8011.
- [17] Sharma, S.; Prakash, J.; Sudarshan, K., et al., Structure at Interphase of Poly (vinyl alcohol)-SiC Nanofiber Composite and Its Impact on Mechanical Properties: Positron Annihilation and Small-Angle X-ray Scattering Studies [J]. *Macromolecules* 2015, 48 (16): 5706-5713.
- [18] Nusser, K.; Neueder, S.; Schneider, G. J., et al., Conformations of silica- poly (ethylene- propylene) nanocomposites [J]. *Macromolecules* 2010, 43 (23): 9837-9847.
- [19] Ye, C.; Wiener, C. G.; Tyagi, M., et al., Understanding the decreased segmental dynamics of supported thin polymer films reported by incoherent neutron scattering [J]. *Macromolecules* 2015, 48 (3): 801-808.
- [20] Starr, F. W.; Schrøder, T. B.; Glotzer, S. C., Molecular dynamics simulation of a polymer melt with a nanoscopic particle [J]. *Macromolecules* 2002, 35 (11): 4481-4492.
- [21] Ganesan, V.; Jayaraman, A., Theory and simulation studies of effective interactions, phase behavior and morphology in polymer nanocomposites [J]. *Soft Matter* 2014, 10 (1): 13-38.
- [22] Hall, L. M.; Jayaraman, A.; Schweizer, K. S., Molecular theories of polymer nanocomposites [J]. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2010, 14 (2): 38-48.
- [23] Hall, L. M.; Schweizer, K. S., Structure, scattering patterns and phase behavior of polymer nanocomposites with nonspherical fillers [J]. *Soft Matter* 2010, 6 (5): 1015-1025.
- [24] Jayaraman, A.; Schweizer, K. S., Effective interactions and self-assembly of hybrid polymer grafted nanoparticles in a homopolymer matrix [J]. *Macromolecules* 2009, 42 (21): 8423-8434.

- [25] Mackay, M. E.; Henson, D. J., The effect of molecular mass and temperature on the slip of polystyrene melts at low stress levels [J]. *J. Rheol.* 1998, 42 (6): 1505-1517.
- [26] Nusser, K.; Schneider, G. J.; Richter, D., Rheology and Anomalous Flow Properties of Poly(ethylene-alt-propylene)-Silica Nanocomposites [J]. *Macromolecules* 2013, 46 (15): 6263-6272.
- [27] Gong, S.; Chen, Q.; Moll, J. F., et al., Segmental dynamics of polymer melts with spherical nanoparticles [J]. *ACS Macro Lett.* 2014, 3 (8): 773-777.
- [28] 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): 4207-4219.
- [29] Cheng, S.; Holt, A. P.; Wang, H., et al., Unexpected molecular weight effect in polymer nanocomposites [J]. *Phys. Rev. Lett.* 2016, 116 (3): 038302.
- [30] 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): 4090-4096.
- [31] 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): 4225-4237.
- [32] 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 Lett.* 2014, 3 (5): 481-485.
- [33] Cheng, S.; Carroll, B.; Lu, W., et al., Interfacial Properties of Polymer Nanocomposites: Role of Chain Rigidity and Dynamic Heterogeneity Length Scale [J]. 2017.
- [34] Mackay, M. E.; Tuteja, A.; Duxbury, P. M., et al., General strategies for nanoparticle dispersion [J]. *Science* 2006, 311 (5768): 1740-1743.
- [35] Betancourt, B. A. P.; Douglas, J. F.; Starr, F. W., Fragility and cooperative motion in a glass-forming polymer-nanoparticle composite [J]. *Soft Matter* 2013, 9 (1): 241-254.
- [36] Bailly, M.; Kontopoulou, M.; El Mabrouk, K., Effect of polymer/filler interactions on the structure and rheological properties of ethylene-octene copolymer/nanosilica composites [J]. *Polymer* 2010, 51 (23): 5506-5515.

- [37] Pandey, Y. N.; Papakonstantopoulos, G. J.; Doxastakis, M., Polymer/Nanoparticle interactions: bridging the gap [J]. *Macromolecules* 2013, 46 (13): 5097-5106.
- [38] Schmidt, G.; Malwitz, M. M., Properties of polymer–nanoparticle composites [J]. *Curr opin colloid In* 2003, 8 (1): 103-108.
- [39] Oh, H.; Green, P. F., Polymer chain dynamics and glass transition in athermal polymer/nanoparticle mixtures [J]. *Nature Mater.* 2009, 8 (2): 139-143.
- [40] Verbeeten, W. M.; Peters, G. W.; Baaijens, F. P., Differential constitutive equations for polymer melts: the extended Pom–Pom model [J]. *J. Rheol.* 2001, 45 (4): 823-843.
- [41] Song, Y.; Zheng, Q., Linear viscoelasticity of polymer melts filled with nano-sized fillers [J]. *Polymer* 2010, 51 (14): 3262-3268.
- [42] Ahmadi, M.; Shojaei, A., Reinforcing mechanisms of carbon nanotubes and high structure carbon black in natural rubber/styrene-butadiene rubber blend prepared by mechanical mixing-effect of bound rubber [J]. *Polym. Int.* 2015, 64 (11): 1627-1638.
- [43] Kato, A.; Ikeda, Y.; Kohjiya, S., Carbon Black - Filled Natural Rubber Composites: Physical Chemistry and Reinforcing Mechanism [J]. *Polym. Compos.* 2012, 1: 515-543.
- [44] Chen, L.; Song, L. X.; 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]. *Macromol Mater Eng* 2016, 301 (11): 1390-1401.
- [45] Chen, L.; Zhou, W.; Lu, J., et al., Unveiling Reinforcement and Toughening Mechanism of Filler Network in Natural Rubber with Synchrotron Radiation X-ray Nano-Computed Tomography [J]. *Macromolecules* 2015, 48 (21): 7923-7928.
- [46] Kaufman, S.; Slichter, W.; Davis, D., Nuclear magnetic resonance study of rubber–carbon black interactions [J]. *J. Polym. Sci., Part A-2* 1971, 9 (5): 829-839.
- [47] Berriot, J.; Montes, H.; Lequeux, F., et al., Evidence for the shift of the glass transition near the particles in silica-filled elastomers [J]. *Macromolecules* 2002, 35 (26): 9756-9762.
- [48] Berriot, J.; Montes, H.; Lequeux, F., et al., Gradient of glass transition temperature in filled elastomers [J]. *EPL (Europhysics Letters)* 2003, 64 (1): 50.

- [49] Merkel, T.; Freeman, B.; Spontak, R., et al., Ultraporous, reverse-selective nanocomposite membranes [J]. *Science* 2002, 296 (5567): 519-522.
- [50] Napolitano, S.; Capponi, S.; Vanroy, B., Glassy dynamics of soft matter under 1D confinement: How irreversible adsorption affects molecular packing, mobility gradients and orientational polarization in thin films [J]. *Eur. Phys. J. E* 2013, 36 (6): 1-37.
- [51] Li, X.; Cao, Z.; Zhang, Z., et al., Surface-modification in situ of nano-SiO₂ and its structure and tribological properties [J]. *Appl. Surf. Sci.* 2006, 252 (22): 7856-7861.
- [52] Li, X.; Wang, G.; Li, X., Surface modification of nano-SiO₂ particles using polyaniline [J]. *Surf. Coat. Technol.* 2005, 197 (1): 56-60.
- [53] Sun, Y.; Zhang, Z.; Wong, C., Study on mono-dispersed nano-size silica by surface modification for underfill applications [J]. *J. Colloid Interface Sci.* 2005, 292 (2): 436-444.
- [54] Vansant, E.; Voort, P. V. D.; Vrancken, K., et al., Characterization and chemical modification of the silica surface [J]. *Journal of Chromatography-A incl Cumulative Indexes* 1996, 738 (2): 313-313.
- [55] Iijima, M.; Tsukada, M.; Kamiya, H., Effect of particle size on surface modification of silica nanoparticles by using silane coupling agents and their dispersion stability in methylethylketone [J]. *J. Colloid Interface Sci.* 2007, 307 (2): 418-424.
- [56] Jal, P.; Patel, S.; Mishra, B., Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions [J]. *Talanta* 2004, 62 (5): 1005-1028.
- [57] Song, Y.; Yu, J.; Dai, D., et al., Effect of silica particles modified by in-situ and ex-situ methods on the reinforcement of silicone rubber [J]. *Materials & Design* 2014, 64: 687-693.
- [58] Cervený, S.; Schwartz, G. A.; Otegui, J., et al., Dielectric Study of Hydration Water in Silica Nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116 (45): 24340-24349.
- [59] Iijima, M.; Tsukada, M.; Kamiya, H., Effect of surface interaction of silica nanoparticles modified by silane coupling agents on viscosity of methylethylketone suspension [J]. *J. Colloid Interface Sci.* 2007, 305 (2): 315-323.

- [60] Yao, N.; Zhang, P.; Song, L., et al., Stearic acid coating on circulating fluidized bed combustion fly ashes and its effect on the mechanical performance of polymer composites [J]. *Appl. Surf. Sci.* 2013, 279: 109-115.
- [61] Park, S.-J.; Cho, K.-S., Filler–elastomer interactions: influence of silane coupling agent on crosslink density and thermal stability of silica/rubber composites [J]. *J. Colloid Interface Sci.* 2003, 267 (1): 86-91.
- [62] Liu, Y.-L.; Wei, W.-L.; Hsu, K.-Y., et al., Thermal stability of epoxy-silica hybrid materials by thermogravimetric analysis [J]. *Thermochim. Acta* 2004, 412 (1): 139-147.
- [63] Chibowski, E., On some relations between advancing, receding and Young's contact angles [J]. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2007, 133 (1): 51-59.
- [64] Chibowski, E.; Perea-Carpio, R., Problems of contact angle and solid surface free energy determination [J]. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2002, 98 (2): 245-264.
- [65] Chibowski, E., Surface free energy of a solid from contact angle hysteresis [J]. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003, 103 (2): 149-172.
- [66] Tavana, H.; Neumann, A. W., Recent progress in the determination of solid surface tensions from contact angles [J]. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2007, 132 (1): 1-32.
- [67] Harnett, E. M.; Alderman, J.; Wood, T., The surface energy of various biomaterials coated with adhesion molecules used in cell culture [J]. *Colloids Surf. B. Biointerfaces* 2007, 55 (1): 90-97.
- [68] Janssen, D.; De Palma, R.; Verlaak, S., et al., Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide [J]. *Thin Solid Films* 2006, 515 (4): 1433-1438.
- [69] Tai, Y.; Qian, J.; Zhang, Y., et al., Study of surface modification of nano-SiO₂ with macromolecular coupling agent (LMPB-g-MAH) [J]. *Chem. Eng. J.* 2008, 141 (1-3): 354-361.
- [70] Tokoro, T.; Hackam, R., Loss and recovery of hydrophobicity and surface energy of HTV silicone rubber [J]. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul* 2001, 8 (6): 1088-1097.
- [71] Kim, S.-H.; Cherney, E. A.; Hackam, R., Hydrophobic behavior of insulators coated with RTV silicone rubber [J]. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul* 1992, 27 (3): 610-622.

- [72] Baeza, G. P.; Dessi, C.; Costanzo, S., et al., Network dynamics in nanofilled polymers [J]. *Nat Commun* 2016, 7: 11368.
- [73] Cheng, S.; Xie, S. J.; Carrillo, J. Y., et al., Big Effect of Small Nanoparticles: A Shift in Paradigm for Polymer Nanocomposites [J]. *ACS Nano* 2017, 11 (1): 752-759.
- [74] Tapadia, P.; Wang, S.-Q., Yieldlike constitutive transition in shear flow of entangled polymeric fluids [J]. *Phys. Rev. Lett.* 2003, 91 (19): 198301.
- [75] Macosko, C. W.; Larson, R. G., Rheology: principles, measurements, and applications [J]. 1994.
- [76] Batchelor, G.; Green, J., The determination of the bulk stress in a suspension of spherical particles to order c^2 [J]. *J. Fluid Mech.* 1972, 56 (03): 401-427.
- [77] Batchelor, G., The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles [J]. *J. Fluid Mech.* 1977, 83 (01): 97-117.
- [78] Griffin, P. J.; Bocharova, V.; Middleton, L. R., et al., Influence of the bound polymer layer on nanoparticle diffusion in polymer melts [J]. *ACS Macro Lett.* 2016, 5 (10): 1141-1145.
- [79] Tuteja, A.; Mackay, M. E.; Narayanan, S., et al., Breakdown of the continuum Stokes–Einstein relation for nanoparticle diffusion [J]. *Nano Lett.* 2007, 7 (5): 1276-1281.
- [80] Mackay, M. E.; Dao, T. T.; Tuteja, A., et al., Nanoscale effects leading to non-Einstein-like decrease in viscosity [J]. *Nature Mater.* 2003, 2 (11): 762-766.
- [81] Fler, G. J., Polymers at interfaces and in colloidal dispersions [J]. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2010, 159 (2): 99-116.
- [82] Scheutjens, J. M. H. M.; Fler, G. J., Statistical-Theory of the Adsorption of Interacting Chain Molecules .2. Train, Loop, and Tail Size Distribution [J]. *J. Phys. Chem.* 1980, 84 (2): 178-190.
- [83] Song, L.; Li, Z.; Chen, L., et al., The effect of bound rubber on vulcanization kinetics in silica filled silicone rubber [J]. *RSC Adv.* 2016, 6 (103): 101470-101476.
- [84] de Gennes, P., Conformations of polymers attached to an interface [J]. *Macromolecules* 1980, 13 (5): 1069-1075.
- [85] Guiselin, O., Irreversible Adsorption of a Concentrated Polymer-Solution [J]. *Europhys. Lett.* 1992, 17 (3): 225-230.

- [86] Fetters, L.; Lohse, D.; Richter, D., et al., Connection between polymer molecular-weight, density, chain dimensions, and melt viscoelastic properties [J]. *Macromolecules* 1994, 27 (17): 4639-4647.
- [87] Scheutjens, J.; Fleer, G., Statistical theory of the adsorption of interacting chain molecules. 1. Partition function, segment density distribution, and adsorption isotherms [J]. *J. phys. Chem* 1979, 83 (12): 1619-1635.
- [88] Holt, A. P.; Bocharova, V.; Cheng, S., et al., Controlling interfacial dynamics: covalent bonding versus physical adsorption in polymer nanocomposites [J]. *ACS nano* 2016, 10 (7): 6843-6852.
- [89] Starr, F. W.; Douglas, J. F., Modifying fragility and collective motion in polymer melts with nanoparticles [J]. *Phys. Rev. Lett.* 2011, 106 (11): 115702.
- [90] Senses, E.; Akcora, P., An interface-driven stiffening mechanism in polymer nanocomposites [J]. *Macromolecules* 2013, 46 (5): 1868-1874.

第3章 结合胶对二氧化硅/硅橡胶硫化动力学行为的影响

3.1 引言

硅橡胶是一种具有优异的耐候性、生物兼容性、宽温域、热稳定性的特种橡胶材料。在实际应用中,白炭黑作为一种最常用和最有效的填料,通常会被用来添加到硅橡胶基体中,用以调节硅橡胶的流变性能和增强硅橡胶的力学性能^[1-3]。白炭黑填充到硅橡胶中的补强机制主要由两大因素决定:一方面是填料白炭黑粒子也就是二氧化硅颗粒的二次结构(聚集形态)^[4-6];另一方面是二氧化硅和硅橡胶基体的界面作用^[7-8]。二氧化硅和硅橡胶两相的界面作用主要取决于吸附在二氧化硅表面的硅橡胶基体链的数量和形式,不同的吸附形态导致不同的界面结构。为了深入了解橡胶-二氧化硅填料界面相互作用的物理本质,相关领域的学者们做了大量的研究工作,其中宏观机械性能与微观结构的对应关系是学者们的研究重点^[9-12]。另外,最近也有研究表明:补强填料二氧化硅的加入能够显著影响橡胶基体的硫化行为^[13-14]。该方向的研究主要集中在硫化过程中填料参与的化学效应,然而研究中发现填料的化学性能并不是影响基体硫化行为的唯一因素^[15-16]。因而,系统研究填料-橡胶间的相互作用以及填料在橡胶硫化过程中所扮演的角色成为该领域亟待解决的问题之一^[13, 17]。

在橡胶复合材料中,结合胶的结构形态反应了橡胶-填料间的相互作用,其中包括物理吸附作用、化学吸附作用和机械作用^[18]。这里“结合胶”指的是由吸附在填料表面并且室温下并不能被其良溶剂溶解的聚合物基体分子链组成的橡胶包覆层,正是由于结合胶层的存在,使得其对橡胶/填料复合体系的网络结构的形成起到了关键作用^[1, 8, 18-19]。学者们的大量研究结果表明:结合胶的存在是填料-橡胶界面结合有力的证据^[20-22]。因此,研究结合胶在橡胶硫化过程中所起到的作用可能会对橡胶-填料网络结构的理解提供新的视角和证据。

在本章节中,通过系统研究白炭黑填料的含量和结构对甲基乙烯基硅橡胶硫化动力学行为的影响,来探究结合胶和硅橡胶硫化动力学的关系。研究发现结合胶的存在对橡胶硫化反应动力学有显著的影响,根据实验结果,建立了结合胶结构模型用于理解橡胶-填料间相互作用机制。

3.2 实验部分

3.2.1 实验原料

实验中主要使用的原材料见表 3.1。

表 3.1 主要实验原料

原料名称	型号及规格	生产厂家
聚甲基乙烯基硅橡胶	VMQ (110-2)	南京东爵有机硅有限公司
单分散球形二氧化硅	G	中国科学院物理化学研究所
气相法二氧化硅	A	德国 DEGUSSA 公司
沉淀法二氧化硅	Z	法国罗地亚
羟基硅油	GY-209-3	晨光化工研究院
过氧化二异丙苯	DCP	国药集团化学试剂有限公司

硅橡胶中乙烯基含量为 0.13%-0.20%，重均分子量约为 650 kg/mol。气相法二氧化硅标记为 A，液相法二氧化硅标记为 Z，两者由氮气吸附得到的比表面积分别为 200 m²/g 和 140 m²/g。另外，单分散二氧化硅标记为 G，其由氮气吸附法测得的比表面积为 16 m²/g。上述所有的填料均未用任何有机试剂进行过表面修饰操作。羟基硅油作为偶联剂和结构控制剂用于硅橡胶的加工。过氧化二异丙苯 (DCP, 99%, AR) 在本实验中作为硫化剂使用。

其中把含有单分散二氧化硅 G 的硅橡胶混炼胶标记为 SG，含有气相法二氧化硅 A 的硅橡胶混炼胶标记为 SA，含有液相法二氧化硅 Z 的硅橡胶混炼胶标记为 SZ，纯的硅橡胶生胶标记为 VMQ。填料含量从 0 phr 增加到 70 phr，其中中间间隔为 10 phr。这里 1 phr 代表着 100 g 硅橡胶生胶中含有 1 g 二氧化硅填料。其中羟基硅油 (GY-209-3) 和硅橡胶生胶的配比为 8:100，硫化剂 DCP 与硅橡胶生胶的配比为 3:100，均为外加法计算所得。

3.2.2 实验仪器

实验中使用的主要仪器设备见表 3.2。

表 3.2 主要仪器设备

仪器设备名称	型号	生产厂商
哈克密炼机	RC400P	德国 HAAKE 公司
平板硫化机	P300E	德国 Collin 公司
200kV 场发射透射电子显微镜	Libra 200FE	德国蔡司
橡胶加工分析仪	RPA2000	美国 Alpha 公司
BET 比表面积分析仪	Quantachrome, Autosorb-1	美国康塔仪器公司
热重分析仪 (TGA)	Q500	美国 TA 公司

3.2.3 混炼工艺及样品制备

硅橡胶/二氧化硅的制备工艺流程如下:

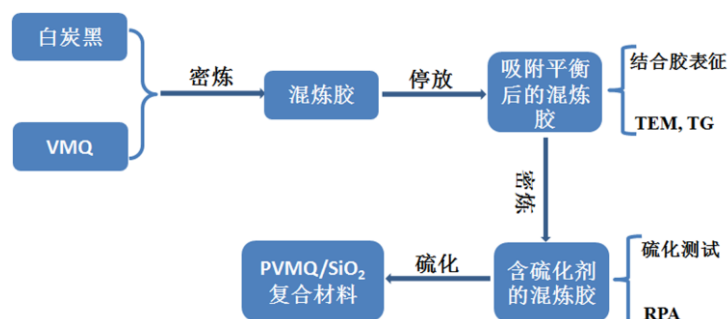


图3.1 硅橡胶/二氧化硅混炼工艺流程图

将甲基乙烯基硅橡胶生胶、二氧化硅和羟基硅油按表 3.3 所示的比例依次加入到 150℃ 的密炼机中, 在转速为 90 r/min 的条件下混炼 30 min, 得到硅橡胶/二氧化硅混炼胶。随后将前面混炼得到的混炼胶常温陈放 24 h, 以达到吸附平衡和结合胶形成的目的。将陈化后的混炼胶留出一部分做提取结合胶的实验, 另外将剩下的陈化后的混炼胶与硫化剂 DCP 按质量比为 100: 3 的比例加入到密炼机中, 并以 60 r/min 的转速常温下混炼 10 min, 得到添加有硫化剂的混炼胶, 以备进行后续硫化实验。

表 3.3 二氧化硅填充硅橡胶混炼胶组份配比 (质量份数)

混炼胶 名称	母料		硫化助剂	
	硅橡胶生胶 g	填料 g	羟基硅油 g	DCP g
VMQ	100	0	8	3
SG10	100	10	8	3
SG20	100	20	8	3
SG30	100	30	8	3
SG40	100	40	8	3
SG50	100	50	8	3
SG60	100	60	8	3
SG70	100	70	8	3
SA10	100	10	8	3
SA20	100	20	8	3
SA30	100	30	8	3
SA40	100	40	8	3
SA50	100	50	8	3
SA60	100	60	8	3
SA70	100	70	8	3
SZ10	100	10	8	3
SZ20	100	20	8	3
SZ30	100	30	8	3
SZ40	100	40	8	3
SZ50	100	50	8	3
SZ60	100	60	8	3
SZ70	100	70	8	3

3.2.4 结合胶的收集和表征

通常情况下,结合胶是指包覆在填料表面并且常温下不能够被其良溶剂所溶解的高分子^[19, 23]。本文为表征结合胶含量,采取溶液溶解的方法得到结合胶和对应填料的混合样品。首先取 2 g 停放好的混炼胶,将其剪成 2 mm×2 mm×2 mm 的小方块,装入事先准备好的 600 目的不锈钢网兜中并封口,然后将装有结合胶的不锈钢网兜浸入到装有 200 ml 甲苯的烧杯中,用保鲜膜将烧杯密封并放入 25℃ 的密封环境下进行静态溶解,其中,每隔 24 h 重新换一次甲苯溶剂,溶解进行 96 h 后将装有填料和不能被溶解的橡胶(结合胶)的不锈钢网兜缓慢地从溶剂中取出,室温下通风橱中风干 5 h,最后将风干后的样品放入到 60℃ 的真空干燥箱中干燥至恒重,得到二氧化硅和对应的结合胶的混合粉末状样品。将 A, Z 和 G 三种不同填料和对应的结合胶的混合物分别命名为 PA, PZ 和 PG。取 5 mg~10 mg 通过上述方法得到的填料和结合胶的混合物,使用 TGA Q500 型热重

分析仪, 在氮气气氛下, 以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 从 25°C 加热到 800°C , 记录样品质量变化, 认为样品质量损失的部分为对应的结合胶分子链热降解所导致^[1, 24]。

根据热降解理论^[25-26], 羟基封端的甲基乙烯基硅橡胶分子链从链端逐步通过 Si-O 键断裂解聚, 所得的挥发性环状低聚物在惰性气体气氛中完全失重。如果忽略二氧化硅填料质量的损失, 二氧化硅和包覆在其表面的硅橡胶分子链的量可以分别由剩余重量和失重量来判定。通过测试样品初始质量和热降解后剩余样品的质量, 可以计算出混合物中对应的结合胶的相对含量。本实验中计算所得的结合胶的百分含量 (PBR) 指的是占相对应得混炼胶中硅橡胶的质量百分比。

3.2.5 分析测试

采用 Libra 200FE 型透射电子显微镜测定溶解实验提取出来的结合胶和对应二氧化硅的混合物的结构形态。取 5 mg 上述混合物放入 5 ml 乙醇溶液并超声分散 3 min, 然后将分散后的悬浮液滴在铜网上进行 TEM 分析, 这里设备的加速电压为 200 KV。

采用 RPA2000 型橡胶硫化分析仪对二氧化硅补强硅橡胶的硫化过程进行了分析研究。为了更精确研究填料在硅橡胶硫化过程中的影响作用, 设定下面的硫化加工条件来跟踪复合材料网络结构在硫化过程中的变化: 应变设定为 0.7%, 硫化温度为 160°C , 硫化时间是 30 min 以及扫描频率设定为 1 Hz。

3.3 实验结果

3.3.1 二氧化硅含量和类型对结合胶含量和形态的影响

为了研究二氧化硅含量和类型对结合胶的影响, 通过热重实验分析了溶解实验提取出来的结合胶和对应填料的混合物。这里, 根据填充填料的类型, 将混合物依次记作 PA, PZ 和 PG。

由热重分析得到的不同含量和类填料型所对应的结合胶的相对质量见图 3.2。由图 3.2 可知, 随着混炼胶中填料含量的增加, 样品 PA 和 PZ 中结合胶的相对含量 P_{BR} 呈现明显增加的现象, 这与目前相关领域的研究结论是一致的。该现象的出现主要归因于吸附在填料表面的起链接作用的橡胶分子链 (称为桥链) 数量上的增加, 这些吸附在二氧化硅表面的分子链可能占据了不止一个吸附位置。随着填料含量的增加, 硅橡胶/二氧化硅复合材料中填料颗粒间距离变小,

在相邻两个颗粒间更容易产生桥链,也就是说链接两个或者吸附在二氧化硅表面上的链的数目会更多。同时,随着填料含量的增加,二氧化硅总的比表面积增加,也就是活性吸附点的数量在增加,导致橡胶分子链与填料的相互作用整体呈现增加的趋势。在实验范围内的三种填料类型的硅橡胶/二氧化硅复合材料中,结合胶的百分含量表现出的趋势是:PA>PZ>PG。对于添加了G填料的复合材料PG,发现随填料G含量的增加,结合胶的百分含量呈现微弱增加的趋势,特别是在填料含量小于30 phr的情况下。相对于填充了二氧化硅A和Z的复合材料PA和PZ,PG样品中结合胶的含量随填料含量增加其增加的量远远的低于前两者。这可能是由于G填料的比表面积低导致相同含量下G填料和橡胶分子链界面接触面积小,进而导致吸附作用较弱^[1, 8, 27-29]。

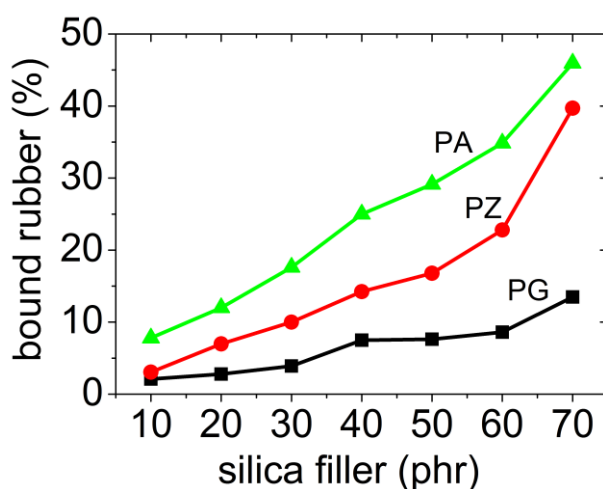


图3.2 结合胶含量随填料含量和类型的变化

3.3.2 结合胶和对应二氧化硅的结构形态

结合胶的溶解实验结果表明:影响结合胶含量的不仅仅与混炼胶中填料的含量有关,而且受填料种类的影响也比较显著。因此,我们利用透射电子显微技术研究了包覆在填料表面结合胶的形态和分散状态图。3.3 给出了三种不同种类的二氧化硅(图 a-c)以及在 25°C 下收集到的 40 phr 二氧化硅填充的二氧化硅和结合胶混合物(图 d-f)的透射电镜图。图 3.3a-c 分别对应着填料 A, Z 和 G。从图中可以看出,A 系列二氧化硅是由直径为 10 nm 左右的类球形原生二氧化硅粒子聚集成典型的无定形的树枝状结构,称此结构特征为“高结构”。Z 系列二氧化硅的结构形态与 A 系列二氧化硅基本相似,是由粒径约为 20 nm 左右的类球形原生二氧化硅颗粒组成的树枝状的团聚体。相对于 Z 系列二氧化硅而言,A 系列二氧化硅的无序度和聚集程度均比 Z 系列二氧化硅的高,这主要是由于 A 系

列二氧化硅的平均原生粒径更小(10 nm),比表面积更大(200 m²/g)所致。而G系列二氧化硅粉体结构与A、Z系列二氧化硅结构完全不同,它是由典型的单分散球形颗粒组成,其颗粒直径约为是200 nm,颗粒间并无特别明显的团簇现象,通常称这类具有相对大的粒子尺寸,小的比表面积的颗粒结构为“低结构”。从图3.3a-c分析可以知,由于A系列二氧化硅和Z系列二氧化硅聚集程度较大,其颗粒之间的物理相互作用强烈,而G系列二氧化硅颗粒之间的物理相互作用相对较弱。

图3.3d-f为25℃环境下收集到的由40 phr二氧化硅填充的二氧化硅和结合胶的混合物的透射电镜图,d-f分别对应着混合物PA,PZ和PG。从图中可知,PA样品中二氧化硅聚集体表面包覆了大量的结合胶并且形成了均匀连续的絮状结构。同样的,在样品PZ中也能明显观察到Z填料团簇体表面包覆的结合胶层,但结合胶层的厚度和均匀性不如PA样品中的厚和均匀。然而,对于G填料填充的硅橡胶复合材料溶解样品PG,发现只有极少量的结合胶零星地存在于G表面,并没有像PA和PZ样品那样在橡胶基体和颗粒间形成连续的界面结构。TEM图像所呈现出的样品PA,PZ和PG中结合胶的含量与前面热重分析结果相吻合。

从图3.3a-c和d-f分析得出,在A、Z系列二氧化硅补强硅橡胶中形成的填料网络是由直接接触的二氧化硅聚结体和不可移动胶共同组成。结合胶的形貌图反映了二氧化硅与硅橡胶分子链的相互作用强度,在A系列二氧化硅补强硅橡胶中填料-橡胶相互作用最强,而在G系列二氧化硅补强硅橡胶中填料-橡胶相互作用最弱。由于在G系列二氧化硅补强硅橡胶中填料-橡胶相互作用十分微弱,可以说明G系列二氧化硅不能形成完整的填料网络结构,它是由直接接触的填料颗粒或者少量的不可移动胶,这些结合胶起着物理增补交联点的作用。上述研究结果表明:结构越高的填料越容易在橡胶-填料界面形成连续结构的结合胶层。

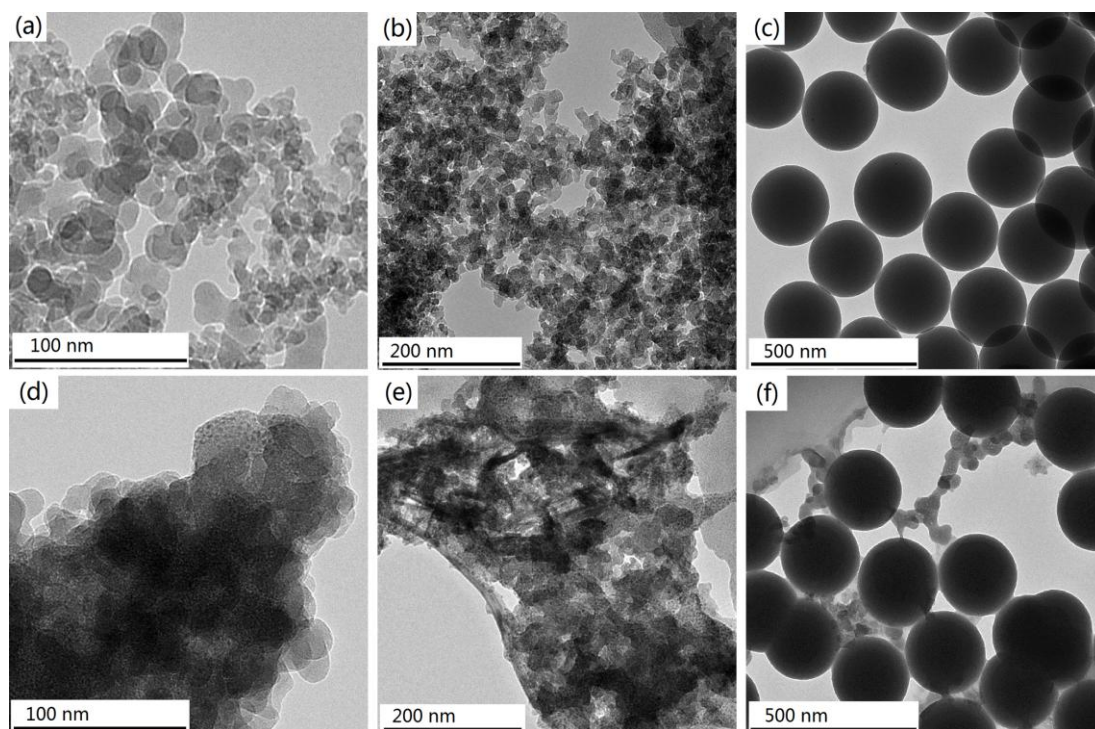


图3.3 不同种类的二氧化硅及其对应的结合胶的透射电镜图：(a)A；(b)Z；(c)G；(d)PA；(e)PZ；(f)PG。

3.3.3 流变曲线和硫化特征参数

为了研究填料的类型和含量对硅橡胶/二氧化硅复合材料硫化性能的影响，采用橡胶加工分析仪 PRA200 对复合材料硫化过程进行了分析，得到如图 3.4 所示的流变曲线。由图 3.4a-b 可知，填料 A 和 Z 填充的硅橡胶复合材料（分别记为 SA 和 SZ）硫化过程中的变化趋势是相似的，随着填料含量的增加，扭矩 M 的值逐渐增大。值得注意的是，填充 G 填料的硅橡胶/二氧化硅复合材料（记为 SG）流变曲线的变化趋势与前两者明显不同。随 G 填料含量的增加，SG 的扭矩值变化很小，而且与没有填充填料的纯的硅橡胶的扭矩值非常接近，特别是当 G 填料含量低于 40 phr 的时候。

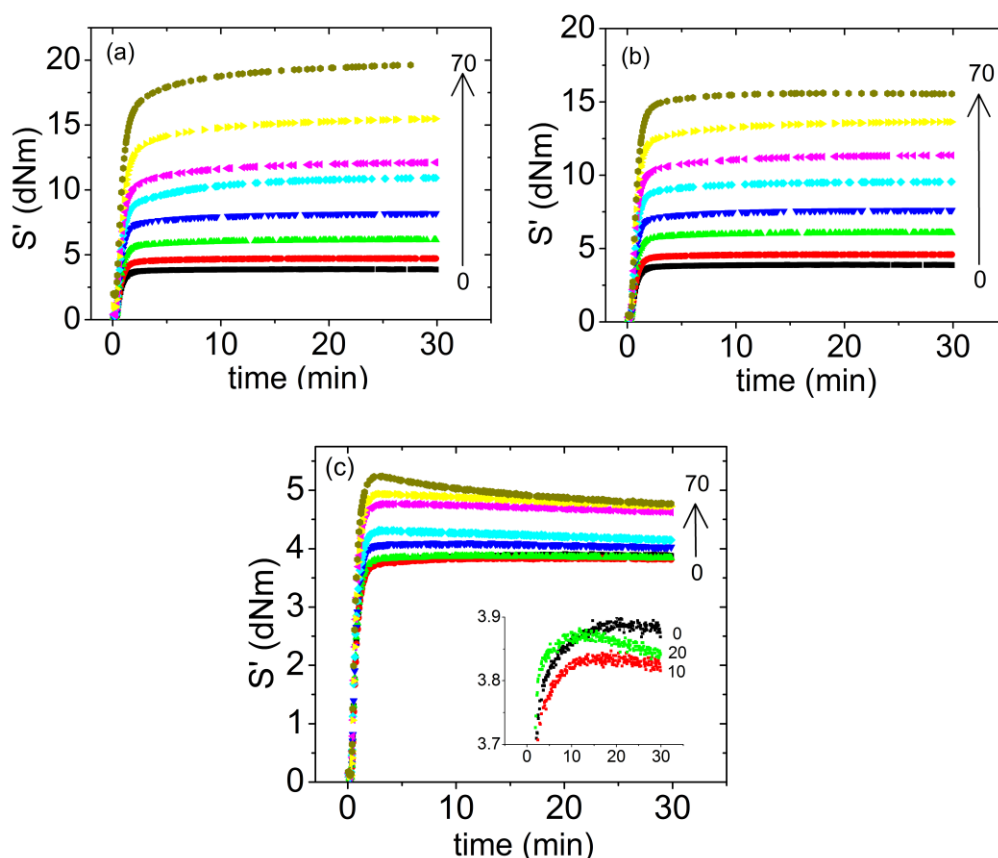


图3.4 不同种类、不同含量的二氧化硅填充的硅橡胶复合体系的硫化曲线：(a)SA；(b)SZ；(c)SG。

为了获得更具体的流变信息，从流变曲线中提取了一些有用的物理参数来进一步探讨硅橡胶复合材料的结构特征。这里的物理参数主要包括：最小扭矩（ML）、最大扭矩（MH）和最大最小扭矩之差，即有效扭矩（ $\Delta M = MH - ML$ ）。图 3.5a, b 分别为填料种类和含量对硅橡胶复合材料最小扭矩和有效扭矩的影响，从图中可以看到复合材料 SA 和 SZ 的 ML 和 ΔM 随填料含量的增加呈现递增的趋势，然而复合材料 SG 的 ML 和 ΔM 随填料含量增加表现为几乎不变的趋势并且与纯的硅橡胶的值相当。

事实上，硫化曲线中的最小扭矩 ML 的值代表着此时的硅橡胶复合材料硫化反应还没开始发生。因此，未硫化的硅橡胶复合材料的粘度可以用 ML 来表征。补强填料的加入可以增加复合材料的粘度即增加复合材料的 ML 的值这一现象已经被相关领域的学者们所证实，认为是由于在橡胶-填料界面存在有强烈的相互作用所导致，橡胶-填料的界面作用越强，越容易形成结合胶^[30-31]。因此，ML 与结合胶有着紧密的联系。G 填料填充的 SG 样品中 ML 的变化趋势与 SA 和 SZ 样品的不同表明填料 G 与硅橡胶分子链的界面相互作用很弱，这也是导致 SG 样品中结合胶含量明显变少的原因。

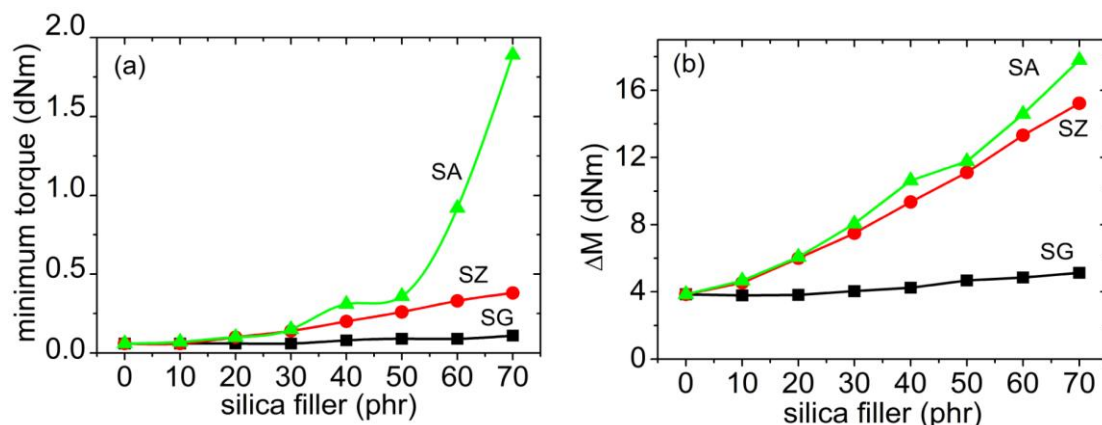


图3.5 不同类型、不同含量二氧化硅填充硅橡胶的硫化参数。(a)最小扭矩(ML); (b)有效扭矩(最大扭矩与最小扭矩的差值)(ΔM)。

图 3.5b 为不同填料含量对硅橡胶复合材料有效扭矩 ΔM 的影响, 通过硫化参数 ΔM 的变化, 揭示硅橡胶/二氧化硅复合材料在硫化过程中的网络结构的演变^[32]。与 ML 的变化规律类似, 在高结构填料 A 填充的复合材料 SA 中, ΔM 随 A 含量的增加呈现明显增大的规律。单分散二氧化硅 G 填充的复合材料 SG 的 ΔM 值随 G 含量的增加并没有特别明显变化, 甚至当 G 填料含量达到 70 phr 的时候, ΔM 的增量仅仅在 1% 左右。相对于样品 SA 和 SG, Z 填充的复合材料 SZ 的有效扭矩的变化介于两者之间, 并且接近于 SA 样品的变化趋势。关于复合材料中填料对 ΔM 的增强效果之前也有报到^[30]。本实验研究结果显示, 填料的加入使硅橡胶/二氧化硅复合材料的 ΔM 增强, 这与 Flory-Rehner 模型是相吻合的^[17, 33]。因此, 由填充填料后的橡胶 ΔM 的变化, 可以推断补强粒子的加入可能会影响或者改变橡胶基体的硫化行为。本研究中使用填料种类的不同, 导致其对 ΔM 的影响不同。另外, ΔM 的值与硅橡胶/二氧化硅复合体系的模量相关, 而复合体系的宏观模量受橡胶分子链网络和与结合胶紧密相关的填料网络的协同作用有关, 也就是说 ΔM 的变化能够间接反映复合体系网络结构的演变行为。在硅橡胶复合材料 SA 和 SZ 中, 由于纯的硅橡胶基体网络的模量相对较低, ΔM 的增加主要来源于填料网络的贡献。而 SG 样品随 G 的增加, ΔM 并没有明显增加, 这表明在 SG 样品中填料网络不存在或者毕竟弱, 导致其有效扭矩 ΔM 主要来源于纯的硅橡胶分子链网络。因此, 我们可以推测: 由结合胶起桥梁作用链接的填料网络在硅橡胶/填料复合体系中起着重要的作用。

3.3.4 硫化动力学过程分析

上述三种硅橡胶复合体系的硫化动力学参数由橡胶加工分析仪 RPA2000 分析测定。在本研究中, 使用适宜的动力学模型模拟了硅橡胶基体及其三种复合材

料。与化学反应类似，硫化反应动力学能够通过一个与时间和温度相关的方程式进行模拟研究^[14, 17, 34]。公式如下：

$$d\alpha/dt=K(T)f(\alpha) \quad (3.1)$$

这里 α 代表转化率， t 代表时间， $d\alpha/dt$ 代表硫化反应速率， K 代表硫化反应动力学常数，是一个与反应温度相关的函数， $f(\alpha)$ 是该模型的功能函数。

当使用橡胶加工分析仪研究硫化反应动力学时，转化率 α 可以表达为^[14]：

$$\alpha = (M_t - M_L)/(M_H - M_L) \quad (3.2)$$

这里， M_L 为硫化反应开始前的扭矩， M_t 为硫化反应进行到 t 时间的实时扭矩值， M_H 是硫化反应结束时的扭矩值。

通常采用自催化动力学模型来模拟橡胶复合材料的硫化反应^[35-36]。硫化反应过程中，转化率 α 不仅与没有反应的物质相关，也与反应完成的物质相关。根据自催化模型，功能函数 $f(\alpha)$ 可以由下面的公式得到^[14, 30, 34]：

$$f(\alpha) = \alpha^m(1-\alpha)^n \quad (3.3)$$

将上式代入方程式(3.1)，得到如下等式：

$$d\alpha/dt = K(T) \alpha^m(1-\alpha)^n \quad (3.4)$$

这里， m 为自催化反应的反应级数， n 为非自催化反应的反应级数。

将实验结果代入模拟公式，得到三种不同种类二氧化硅填充的硅橡胶复合体系在不同含量下的硫化反应速率与转化率的关系曲线，结果见图 3.6a-c 所示。同时，根据公式(3.4)，采用非线性回归拟合的方法对实验结果进行了拟合，拟合结果见图 3.6a-c 中的实线部分。

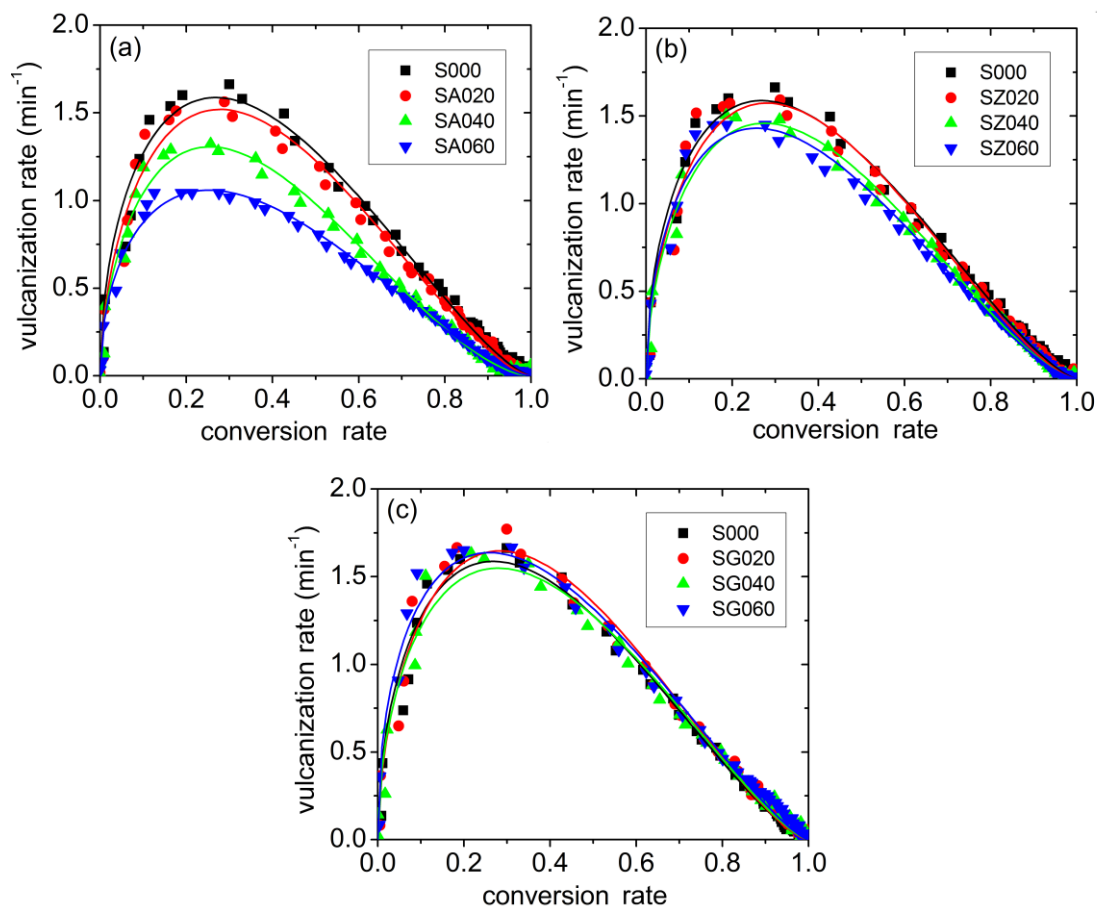


图3.6 不同填料种类和含量的硅橡胶复合材料的硫化反应速率与转化率关系曲线图。
(a)SA; (b)SZ; (c)SG。图中实线代表利用方程式(3.4)拟合曲线得到的曲线。

由图 3.6 可以看出,在不同的填料含量下,实验数据与拟合的结果均吻合得比较理想。硫化反应速率 $K(T)$ 以及反应级数 m 和 n 的具体数值见表 3.4。从表中可以发现,复合体系 SA 和 SZ 的反应速率随着填料含量的增加而减小,这归因于由结合胶作为介质的填料网络的形成,后面将会进行详细地讨论。但是,从表中我们也发现复合体系 SG 的硫化反应速率 $K(T)$ 的变化趋势与 SA 和 SZ 体系有明显的差别。SG 体系的 $K(T)$ 值与纯硅橡胶的基本相同,并且随着 G 填料含量的增而上下波动,波动范围在 $\pm 0.5 \text{ min}^{-1}$ 。表明 G 填料独立地分散于硅橡胶基体中,对体系的硫化反应速率并没有明显的影响即使是当填料含量增加到 70 phr 的时候。由此推测:在复合体系 SG 中并没有形成稳定的填料-填料或者填料-橡胶网络结构。

表 3.4 通过方程式(3.4)拟合得到的不同填料种类和含量的硅橡胶复合体系的硫化反应参数

Compound	k (T) min ⁻¹	m	n	r ²
VMQ	4.93	0.52	1.42	0.99
SG10	5.38	0.56	1.46	0.99
SG20	5.58	0.58	1.46	0.98
SG30	5.44	0.56	1.42	0.98
SG40	4.83	0.54	1.38	0.98
SG50	5.56	0.55	1.43	0.98
SG60	4.59	0.47	1.33	0.99
SG70	5.18	0.53	1.39	0.98
SA10	5.72	0.61	1.57	0.99
SA20	5.24	0.58	1.51	0.99
SA30	4.91	0.57	1.53	0.99
SA40	4.79	0.58	1.70	0.99
SA50	4.40	0.55	1.62	0.99
SA60	3.26	0.50	1.49	0.99
SA70	3.76	0.53	1.62	0.99
SZ10	5.18	0.60	1.47	0.99
SZ20	5.46	0.59	1.51	0.99
SZ30	5.30	0.55	1.54	0.99
SZ40	5.05	0.58	1.53	0.99
SZ50	4.74	0.55	1.51	0.99
SZ60	4.53	0.52	1.51	0.99
SZ70	4.21	0.54	1.42	0.99

由实验结果可知,复合体系的硫化反应大部分会在 6 min 内完成,因此从流变曲线(图 3.4)中提取了前 6min 的数据,进一步研究不同类型的 40 phr 含量的填料对硫化反应的影响。图 3.7 为获得的 $\ln(M_H - M_t)$ 与时间 t 的关系图,图中曲线斜率为在时间 t 的硫化反应率。由图可以看出,整个硫化反应过程可以分成四个阶段,在第一个反应阶段 ($t < 0.4 \text{ min}$),在这个阶段反应所有曲线几乎相同,反应速率约为 0,这意味着反应处于预硫化期,即硫化反应在这个阶段还没有正式开始。在第二阶段 ($0.4 \text{ min} < t < 1.5 \text{ min}$),不同复合体系的硫化反应速率均呈现快速增加的趋势,而且增加的趋势和数值基本相似。我们猜测:在这一阶段的硫化反应主要是硅橡胶基体的硫化。在第三阶段 ($1.5 \text{ min} < t < 2.5 \text{ min}$),硫化反应速率呈逐渐减小的趋势,注意到不同类型的填料对体系硫化反应的抑制效果不同。结合胶含量越多的复合体系,硫化反应速率越慢,即抑制作用越明显。因此,我们猜测:这一阶段的硫化反应主要发生在填料-橡胶的界面区域,也就是说硫化反应在接近结合胶层或者是结合胶层内发生。在第四阶段 ($2.5 \text{ min} < t < 6 \text{ min}$),所有体系的反应速率又呈现出基本一致的状态,接近于 0,表明在此阶段

大部分的硫化反应已经结束。

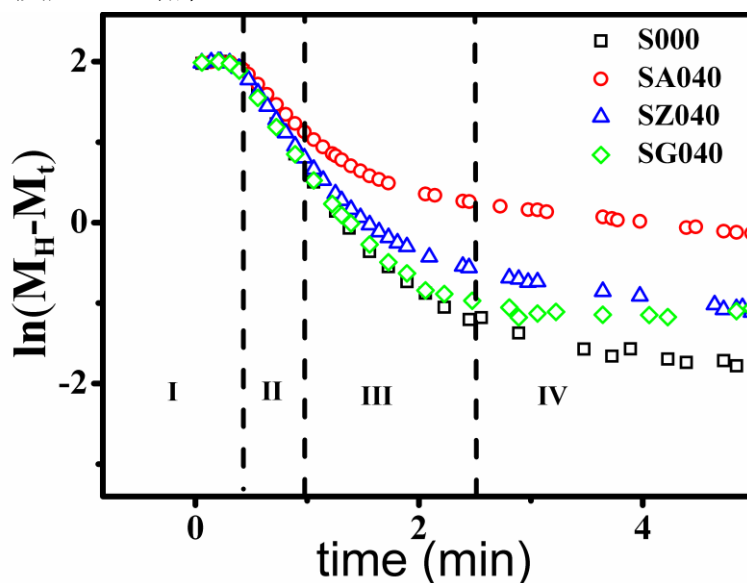


图3.7 不同填料种类相同含量的硅橡胶复合体系的硫化反应速率与时间关系图

3.4 讨论

上述实验结果表明填料二氧化硅的结构形态和比表面积对结合胶的含量有着显著的影响，通过对结合胶的影响进而影响复合体系的硫化反应动力学行为。因此，我们推测结合胶对硫化反应动力学的影响归因于三维填料网络的形成，正是由于填料网络的形成，使得橡胶分子链之间在三维空间的连通性变低，进而影响硫化反应“轨迹”的连贯性^[37-42]。为此，本文提出了不同类型二氧化硅填料的橡胶复合体系的空间网络结构模型，详见图 3.8。

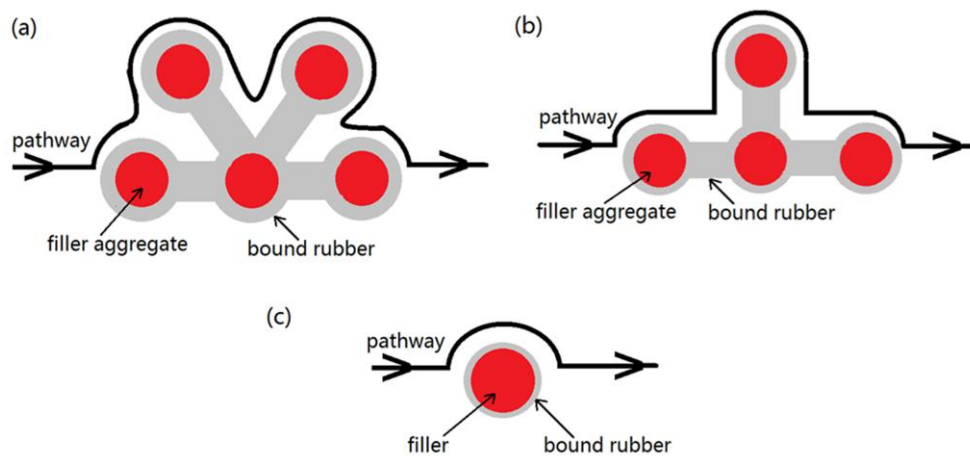


图3.8 以结合胶为媒介的不同种类填料网络结构图

图 3.8a 为复合体系 SA 的结构模型图。由图可见,橡胶分子链通过物理或者化学吸附的方式包覆在填料聚集体的表面并形成结合胶层,结合胶层再与更外层的橡胶分子链相连,并通过结合胶或更外层的橡胶分子与邻近的填料聚集体相互连接在一起,以结合胶为桥键介质的形成了连续均匀的填料网络结构^[43-45]。正是由于这种连续均匀网络结构的形成,把之前连续的橡胶分子链基体网络分隔开,使得橡胶分子链网络变得不连续,不均匀。正是由于这种连续填料网络结构的形成限制了硫化剂在橡胶基体中的分散,并且减少了橡胶基体中反应点的数目。这就会使得硫化反应的“轨迹”在空间上受阻,进而抑制了硫化反应的进行。实验结果发现结合胶数量和硫化反应速率的相关性与我们提出的网络结构模型相吻合,在复合体系 SA 中由于其高的结合胶含量,因此 A 填料对该体系在硫化反应过程中的抑制作用最明显。

与 SA 体系有明显不同的是 SG 复合体系,该体系中由于 G 填料的结构形态和粒子相对较大的原因,填料并没有在基体中形成连续的网络结构。如图 3.8c 所示,大部分填料粒子单独地分散在基体中,其表面几乎没有形成结合胶层。因此,在 SG 复合体系中硫化反应的空间轨迹几乎不受填料 G 的阻碍,这也间接地解释了尽管 G 填料的含量达到了 70phr,体系的硫化反应速率几乎没有发生变化的原因。对于填充 Z 填料的 SZ 复合体系,其结合胶的含量介于 SA 和 SG 之间,连续的填料网络结构比体系 SA 的稀疏,如图 3.8b 所示。因此,复合体系 SA 中的填料对体系硫化反应速率影响最大, SZ 体系受填料的影响次之,影响最小的为 G 填料填充的 SG 复合体系。

总之,由于以结合胶层为媒介的连续填料网络结构,在空间上阻碍了体系硫化反应的轨迹,进而影响硫化反应速率。这也就是结合胶对硫化动力学行为的影响本质原因。填料网络结构的连通性越好,越容易阻碍硫化反应的轨迹,进而导致硫化反应速率下降。因此,可以通过结合胶的含量来考证填充体系的宏观硫化性能。

3.5 结论

本小节研究了三种不同结构类型的补强二氧化硅填料对硅橡胶复合体系的结合胶含量和结构形态以及对硫化性能的影响,得到如下实验结果和结论:

(1) 三种体系中结合胶的百分含量均随填料填充量的增加而增加,其中 SA、SZ 和 SG 体系结合胶含量分别由 0 phr 时的 0% 增加到 70 phr 时的 47%、40% 和 12%,可见 SG 体系中结合胶含量明显比前两者中的少约 30% 左右;

(2) TEM 结果表明:二氧化硅填料 A 是由原生粒径约为 10 nm 左右的类

球形粒子相互聚集而成的无定形树枝状结构，分散在硅橡胶基体中后，其表面包覆着均匀而密实的硅橡胶分子，形成连续均匀的结合胶层。填料 Z 是由原生粒径约为 20 nm 左右的类球形二氧化硅颗粒组成的类似 A 填料的无定形结构，其粒子聚集程度略低于 A 填料，与硅橡胶基体混合后形成了明显的结合胶层，但其厚度和均匀性比 A 填料的差。G 填料为粒径为 100 nm 左右的单分散颗粒，在硅橡胶基体中表面出现大量的空洞，只有少量的橡胶基体零星地分布在填料表面；

(3) 硫化曲线分析表明：在复合体系 SA 和 SZ 中，随填料含量增加 ML 和 ΔM 呈现明显增加的趋势，而体系 SG 的 ML 和 ΔM 随填料含量增加几乎没有变化，与纯硅橡胶的数值接近，认为由填料 A 和 Z 与橡胶基体间存在强界面作用所导致。

(4) 通过对不同体系的硫化动力学进行分析，发现随填料含量增加，体系 SA 和 SZ 的硫化反应速率逐渐减小，其中 SA 由 10 phr 时的 5.72 min^{-1} 减小到 70 phr 时的 3.76 min^{-1} ，SZ 由 10 phr 时的 5.18 min^{-1} 减小到 70 phr 时的 4.21 min^{-1} ，表明填料 A 和 Z 对体系的硫化具有抑制作用。而 SG 体系的硫化反应速率随填料含量增加几乎趋于不变。

(5) 通过对比研究不同填料相同含量 (40 phr) 三种复合体系的硫化反应动力学过程，得到硫化反应速率的变化率与硫化时间 ($\ln(M_H - M_t)$ 与 t) 的关系，发现硫化反应初期 ($0.4 \text{ min} < t < 1.5 \text{ min}$) 以硅橡胶基体的交联反应为主，不同体系的硫化反应速率几乎相等，在硫化反应后期 ($1.5 \text{ min} < t < 2.5 \text{ min}$)，该阶段硫化反应速率变慢，主要以结合胶层橡胶的交联为主，A 填料对体系硫化的抑制作用最明显，Z 次之，G 几乎没有抑制作用，揭示了 SA 体系中结合胶层比较完善而 SG 体系在填料表面几乎没有结合胶层的形成，也间接地表明了 SA 体系具有较强的界面吸引作用，G 体系没有吸附作用。

(6) 提出了填料影响橡胶硫化动力学的机制，并建立了以结合胶为连接媒介的填料网络结构模型，解释了填充橡胶的硫化行为。

参 考 文 献

- [1] Yue, Y.; Zhang, H.; Zhang, Z., et al., Polymer–filler interaction of fumed silica filled polydimethylsiloxane investigated by bound rubber [J]. *Compos. Sci. Technol.* 2013, 86: 1-8.
- [2] Jones, R. G.; Ando, W.; Chojnowski, J. 2013. Silicon-containing polymers: the science and technology of their synthesis and applications. [M].Springer Science & Business Media.
- [3] Barthel, H., Surface interactions of dimethylsiloxy group-modified fumed silica [J]. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects* 1995, 101 (2): 217-226.
- [4] Payne, A.; Whittaker, R., Low strain dynamic properties of filled rubbers [J]. *Rubber Chem. Technol.* 1971, 44 (2): 440-478.
- [5] 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.
- [6] Wang, M.-J., The role of filler networking in dynamic properties of filled rubber [J]. *Rubber Chem. Technol.* 1999, 72 (2): 430-448.
- [7] Choi, S. S., Properties of silica - filled styrene - butadiene rubber compounds containing acrylonitrile - butadiene rubber: The influence of the acrylonitrile - butadiene rubber type [J]. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 85 (2): 385-393.
- [8] Dannenberg, E., Bound rubber and carbon black reinforcement [J]. *Rubber Chem. Technol.* 1986, 59 (3): 512-524.
- [9] Mark, J. E.; Erman, B. 2007. Rubberlike elasticity: a molecular primer. [M].Cambridge University Press.
- [10] Camenzind, A.; Schweizer, T.; Sztucki, M., et al., Structure & strength of silica-PDMS nanocomposites [J]. *Polymer* 2010, 51 (8): 1796-1804.
- [11] Diani, J.; Gilormini, P.; Merckel, Y., et al., Micromechanical modeling of the linear viscoelasticity of carbon-black filled styrene butadiene rubbers: The role of the filler–rubber interphase [J]. *Mech. Mater.* 2013, 59: 65-72.
- [12] Otegui, J.; Schwartz, G.; Cervený, S., et al., Influence of water and filler content on the dielectric response of silica-filled rubber compounds [J]. *Macromolecules* 2013, 46 (6): 2407-2416.
- [13] Avalos, F.; Ortiz, J. C.; Zitzumbo, R., et al., Effect of montmorillonite intercalant structure on the cure parameters of natural rubber [J]. *Eur. Polym. J.* 2008, 44 (10): 3108-3115.

- [14] Wu, J.; Xing, W.; Huang, G., et al., Vulcanization kinetics of graphene/natural rubber nanocomposites [J]. *Polymer* 2013, 54 (13): 3314-3323.
- [15] Kader, M. A.; Nah, C., Influence of clay on the vulcanization kinetics of fluoroelastomer nanocomposites [J]. *Polymer* 2004, 45 (7): 2237-2247.
- [16] Lakshminarayanan, S.; Gelves, G. A.; Sundararaj, U., Vulcanization behavior and mechanical properties of organoclay fluoroelastomer nanocomposites [J]. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, 124 (6): 5056-5063.
- [17] Hosseini, S. M.; Razzaghi-Kashani, M., Vulcanization kinetics of nano-silica filled styrene butadiene rubber [J]. *Polymer* 2014, 55 (24): 6426-6434.
- [18] Leblanc, J. L., Rubber–filler interactions and rheological properties in filled compounds [J]. *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27 (4): 627-687.
- [19] Aranguren, M. I.; Mora, E.; Macosko, C. W., Compounding fumed silicas into polydimethylsiloxane: Bound rubber and final aggregate size [J]. *J. Colloid Interface Sci.* 1997, 195 (2): 329-337.
- [20] Blow, C., Polymer/particulate filler interaction—the bound rubber phenomena [J]. *Polymer* 1973, 14 (7): 309-323.
- [21] Meissner, B., Theory of bound rubber [J]. *Rubber Chem. Technol.* 1975, 48 (5): 810-818.
- [22] Sarkawi, S.; Dierkes, W.; Noordermeer, J., Elucidation of filler-to-filler and filler-to-rubber interactions in silica-reinforced natural rubber by TEM Network Visualization [J]. *Eur. Polym. J.* 2014, 54: 118-127.
- [23] Kapgate, B. P.; Das, C.; Das, A., et al., Reinforced chloroprene rubber by in situ generated silica particles: Evidence of bound rubber on the silica surface [J]. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, 133 (30).
- [24] Camino, G.; Lomakin, S.; Lazzari, M., Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects [J]. *Polymer* 2001, 42 (6): 2395-2402.
- [25] Grassie, N.; Macfarlane, I., The thermal degradation of polysiloxanes—I. Poly (dimethylsiloxane) [J]. *Eur. Polym. J.* 1978, 14 (11): 875-884.
- [26] Thomas, T. H.; Kendrick, T., Thermal analysis of polydimethylsiloxanes. I. Thermal degradation in controlled atmospheres [J]. *J. Polym. Sci., Part A-2* 1969, 7 (3): 537-549.
- [27] Wolff, S.; Wang, M.-J.; Tan, E.-H., Filler-elastomer interactions. Part VII. Study on bound rubber [J]. *Rubber Chem. Technol.* 1993, 66 (2): 163-177.

- [28] Choi, S.-S.; Ko, E., Novel test method to estimate bound rubber formation of silica-filled solution styrene-butadiene rubber compounds [J]. *Polym. Test.* 2014, 40: 170-177.
- [29] Zhou, H.; Song, L.; Lu, A., et al., Influence of immobilized rubber on the non-linear viscoelasticity of filled silicone rubber with different interfacial interaction of silica [J]. *RSC Advances* 2016, 6 (18): 15155-15166.
- [30] Ahmadi, M.; Shojaei, A., Cure kinetic and network structure of NR/SBR composites reinforced by multiwalled carbon nanotube and carbon blacks [J]. *Thermochimica Acta* 2013, 566: 238-248.
- [31] Wang, M. J.; Lu, S. X.; Mahmud, K., Carbon-silica dual - phase filler, a new - generation reinforcing agent for rubber. Part VI. Time-temperature superposition of dynamic properties of carbon-silica - dual - phase - filler - filled vulcanizates [J]. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2000, 38 (9): 1240-1249.
- [32] Marzocca, A., Evaluation of the polymer-solvent interaction parameter χ for the system cured styrene butadiene rubber and toluene [J]. *Eur. Polym. J.* 2007, 43 (6): 2682-2689.
- [33] Sui, G.; Zhong, W.; Yang, X., et al., Processing and Material Characteristics of a Carbon - Nanotube - Reinforced Natural Rubber [J]. *Macromol Mater Eng* 2007, 292 (9): 1020-1026.
- [34] Kader, M.; Choi, D.; Lee, S., et al., Morphology of conducting filler-reinforced nitrile rubber composites by electrostatic force microscopy [J]. *Polym. Test.* 2005, 24 (3): 363-366.
- [35] Shanmugaraj, A.; Bae, J.; Lee, K. Y., et al., Physical and chemical characteristics of multiwalled carbon nanotubes functionalized with aminosilane and its influence on the properties of natural rubber composites [J]. *Compos. Sci. Technol.* 2007, 67 (9): 1813-1822.
- [36] Yang, D.; Velamakanni, A.; Bozoklu, G., et al., Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy [J]. *Carbon* 2009, 47 (1): 145-152.
- [37] Lin, Y.; Liu, S. Q.; Peng, J., et al., The filler-rubber interface and reinforcement in styrene butadiene rubber composites with graphene/silica hybrids: A quantitative correlation with the constrained region [J]. *Compos Part A: Appl Sci Manufac* 2016, 86: 19-30.

- [38] Meincke, D. K.; Ogliari, A. D.; Ogliari, F. A., Influence of different fillers on the properties of an experimental vinyl polysiloxane [J]. *Brazilian Oral Research* 2016, 30 (1).
- [39] Azira, A. A.; Kamal, M. M.; Rusop, M., Reinforcement of Graphene In Natural Rubber Nanocomposite. In *International Conference on Nano-Electronic Technology Devices and Materials*, Mahmood, M. R.; Soga, T.; Nagaoka, S.; Mamat, M. H.; Jafar, S. M., Eds. **2016**.
- [40] Ansorge, S.; Papailiou, K., Mechanical properties of silicone rubber under high loadings of alumina trihydrate filler [J]. *J. Elastomers Plast.* 2016, 48 (4): 354-382.
- [41] Ahmadi, M.; Shojaei, A., Reinforcing mechanisms of carbon nanotubes and high structure carbon black in natural rubber/styrene-butadiene rubber blend prepared by mechanical mixing-effect of bound rubber [J]. *Polym. Int.* 2015, 64 (11): 1627-1638.
- [42] Davris, T.; Mermet-Guyennet, M. R. B.; Bonn, D., et al., Filler Size Effects on Reinforcement in Elastomer-Based Nanocomposites: Experimental and Simulational Insights into Physical Mechanisms [J]. *Macromolecules* 2016, 49 (18): 7077-7087.
- [43] Gavrilov, A. A.; Chertovich, A. V.; Khalatur, P. G., et al., Study of the Mechanisms of Filler Reinforcement in Elastomer Nanocomposites [J]. *Macromolecules* 2014, 47 (15): 5400-5408.
- [44] Han, J. J.; Zhang, J. L.; Wu, C. F., et al., Effect of the Super Network on Rubber Reinforcement [J]. *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics* 2014, 53 (1): 40-51.
- [45] Tohsan, A.; Kishi, R.; Ikeda, Y., A model filler network in nanocomposites prepared by in situ silica filling and peroxide cross-linking in natural rubber latex [J]. *Colloid. Polym. Sci.* 2015, 293 (7): 2083-2093.

第 4 章 X 射线 3D 纳米成像技术研究填料网络增强机理

4.1 引言

硅橡胶是一种高性能聚合物材料,由于它们独特的分子结构以及与增强纳米颗粒间的强烈相互作用,使得其可以根据不同的应用背景有针对性地调节材料的结构以达到为不同行业进行“量身打造”的目的^[1-5]。然而,相对于其他弹性体高分子材料而言,即使是交联后的硅橡胶基体,其分子链网络的机械性能也非常弱。为了弥补这一缺陷,通常会将纳米二氧化硅颗粒填充到硅橡胶基体中达到增强增韧的目的。纳米二氧化硅对硅橡胶的补强有着非常惊人的效果,经过补强后的硅橡胶其断裂能增加到 3 个数量级以上。尽管纳米填料的加入对硅橡胶宏观机械性能的改变效果非常显著,但由于硅橡胶复合体系的非平衡和非均匀性,使得到目前为止,这种填料补强硅橡胶的物理本质称为长期困扰该领域专家学者的难题之一^[2, 6-17]。

通过几十年的深入研究,相关领域的专家学者们,如 **Lame, Mark** 等认为:在填料填充的橡胶基体中,纳米填料聚集体通过其表面的结合胶层相互连接形成三维填料网络^[3, 5, 18-30]。这一学术观点目前被人们普遍接受,认为在填料填充的橡胶基体中,填料网络和基体高分子网络相互贯穿组成复合双网络结构,填料补强的物理本质来源于纳米填料网络和橡胶分子链网络的协同作用^[2, 4, 6, 31-41]。得益于近几年来学术界对水凝胶双网络的深入研究^[42-50],使得人们对双网络的补强和增韧机制的理解取得了重大的进展,重要的是其研究成果或许能够被借鉴来理解橡胶/填料复合双网络的结构特征和补强机制。最近 **Gong** 总结了近年来专家学者们对水凝胶双网络能量耗散机制的研究结果,认为双网络体系中能量耗散主要有以下四种机制^[51-55]:(1) 聚合物链的断裂;(2) 聚合物链的可逆交联;(3) 聚合物链或交联点主要区域的转化;(4) 填料或纤维的拉出或者断裂。在硅橡胶/二氧化硅复合体系中,填料聚集体及其表面的结合胶层共同构成了类似水凝胶双网络中的第二网络,即硬网络结构相,这种结构相互贯穿地分散在橡胶高分子集体中作为第二网络的分子链和两个网络的功能交联点。上面提到的四种能量耗散机制可能都存在与填料填充的橡胶复合材料体系的补强和增韧机理中。通过利用同步辐射 X-ray 三维纳米计算机断层扫描技术 (Nano-CT),我们最近的研究结果表明:在炭黑填充的天然橡胶体系中,填料网络的断裂确实在能量耗散中起着重要的作用,然后其他文献中提到的另外三种能量耗散机制并未在研究的体系即炭黑填充的天然橡胶体系观察到。相对于炭黑填充天然橡胶的补强效果,二氧化

硅填充的硅橡胶的断裂能比前者多了 1-2 个数量级,这表明在二氧化硅填充的硅橡胶体系中的增强增韧机理与炭黑填充的天然橡胶存在着较大的差别。

为了揭示二氧化硅纳米填料对硅橡胶的补强机理,本论文章节通过采用同步辐射 X 射线三维纳米成像技术研究了硅橡胶/二氧化硅复合材料在不同应变下的结构演变。通过三维图像处理技术,得到了不同应变条件下的二氧化硅纳米填料三维结构相关数据信息,基于从上述实验得到的纳米填料的结构演变信息,我们观察到了在拉伸外场条件下,二氧化硅纳米填料和硅橡胶分子链网络出现了由应力诱导而产生的相分离现象。随着拉伸外场的诱导,纳米填料聚集体和填料网络经历了断裂破坏,迁移和纳米填料聚集体及填料网络的可逆交联。硅橡胶/二氧化硅复合体系在应力诱导相分离的产生过程中,上述关于凝胶双网络能量耗散的四种机理均包含在此结构演变里面。这也许可以解释二氧化硅加入后硅橡胶的断裂能得到如此惊人的改变的本质原因。

4.2 实验部分

4.2.1 实验原料

实验中主要使用的原材料见表 4.1。

表 4.1 主要实验原料

原料名称	型号及规格	生产厂家
聚甲基乙烯基硅橡胶	VMQ (110-2)	浙江新安化工有限公司
液相法二氧化硅	Z	德国赢创 DEGUSSA 股份有限公司
羟基硅油	GY-209-3	晨光化工研究院
过氧化二异丙苯	DCP	国药集团化学试剂有限公司

硅橡胶中乙烯基含量为 0.23%,重均分子量约为 650 Kg/mol。液相法纳米填料二氧化硅的比表面积为 140 m²/g (由氮气吸附的方法测得)。羟基硅油作为结构控制剂和偶联剂用于硅橡胶的加工。过氧化二异丙苯 (DCP, 99%,AR) 在本实验中作为硫化剂使用。最终硅橡胶/二氧化硅复合材料的配比为 (质量比): 甲基乙烯基硅橡胶为 100 份,二氧化硅为 40 份,羟基硅油为 4 份,过氧化二异丙苯为 3 份。

4.2.2 实验仪器

实验中使用的主要仪器设备见表 4.2。

表 4.2 主要仪器设备

仪器设备名称	型号	生产厂商
哈克密炼机	RC400P	德国 HAAKE 公司
平板硫化机	P300E	德国 Collin 公司
自制拉伸装置		同步辐射实验室加工
X 射线成像站	4W1A	背景同步辐射光源

1. 自制单轴单向拉伸装置

图 4.1 为自制的和北京光源成像站连用的微型拉伸装置的实物图。其中样品通过夹头固定在与转轴平行的方向，转轴上是螺纹设计，通过沿螺纹方向转动进行调节样品的形变，实验的时候底座直接装在成像站的样品台上，实验时以转轴为中心进行转动。

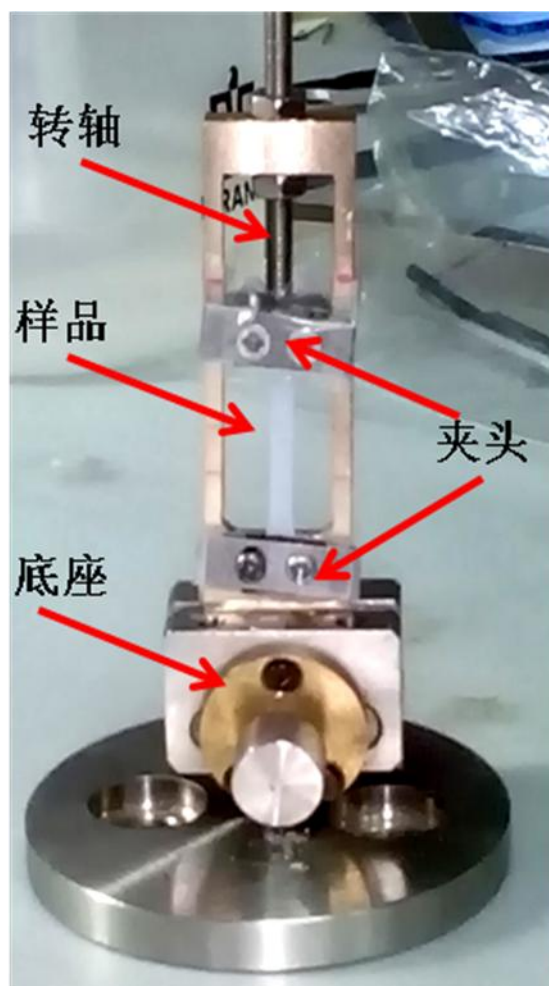


图 4.1 微型拉伸装置实物图

2. 同步辐射 X 射线成像站 (4W1A)

本章节同步辐射 X 射线成像实验是在北京同步辐射光源 (BSRF) 的 4W1A 线站上进行的。图 4.2 为线站全貌图和实验真空腔体内部结构图^[56]。

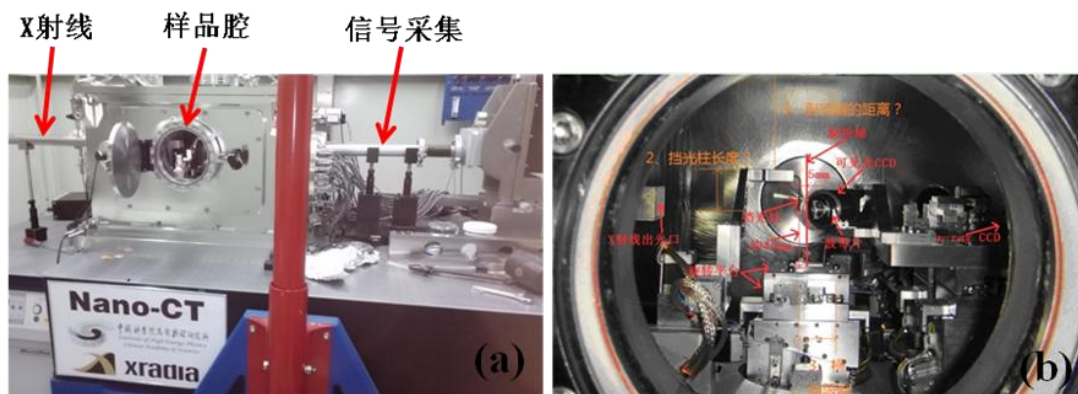


图 4.2 北京光源 4W1A 线站全貌图和内部结构图

该线站的工作模式主要有单色聚焦光模式和白光模式两种。其中利用单色聚焦光模式可进行纳米分辨三维成像，利用白光模式可以进行 X 射线形貌实验和相位衬度三维成像，不同工作模式的原理见图 4.3 所示。下面就本论文使用的成像模式进行简单阐述装置的基本工作原理。由图 4.3 可知，整套装置的起点为扭摆器，距离扭摆器 22 m 处的平面压弯镜将入射的 X 射线在垂直方向上准直成平行的光束，距离扭摆器 29 m 的双晶单色器将白光 X 射线进行单色化，距离扭摆器 31 m 处的柱面压弯镜在水平和垂直方向上将单色化的 X 射线聚焦到距离扭摆器 42.8 m 处的精密四刀狭缝。北京光源的纳米分辨 X 射线成像装置为“透镜”成像方式，与普通透镜不同的是其使用的光源不是可见光，而是硬 X 射线作为照明光源，使用椭球聚焦镜作为入射 X 射线光源聚焦元件，并且使用波带片对样品进行放大成像。

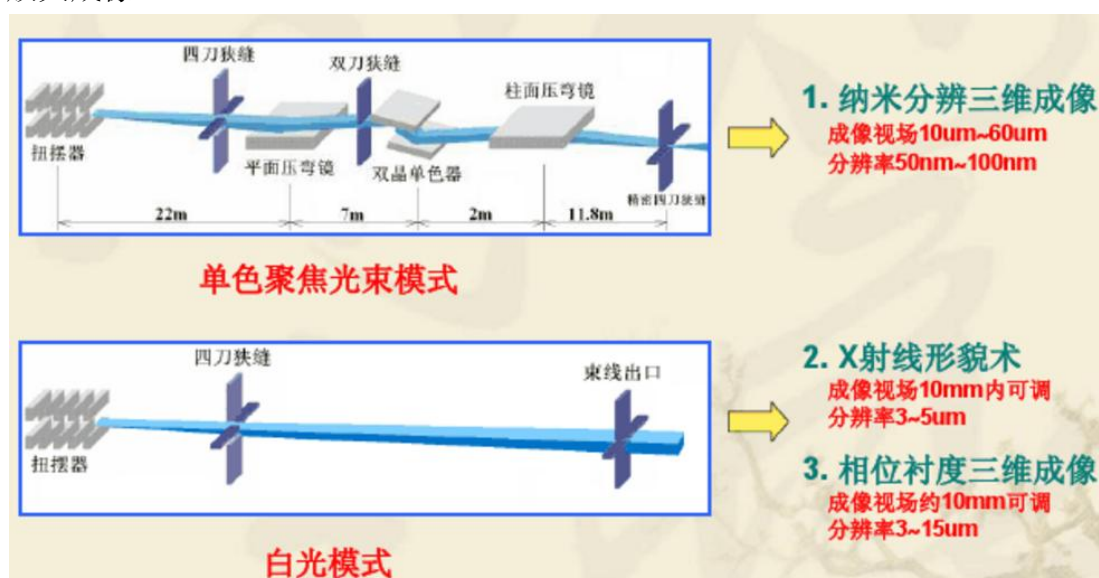


图 4.3 北京光源 4W1A 纳米成像光束线和纳米分辨 CT 成像光路示意图^[56]

本实验采用单色聚焦光模式进行了纳米分辨的三维成像，该成像模式的主要

技术参数见表 4.3^[56]。

表 4.3 X 射线纳米分辨三维成像的主要技术参数^[56]

成像模式	能量范围	光通量 (photons/s)	空间分辨率	光斑尺寸(H×V)
			30 nm	10 μm ×10 μm
纳米成像	5~12 keV	~10 ⁸ @ 8 keV	50 nm	15 μm×15 μm
			100 nm	60 μm×60 μm

4.2.3 样品制备

硅橡胶/二氧化硅复合材料利用转矩流变仪 (RC400P, HAAKE Co., Ltd, Germany) 通过两步混合的方法将其混炼后进行硫化而制得的, 具体流程见图4.4所示。第一步是将50 g甲基乙基硅橡胶生胶、20 g二氧化硅和2 g羟基硅油按比例依次加入到150℃的密炼机中, 在转速为90 r/min的条件下混炼30 min, 得到硅橡胶/二氧化硅混炼胶。随后将前面混炼得到的混炼胶常温陈放2周, 以达到吸附平衡和结合胶形成的目的。第二步是将1.5 g硫化剂DCP加入到上面混炼得到的硅橡胶/二氧化硅的混炼胶中, 继续在转矩流变仪中以60 r/min的转速常温下混炼10 min, 得到添加有硫化剂的混炼胶。将通过两步混合法得到的混炼胶在160℃的平板硫化机中20 MPa的压力下硫化10 min, 最终得到厚度为50 μm的硅橡胶/二氧化硅硫化薄膜。将得到的薄膜样品裁剪成5 mm×2 mm的长方形样条以备后续实验的单轴拉伸和X射线成像。这里指的提到的是得到厚度为50 μm的硅橡胶/二氧化硅薄膜, 此厚度也是X射线成像实验系统的焦点深度。

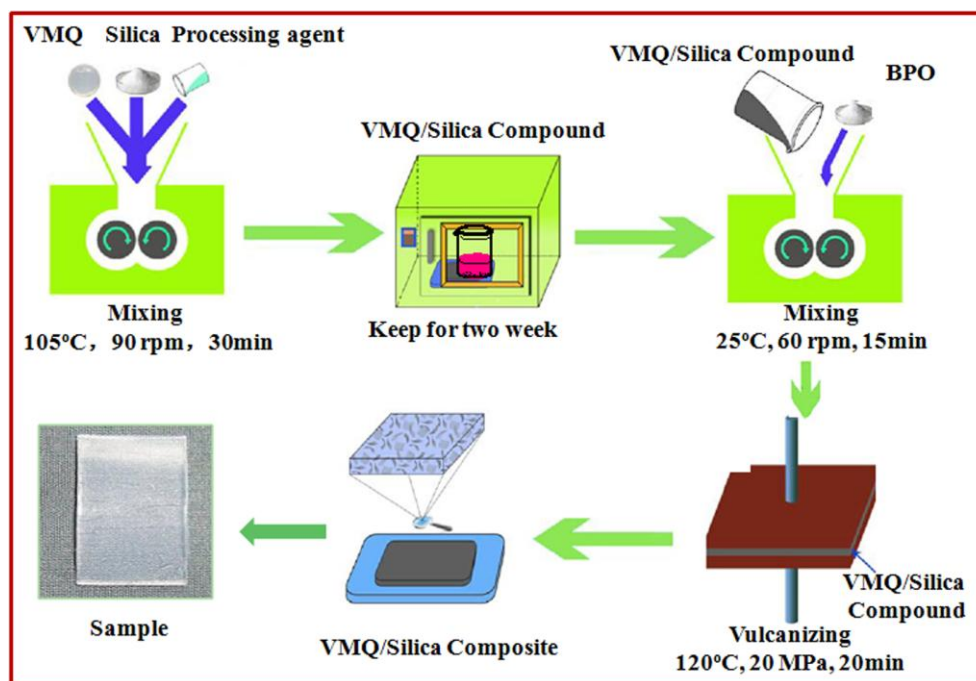
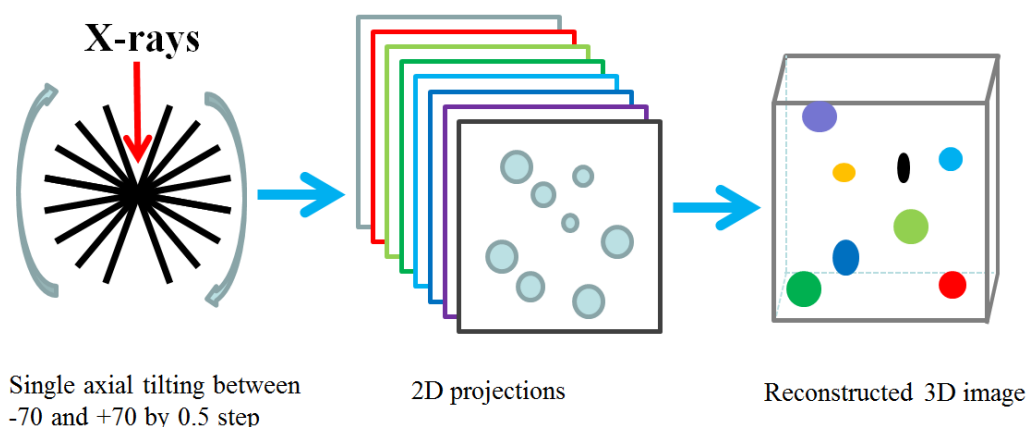


图 4.4 样品制备示意图

4.2.4 X 射线纳米计算机断层扫描 (Nano-CT) 成像原理

准确获得样品的三维结构信息和内部组分的空间分布数据是 X 射线成像的主要目的，普通的 X 射线成像获得的样品三维结构信息是在 X 射线光路方向上所有结合信息叠加之后的二维投影，这样就容易导致样品内部结构信息相互混淆在一起难以区分。为了解决这一技术难题，近年来相关领域的专家学者们通过在同步辐射光源上将 X 射线显微技术与与计算机断层扫描成像 (Computed Tomography, CT) 原理结合起来，通过在 X 射线显微实验装置中添加可以旋转的样品台、CT 重建算法软件以及高精度纳米分辨级别探测器，建成了 Nano-CT 成像装置。Nano-CT 成像过程及原理如图 4.5 所示，X 射线照射样品后得到一定角度下样品的二维投影图，然后按设定程序再将样品转动一定的角度，得到样品在另外一个角度下的二维投影图，继续重复这一过程，直到转动到设定的角度（通常为 180° ）为止，此时得到了多组二维投影图像。

图 4.5 Nano-CT 成像过程及原理图^[18]

随后将得到的二维投影图经过一系列的数学算法处理后获得样品的三维结构信息，一般称这一过程为“三维重建”。

4.2.5 X射线纳米成像实验流程

本实验在北京同步辐射4W1A线站上进行，该线站有两种成像模式：1、高分辨模式：视场为 $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ ，分辨率为 $30\ \text{nm}$ ；2、大视场模式：视场为 $60\ \mu\text{m} \times 60\ \mu\text{m}$ ，分辨率为 $64\ \text{nm}$ 。基于填料二氧化硅在硅橡胶基体中的分布主要以聚集体的形态存在，最小单位约为 $100\ \text{nm} \sim 200\ \text{nm}$ ，而且为了能够更大范围内观察橡胶复合体系随应力的演变规律，因此本实验采用大视场模式进行成像。本实验设计的目的是期望通过大视场模式成像既能够得到样品的纳米三维结构信息，又能成像足够大的样品以得到有效的实验数据。实验时所用的光通量为 $8\ \text{keV}$ 。具体实验步骤如下：

1. 样品的拉伸：成像实验开始前，首先将长方形的硅橡胶薄膜固定在可拉伸至不同应变的自制拉伸装置两端的夹头上。每次实验时将样品分别拉伸至对应的预设应变，对应每一次成像实验，薄膜样品被设置的应变分别为：0、0.5、2.0、3.0和4.0，拉伸速率为 $20\ \mu\text{m}/\text{s}$ 。这里需要注意的是，需要将样品拉伸至设定的应变后静止放置 $1\ \text{h}$ ，目的是为了将橡胶薄膜样品在设定的应变下松弛一段时间以确保整个样品分子运动的平衡状态。

2. 标记金颗粒：在将拉伸装置及一定应变状态的样品放置到成像装置的真空腔体内之前，需要在薄膜样品上撒上少许大小约 $3\ \mu\text{m}$ 左右的金颗粒。这是因为在CT数据采集过程中由于样品的转动、样品台的震动以及样品热膨胀而导致样品在视场中的位置发生漂移，在数据处理时需要对样品的位置进行校正，撒在样品上的金颗粒可以作为标准参照物来进行位置的标定。

3. 样品的装载：将固定有一定应变样品的微型拉伸装置固定在样品架上，

并移入纳米成像设备真空腔体内的样品台上，通过手动调节，样品台以 5° 为间隔分别旋转 $\pm 90^\circ$ ，确保样品在旋转过程中不会碰触到探测器。

4. 设备的调节：将测试模式切换到可见光显微镜模式，调节样品的X、Y轴至视场中心，完成粗调环节。切换到X射线成像模式，点击连续采集分别旋转到 -90° 和 90° ；并用红线标记出样品的位置，求出两根红线中间的位置，然后移动样品Z轴的位置到红线标记的位置，使样品处于相对的“中间位置”。。进一步精确移动样品的X轴是样品靠近视场中心位置，接着移动Y轴找到样观察样品的具体区域。抽真空，使放置样品的真空腔体内处于真空环境状态，以达到减小X射线在空气中的衰减的目的。

5. 成像参数确定：采集单张图像，根据得到的图像调节曝光时间，调整图像的光强和信噪比。

6. 背景采集：移动Z轴的位置（本实验中采用一般固定值1500），将样品移出光路位置，然后按照已经确定的成像参数进行背景成像，采集10张背景，以便在后期数据处理的时候取平均值。

7. 数据采集：将样品原位移回光路，采集二维成像数据。设定每幅图曝光时间为15s，以旋转角度间隔为 0.5° 为单位步长，从 -70° 到 70° 的角度范围内采集CT数据。实验完成后，打开阀门放掉真空状态，待样品腔恢复常压后，取出样品，放入下一个样品继续按上述流程操作。每一个应变下实验样品能够得到281张二维透射图。

4.2.5 成像数据处理

将采集到的橡胶薄膜样品在不同旋转角度下的二维投影图，使用滤波反投影算法重新构建样品的三维结构，并为了后期的三维数据分析，将该算法重建得到的三维结构图切割成一系列的断层图，如图4.6所示^[57]。

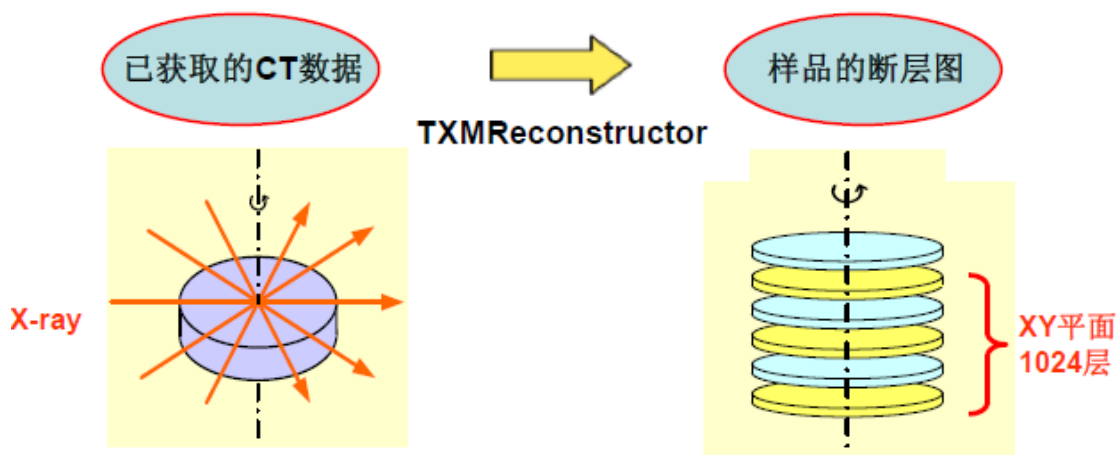


图4.6 成像数据处理原理图^[57]

本次数据处理是利用北京和合肥同步辐射线上的服务器进行的，使用 Xradia TXMcontroller 程序软件进行了扣除背景和图像的图像几何校正的操作。利用 Xradia XMReconstructor 程序进行转轴校正和重建断层图像的工作。具体过程如下：

1. 将前面实验得到的10张背景图像利用 TXMcontroller 程序软件进行平均化处理，得到平均后的背景图像并保存。然后将样品在不同角度得到的所有的二维投影图都进行扣除平均背景的操作，将得到消除成像光路背景光的影响，加强了实验图像的信噪比。

2. 接着继续使用 TXMcontroller 程序软件对图像进行几何校正。通过对 CT 实验得到的每一张二维投影图上金颗粒标记物的位置进行标记准直来实现。这一操作在 Alignment 操作窗口实现，选择每一张图分别进行校正。值得注意的是这一操作过程可以重复多次，效果会更好一些。

3. 接着将上述处理过的二维投影图在 Xradia XMReconstructor 程序软件中打开，进行转轴校正的操作。把样品实际转轴与视场中心的偏移值进行消除。最后将完成转轴校正的 CT 数据，通过输入合适的参数，得到适当的 shift 值，该操作执行时需要边缘成像不完全的部分都裁剪掉。

4. 根据前面得到的参数值，利用 Xradia XMReconstructor 程序软件进行重建断层的操作。

4.2.6 三维重构与数据分析

利用 Avizo Fire VSG 软件进行断层数据的三维重构、三维显示和数据分析等操作。^[57] 该软件是由 Visualization Sciences Group (法国) 推出的一款专门针对地球地质科学、材料科学以及 CAE 工程计算等一款强大可视化软件。该软件具有图像处理、图像分割、3D 可视化显示、数据定量分析以及动画展示和制作等功能^[58]。本实验主利用其部分功能完成了对实验数据的处理、可视化和定量分析等操作。具体方法如下所述：

1. 首先导入由 XMReconstructor 软件得到的 CT 数据的断层图像信息，形成 .am 格式的文件；

2. 选中文件，选择图像需要处理的区域，经行裁剪，得到后续有效处理区域；

3. 对经过裁剪过后的区域信息首先进行滤波操作，以消除或减小在成像和数据重建过程中导致的噪声；

4. 对经过滤波处理的图像进行图像分割操作，这一操作的目的是为了把样品中不同的组份分割开来，处理的基础是源于不同组份的物质的密度不同，造成

其对光的吸收不同，导致在重构的图像上表现出像素值及区域的不同，处理的时候根据不同的像素区间区（即阈值范围）分出不同的物质^[59-60]。本实验所用的硅橡胶/二氧化硅复合材料，主要成份由硅橡胶基体和二氧化硅颗粒两种材料组成，在图像处理时认为该样品为两相，因此，分割的时候可以根据不同的阈值进行分割^[61]。通过验证不同的阈值条件下，两项所占的比例，如此反复，直到两项所占的比例与实际的比较相近或者相等时，对应的阈值为最终两项分割的具体像素值即阈值，这里最终确定的阈值为142.8；

5. 通过体渲染和等值面渲染等操作模块的操作，通过前面两个模块儿的初步交互式处理，得到了样品的三维（3D）可视化图像，通过投影或者是具体局部位置的空间提取，可以获得需要分析或者感兴趣的内部区域；

6. 二氧化硅填料团聚体在基体中的分布信息被获得，通过统计模块中交互式命令的操作，可以完成对团聚体尺寸，位置、距离和面及体的一些几何测量，利用得到的信息，同MATLAB相结合，可以对图像信息进行量化和分析。

7. 创建高质量的立体或非立体的三维图像演示，并生成动画或者视频演示文件。

图4.7a所示为应变为0的时候硅橡胶复合体系的三维成像示意图，为了更直观地观察填料在橡胶基体中的分布情况，图例中对硅橡胶基体进行了透明化处理。根据文献，在聚合物基体中，如果填料的含量达到或者超过一定的值，称为临界阈值，填料团聚体被认为相互联通并贯穿地分布在聚合物基体中，这时相互联通的填料被视为“填料网络”，在本论文中，借鉴了这一学术观点，认为填料在基体中为相互连接组成了“填料网络”。为了后续分析的方便和可操作性，通过对4.7a图进行“骨骼化”操作处理，得到了填料网络在硅橡胶基体中的分布情况，具体效果见图4.7b。

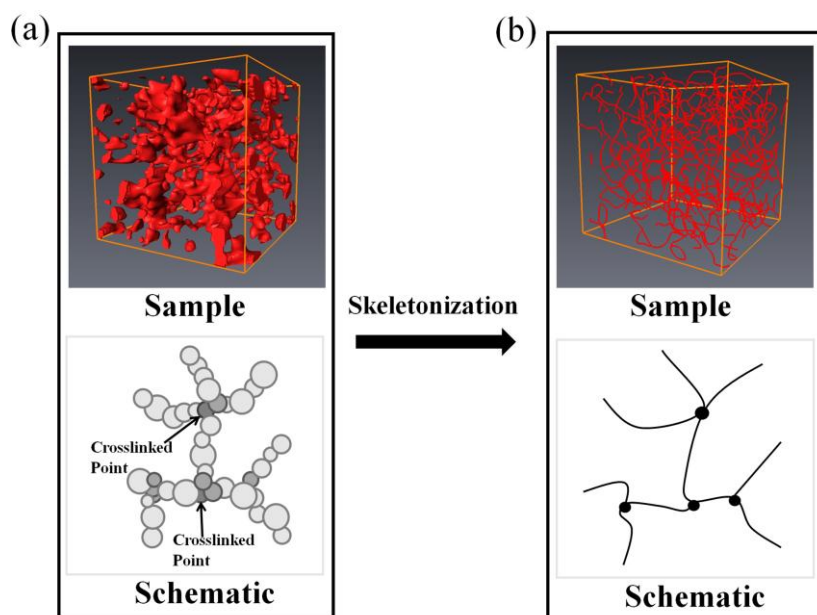


图 4.7 硅橡胶复合体系的三维重构(a)填料在硅橡胶基体中的三维分布的可视化效果图(上方)和对应的示意图(下方);(b)填料骨骼化模型图(上方)和对应的示意图(下方)。

为了量化描述硅橡胶填充体系填料的补强机理,我们通过对成像信息的处理和分析,得到了不同应变条件下的一些重要参数,如:填料团聚体的坐标,尺寸大小和数量,填料网络中交联点的坐标和数量,填料网络链段的端点坐标和链段的数量等。随后,平均网格距离,填料网络的连通性和交联点的密度等表征填料网络信息的参数被通过编制的计算机成像计算出来,为后续的分析提供支持[44]。

4.3 实验结果

4.3.1 拉伸和机械断裂实验

在进行 X 射线纳米成像实验研究填料网络之前,我们首先对比了纯硅橡胶和填充了纳米二氧化硅的硅橡胶的力学性能。图 4.8 为填充纳米二氧化硅的硅橡胶和纯的硅橡胶样品在拉伸状态下的应力应变曲线图。

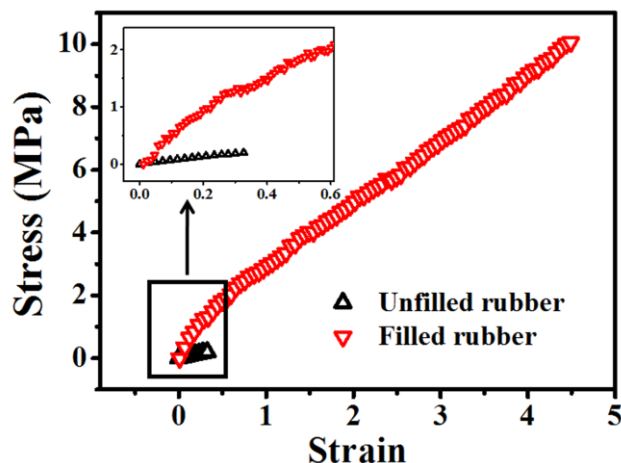


图 4.8 纯硅橡胶和填充纳米二氧化硅填料的硅橡胶样品的工程应力应变曲线，图中的插图是在小应变下应力应变曲线的放大图。

从图中可知，纯硅橡胶的断裂应变和应力分别为 0.3 和 0.2 MPa，然而，填充了纳米二氧化硅填料后的硅橡胶体系的断裂应变和应力分别达到了 4.5 和 10.1 MPa。这一现象表明填料加入到硅橡胶基体后，起到了显著的增强和增韧的效果。为了能够定量地表征这一增强和增韧的效果，我们分别计算了填充纳米二氧化硅填料和未填充填料的硅橡胶的断裂能，也就是单位面积上产生裂纹所需要做的功，具体表达式如下^[51-54]：

$$\Gamma = L_0 \int_0^{\epsilon} \sigma(\epsilon) d\epsilon \quad (4.1)$$

这里， $\sigma(\epsilon)$ 代表在应变为 ϵ 时对应的拉伸应力， L_0 代表的是样品拉伸前的原始长度，这里样品的初始长度为 2 mm。增韧因子能够被写成：

$$\Delta\Gamma = (\Gamma_{filled} - \Gamma_{unfilled}) / \Gamma_{unfilled} \quad (4.2)$$

这里， Γ_{filled} 和 $\Gamma_{unfilled}$ 分别代表着二氧化硅填料填充的硅橡胶和纯硅橡胶的断裂能。基于公式(4.1)和公式(4.2)，计算得到纯硅橡胶的断裂能为 66 J/m²，填充有 40 phr 的硅橡胶的断裂能为 49400 J/m²，增韧因子 $\Delta\Gamma$ 为 748，也就是说填充了二氧化硅纳米填料后硅橡胶的断裂能比纯硅橡胶的断裂能要大 748 倍。

4.3.2 拉伸形变下填料网络结构演变的可视化观察

图 4.9 为不同应变下沿二氧化硅聚集体骨架演变而来的填料网络的三维成像图。由图 4.9 可以看出，在拉伸形变前即应变为 0 的时候，填料网络链间相互连通并且均匀地分布在硅橡胶基体中，结果见图 4.9a。随着拉伸的进行，复合体系的应变在发生变化，随着应变的变化填料网络也发生着形变，随应变的逐渐增加，二氧化硅填料网络渐渐地变得松散和不均匀，并伴随有网络链断裂的现象产生。当应变增加到 2 的时候，填料网络的密度沿着拉伸方向在变化，看上去像随

着拉伸填料网络在协调变化,如图 4.9c 所示。随着应变进一步增加到 3 的时候(图 4.9d), 填料网络链除了出现明显的链断裂现象之外, 周围的网络链以一定的尺度团簇到一起并沿拉伸方向取向, 形成了一根根类似于纤维束状的团簇棒。继续增加应变到 4 (图 4.9e), 团簇棒状的结构有一部分消失, 填料网络又变得相对均匀, 在此应变下, 网链断裂结构也能被观察到, 此应变下填料网络的结构状态与未拉伸的状态相近似。

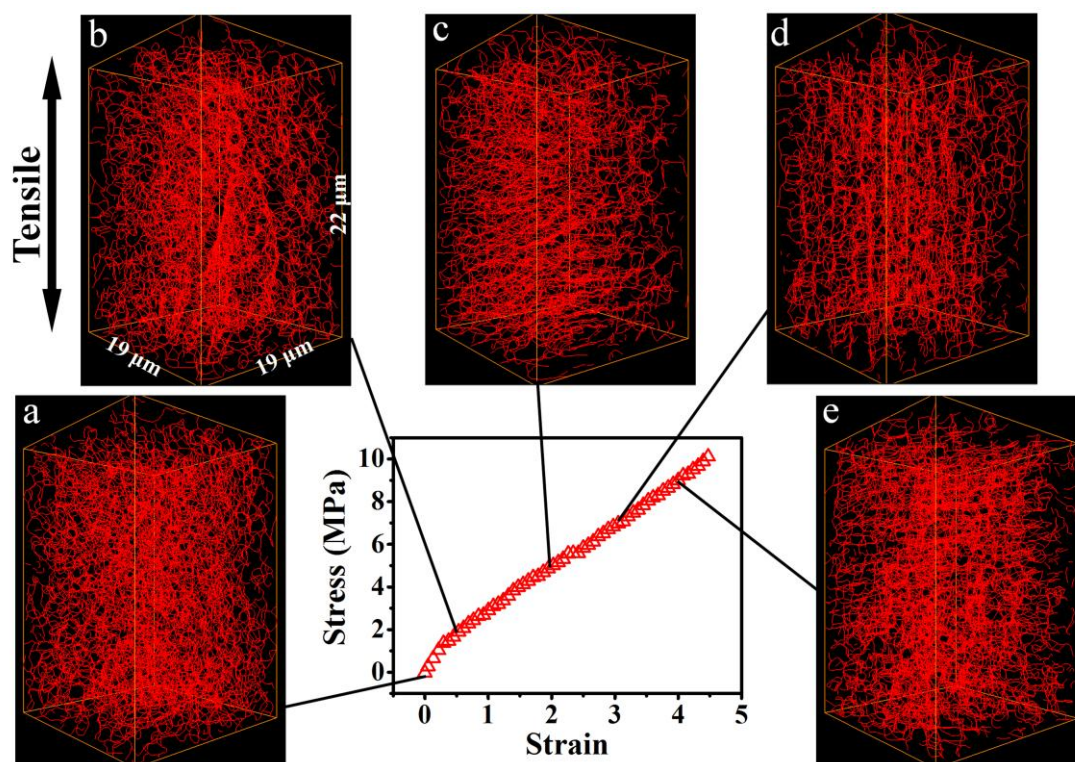


图 4.9 沿着二氧化硅填料聚集体骨架构建的填料网络在不同应变下的三维重构图。(a)应变为 0 的三维重构图;(b)应变为 0.5 的三维重构图;(c)应变为 2 的三维重构图;(d)应变为 3 的三维重构图;(e)应变为 4 的三维重构图。

为了量化地分析填料网络在不同应变条件下的形变、破坏和重构行为特征, 我们通过对 X 射成像数据进行三维处理和数据信息提取, 结合 Matlab 程序语言, 计算得到了填料网络的部分结构参数。首先利用三维处理软件 Avizo 中的功能模块, 统计已知空间内的三维图像中填料网络链交联点间的空间距离, 并求统计平均值, 因此得到了填料网络的平均网络间距也就是是网络尺寸, l 。该结构参数随应变的变化规律见图 4.10a 黑色的曲线。由图 4.10a 可以看到, 随应变增加填料网络出现先增加后减小的趋势。在应变为 0 的时候, 也就是样品没有发生拉伸形变前, 填料网络的平均网格间距为 622 nm。随应变进一步增加到 2, 填料网格间距增加到了 720 nm, 网络间距增加了 100 nm, 随后, 网络间距随应变的增加逐渐减小, 当应变增加到 4 的时候, 网络间距由 720 nm 减小到了 623 nm,

这与未拉伸样品的网络间距 622 nm 几乎相同。

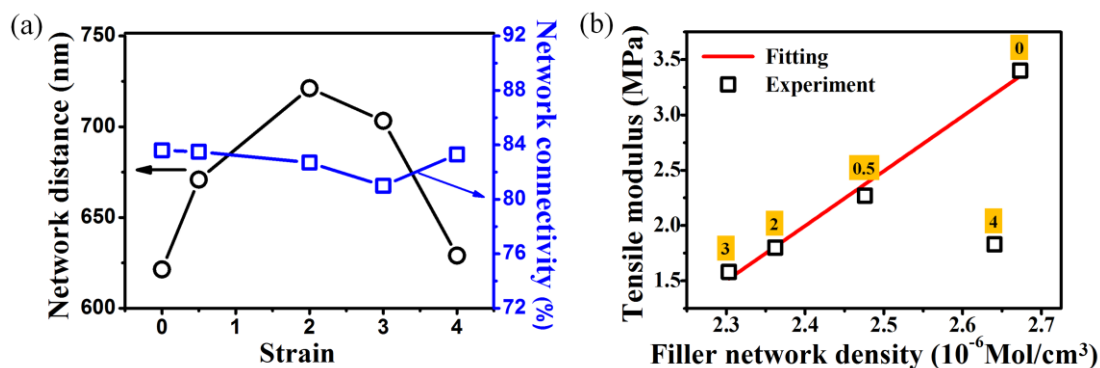


图 4.10 不同应变下填料网络的结构参数和对应的机械性能。(a) 不同应变下填料网络的平均网络间距和网络连通性；(b) 填料网络密度与拉伸模量关系，红色实线为线性拟合结果，实验结果上方对应的数值为对应的应变值。

由于填料网络的平均间距和连通性(T_{net})是表征拉伸形变下填料网络结构破坏和重构的重要参数，我们通过利用 Avizo 软件，获得了填料二氧化硅聚集体的尺寸分布 ξ_i 和平均粒径 d_{Ave} 。依据面心立方排列规则，相邻的二氧化硅聚集体间的有效距离可以被通过公式， $d_c \approx (0.86\phi^{-1/3} - 1)d_{Ave}$ 计算得到^[18-19, 62]，这里 ϕ 代表填料二氧化硅的体积分数。通过定义连通因子 $\beta = d_i / d_c$ 来描述填料网络的连通性：当二氧化硅聚集体的尺寸(d_i)大于相邻的二氧化硅聚集体间的有效距离(d_c)的时候，认为网络间是相互连通的。填料网络的连通性能够被下式表达： $T_{net} = 100 \times N(\beta \geq 1) / N_i$ ，这里 $N(\beta \geq 1)$ 代表了填料聚集体的尺寸(d_i)大于聚集体间的有效距离(d_c)的聚集体的数量， N_i 代表了二氧化硅填料聚集体的总的数量。因此，通过上述公式计算得到填料网络在不同应变下的连通性 T_{net} ，详细结果见图 4.10a 中的蓝色的“空心方块-线”的曲线图。由图 4.10a 发现，不同应变条件下，填料网络连通性的变化范围并不是特别大，在 80%~84% 范围内波动。随应变增加，连通性出现先减小后增加的趋势。随着应变的增加，填料网络连通性的值 T_{net} 由未拉伸时的 84% 轻微地减小到应变为 3 时的 81%。当应变进一步增加到 4 的时候，网络连通性反而增加，恢复到了 83.3%，与小应变或者未拉伸时连通性的值相当。相对于同样体积含量的炭黑填料在天然橡胶基体中连通性随应变的变化情况而言，二氧化硅填料在硅橡胶中的连通性的变化是微不足道的，即使在连通性变化最大的应变 3 的时候。在相同应变下炭黑填料在天然橡胶基体中连通性 T_{net} 值的变化达到了 50%。这里值得注意的是，虽然在拉伸过程中二氧化硅填料连通性的变化相当微弱，但这并不意味着填料网络在整个形变过程没有发生断裂或者破坏。因为在大应变为 4 的时候，填料网络的断裂明显地发生了（由三维成像图和后面的数据可以得到验证），但该应变下填料网络的连通性几乎与未拉伸时的一样，这表明在形变过程中二氧化硅填料聚集体为可逆交联。也就是说在拉

伸在形变的过程中，二氧化硅填料网络的破坏和重构是同时发生的，正是由于其这一特征，才会使得二氧化硅填料对硅橡胶有着非凡的增韧效果，具体证据将在后面进行详细讨论。

对于高分子链网络聚合物而言，其模量与分子链的密度呈典型的线性关系。为了检验填料网络是否也符合高分子链这一特性，我们计算了样品拉伸模量 E 与填料网络链密度 n 的关系，具体结果见图 4.10b。填料网络密度 n 是由公式 $n \propto 1/l^3$ 计算得到，这里 l 代表了填料网络交联点间的平均距离，具体数值由图 4.10a 可以得到。同时，不同应变下的拉伸模量 E 可以从图 4.8 的应力应变曲线中通过一维求导获得。令人兴奋的是，除了接近样品宏观断裂应变的最大应变 4 之外，拉伸模量 E 与填料网络的密度 n 呈线性关系，通过拟合得到斜率 K 值为 4.96×10^6 ，该线性关系表明填料网络的参数与力学性能的关系符合高分子交联网络模型，间接证明了填料在硅橡胶基体中是以网络的形式存在的。由图 4.10b 可知，填充了二氧化硅的硅橡胶复合材料的断裂应变除了纯硅橡胶贡献的 0.3 的断裂应变外，对另外所增加的显著的断裂应变，均来自于填料网络的贡献。在应变小于等于 3 时，拉伸模量 E 与填料网络的密度 n 的线性关系说明了填料网络的连通性 T_{net} 所代表的是真实地机械连通，这时体系的整个填料网络都在承受应力。当应变为 4 的时候，填料网络的连通性 T_{net} 和交联密度 n 均与未拉伸时的样品的参数相当。但是在应变为 4 时的拉伸模量比未拉伸样品的拉伸模量低，这表明在此应变下的填料网络机械上并没有完全连通。基于样品填料网络结构和机械性能的相关性，我们猜测在应变小于等于 3 的情况下，填料网络的断裂和机械的完全重新连接能够同时发生，但是在更大的应变条件下，填料网络不能够再达到机械的完全重新连接，这可能会导致最终橡胶复合材料的断裂。

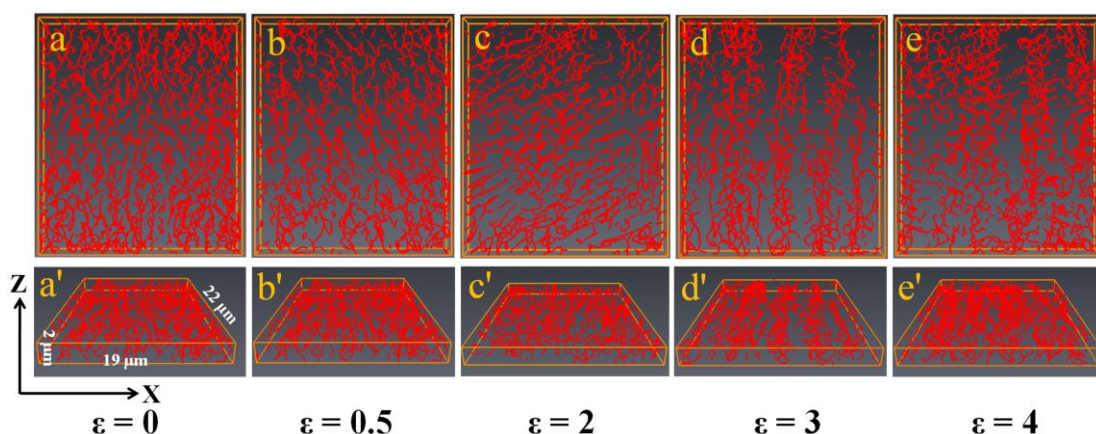


图 4.11 不同应变下重构形成的 $2 \mu\text{m}$ (30 像素) 厚的可视化 3D 填料网络图。(a-e) 为沿 x - z 平面视角的 3D 填料网络图，(a'-e') 为与 x - z 平面成 45° 视角的 3D 填料网络图。

为更清楚地观察补强过程中填料网络结构演变具体细节，对应变为 0 到 4

的样品，提取了三维重构图中长宽厚分别为 $(300 \times 30 \times 350)$ pixel³ ($x \times y \times z$) 的图像进行了分析，即取了实验结果三维重构最大范围的长度和宽度，并且在厚度方向上刻意取薄了。图 4.11a-e 和 4.11a'-e' 分别是与 x - z 平面平行和与 x - z 平面成 45 度角的不同应变的透视图。类似于图 4.10 的变化情况，在未拉伸试样中，填料以类似分子链的形式存在，分子链与分子链间以相互交联或接近的状态贯穿于整个样品中，形成了均匀分布的二氧化硅填料网络（图 4.11a, a'）。在应变增加到 0.5 的时候，发现填料网络的网格尺寸在明显地增加（图 4.11b, b'），当应变继续增加到 2 的时候，分子链间出现断裂和空隙，并且呈现出了与拉伸方向垂直排列的网络分子链，类似结晶聚合物中的“kebab”结构（4.11c, c'）。当应变增加到 3 的时候（图 4.11d, d'），填料网络在硅橡胶基体中的分布形态发生了明显的改变，之前类似“kebab”结构消失。分子链网络相互聚集形成局部高填料密度的束状区域，并且该束状的填料聚集体沿着拉伸方向规整排列，形成了像纤维束样的填料网络“纤维束”，形成“纤维束”的直径的变化范围从几百个纳米到几千个纳米。这些“纤维束”与“纤维束”之间的距离远远大于未拉伸时网络平均间距，大约为 3000 nm 左右。这些分隔“纤维束”与“纤维束”间的区域为很低的填料密度区域。进一步增加应变到 4 的时候，这种规整排列的束状结构被破坏，并且填料的结构形态有部分恢复到了未拉伸时的均匀分散状态（4.11e, e'）。

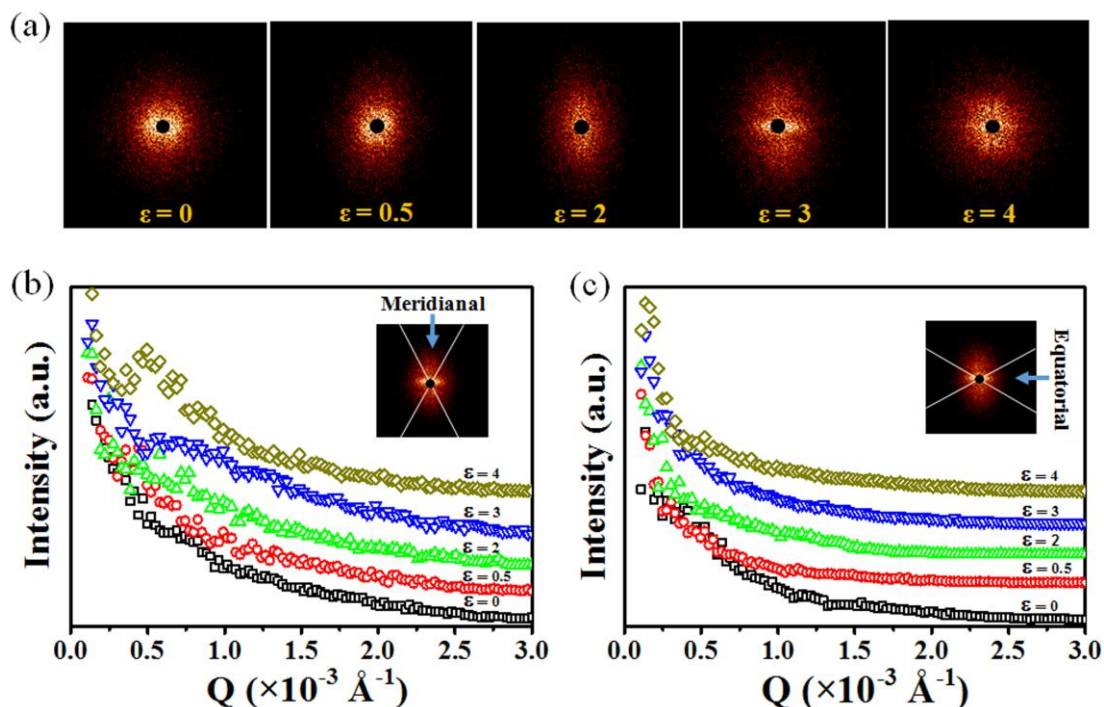


图 4.12 (a) 不同应变下在硅橡胶基体中的二氧化硅聚集体的分散状态的傅里叶变化图。(b) 不同应变下填料沿子午线方向的 1D 强度分布图；(c) 不同应变下填料沿赤道线方向的 1D 强度分布图。

图 4.11 的结果表明随应变的变化, 填料网络由均匀分散的形态变化成了沿拉伸方向取向的“束状”形态结构, 这种变化趋势与聚合物复合材料的应力诱导相分离非常相似。为了进一步验证填料网络与硅橡胶基体也发生了应力诱导下的相分离行为, 我们对不同应变下填料聚集体在硅橡胶基体中的分散状态进行了傅里叶变换操作, 并分析了随应变变化填料的一维分布密度情况, 结果见图 4.12^[63]。根据 Moses 等人的文献报道, 可以认为由傅里叶转换生成的模型图类似于流动场诱导聚合物复合材料的相分离过程中得到的小角 X 射线或者中子散射图^[64]。因此, 本实验结果可以间接地认为是散射实验结果。从图 4.12a 中可知, 未拉伸时散射图像呈各向同性趋势, 表明填料网络均匀地分散在了硅橡胶基体中 (4.12a, $\varepsilon = 0$)。当应变增加超过 0.5 时, 由之前各项同性的散射图像逐渐转变成了椭圆和菱形的形状, 这是由于填料网络被拉伸的结果 (图 4.12b-e, $\varepsilon = 0.5-4.0$)。在应变为 2 和 3 的时候, 出现了微弱的最大散射信号, 这表明在填料网络和聚合物基体间填料分散密度的波动或者是相分离的发生。特别是在应变为 3 的时候, 在接近赤道线中心方向出现了类似“streak”的散射信号, 该信号是源于填料沿拉伸方向规整排列的“纤维束”, 类似于在聚合物复合材料中流动场诱导相分离过程中产生的“线状”的相。进一步增加应变到 4 的时候, 类似“streak”的散射信号变得非常微弱并且有部分散射图像又呈现出了各向同性的状态, 这种情况类似于流动场诱导下的相分离的再混合过程。图 4.12b 描述了填料聚集体在子午线方向上的一维强度分布情况, 其中曲线在应变大于 0.5 时出现了散射峰。在所观察的 Q 范围内, 散射强度随着应变的增加而增加, 但是出现散射峰的位置, 也就是 Q 值是随应变的增加而逐渐减小的, 出现散射峰的 Q 值从应变为 2 时的 $0.75 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ 减小到应变为 4 时的 $0.5 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, 这表明应变的增加导致代表填料网络的平均波长沿着拉伸方向由 830 nm 增加至 1200 nm。另一方面, 随应变的变化沿着赤道线方向 (垂直于拉伸方向) 没有出现明显的散射信号 (图 4.12c)。上述结果验证了填料填充的硅橡胶复合材料随应变的变化特征类似于高分子复合材料应力诱导下的相分离的特征。

4.4 结果讨论

上述的 X 射线三维纳米成像和拉伸实验结果明确证实了由二氧化硅填料聚集体组成的三维纳米填料网络在填料补强的硅橡胶体系中起着重要的作用。未填充的硅橡胶的断裂应力和应变仅仅是 0.2 MPa 和 0.3, 然而当填充二氧化硅填料后, 其断裂应力和应变分别增加到了 10.1 MPa 和 4.2。因此, 断裂能由纯硅橡胶的 66 J/m^2 增加到了填充后的 49400 J/m^2 。也就是说填充硅橡胶的断裂能比未

填充的硅橡胶的断裂能要高出 748 倍。同时,如图 4.10b 所示的,样品的拉伸模量 E 和纳米填料网络的密度 n 很好地符合的线性关系,这证实了在填料补强的硅橡胶材料体系中纳米填料网络扮演着重要的角色。对此,我们不仅要思考这样的问题:二氧化硅填料的加入能使硅橡胶的断裂能增加到 3 个数量级的增韧效果,到底是怎么发生的?二氧化硅/硅橡胶复合体系在拉伸形变过程中的能量耗散机理是什么?

正如上述 X 射线纳米计算机扫描成像的结果所证实的那样,在拉伸形变过程中二氧化硅填料网络和硅橡胶分子链网络间发生了应力诱导下的相分离现象,正是由于相分离的产生才使得填料填充的橡胶复合材料有如此显著的增韧效果,在相分离过程中,包含了 zhao 等人^[51]总结的有关硬质水凝胶的四个能量耗散的机理。像文章中图 4.11 所显示的,填料为了达到应变为 3 时相分离过程中出现的纤维束的结构形态,二氧化硅纳米颗粒被迫不得不在硅橡胶基体中进行重新分散,在这个重新分散的过程中纳米填料网络链的断裂、移动以及重新团聚形成网络链这一系列动作必然得发生。这里需要注意的是,纳米填料网络链是由二氧化硅聚集体和结合胶主要通过物理吸附的作用连接在一起,这里的断裂可能是由纳米填料聚集体颗粒间的破坏引起,也可能是由填料和结合的橡胶间的破坏引起的。另外,在应力诱导相分离的过程中填料网络由均匀分布到形成沿拉伸方向相互连接的规整排列的纳米填料纤维束的过程中,二氧化硅纳米填料被挤出相应的橡胶基体区域或者类似于纤维那样被拔出,这一动态过程导致了二氧化硅纳米填料的迁移行为。因此,有 zhao 等人总结的填料网络的断裂、填料的拉出和填料所在区域的转变三个增韧机理的确都存在于二氧化硅填充的硅橡胶复合体系在拉伸形变过程中的能量耗散中^[51]。对于第四个能量耗散的机理,可逆交联或吸附,也存在于拉伸形变下导致的硅橡胶复合体系能量耗散的模式中。相对于其他类似炭黑/天然橡胶等填料填充的橡胶体系而言,存在二氧化硅/硅橡胶中的可逆交联或吸附这种能量耗散机理可能是最特殊的一种。

由前面的实验结果可知,尽管纳米二氧化硅填料网络在应变为 3 的时候发生了显著的变化,然而填料网络的连通性仅仅表现出非常微弱的减小,这表明纳米二氧化硅填料网络的破坏和重构同时发生。换句话说,二氧化硅填料与填料之间以及二氧化硅填料于硅橡胶基体间的相互作用在拉伸形变过程中是可逆的。具体来讲,应该说这里的二氧化硅纳米颗粒是可逆的高功能交联点。值得注意的是,这种交联功能不仅仅表现在自身的纳米填料网络链上,在连接聚合物网络链以及硅橡胶基体的完整性方面同样也起着重要的作用。就像图 4.8 应力应变曲线所表示的那样,未填充的硅橡胶的断裂应变仅仅是 0.3,但是填充了二氧化硅填料的硅橡胶的断裂应变可以达到 4.5,这相当于未填充时的 15 倍。这里进行一个简单

的仿射形变的假设，当样品的应变达到 4.5 的时候，此应变为小于硅橡胶复合体系的宏观断裂应变，纳米填充体系中硅橡胶基体的微观应该一定是小于 0.3 的。这里为达到这一条件，可能存在有两个可能的机理：（1）把作为溶剂的填料挤出橡胶分子网络或者是发生相分离；（2）填料网络和高分子链网络进行可逆交联。这种将溶剂挤出高分子链网络的行为在硬质水凝胶中是一个重要的途径，这可能符合发生弹性相分离的机理，通过相分离行为，进而达到耗散能量的目的。像上面讨论提到的，应力诱导相分离是关于二氧化硅/硅橡胶增韧的一个重要的机理，正是由于有相分离的发生，有利于部分橡胶分子链网络的微观应变得到有效释放。从微观角度理解，对于硅橡胶复合体系中机械能耗散的方式，相对于简单的溶剂挤出效应，网络的可逆交联将起到更加重要的作用。当二氧化硅纳米颗粒并不是一个个独立的小分子溶剂而是以物理吸附相互连接起来的纳米聚集体的网络的时候，如果想要重新分配二氧化硅纳米填料网络，必须要经过填料和填料之间以及填料和橡胶基体之间的断裂和重新组合。在样品发生形变的时候，这些可逆的物理吸附和解吸附行为，不仅耗散机械能而且也承担了纳米填料链网络和橡胶分子链网络的完整性以及它们之间的应力传递。因此，这种行为将会有效地阻止橡胶复合材料在宏观断裂发生之前其机械稳定性的丧失。

硅橡胶复合体系的断裂能之所以能够是未填充硅橡胶的 3 个数量级，这里可逆高功能的二氧化硅纳米交联点或者是填料与填料间以及填料与橡胶件的可逆结合可能会是引起断裂能显著增加的必要因素。在我们早些的工作所得出的结论是在炭黑填充的天然橡胶复合体系中，3 个应变的形变导致了填料网络连通性明显的下降，大约下降了 50%，然而相同的形变条件下二氧化硅填充的硅橡胶复合体系的网络连通性仅仅减少了 3%^[18]。这表明在拉伸形变情况下，可逆结合并没有在炭黑填充的天然橡胶体系系统中发生，只有当形变恢复后的很长一段时间，重构才发生。相应的，在没有同时发生的可逆结合的炭黑/天然橡胶体系中，这种明显的增韧效果也将不会存在，因此填充后的天然橡胶的断裂能比未填充大了不到 10 倍^[19, 65-69]。然而，正是由于在二氧化硅填充的硅橡胶复合体系系统中存在着这种可逆的结合，使得该复合体系的断裂能比炭黑填充的体系的断裂能多增加了 1-2 个数量级。这种在二氧化硅/硅橡胶和炭黑/天然橡胶两种填充体系增韧效果明显不同的现象，类似于双网络的水凝胶中形变条件下存在和不存在可逆结合的情况。证实了在二氧化硅/硅橡胶复合体系系统中出现的显著的增韧效应归因于可逆结合的存在。

这种二氧化硅/硅橡胶体系系统中存在的可逆的结合，不仅仅是决定增韧的因素而且也控制着复合材料的宏观断裂性能。当应变达到 4 的时候，此应变接近样品的宏观断裂应变 4.5，体系的交联密度、连通性以及纳米填料网络的结构形态几

乎又返回到了未拉伸时的状态。然后，像图 4.10b 结果所显示的，样品在应变为 4 的时候的模量与填料网络交联密度的关系远远地偏离了前面应变时的线性关系。这表明在应变为 4 的时候三维填料网络仅仅是形态上的网络结构而并不是一个实质性的机械连接，这种情况下填料网络的重构仅仅有部分发生。也就是说，纳米填料网络间的相互作用和填料与聚合物基体的相互作用在大应变下被逐渐破坏，这最终导致了样品的宏观断裂。

4.5 结论

本实验通过同步辐射 X 射线纳米计算机三维扫描成像和拉伸实验研究了拉伸形变过程中硅橡胶基体中二氧化硅纳米填料网络的结构形态和演变行为。得到如下结论：

(1) 力学性能分析结果表明：未填充硅橡胶的断裂应力和应变分别为 0.2 MPa 和 0.3，填充 40 phr 二氧化硅后硅橡胶复合体系的断裂应力和断裂能分别增加到了 10.1 MPa 和 4.2。断裂能由纯硅橡胶的 66 J/m^2 增加到了填充后的 49400 J/m^2 ，比未填充的硅橡胶高了 748 倍；

(2) 发展了同步辐射 X 射线三维纳米成像技术原位研究硅橡胶/二氧化硅体系中填料网络的结构形态以及演变过程，并探索了利用 Avizo 三维处理软件与 Matlab 程序语言结合的方法提取填料的三维结构信息，包括填料聚集体的空间尺寸、分布以及空间坐标、填料网络链交联点的坐标、网络链的空间分布状态等；

(3) 定量化计算分析了填料网络密度 n 与复合体系拉伸模量 E 的关系，发现当拉伸应变不大于 3 时，二者符合线性关系，通过拟合得到斜率 K 值为 4.96×10^6 ，间接地证明了填料网络的存在并揭示了填料网络对硅橡胶复合体系的力学性能的贡献是至关重要的；

(4) 定量化计算了填料网络间距与填料网络连通性随应变的变化情况，发现随应变增加填料网络间距呈现出先增大后减小的趋势，由未拉伸的 622 nm 增加到应变为 2 时的 720 nm，随后又减小到应变为 4 时的 623 nm。而填料网络的连通性随应变变化很小，基本在 80%-84% 范围内波动；

(5) 通过拉伸形变下 X 射线纳米三维成像实验结果，直观观察了不同应变下填料网络结构演变过程，发现二氧化硅纳米填料网络与硅橡胶分子链网络间产生了应力诱导的相分离行为。通过对分散在硅橡胶中的填料聚集图像进行傅里叶转换，发现在应变为 2 和 3 的时候，出现了散射信号，证实了相分离行为的存在；

(6) 通过对实验结果分析，提出了在相分离的过程中纳米填料网络的破坏和重构同时发生，并且在形变过程中二氧化硅纳米颗粒间以及纳米颗粒与硅橡胶

基体为可逆结合的增强机理,这一机理与目前报到的双网络水凝胶的增强机理相吻合。

参 考 文 献

- [1] Klüppel, M., The role of disorder in filler reinforcement of elastomers on various length scales. In *Filler-Reinforced Elastomers/Sanning Force Microscopy*, Springer: 2003, pp 1-86.
- [2] Davris, T.; Mermet-Guyennet, M. R. B.; Bonn, D., et al., Filler Size Effects on Reinforcement in Elastomer-Based Nanocomposites: Experimental and Simulational Insights into Physical Mechanisms [J]. *Macromolecules* 2016, 49 (18): 7077-7087.
- [3] Bouty, A.; Petitjean, L.; Degrandcourt, C., et al., Nanofiller Structure and Reinforcement in Model Silica/Rubber Composites: A Quantitative Correlation Driven by Interfacial Agents [J]. *Macromolecules* 2014, 47 (15): 5365-5378.
- [4] Mark, J. E., Some novel polymeric nanocomposites [J]. *Acc. Chem. Res.* 2006, 39 (12): 881-888.
- [5] Mark, J., Some unusual elastomers and experiments on rubberlike elasticity [J]. *Prog. Polym. Sci.* 2003, 28 (8): 1205-1221.
- [6] Gavrilov, A. A.; Chertovich, A. V.; Khalatur, P. G., et al., Study of the Mechanisms of Filler Reinforcement in Elastomer Nanocomposites [J]. *Macromolecules* 2014, 47 (15): 5400-5408.
- [7] 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.
- [8] Tohsan, A.; Kishi, R.; Ikeda, Y., A model filler network in nanocomposites prepared by in situ silica filling and peroxide cross-linking in natural rubber latex [J]. *Colloid. Polym. Sci.* 2015, 293 (7): 2083-2093.
- [9] Tadiello, L.; D'Arienzo, M.; Di Credico, B., et al., The filler-rubber interface in styrene butadiene nanocomposites with anisotropic silica particles: morphology and dynamic properties [J]. *Soft Matter* 2015, 11 (20): 4022-4033.
- [10] Zhang, Y.; Ge, S.; Tang, B., et al., Effect of carbon black and silica fillers in elastomer blends [J]. *Macromolecules* 2001, 34 (20): 7056-7065.
- [11] Shinohara, Y.; Kishimoto, H.; Yagi, N., et al., Microscopic Observation of Aging of Silica Particles in Unvulcanized Rubber [J]. *Macromolecules* 2010, 43 (22): 9480-9487.

- [12] Valentín, J. L.; Mora-Barrantes, I.; Carretero-González, J., et al., Novel Experimental Approach To Evaluate Filler–Elastomer Interactions [J]. *Macromolecules* 2010, *43* (1): 334-346.
- [13] Tang, Z.; Zhang, L.; Feng, W., et al., Rational Design of Graphene Surface Chemistry for High-Performance Rubber/Graphene Composites [J]. *Macromolecules* 2014, *47* (24): 8663-8673.
- [14] Song, Y.; Zheng, Q., Concepts and conflicts in nanoparticles reinforcement to polymers beyond hydrodynamics [J]. *Prog. Mater Sci.* 2016, *84*: 1-58.
- [15] Huber, G.; Vilgis, T. A., On the mechanism of hydrodynamic reinforcement in elastic composites [J]. *Macromolecules* 2002, *35* (24): 9204-9210.
- [16] Huang, M.; Tunnicliffe, L. B.; Zhuang, J., et al., Strain-Dependent Dielectric Behavior of Carbon Black Reinforced Natural Rubber [J]. *Macromolecules* 2016, *49* (6): 2339-2347.
- [17] Merabia, S.; Sotta, P.; Long, D. R., A microscopic model for the reinforcement and the nonlinear behavior of filled elastomers and thermoplastic elastomers (Payne and Mullins effects) [J]. *Macromolecules* 2008, *41* (21): 8252-8266.
- [18] Chen, L.; Zhou, W.; Lu, J., et al., Unveiling Reinforcement and Toughening Mechanism of Filler Network in Natural Rubber with Synchrotron Radiation X-ray Nano-Computed Tomography [J]. *Macromolecules* 2015, *48* (21): 7923-7928.
- [19] Chen, L.; Song, L. X.; 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]. *Macromol Mater Eng* 2016, *301* (11): 1390-1401.
- [20] Song, L.; Li, Z.; Chen, L., et al., The effect of bound rubber on vulcanization kinetics in silica filled silicone rubber [J]. *RSC Adv.* 2016, *6* (103): 101470-101476.
- [21] Chan, A. J.; Steenkeste, K.; Canette, A., et al., Natural Rubber-Filler Interactions: What Are the Parameters? [J]. *Langmuir* 2015, *31* (45): 12437-12446.
- [22] Agnelli, S.; Pandini, S.; Serafini, A., et al., Anisotropic Nonlinear Mechanical Behavior in Carbon Nanotubes/Poly(1,4-cis-isoprene) Nanocomposites [J]. *Macromolecules* 2016, *49* (22): 8686-8696.
- [23] 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): 317-329.

- [24] Banc, A.; Genix, A.-C.; Chirat, M., et al., Tuning Structure and Rheology of Silica–Latex Nanocomposites with the Molecular Weight of Matrix Chains: A Coupled SAXS–TEM–Simulation Approach [J]. *Macromolecules* 2014, 47 (9): 3219-3230.
- [25] Brune, P. F.; Blackman, G. S.; Diehl, T., et al., Direct Measurement of Rubber Interphase Stiffness [J]. *Macromolecules* 2016, 49 (13): 4909-4922.
- [26] Chen, Q.; Gong, S.; Moll, J., et al., Mechanical Reinforcement of Polymer Nanocomposites from Percolation of a Nanoparticle Network [J]. *ACS Macro Lett.* 2015, 4 (4): 398-402.
- [27] 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 Lett.* 2014, 3 (5): 481-485.
- [28] Lame, O., Does Fractal Nanostructure of Filled Rubber Lead to Fractal Deformations? In Situ Measurements of Strain Heterogeneities by AFM [J]. *Macromolecules* 2010, 43 (13): 5881-5887.
- [29] Jouault, N.; Vallat, P.; Dalmas, F., et al., Well-dispersed fractal aggregates as filler in polymer–silica nanocomposites: long-range effects in rheology [J]. *Macromolecules* 2009, 42 (6): 2031-2040.
- [30] Mark, J. E., Some interesting things about polysiloxanes [J]. *Acc. Chem. Res.* 2004, 37 (12): 946-953.
- [31] Broedersz, C. P.; MacKintosh, F. C., Modeling semiflexible polymer networks [J]. *Rev. Mod. Phys* 2014, 86 (3): 995-1036.
- [32] Bindu, P.; Thomas, S., Viscoelastic behavior and reinforcement mechanism in rubber nanocomposites in the vicinity of spherical nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem. B* 2013, 117 (41): 12632-12648.
- [33] Feng, W. J.; Tang, Z. H.; Weng, P. J., et al., Correlation of Filler Networking with Reinforcement and Dynamic Properties of Ssbr/Carbon Black/Silica Composites [J]. *Rubber Chem. Technol.* 2015, 88 (4): 676-689.
- [34] Fröhlich, J.; Niedermeier, W.; Luginsland, H. D., The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement [J]. *Compos Part A: Appl Sci Manufac* 2005, 36 (4): 449-460.
- [35] Li, C. P.; Li, Y. Z.; She, X. D., et al., Reinforcement and deformation behaviors of polyvinyl alcohol/graphene/montmorillonite clay composites [J]. *Compos. Sci. Technol.* 2015, 118: 1-8.

- [36] Lin, Y.; Liu, S. Q.; Peng, J., et al., The filler-rubber interface and reinforcement in styrene butadiene rubber composites with graphene/silica hybrids: A quantitative correlation with the constrained region [J]. *Compos Part A: Appl Sci Manufac* 2016, 86: 19-30.
- [37] Yang, J. H., Chun-Rui, Dynamics of Silica-Nanoparticle-Filled Hybrid Hydrogels: Nonlinear Viscoelastic Behavior and Chain Entanglement Network [J]. *J. Phys.Chem. C* 2013, 117 (39): 20236-20243.
- [38] Koga, T.; Hashimoto, T.; Takenaka, M., et al., New insight into hierarchical structures of carbon black dispersed in polymer matrices: A combined small-angle scattering study [J]. *Macromolecules* 2008, 41 (2): 453-464.
- [39] Sodhani, D.; Reese, S., Finite Element-Based Micromechanical Modeling of Microstructure Morphology in Filler-Reinforced Elastomer [J]. *Macromolecules* 2014, 47 (9): 3161-3169.
- [40] Jestin, J.; Cousin, F.; Dubois, I., et al., Anisotropic Reinforcement of Nanocomposites Tuned by Magnetic Orientation of the Filler Network [J]. *Adv. Mater.* 2008, 20 (13): 2533-2540.
- [41] Mark, J. E., Elastomeric networks with bimodal chain-length distributions [J]. *Acc. Chem. Res.* 1994, 27 (9): 271-278.
- [42] Brown, H. R., A model of the fracture of double network gels [J]. *Macromolecules* 2007, 40 (10): 3815-3818.
- [43] Chen, Q.; Zhu, L.; Zhao, C., et al., A robust, one-pot synthesis of highly mechanical and recoverable double network hydrogels using thermoreversible sol-gel polysaccharide [J]. *Adv. Mater.* 2013, 25 (30): 4171-4176.
- [44] Gong, J. P.; Katsuyama, Y.; Kurokawa, T., et al., Double-Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength [J]. *Adv. Mater.* 2003, 15 (14): 1155-1158.
- [45] Hu, Y.; Du, Z.; Deng, X., et al., Dual Physically Cross-Linked Hydrogels with High Stretchability, Toughness, and Good Self-Recoverability [J]. *Macromolecules* 2016, 49 (15): 5660-5668.
- [46] Huang, T.; Xu, H. G.; Jiao, K. X., et al., A Novel Hydrogel with High Mechanical Strength: A Macromolecular Microsphere Composite Hydrogel [J]. *Adv. Mater.* 2007, 19 (12): 1622-1626.

- [47] Kazutoshi Haraguchi, T. T., Nanocomposite Hydrogels: A Unique Organic Inorganic Network Structure with Extraordinary Mechanical [J]. *Adv. Mater.* 2002.
- [48] Lin, W.-C.; Fan, W.; Marcellan, A., et al., Large Strain and Fracture Properties of Poly(dimethylacrylamide)/Silica Hybrid Hydrogels [J]. *Macromolecules* 2010, 43 (5): 2554-2563.
- [49] Matsuda, T.; Nakajima, T.; Fukuda, Y., et al., Yielding Criteria of Double Network Hydrogels [J]. *Macromolecules* 2016, 49 (5): 1865-1872.
- [50] Matsumiya, Y.; Watanabe, H.; Takano, A., et al., Uniaxial Extensional Behavior of (SIS)_p-Type Multiblock Copolymer Systems: Structural Origin of High Extensibility [J]. *Macromolecules* 2013, 46 (7): 2681-2695.
- [51] Zhao, X., Multi-scale multi-mechanism design of tough hydrogels: building dissipation into stretchy networks [J]. *Soft Matter* 2014, 10 (5): 672-687.
- [52] Sun, J. Y.; Zhao, X.; Illeperuma, W. R., et al., Highly stretchable and tough hydrogels [J]. *Nature* 2012, 489 (7414): 133-136.
- [53] Tang, J.; Li, J.; Vlassak, J. J., et al., Fatigue fracture of hydrogels [J]. *Extreme Mechanics Letters* 2017, 10: 24-31.
- [54] Zhang, T.; Lin, S.; Yuk, H., et al., Predicting fracture energies and crack-tip fields of soft tough materials [J]. *Extreme Mechanics Letters* 2015, 4: 1-8.
- [55] Gong, J. P., Materials both Tough and Soft [J]. *Science* 2014, 344 (6180): 161-162.
- [56] Yuan, Q.; Zhang, K.; Hong, Y., et al., A 30 nm-resolution hard X-ray microscope with X-ray fluorescence mapping capability at BSRF [J]. *J Synchrotron Radiat* 2012, 19 (Pt 6): 1021-1028.
- [57] Tkachuk, A.; Duewer, F.; Cui, H. T., et al., X-ray computed tomography in Zernike phase contrast mode at 8 keV with 50-nm resolution using Cu rotating anode X-ray source [J]. *Z Krist-cryst Mater* 2007, 222 (11): 650-655.
- [58] Gunda, N. S. K.; Choi, H.-W.; Berson, A., et al., Focused ion beam-scanning electron microscopy on solid-oxide fuel-cell electrode: Image analysis and computing effective transport properties [J]. *J. Power Sources* 2011, 196 (7): 3592-3603.
- [59] Suresh, A.; Neethirajan, S., Real-time 3D visualization and quantitative analysis of internal structure of wheat kernels [J]. *J Cereal Sci* 2015, 63: 81-87.

- [60] Zakirov, T. R.; Galeev, A. A.; Korolev, E. A., et al., Flow properties of sandstone and carbonate rocks by X-ray computed tomography [J]. *Curr. Sci.* 2016, *110* (11): 2142-2148.
- [61] Shearing, P. R.; Bradley, R. S.; Gelb, J., et al., Using Synchrotron X-Ray Nano-CT to Characterize SOFC Electrode Microstructures in Three-Dimensions at Operating Temperature [J]. *Electrochem Solid St* 2011, *14* (10): B117-B120.
- [62] Wolff, S.; Wang, M.-J.; Tan, E.-H., Filler-elastomer interactions. Part VII. Study on bound rubber [J]. *Rubber Chem. Technol.* 1993, *66* (2): 163-177.
- [63] Hashimoto, T., “Mechanics” of Molecular Assembly: Real-Time and In-Situ Analysis of Nano-to-Mesoscopic Scale Hierarchical Structures and Nonequilibrium Phenomena [J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2005, *78* (1): 1-39.
- [64] Moses, E.; Kume, T.; Hashimoto, T., Shear Microscopy of the Butterfly Pattern in Polymer Mixtures [J]. *Phys. Rev. Lett.* 1994, *72* (13): 2037-2040.
- [65] Kato, A.; Ikeda, Y.; Kohjiya, S., Carbon Black - Filled Natural Rubber Composites: Physical Chemistry and Reinforcing Mechanism [J]. *Polym. Compos.* 2012, *1*: 515-543.
- [66] Ahmadi, M.; Shojaei, A., Reinforcing mechanisms of carbon nanotubes and high structure carbon black in natural rubber/styrene-butadiene rubber blend prepared by mechanical mixing-effect of bound rubber [J]. *Polym. Int.* 2015, *64* (11): 1627-1638.
- [67] Dong, B.; Liu, C.; Wu, Y. P., Fracture and fatigue of silica/carbon black/natural rubber composites [J]. *Polym. Test.* 2014, *38*: 40-45.
- [68] Liu, Y.; Li, L.; Wang, Q., et al., Fracture properties of natural rubber filled with hybrid carbon black/nanoclay [J]. *J. Polym. Res.* 2010, *18* (5): 859-867.
- [69] Rooj, S.; Das, A.; Morozov, I. A., et al., Influence of “expanded clay” on the microstructure and fatigue crack growth behavior of carbon black filled NR composites [J]. *Compos. Sci. Technol.* 2013, *76*: 61-68.

第5章 总结与展望

5.1 总结

本论文旨在探索橡胶类弹性体复合体系界面结构、填料在基体中的分散状态、外场作用下填料网络的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料补强橡胶物理机制的理解和认识。针对上述目标，首先设计了具有强界面排斥作用的二氧化硅/硅橡胶模型研究体系，探索该模型体系界面层分子链的构象及动力学行为，接着又分别设计了另外两种具有界面吸引作用的二氧化硅/硅橡胶模型体系，系统对比研究了上述三种模型体系硫化动力学行为，提出了以结合胶为连接媒介的填料网络结构模型。最后，利用同步辐射 X 射线三维纳米成像技术研究了填料网络在不同应变下的结构演变，获得了纳米填料的网络结构演变参数与力学性能间的定量关系，促进和加深了对填料增强橡胶微观物理机制的理解，为高性能橡胶复合材料的设计提供了理论和实验依据。论文的主要研究结果如下：

1) 通过改变半径为 100 nm 的二氧化硅填料表面的化学性能，成功地协调了二氧化硅/硅橡胶复合体系中填料-硅橡胶界面相互作用力 ϵ_{pn} 。接触角测试研究结果表明：纳米颗粒表面自由能由修饰前的 61.7 mJ/m² 降低到了修饰后的 8.9 mJ/m²，对应的复合体系中二氧化硅-硅橡胶界面排斥作用力分别为 $\epsilon_{pn} = -5.2$ KT 和 $\epsilon_{pn} = -0.36$ KT。流变测试结果表明：界面作用力为 $\epsilon_{pn} = -5.2$ KT 复合体系的线性粘弹性发生了显著的变化，当填料含量低于 2 vol% 时，体系的零切粘度出现了反常的降低现象，降低了约 15%。然而，在界面作用力为 $\epsilon_{pn} = -0.36$ KT 的复合体系中，其粘度的变化规律基本符合常规的 Stokes-Einstein 关系模型。利用 Scheutjens-Fleer's 公式定量计算了填料表面硅橡胶分子链的 Loops、Tails 以及自由链段的浓度分布随距离的变化关系，发现在界面作用力为 $\epsilon_{pn} = -5.2$ KT 复合体系中，界面层内 loops 和 tails 链段的浓度明显比界面作用力为 $\epsilon_{pn} = -0.36$ KT 的复合体系中的少，而自由链段的浓度明显高于前者。定量分析了界面层内起荷载传输的 trains 链段的浓度随界面作用力变化的关系。当界面排斥作用力由 -2 kT 增加到 -4 kT 时，trains 链段的浓度呈现出显著下降的趋势，当界面排斥力大于 -4 kT 时，橡胶分子链几乎不能被吸附在填料表面，得到在界面作用力为 $\epsilon_{pn} = -0.36$ KT 的复合体系中，填料表面橡胶分子链覆盖率约为 100%，而界面作用力为 $\epsilon_{pn} = -5.2$ KT 复合体系中，橡胶分子链在填料表面的覆盖率为 2%，正是由于该体系弱的浸润性和有限的界面覆盖率而导致其产生了不能进行荷载传输的无效界面，也是

导致其出现机械损伤和粘度下降的主要原因。

2) 对比研究了三种不同类型的二氧化硅填料填充硅橡胶复合体系(SA、SZ和SG)的硫化动力学行为。TEM和结合胶收集实验结果表明:SA复合体系中填料A周围包覆着均匀而致密的结合胶层,并且包覆着结合胶层的填料聚集体又相互连接贯通,SZ复合体系中填料及结合胶的分散状态与体系SA接近,结合胶层厚度和均匀性略低于SA体系,但是SG体系中填料为单分散状态,其表面零星分布着少量的橡胶基体,并伴随有大量空洞出现。相同填料含量的体系中对应结合胶的含量由大到小分别为SA、SZ和SG,揭示了SA和SZ体系中填料-硅橡胶界面作用为吸引作用,而前面实验结果表明SG体系中界面作用为 $-5.2KT$,具有强界面排斥作用。硫化过程中体系的ML和 ΔM 值得增加也证实了体系SA和SZ具有强的界面吸引作用力。通过对三种体系的硫化动力学进行拟合分析发现:具有吸引界面作用的复合体系中,填料的加入抑制了体系的硫化反应速率,分别由纯胶的 4.93 min^{-1} 减小到了70 phr含量时的 3.76 min^{-1} (SA体系)和 4.21 min^{-1} (SZ体系),但是SG体系的硫化反应速率与纯硅橡胶的相当。量化研究了40 phr填料含量时三种体系硫化反应速率的变化率与硫化反应时间($\ln(M_H - M_t)$ 与 t)的关系,间接证实了体系SA中结合胶层最完善,SZ次之,SG几乎没有结合胶层的存在。鉴于上述研究结果提出了以结合胶为填料连接媒介的填料网络结构模型,解释了填料影响橡胶硫化的动力学机制。

3) 采用同步辐射X射线三维纳米原位成像技术结合拉伸实验研究了SZ复合体系在拉伸形变过程中纳米填料结构形态和填料网络结构的演变过程。力学性能分析结果表明:未填充硅橡胶的断裂应力和应变分别为0.2 MPa和0.3,填充40 phr二氧化硅后硅橡胶复合体系的断裂应力和应变分别增加到了10.1 MPa和4.2。断裂能由纯硅橡胶的 66 J/m^2 增加到了填充后的 49400 J/m^2 ,比未填充的硅橡胶提高了748倍。通过利用三维图像处理软件结合Matlab程序语言的数据处理方法,提取了填料的三维结构参数信息。量化分析了填料网络密度 n 与体系拉伸模量 E 的对应关系,二者符合线性关系,斜率为 4.96×10^6 ,表明填料网络对硅橡胶复合体系的力学性能起主要贡献作用。定量分析了填料网络间距与填料网络连通性随应变的变化情况,发现随应变增加填料网络间距呈现出非单调变化的趋势,由未拉伸时的622 nm增加到应变为2时的720 nm,随后又减小到应变为4时的623 nm。而填料网络的连通性随应变变化很小,基本在80%-84%范围内波动。通过分析拉伸形变下成像实验三维重构结果,直观观察到了拉伸诱导下二氧化硅纳米填料网络与硅橡胶分子链网络间产生的相分离行为,采用对分散在硅橡胶中的填料聚集体的三维图像进行傅里叶转换,发现在应变为2和3的时候,出现了散射信号,进一步证实了相分离现象的存在。填料网络的特征结构参数随

应变的变化规律证实了在相分离过程中填料网络的破坏和重构同时发生,并且在形变过程中二氧化硅纳米颗粒间以及纳米颗粒与硅橡胶基体间为可逆的结合这一增强机理,这与水凝胶双网络的增强增韧机理是相吻合的。揭示了高形变状态下填料填充的橡胶复合体系的结构特征,为纳米填料网络在形变过程中的演变行为提供了新的实验和理论依据。

5.2 展望

基于本论文的研究结果和个人的理解和认识,对后续工作做如下展望:

1) 前期的研究表明采用同步辐射纳米成像技术手段研究弹性体复合体系尤其是无序(非结晶或常态下不易结晶)弹性体复合体系中填料聚集体的结构特征具有独特的优势,但受检测平台空间的限制,现有的微型拉伸装置还存在诸如角度不能够完全旋转到位和不能实现原位检测等缺陷,所以发展和研制能与 X 射线三维成像、小角中子散射或 X 射线散射连用的超微型原位拉伸装置是一项很有必要的工作。

2) 由于纳米成像技术多用于研究体系中微观区域或微观相的结构特征的表征,用于类似动态条件下研究结构演变的情况比较少,现有的三维重构及后期三维处理的方式方法并不一定适用我们现阶段的研究体系。因此,为了提高研究结果的准确性,需要在数据处理方法上做进一步的完善和创新。

3) 在现掌握的三维处理技术和 matlab 程序语言研究基础上,一方面想办法利用现有软件功能争取获得更多的填料结构信息,另一方面在获得信息的基础上可以发展一些诸如有限元模拟的方法,使实验数据与理论模型有效地结合起来。

4) 针对目前比较公认的存在于复合体系中的现象但又没有确切证据从理论上完全解释的,如 Payne 效应等,需要设计合适的填充橡胶模型体系,可以同时改变两相的组成,达到匹配的要求,另外也可以固定基体相,通过改变填料(原位研制等)或者设计功能化填料,通过构造中间相的方法达到设计模型体系的目的。

致 谢

时光荏苒，岁月如梭。晃眼之间，六年的博士学习生涯即将结束，这个曾被我认为“梦魇”般的博士生涯，如今毫无征兆地接近了尾声，令我措手不及，正所谓“六年一梦，一梦六年”……此时此刻，我是有多么地庆幸两年前的自己脑袋突然开了窍，从单位赶过来“投奔”了我的导师，在这片充满自由学术气息，有着深厚文化底蕴的校园里，我第一次感觉到了时间真的会“飞”，不止一次地祈祷时间过慢些，再慢些。六年来，有过工作学习的辛苦，有过初为人妻、为人母的手足无措，有过失败的沮丧，亦有过成功的喜悦，有太多的人和事值得记忆。谨借此机会，向过去六年里给予我帮助和鼓励的所有人表达无限的感激之情，并致以最诚挚的谢意。

“饮其流时思其源，成吾学时念吾师。”首先要感谢我的导师李良彬研究员。感谢老师的宽容和善良，让我心无旁骛地从三十岁读到了三十五岁，结结实实地当了把您的“老学生”。六年来尤其是最近与您朝夕相处的两年多时光里，您仰之弥高，钻之弥坚的学术造诣，严谨的治学态度，掌控全局的学术思维，深深地感染着我。回首数年来自己在科研学习上的进展，从课题设计到数据分析总结再到科技论文的完成，每个过程都凝聚了您的汗水，印象中的您是位一心扑在科研事业上的“工作狂”，正是因为您的“高标准、严要求”，常让我有种“山穷水尽疑无路，柳暗花明又一村”的感觉。而生活中，您能体谅到我们每个学生的不易与难处，那些看似不经意间的“关怀”，着实让学生倍感温暖。您是位值得我永远敬重和追随的不可多得的好导师，您的精神将会影响我以后的人生！在此论文完成之际，谨向李老师致以最衷心的感谢和诚挚的祝福！

另外，我还要感谢中国工程物理研究院的芦艾研究员和中科大的陈亮老师，在整个博士论文完成期间，他们给予了很多专业知识上的指导和帮助并为我提供实验研究的平台条件。感谢我的硕士生导师卢忠远教授对我的帮助和支持，感谢远在美国的程诗旺博后帮我一遍又一遍地修改论文，谢谢你们！

感谢课题组张文华老师、戚泽明老师、黄宁东老师、詹玉华老师和吴立徽老师的指导和帮助！

感谢中国工程物理研究院化工材料研究所为本论文加工实验提供的平台和测试条件，感谢中科大分析测试中心的老师们和北京光源成像站的老师们提供的帮助！

“何当共剪西窗烛，却话巴山夜雨时”来科大求学期间与我朝夕相处的小伙伴们是我最值得珍惜的宝贵财富。请容许我罗列你们的名字：崔昆朋、周韦明、刘栋，胡婷婷、李海龙、孟令蒲、纪又新、杨皓然、李静、魏升慧、Sarmad、陈晓伟、吕飞、

常家瑞、鞠见竹、张前磊、吕艳坤、张瑞、曹田、万彩霞、陈品章、许廷雨、杨俊生、赵景云、李立夫、叶克、孙蕾、黄伟恒、谢春、Obaid、张文文、赵浩元、赵敬楠、付轶群等。由衷地感谢你们，没有你们的帮助，我不会走到今天，无论是簇拥在实验室热火朝天地做实验、办公室紧张地研习文献、处理数据，还是相约去“逛吃逛吃”，你们都是我亲密无间的“小伙伴”，让我这个“80”年代初的老同志脸上总是洋溢着如你们“90”后一样纯真的笑容，能有你们这帮“忘年交”，我生之幸也！

感谢苏凤梅、康丹、李薛宇、林元菲、卢杰、何雨柯收留了“无宿舍可住”的我，与你们同居的日子将会成为我人生中美好的回忆！感谢王震博士在成像文章上对我的帮助和付出！感谢唐孝良、田富成师弟数据程序的编写，为我节约了很多时间！

感谢工作单位西南科技大学对我的信任和器重，感谢材料国重实验室平台和课题组所有老师的支持，让我有机会到中国科学技术大学攻读博士学位。

“可怜天下父母心”，感谢生我养我至今还在帮我带孩子的父母，你们给予了我无私的爱，焉得谗草，言树之背，养育之恩，无以回报，惟愿您们健康长寿！感谢我的姐姐和妹妹，是你们让我感受到了源于血缘的关爱、包容还有那份浓浓的亲情。感谢我的先生张篁，结婚八年，我读书读了六年，不用承担赚钱、养家的生活负担，还得不定期地充当我的“学术顾问”、“享受”我的负面情绪，你用你的爱支撑着我的天空。感谢我的女儿活活，是她让我懂得了责任二字的意义，也是我前进的动力源泉！没有你们的爱，我想我不可能在而立之年依然留在清静的校园里，全身心地投入到我的科研工作中。谢谢你们，爱你们！

宋丽贤

2017年4月30日
于中国科学技术大学

在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

已发表的学术论文:

- [1] **Lixian Song**, Zhanhong Li, Liang Chen, Hanmei Zhou, Ai Lu and Liang bin Li*. The effect of bound rubber on vulcanization kinetics in silica filled silicone rubber, RSC Advance, 2016, 6, 470-476.
- [2] **Lixian Song**, Ai Lu, Peijie Feng and Zhongyuan Lu. Preparation of silicone rubber foam using supercritical carbon dioxide, Materials Letters, 2014, 121:126-128.
- [3] Yingze Song, Jinhong Yu, Dan Dai, **Lixian Song*** and Nan Jiang. Effect of silica particles modified by in-situ and ex-situ methods on the reinforcement of silicone rubber, Materials & Design, 2014, 64: 687-693).
- [4] Liang Chen, **Lixian Song**, Jing Li, Pinzhang Chen, Ningdong Huang and Liangbin Li*. From the Volume-Filling Effect to the Stress-Bearing Network: The Reinforcement Mechanisms of Carbon Black Filler in Natural Rubber. Macromolecular Materials and Engineering, 2016, 301(11): 1390-1401.
- [5] Hanmei Zhou, **Lixian Song**, Ai Lu, Tao Jiang, Fengmei Yu and Xiaochuan Wang. Influence of immobilized rubber on the non-linear viscoelasticity of filled silicone rubber with different interfacial interaction of silica. RSC Adv, 2016, 6,15155–15166.

待发表学术论文:

- [1] Lixian Song, Zhen Wang, Xiaoliang Tang, Liang Chen* Pingzhang Chen, Qingxi Yuan and Liangbin Li*. Visualizing the toughening mechanism of nanofiller with 3D X-ray nano-CT: stress-induced phase separation of silica nanofiller and silicone polymer double networks. Submitted to macromolecules, 2017,in revising.
- [2] Lixian Song, Fucheng Tian, Shiwang Cheng*, Zhanhong Li, Liang Chen, Xueyu Li, Pinzhang Chen and Liangbin Li*. Interfacial depletion induced viscosity reduction in polymer nanocomposites with repulsive polymer-nanoparticle interactions. Submitted to macromolecules, 2017.

专利:

宋丽贤, 卢忠远, 宋英泽, 张平, 康明, 宋开平。甲基乙烯基硅橡胶补强用乙烯基官能化二氧化硅的制备方法。(专利号: ZL201310160590. X)