

分类号: O63

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220610111

题 目 含噻唑的功能液体橡胶的制备及其在橡胶
/改性无机填料中的应用

TITLE Preparation of thiazole-containing
functional liquid rubber and its
application in rubber/modified inorganic
fillers

学生姓名: 何广洋

校内导师: 相益信 (副教授)

校外导师: 姚能品 (安徽赛科思橡胶有限公司)

专 业: 材料与化工

研究方向: 化学工程

论文答辩日期: 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：何宁洋

日期：2025 年 5 月 16 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入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和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：

何宁洋

指导教师签名：

杨益军

日期：2025 年 5 月 16 日

日期：2025 年 5 月 16 日

含噻唑的功能液体橡胶的制备及其在橡胶/改性无机填料中的应用

摘 要

丁苯橡胶（Styrene Butadiene Rubber, SBR）因力学性能不足无法满足高性能材料要求，需通过填料增强与界面改性协同优化。滑石粉（Talcum, Talc）层状结构可提升材料刚性、耐磨性及热稳定性，高岭土（Kaolin, Kaol）以低成本、高补强潜力成为候选。但由于这两种材料的表面极性均与非极性的 SBR 基体相容性差，易出现填料团聚现象。通过引入含动态键的功能界面改性剂，可构建氢键/配位键协同界面，优化填料分散性与界面结合强度，有望提升复合材料力学性能及动态耐久性。

本研究通过自由基共聚法，以异戊二烯（Isoprene, IP）和 4-甲基-5-乙基噻唑（4-Methyl-5-vinylthiazole, MVT）为共聚单体，制备了聚（异戊二烯-co-4-甲基-5-乙基噻唑）（PIPMVT）功能化液体橡胶；以 SBR 为基体，通过喷雾干燥法将无机填料（滑石粉和高岭土）进行表面改性，提升 SBR 复合材料的综合性能。主要研究内容如下：

制备了液体橡胶 MVT 与 IP 的不同单体摩尔比（10%和 20%）的聚合物 PIPMVT-10 和 PIPMVT-20。将 PIPMVT 负载于滑石粉表面，得到改性填料 M1-Talc 和 M2-Talc。通过硫磺硫化体系，将改性填料与 SBR 共混制备混炼胶。研究结果显示，SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 混炼胶的储能模量（G'）显著高于 SBR/Talc 混炼胶。PIPMVT-

10 和 PIPMVT-20 能够加快硫化速率,改善滑石粉的分散性和与橡胶基体的界面相容性。当填料为 50 份时,SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 混炼胶的硫化速率较 SBR/Talc 混炼胶分别提升 15.5%和 35.8%。力学性能方面,SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 的拉伸强度、撕裂强度和断裂伸长率均有不同程度的提升,其中拉伸强度较 SBR/Talc 分别提升 34.5%和 78.1%。SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 硫化胶的压缩形变率明显小于 SBR/Talc。同时,应力松弛和应力软化效果的改善表明,M1-Talc 和 M2-Talc 的增强效果明显优于未改性的滑石粉。

进一步优化聚合工艺,制备了分子量为 14 kDa、MVT/IP 单体摩尔比为 20%的液体橡胶 PIPMVT-14K,将其用于高岭土表面改性制备了改性高岭土 (PM-Kaol) 并将高岭土和改性高岭土用于增强 SBR 复合材料。结果表明,SBR/PM-Kaol 混炼胶的扭矩和储能模量 (G') 相较于 SBR/Kaol 有显著提高。当填料份数为 50 份时,SBR/PM-Kaol 混炼胶的硫化速率加快了 31.8%,交联密度提升 37.5%。PIPMVT-14 的加入使 SBR/PM-Kaol 混炼胶的力学性能增强,当填料份数为 50 份时,拉伸强度提升了 52.6%,300%定伸应力达 2.98 MPa,撕裂强度提升 32.9%,断裂伸长率增至 938%,应力松弛速率降低 40.2%。SEM 表征显示,PM-Kaol 在 SBR 基体中分散均匀。MDSC 结果表明,界面玻璃化层厚度增加。同时,PM-Kaol 较好地改善了 SBR 的应力松弛和应力软化性能。

关键词: 液体橡胶, 自由基聚合, 4-甲基-5-乙烯基噻唑, 无机填料, 机械性能

PREPARATION OF THIAZOLE-CONTAINING FUNCTIONAL LIQUID RUBBER AND ITS APPLICATION IN RUBBER/MODIFIED INORGANIC FILLERS

ABSTRACT

The inadequate mechanical properties of styrene-butadiene rubber (SBR) hinder its application in high-performance materials, necessitating co-optimization of filler reinforcement and interfacial modification. Talc, with its layered structure, enhances material rigidity, wear resistance, and thermal stability, while kaolin (Kaol) emerges as a cost-effective candidate with high reinforcement potential. However, due to the poor compatibility between the surface polarity of both materials and the non-polar SBR matrix, filler agglomeration tends to occur. By introducing functional interfacial modifiers containing dynamic bonds (e.g., hydrogen/coordination bonds), synergistic interfacial interactions can be engineered to improve filler dispersion and interfacial bonding strength. This strategy significantly enhances the mechanical properties and dynamic durability of the composites.

In this study, a functionalized liquid rubber, poly(isoprene-co-4-methyl-5-vinylthiazole) (PIPMVT), was synthesized via free radical

copolymerization using isoprene (IP) and 4-methyl-5-vinylthiazole (MVT) as comonomers. The synthesized PIPMVT was then employed to modify the surfaces of inorganic fillers (talc and kaolin) through a spray-drying method, and these modified fillers were incorporated into a styrene-butadiene rubber (SBR) matrix to enhance the comprehensive performance of the resulting SBR composites. This approach aimed to optimize interfacial compatibility and mechanical properties by integrating dynamic covalent/non-covalent interactions between the functionalized fillers and the rubber matrix. The main research contents of this study are outlined as follows:

Liquid rubbers PIPMVT-10 and PIPMVT-20 were synthesized with different monomer molar ratios of MVT to IP (10% and 20%, respectively). These polymers were then loaded onto talc surfaces to obtain modified fillers M1-Talc and M2-Talc. Using a sulfur curing system, the modified fillers were blended with SBR to prepare rubber compounds. The results revealed that the storage modulus (G') of the SBR/M1-Talc and SBR/M2-Talc compounds was significantly higher than that of the SBR/Talc compound. Both PIPMVT-10 and PIPMVT-20 accelerated the curing rate, improved talc dispersion, and enhanced interfacial compatibility with the rubber matrix. At a filler loading of 50 phr, the curing rates of SBR/M1-Talc and SBR/M2-Talc increased by 15.5% and 35.8%, respectively, compared to SBR/Talc. In terms of mechanical properties, the tensile

strength, tear strength, and elongation at break of SBR/M1-Talc and SBR/M2-Talc were improved to varying degrees, with tensile strength increasing by 34.5% and 78.1%, respectively, over SBR/Talc. The compression set of SBR/M1-Talc and SBR/M2-Talc vulcanizates was notably lower than that of SBR/Talc. Additionally, reduced stress relaxation and improved stress softening effects demonstrated that M1-Talc and M2-Talc exhibited significantly superior reinforcement compared to unmodified talc.

Further optimization of the polymerization process led to the synthesis of a liquid rubber, PIPMVT-14K, with a molecular weight of 14 kDa and an MVT/IP monomer molar ratio of 20%. This polymer was applied to modify the surface of kaolin, yielding modified kaolin (PM-Kaol). Both raw kaolin (Kaol) and PM-Kaol were used to reinforce SBR composites. The results demonstrated that the torque and storage modulus (G') of the SBR/PM-Kaol compound were significantly higher than those of SBR/Kaol. At a filler loading of 50 phr, the curing rate of SBR/PM-Kaol accelerated by 31.8%, and the crosslink density increased by 37.5%. The incorporation of PIPMVT-14K enhanced the mechanical properties of the SBR/PM-Kaol compound: at 50 phr filler loading, the tensile strength improved by 52.6%, the 300% modulus reached 2.98 MPa, the tear strength increased by 32.9%, and the elongation at break rose to 938%. The stress relaxation rate decreased by 40.2%. SEM characterization revealed

uniform dispersion of PM-Kaol within the SBR matrix. MDSC results indicated an increased thickness of the interfacial glassy layer. Additionally, PM-Kaol effectively mitigated stress relaxation and stress softening in the SBR composites.

KEY WORDS: Liquid rubber, Free radical polymerization, 4-Methyl-5 vinylthiazole, Inorganic fillers, Mechanical properties

目录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 偶联剂的研究现状.....	1
1.3 化学键合型偶联剂.....	2
1.3.1 硅烷偶联剂.....	2
1.3.2 钛酸盐偶联剂.....	4
1.3.3 铝酸盐偶联剂.....	5
1.4 反应交联型偶联剂.....	6
1.4.1 异氰酸酯类偶联剂.....	6
1.4.2 过氧化物类偶联剂.....	8
1.5 橡塑填料改性研究进展.....	9
1.5.1 有机填料的改性.....	10
1.5.2 无机填料的改性.....	16
1.6 选题的目的和意义.....	20
第 2 章 含噻唑的功能液体橡胶的制备.....	22
2.1 引言.....	22
2.2 实验部分.....	22
2.2.1 实验药品及仪器.....	22
2.2.2 含噻唑的液体橡胶聚（异戊二烯-co-4-甲基-5-乙烯基噻唑）的制备..	23
2.2.3 测试与表征.....	25
2.3 结果与讨论.....	25
2.3.1 不同比例液体橡胶 PIPMVT 的结构分析.....	25
2.3.2 不同分子量液体橡胶 PIPMVT 的结构分析.....	27
2.4 本章小结.....	28
第 3 章 含噻唑的功能液体橡胶在丁苯橡胶/改性滑石粉中的应用研究	29
3.1 引言.....	29
3.2 实验部分.....	29
3.2.1 实验药品及仪器.....	29
3.2.2 喷雾干燥法制备改性滑石粉	30

3.2.3 SBR 混炼胶制备与硫化成型.....	31
3.2.4 测试与表征	31
3.3 结果与讨论	33
3.3.1 改性滑石粉的红外光谱表征	34
3.3.2 SBR 混炼胶的应变扫描.....	35
3.3.3 SBR 混炼胶的硫化特性.....	37
3.3.4 SBR 硫化胶的力学性能.....	40
3.3.5 SBR 复合材料的玻璃化吸附层质量分数.....	43
3.3.6 SBR 硫化胶的动态力学分析.....	45
3.3.7 Talc 在 SBR 中的分散情况.....	47
3.3.8 SBR 硫化胶的应力松弛.....	48
3.3.9 SBR 硫化胶的应力软化.....	50
3.4 本章小结	51
第 4 章 含噻唑的功能液体橡胶在丁苯橡胶/改性高岭土中的应用研究	53
4.1 引言	53
4.2 实验部分.....	54
4.2.1 实验药品及仪器	54
4.2.2 喷雾干燥法制备改性高岭土	54
4.2.3 SBR 混炼胶制备与硫化成型.....	54
4.2.4 测试与表征	55
4.3 结果与讨论	55
4.3.1 改性高岭土的红外光谱表征	56
4.3.2 SBR 混炼胶的硫化特性.....	56
4.3.3 SBR 硫化胶的力学性能.....	59
4.3.4 SBR 混炼胶的应变扫描.....	62
4.3.5 SBR 复合材料的玻璃化吸附层质量分数.....	63
4.3.6 SBR 硫化胶的动态力学分析.....	65
4.3.7 Kaol 在 SBR 中的分散情况.....	66
4.3.8 SBR 硫化胶的应力松弛.....	67
4.3.9 SBR 硫化胶的应力软化.....	68
4.4 本章小结	69
第 5 章 结论与展望.....	70

5.1 总结.....	70
5.2 展望.....	71
参考文献.....	72
附录 攻读学位期间发表的学术论文目录.....	84
致谢.....	86

第1章 绪论

1.1 引言

橡胶是一类高弹性、高韧性的天然高分子材料，它一般由一些植物的乳状液体或由石油与乙醇混合而成。天然橡胶是从橡胶树上排出的胶乳中提炼出来的，而人造橡胶是用化学方法生产的聚合物。橡胶由于其优异的弹性、耐磨、耐腐蚀等性能，在汽车轮胎、密封件、鞋底、医疗器械等领域得到了广泛的应用^[1-3]。随着科学技术的发展，现在“橡胶”这个术语已经不只限于自然橡胶了，现在一般是指一切有类似弹性及柔韧性的物质，既有天然橡胶也有合成橡胶。而现代名词“弹性体”是指具有类似于天然橡胶性质，但其化学组成却有差异的物质。由于弹性体材料的制备工艺多样，其应用前景广阔，尤其在高强度、长寿命等领域表现出优异的性能。所以橡胶及弹性材料在各种工业，运输，消费品等领域，发挥着不可替代的作用。

在橡胶中加入颗粒尺寸极小的干粉末，被称为增强剂或填料。在工业生产中，填料不但可以用来加强橡胶的性能，而且可以改善它的加工性、降低生产成本、甚至对色彩产生影响。按其色彩，填料一般可分成黑、白两种。黑色填充剂主要是炭黑，而白色填充剂则包括碳酸钙、二氧化硅、粘土、滑石粉和高岭土等^[4-6]。在橡胶复合材料体系中，纳米级二氧化硅作为重要的补强材料，其应用特性已形成完整的技术体系。在硅烷化改性后，橡胶与填料间的界面作用强度明显提高，橡胶材料性能明显改善，以实现填料与基体的有效结合，需要引入特定界面改性剂——含硫硅烷偶联剂。传统炭黑填料主要来源于化石燃料裂解产物，因此在环保和可持续性方面存在一定的挑战。这种资源依赖性已引发学术界对可持续替代方案的深入研究，包括利用生物质碳源或功能化矿物材料构建新型补强体系，同时推动橡胶工业的绿色发展^[7]。

1.2 偶联剂的研究现状

偶联剂在材料、化工、表面处理、复合材料制备等方面具有良好的应用前景，其主要功能是提高材料的相容性、增强附着力、增强界面结合能力等。偶联剂可以通过化学作用将两种性能迥异的物质以共价键或非共价键方式相连。在科技不

断发展的推动下,如何让偶联剂实现更多特殊用途已成为科学界重点探索的方向。科学家通过改变分子组成结构,研发出多特性的新型偶联材料。这类创新材料不仅能像传统产品那样加强不同材料的结合效果,还可以为材料提供额外的功能特性,如抗紫外线、抗菌性、导电性等。在氨基硅烷偶联剂的研究中,除对其进行表面修饰外,还对其在增强材料抗老化、抗腐蚀等领域的应用进行了探讨^[8-11]。随着科学技术的发展,纳米材料的应用范围越来越广。为提高纳米粒子在高分子材料中的分散性能,提高其与高分子材料的界面结合能力,研究者研制出专用的纳米偶联剂。偶联剂可以使纳米粒子与基体间形成稳定的界面,从而改善其机械强度及耐热性能。目前常用的纳米偶联剂有表面改性硅烷、高分子偶联剂等。偶联剂的应用领域也在不断扩大。近年来,在生物医药、电子和能源材料等方面,偶联剂的应用也取得了长足的发展。

1.3 化学键合型偶联剂

化学键合偶联剂是指通过共价键、配位键等化学键将两种非均相材料(如无机粉体和有机基质)相连的一种界面修饰剂。该技术的核心特点是通过在界面处形成较强的化学键合作用,极大地改善了复合材料的界面结合强度和综合性能。它们具有提高界面粘合力,提高材料分散性,改善耐老化,抗腐蚀,提高表面润湿性和亲/疏水性等功能^[12-14]。在复合材料、涂料、纺织、电子和医药等方面有着广泛的用途,主要包括硅烷、钛酸盐和铝酸盐三大类。

1.3.1 硅烷偶联剂

硅烷偶联剂是一种既能与无机颗粒发生化学反应,又能与高分子发生化学反应的表面活性剂,能有效改善其与聚合物的界面性能^[15-17]。

Yang 等^[18]采用三种不同分子结构的硅烷偶联剂(KH550、KH560 和 KH570)对废瓦楞纸纤维(WFs)表面进行改性,以 4 wt% KH560 为改性剂,获得了最佳的机械性能。通过硅烷偶联剂的加入,提高了 WFs 和 PLA 之间的界面相容性,从而提高了 WFs 的力学性能。

Chen 等^[19]研究了含有不同官能团的硅烷偶联剂的存在对阳离子热聚合生成的环氧树脂的反应动力学和物理性质的影响。活性链端(ACE)的表观活化能随硅烷用量的增大呈先下降后上升的趋势,而活性单体(AM)的表观活化能则呈上升趋势。结果表明,硅烷偶联剂的存在比纯 EP 具有更高的附着力和更低的吸

水率。线性热膨胀系数和凝胶化时间随硅烷含量的增加而增加，而吸水率随硅烷含量的增加而降低。

Han 等^[20]使用二维（2D）MXene（MX）和三种不同种类的硅烷偶联剂对碳纤维（CFs）的改性，包括 3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧丙基二甲氧基甲基硅烷和 3-巯基丙基三乙氧基硅烷。通过对比分析发现，其中 CF-MX-3-巯基丙基三乙氧基硅烷复合材料通过共价键形成强界面相，该复合材料具有良好的界面相容性和良好的结合强度。

Xiao 等^[21]研究了氧化处理和表面涂层相结合的新型改性方法对碳纤维增强树脂复合材料性能的影响。对碳纤维进行氧化改性，使其具有较好的表面活性。随后将硅烷偶联剂溶液涂在氧化的碳纤维上，以修复碳纤维的表面损伤，并通过化学反应将碳纤维与环氧树脂进行连接，改善碳纤维与环氧树脂之间的界面结合性。经过硅烷偶联剂改性后，树脂与基体的界面结合强度有了明显的提高。

Guo 等^[22]以 3-（三甲氧基甲硅烷基）丙烷-1-硫醇（KH-590）为原料，与 2-甲基丙烯酸羟乙酯（HEMA）中的-C=C-之间发生点击反应，制备出一种新型的羟基硅烷偶联剂。将此偶联剂应用于制备可常温湿法固化的硅烷改性聚氨酯（SPU）树脂。SPU 树脂可以生产拉伸强度为 1.6 MPa 的硅烷改性聚氨酯（MS）密封胶，以及 336%的断裂伸长率。

Tong 等^[23]通过在颗粒表面改性的硅烷偶联剂增强了纳米颗粒与绝缘材料之间的相容性，采用分子模拟方法，研究了不同硅烷偶联剂对二氧化硅进行改性后，改善其性质的机理。研究发现，在不同的温度条件下，有机硅橡胶与 KH570/SiO₂ 的相互作用能最大。3 种不同类型的硅烷偶联剂对二氧化硅进行表面修饰，使其杨氏、体积模量有所增加，其相对介电常数有所下降。KH570/SiO₂ 混合的硅橡胶复合体系对水分子的吸附能力最大，抑制水分子扩散的效果最明显。

Ran 等^[24]报道了通过使用传统的自由基聚合（FRP）接枝聚乙二醇甲基醚丙烯酸甲酯（PEGMMA）实现 CNT 的功能化。他们使用 3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷在 CNT-OH 表面引入双键，然后使用 FRP 接枝 PEGMMA。在此，将 CNT-PEGMMA 作为结晶成核剂添加到聚（L-丙交酯）（PLA）中，以提高 PLA 的结晶速率。此外，通过自由基聚合对 CNT 进行修饰有助于它们在基体中的分布。

1.3.2 钛酸盐偶联剂

为了提高偶联效果，研究者开发了多功能的钛烷偶联剂，这些偶联剂通常具有多个反应基团，如氨基、环氧、羧基等，可以与不同的基体材料和填料表面进行反应，改善界面结合力^[25-27]。近年来，结合有机硅基团与钛基团的双功能偶联剂得到了广泛关注^[28,29]。该偶联剂不仅对无机填料进行了改性，而且对有机基质的交联度也有了较大的提高。

Wang 等^[30]采用两种不同树突结构的新型钛酸酯偶联剂，如双（P，P-双乙基己基二磷酸酯）乙二油酸钛酸酯（T2）和三（二乙基焦磷酸盐）钛酸异丙酯（T3）来功能化还原氧化石墨烯（RGO）。改善 RGO 在水性聚乙烯（氨基甲酸酯-丙烯酸酯）（WPUA）均匀分散性和相容性，并且-NCO 封端的聚氨酯预聚物与 T2-RGO 和 T3-RGO 上的羟基之间可以形成化学键，有利于显著改善 RGO 与 WPUA 之间的相容性和相互作用，WPUA/RGO 纳米复合涂层表现出优异的拉伸强度、断裂伸长率和耐腐蚀性。

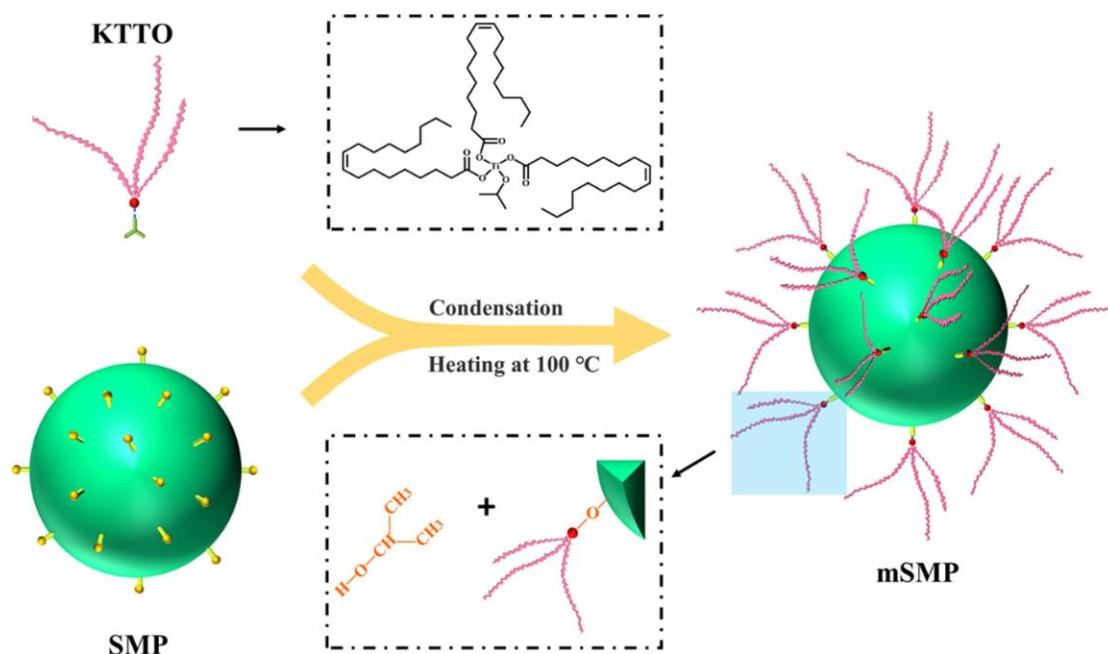


图 1-1 KTTO 修饰的 SMP 示意图^[31]

Fig.1-1 Schematic diagram of KTTO-modified SMP^[31]

Zhang 等^[31]采用商品化的钛酸盐偶联剂（KTTO）对二氧化硅粉末（SMP）进行表面修饰，然后将 PVC、工艺助剂与 SMP 共混，得到聚氯乙烯（PVC）基复合体（如图 1-1）。经 KTTO 修饰后的 mSMP/PVC 材料的机械性能得到明显提

高，其抗拉强度可提高 43%，缺口冲击强度可提高 36%。还发现 mSMP 填充物与 PVC 基质间的界面粘结强度有明显提高。另外，KTTO 对 PVC 进行了改性，使其导热性能得到改善。

Ren 等^[32]通过钛酸盐偶联剂（TCA）对玄武岩纤维进行了表面改性研究。其主要目标是增加纤维与沥青间的结合强度，进而改善其抗裂性能。通过化学接枝法在玄武岩纤维表面制备仿生涂层，提高其表层结构及其与沥青之间的粘结性能。处理的玄武岩纤维（TBF）具有优良的表层结构，可在体系中构筑三维网状结构（见图 1-2），兼具桥联、吸附、增韧、防开裂等作用。这不仅阻止了裂纹的扩展，而且还提高了 TBFAM 的稳定性。

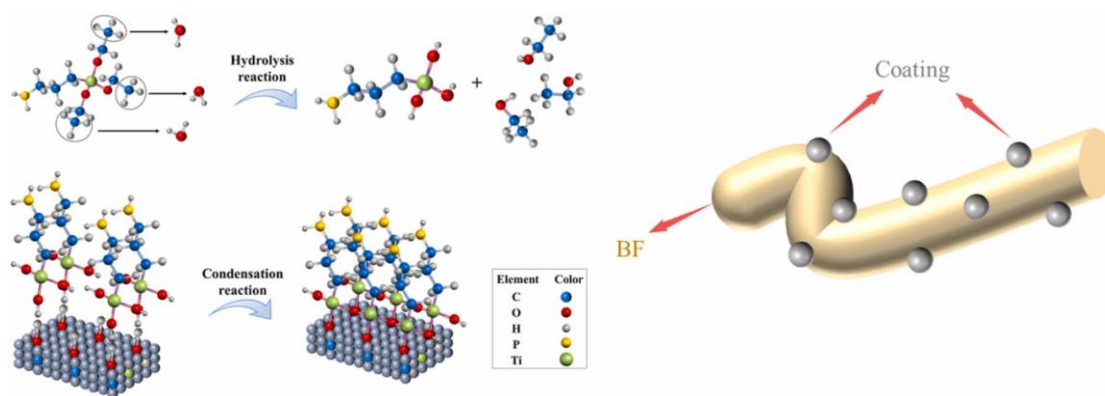


图 1-2 钛酸盐偶联剂通过化学接枝粘附在玄武岩纤维表面机理图^[32]

Fig.1-2 Mechanism of titanate coupling agent adhesion to basalt fiber surface through chemical grafting^[32]

1.3.3 铝酸盐偶联剂

铝酸盐偶联剂（Aluminum Silicate Coupling Agent）是一种新型的增强材料间粘着力添加剂。在无机填料、矿物或无机物质和有机基质间的相容性方面，其应用非常广泛。该类偶联剂的主要作用是通过化学作用，改善无机物与有机基质的结合，增强其力学、耐热、耐老化等物理性能。

Liu 等^[33]为了提高沥青胶粘剂的低温流变性能（LTRP），采用了铝酸盐偶联剂（ACA）和硬脂酸增效剂（SAS）。试验结果表明，与未改性沥青胶泥相比，经 ACA（通过 SAS）改性的沥青胶粘剂在 LTRP 中明显改善，并且在矿物填料与沥青的比例为 1 时效果得到改善，铝酸盐偶联剂的用量为矿物填料重量的 1.5%，ACA 和 SAS 之间的质量比为 2:1 是理想的。

Liu 等^[34]提出一种非传统的构筑超疏水表面的方法,即以二硬脂酰异丙氧基铝酸盐^[35,36](HY-988)的铝酸盐偶联剂(ACA)为原料,合成一种不含氟、无纳米粒子的“玫瑰”型微纳结构超疏水涂层。所得涂料具有良好的超疏水性能,耐剥离性,耐机械冲击性能。与树脂复合后,具有很好的耐久性能和对建筑物外表的自洁性。这将为 ACA 的应用提供新的思路。

Huang 等^[37]用 ACA 修饰甘蔗渣(SCB)的表面,机械活化(MA)增强了 ACA 与 SCB 纤维羟基之间的缩合反应,从而明显增加了 SCB 的疏水性显著提高了疏水性。

Zhou 等^[38]为了探索壳粉(SP)在橡胶中的应用,将基于 SP 和刚果红的染料负载 SP(DSP)生物填料掺入天然橡胶(NR)中。ACA 对 NR/DSP(天然橡胶/染料负载壳粉)复合材料的影响结果表明,铝酸盐偶联剂的最佳用量为 2 wt%,当 DSP 含量为 20 phr 时,硫化胶的最佳拉伸强度(24.80 MPa),而撕裂强度等其他力学性能随着 DSP 的添加而不断提高。NR 复合材料具有较好的耐热性和较好的分散性。

1.4 反应交联型偶联剂

反应交联型偶联剂是指通过自由基聚合、交联等化学反应,使其在界面上生成复杂的三维网状结构,起到强化界面结合的作用。其核心特征是利用动态化学反应,在界面上原位形成交联位点,提高了界面的结合力。

1.4.1 异氰酸酯类偶联剂

Gironès 等^[39]在松纤维/聚苯乙烯复合材料的制备过程中,异氰酸酯和封端异氰酸酯被用作偶联剂。在松木增强的聚苯乙烯复合材料中添加 4, 4'-亚甲基双苯基异氰酸酯(MDI)或苯酚封闭的 MDI 衍生物可以改善其复合材料的机械性能。

Kim 等^[40]为了开发具有较低固化温度的聚氨酯基汽车清漆,新设计并合成了甲基丙烯酸酯官能化的吡唑衍生物作为异氰酸酯封闭剂。这些新型封闭剂用于封闭六亚甲基二异氰酸酯(HDI)三聚体(商业上称为 Desmodur N3300)的官能团,新型吡唑封端剂通过解封甲基丙烯酸酯官能化吡唑的补充自由基聚合,有助于降低解封温度并提高机械性能,导致互穿交联聚合物网络。

Liu 等^[41]以六亚甲基二异氰酸酯为偶联剂,将聚乙二醇键合到了纳米磷灰石粒子的表面,制备了一种新型的、具有良好生物相容性的聚合物。结果表明,该

材料表面含有氨基甲酸酯和醚键。经表面处理后，其表面羟基含量降低 7.7%，说明该材料表面的羟基与异腈基团有反应性。

Sun 等^[42]采用 N-卤胺前体，5, 5-二甲基乙内酰脲（DMH）和 1, 6-六亚甲基二异氰酸酯（HDI）为偶联剂，将其与聚氨酯（PU）进行共价结合。以异氰酸丙酯（PI）为模型化合物，考察了该方法的反应路径。结果表明，DMH 的酰亚胺和酰胺基团对用 HDI 活化的 PU 表面上的异氰酸酯基团反应活性十分相近。

Sun 等^[43]在碳纤维（CF）上引入异氰酸酯基团以提高其表面活性。采用己内酰胺（CPL）对 3-异氰丙基三乙氧基硅烷（IPTS）中的异氰丙基（IPTS）进行了阻断。调节改性偶联剂溶液的水解条件和浓度，将 CPL 封闭的 IPTS 接枝到表面氧化的 CF 上，制备了 CF 增强的聚酰胺（PA6）复合材料（如图 1-3）。结果表明，当加入 1.0 wt% 的偶联剂，可以最大限度地提高 CF 的表面性能。对碳纤维增强体进行改性，使其层间抗剪强度增加 23.83%。C 对 CF 和 PA6 的共价接枝 IPTS 是改善复合材料层间性能的关键。

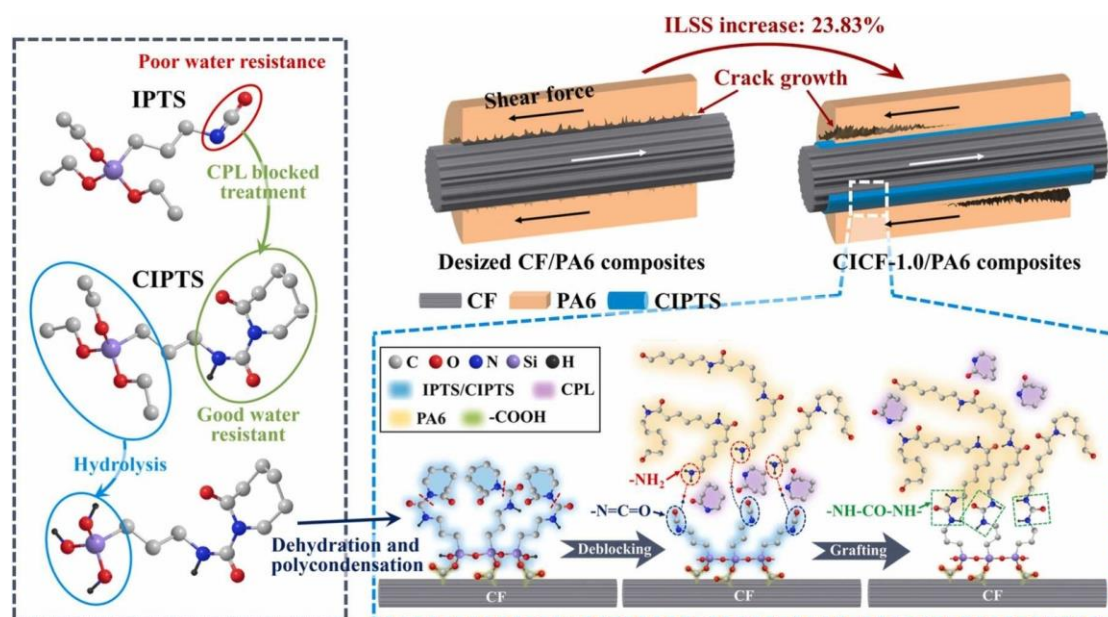


图 1-3 缩小的 CF/PA6 复合材料和 CICF/PA6 复合材料的界面键合和层间破坏机理^[43]

Fig.1-3 Interface bonding and interlayer failure mechanisms of reduced CF/PA6 composites and CICF/PA6 composites ^[43]

Ye 等^[44]采用二甲基二甲氧基硅烷(DMDMS)与甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为共前体，以异氰酸酯-丙基三甲基硅烷（CFS-006）为偶联剂，在溶胶-凝胶体系中添加间苯二酚与甲醛，经溶胶-凝胶法合成酚醛-有机硅杂化气凝胶（FAS）。它

能被压缩到 70%，并且仍然可以恢复到其原始状态。FAS 气凝胶还具有低导热系数和优良的高温隔热性能。

Lee 等^[45]研究了以赖氨酸为基础的二异氰酸酯（LDI）为偶联剂，制备聚乳酸（PLA）、聚丁二酸丁二醇酯（PBS）及竹纤维（BF）复合材料。LDI 的加入可提高 PLA/BF 和 PBS/BF 复合材料的拉伸强度、耐水性及界面结合能力，但不影响其熔点。两种复合材料的热降解温度均低于纯聚合物基体。通过对 PLA/BF 及 PBS/BF 复合体系的酶解性能进行研究。两种复合物均可被酶迅速降解，且 LDI 的添加减缓了其降解速度。

1.4.2 过氧化物类偶联剂

过氧化物类偶联剂是含有过氧基团（-O-O-）的化合物，用于增强复合材料的界面结合强度。该体系可通过过氧化作用发生交联或形成活性基团，提高基质与填料或其它物质的结合能力。

Yu 等^[46]为了提高碎橡胶（CR）与沥青的相容性，使用过氧化氢（H₂O₂）氧化 CR 以增加其氧含量。结果表明，在氧化温度为 60℃、氧化剂用量为 30 mL、氧化时间为 2 h 的情况下，硫酸亚铁（FeSO₄）催化了最佳氧化过程。此外，利用 AMS 软件模拟 CR 和氧化碎橡胶（OCR）与沥青三组分的结合强度，结果表明 OCR 与环烷芳烃和沥青质结合产生氢键，催化氧化处理的 CR 与沥青的相容性和抗剪切性得到显著提高。

Wang 等^[47]发现在二叔丁基过氧化物硫化的溴丁基橡胶（BIIR）体系中，2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基-N-氧基（TEMPO）和原位生成的锌双脂（ZDS）能够抑制 BIIR 的降解，而不会影响 BIIR 硫化产物的硫化程度（见图 1-4）。ZDS 被接枝到 BIIR 上，而 TEMPO 作为自由基清除剂和亚硝基中介剂在接枝反应中发挥作用。TEMPO 的加入可有效提高 BIIR 硫化产品的耐热性能，提高其抗老化能力。避免了 BIIR 在与过氧化物反应时容易发生 β -断裂的降解，并促进了其交联反应。

图 1-4 在过氧化物存在下 TEMPO 介导的 BIIR/ZDS 硫化盐交联的机制^[47]

Wan 等^[48]采用过氧二异丙苯（DCP）与 2, 5-二甲基-2, 5-二叔丁基过氧基正己烷（DBPMH）为硫化剂，采用机械混合法制备多壁碳纳米管（MWCNT）/甲基乙烯基硅橡胶（VMQ）复合材料。结果显示，在形变加载下，MWCNT 具有更高的硫化活性、更致密的交联网络、更均匀的分布和更好的损伤修复机理。DCP 硫化后的复合材料具有较好的力学性能及电学响应性能。

1.5 橡塑填料改性研究进展

橡胶^[53, 54]等领域展现出广阔应用潜力，尤其通过分子设计可优化材料的韧性与加工性。而无机填充材料（如碳酸钙、SiO₂、高岭土、滑石粉等）因其高刚性、高热稳定性和多功能性等优点，已成为提高材料力学、耐热性和功能性的重要选择。当前研究聚焦于填料的精细化改性，如纳米化分散、表面功能修饰及有机-无机杂化设计，以突破传统填料界面相容性不足的瓶颈，同时推动绿色环保技术（如生物基改性剂、废弃物资源化）的发展。

1.5.1 有机填料的改性

填料在橡胶基体中的分散性对其力学和动力学性能的影响十分重要。由于大部分的填充剂都属于矿物质，而橡胶则是一种有机物，因此在橡胶工业中这是一个很大的难题。通过对填料进行表面修饰，可以有效地改善其各项性能。

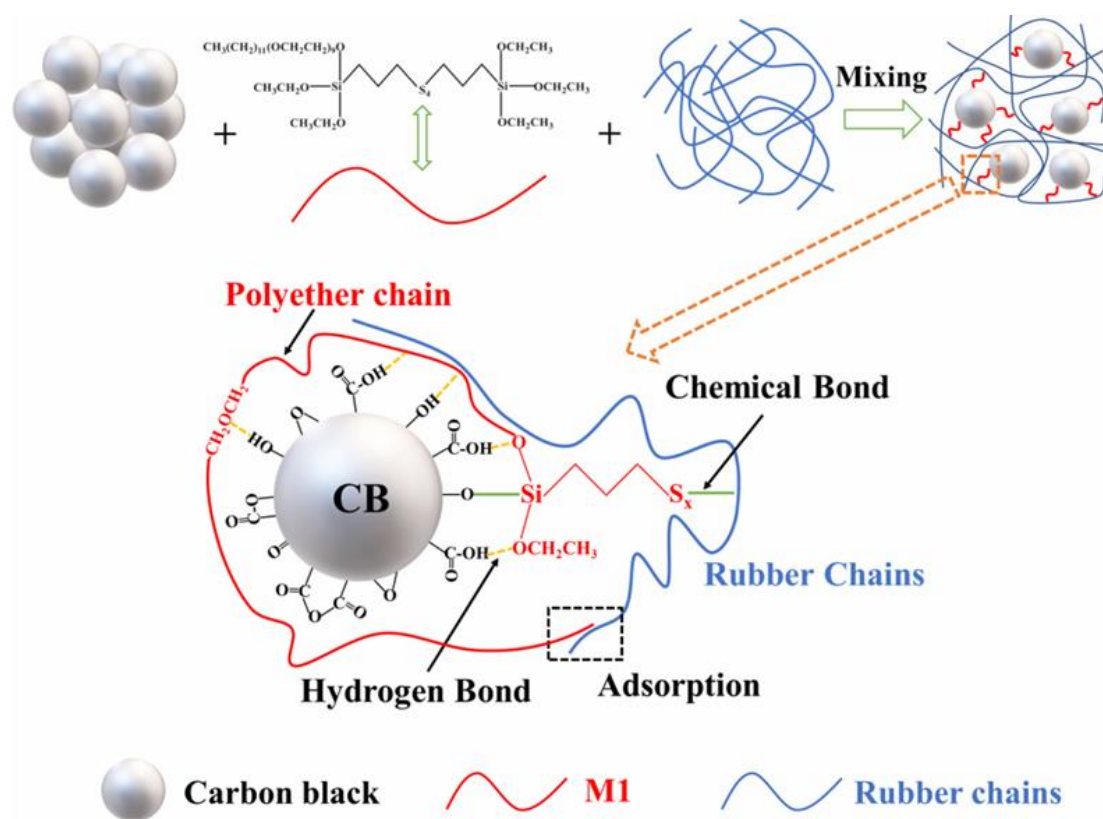


图 1-5 炭黑/橡胶化合物中偶联剂 M1 的示意图^[55]

Fig.1-5 Schematic diagram of coupling agent M1 in carbon black/rubber compound^[55]

Gao 等^[55]制备了一种名为 M1 的新型硅烷偶联剂，作为炭黑的偶联剂且制备了 M1 改性炭黑。如图 1-5 揭示了 M1 与炭黑之间的相互作用机制。结果表明，通过物理和化学作用，M1 与炭黑之间可以产生较强的界面结合，从而促进炭黑在橡胶基体中的分散。用不同用量的 M1 制备炭黑/橡胶纳米复合材料。由于 M1

可以提高炭黑在橡胶基体中的分散性，因此具有 M1 的炭黑/橡胶纳米复合材料具有更低的网络和损耗因子、更低的滚动阻力和更高的耐磨性，非常适合制造节能、环保和低碳社会的绿色客车和卡车轮胎。

Mofrad 等^[56]首先通过四种不同的氧化方法对等级为 N660 (CB) 的商用炭黑进行表面预改性。选择了使用柠檬酸的氧化法生产改性炭黑 (CB-Oxi) 进行进一步处理。偶联剂双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]四硫化物 (TESPT) 在 CB-Oxi 表面官能化以产生改性的 CB-Oxi。根据拉曼光谱表面改性后炭黑石墨结构的干扰减少。改性 CB-Oxi 被提议作为当前橡胶混炼中商业炭黑的潜在替代填料。

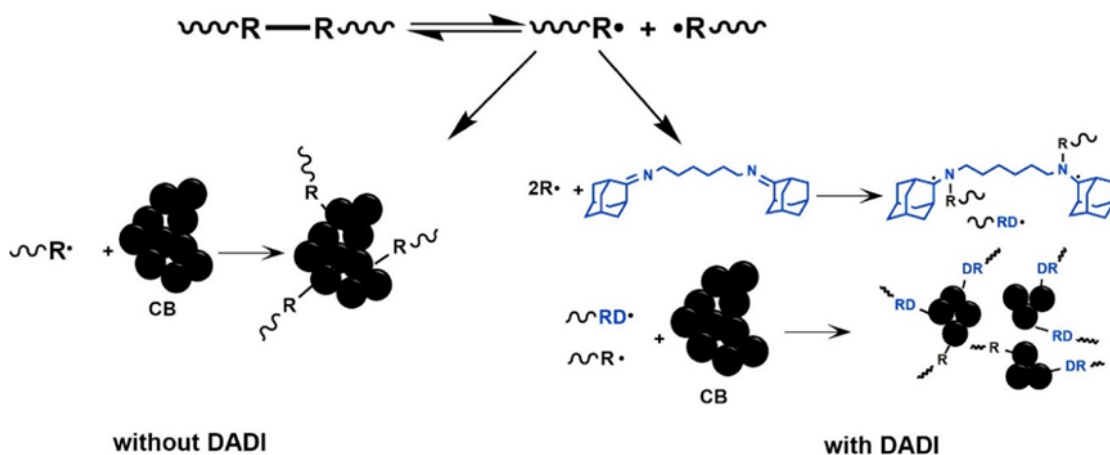


图 1-6 DADI 作为界面介质在复合材料中的耦合示意图^[57]

Fig.1-6 Schematic of the coupling mechanism of DADI as interfacial mediator in the composites^[57]

Tang 等^[57]研究开发了金刚烷亚胺 (DADI) 作为天然橡胶/炭黑 (NR/CB) 复合材料的界面增强剂。如图 1-6 所示，DADI 分子中的亚胺基团可特异性捕获复合加工过程中橡胶链断裂产生的大分子碎片，并通过金刚烷基团的空腔结构实现分子稳定。这些被捕获的碎片通过电子云共享作用向炭黑表面的高能位点迁移，形成强界面结合网络。DADI 的引入有效抑制了动态载荷下的热量积聚和能量耗散，同时其清除自由基的特性显著提升了复合材料的抗老化性能。

Tang 等^[58]采用基于硫-间苯二胺逆硫化反应制备的氨基功能化多硫化物 (PDAS) 作为天然橡胶/炭黑 (NR/CB) 复合材料的界面增强剂。PDAS 通过氨基基团与炭黑表面羧基的化学键合，以及多硫链段与橡胶分子链的交联反应，构建了 NR 与 CB 间的分子桥接网络 (如图 1-7 所示)。系统研究了 PDAS 添加量对炭黑分散状态与界面结合强度的调控规律，并建立了其与材料性能的构效关系。

实验表明, 经 PDAS 改性后复合材料的炭黑分散均匀性明显提升, 界面相互作用显著强化, 有效抑制了动态形变过程中的滞后损耗。同时, PDAS 的自由基捕获特性赋予复合材料优异的热氧老化稳定性。

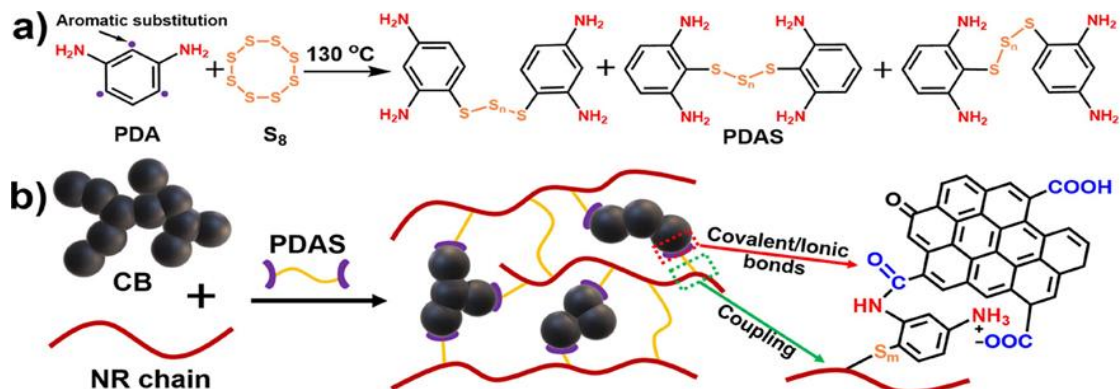


图 1-7 (a) PDAS 的合成方案; (b) PDAS 建立的 CB 和 NR 大分子链之间的连接示意图^[58]

Fig.1-7 (a) Synthetic scheme for PDAS; (b) Schematic for the linkage between CB and NR macromolecular chains built by PDAS ^[58]

此外, Zhang 等^[59]将新型 (Z)-4-((4-氨基苯基)氨基)-4-氧代丁-2-烯酸钠偶联剂应用于再生炭黑 (rCB) 与天然橡胶的复合体系。该偶联剂通过界面键合作用有效改善 rCB 在基体中的分散均匀性并提升界面结合橡胶比例, 同时增强了复合材料在特定应变条件下的机械强度与模量。实验证实该改性体系可显著抑制"Payne 效应"的显现, 并通过优化填料-基体相互作用降低了 rCB 填充型天然橡胶硫化胶的动态滞后损耗。

Wang 等^[60]通过硫-苯乙烯大分子共聚反应制备的聚硫化物 (SP) 作为界面增强剂 (图 1-8), 用于优化天然橡胶/炭黑 (NR/CB) 复合材料的界面性能。该体系利用炭黑表面活性位点捕获 SP 裂解产生的硫自由基, 实现聚硫化物的定向接枝。接枝后的多硫链段通过参与橡胶基体交联网络, 协同改善炭黑的分散均匀性与界面结合强度。该界面调控策略有效降低动态形变过程中的能量耗散, 使改性复合材料在保持力学性能的同时显著降低动态生热, 在轮胎领域展现出降低能耗与提升耐久性的应用潜力。

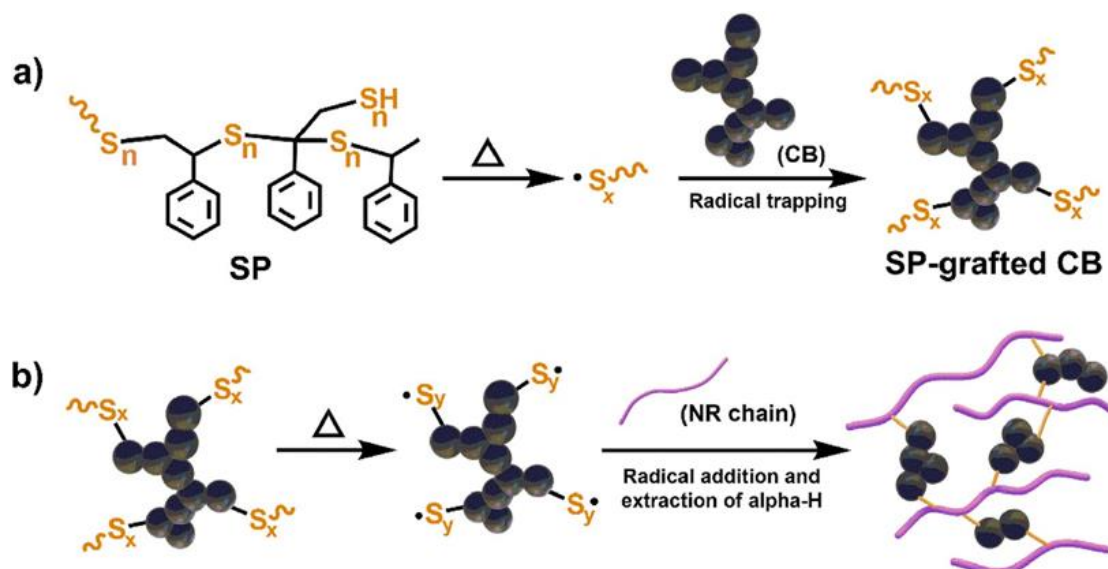
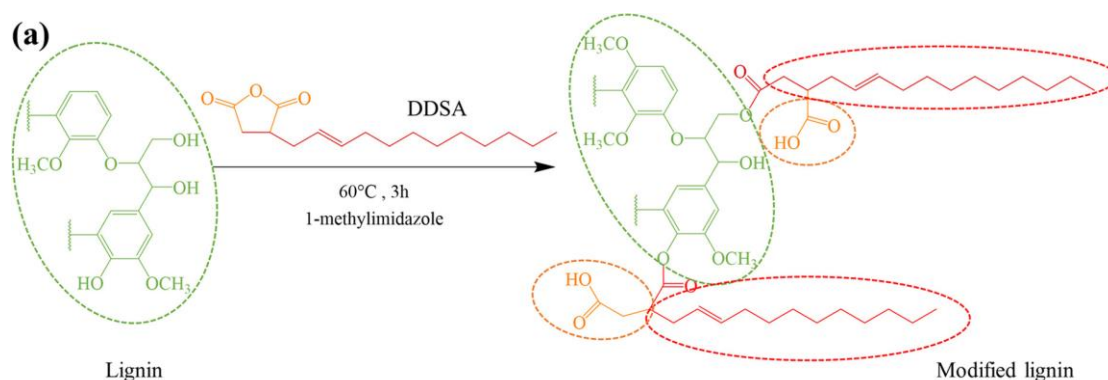


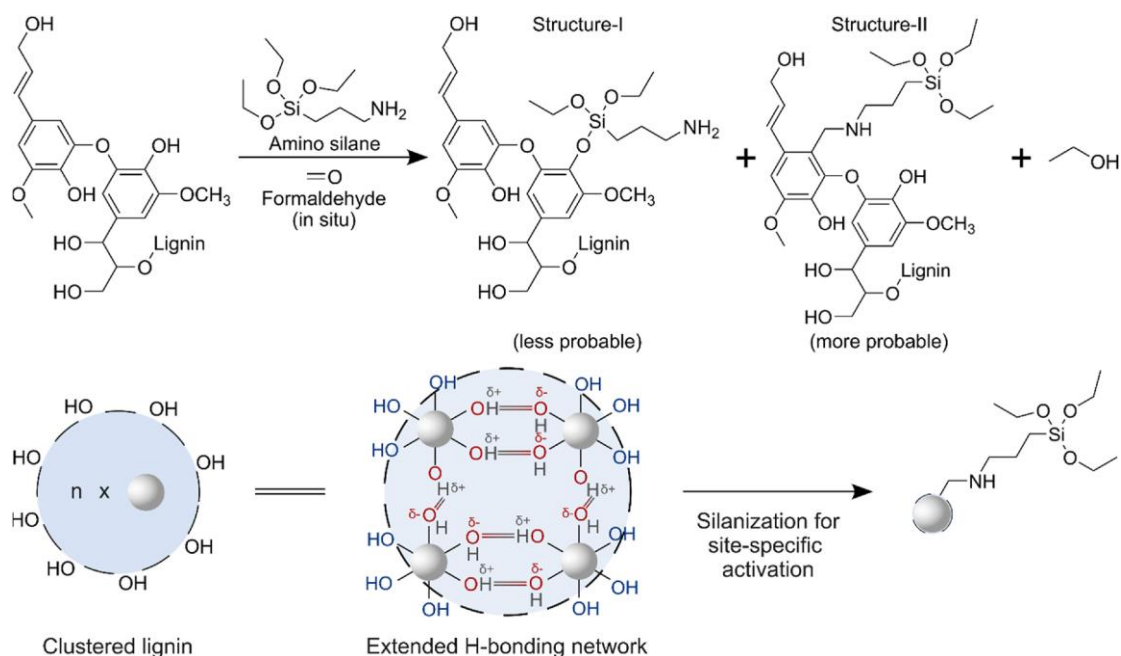
图 1-8 (a) 捕获硫自由基将 SP 接枝到 CB 上的机理; (b) mCB 和 NR 链之间的耦合机理^[60]

Fig.1-8 (a) Mechanism of SP grafting onto CB by trapping sulfur radicals; (b) Mechanism of coupling between mCB and NR chains ^[60]

炭黑在提高其力学性能的同时,也会造成对作业人员的身体健康及环境污染等负面影响。最近几年,为减少炭黑使用带来的危险,利用以生物为基础的填料在橡胶材料中的应用已经显著增加。Güngör 等^[61]研究发现枣果仁(DK)通过替代一定量的炭黑,将其用于橡胶基体三元乙丙(EPDM)中。表征了所制备的生物基掺入复合材料的流变学、机械、化学、形态学和热学性能。得出的结论是 DK 颗粒增强了硫化参数、复合材料的机械(拉伸强度和弹性模量)和凝胶含量。从 DMA 分析中得到,随着 DK 的加入,在低温下复合材料的存储和损耗模量部分增加。 T_g 温度随着 DK 增加而升高。因此在橡胶工业中使用生物基填料 DK 在可持续环境 and 经济方面都是非常重要的价值增益。Bardha 等^[62]研究从两种不同的低灰分坚果壳原料(榛子和核桃)和两种高二氧化硅籽粒壳原料(燕麦和大米)中创造和表征生物炭。这些生物炭经过基于浆料的蒸汽活化,用于制造和表征硫化橡胶复合材料配方,并与传统的炭黑填充橡胶复合材料进行比较。结果表明坚果壳生物炭具有达到或超过炭黑的高增强性能,并且基于浆料的生物炭活化改善了填充复合材料的机械性能。

图 1-9 木质素改性机理^[63]Fig.1-9 Mechanism of lignin modification^[63]

Li 等^[63]采用长链酸酐将木质素改性为 NR 复合材料的多功能木质素基增强材料。高度修饰导致分子量升高、 T_g 降低和疏水性改善。当用改性木质素代替 30 wt% 的炭黑时，NR 复合材料显示出相当的机械性能。木质素的改性（如图 1-9）产生更多的-COOH 基团，从而促进配位相互作用，二甲基丙烯酸锌的引入使比炭黑的机械性能进一步改善，特别是对于低变形时的应力。应力松弛和循环拉伸试验表明，由于配位相互作用，这些复合材料能够在很大程度上保持和恢复网络结构。

图 1-10 氨基硅烷与木质素相互作用的两种不同途径^[64]Fig.1-10 Two different pathways of interaction between amino silane and lignin^[64]

Hait 等^[64]引入了一种称为“利用热化学机械方法的原位表面改性”的新方法，

该方法结合了生物质衍生的牛皮纸木质素和热稳定的有机官能团表面改性剂的利用, (3-氨基丙基) 三乙氧基硅烷的作用在于其双峰反应位点, 使其能够通过其硅烷部分直接与酚基和通过其氨基与木质素片段相互作用 (如图 1-10)。它的作用主要涉及木质素的分解和表面改性, 从而改善木质素颗粒在橡胶基体中的分散性。对于拉伸性能如 100% 和 200% 的拉伸模量, 分别提高了 7 倍和 10 倍。在较高温度下木质素颗粒在顺丁橡胶中的分散性更好和在较低的撕裂能量状态下具有优异的断裂韧性。

Tang 等^[65]研究通过 β -羟基酯动态交联的环氧化天然橡胶 (ENR) 与羧基丁腈橡胶 (XNBR)、碳纳米管 (CNTs) 构建多相复合体系, 采用压缩成型制备具有相分离结构的材料。如图 1-11 中 XNBR 相中羧基与 ENR 环氧基团发生开环反应, 并参与 ENR 颗粒表面 β -羟基酯的动态酯交换过程, CNTs 通过界面相互作用选择性地富集于 XNBR 连续相内, 形成环绕 ENR 分散相的导电网络。柔性大分子链在相界面构筑分子桥, 使离析网络具备形变承载与损伤自修复能力, 同时维持导电通路的稳定性。复合材料的导电特性与力学性能受相分离形貌及 CNTs 在连续相中的分布状态共同调控。该工作创新性地利用相界面动态键合与导电填料选择性分布策略, 为开发兼具高强韧与功能特性的多相复合材料提供了新思路。

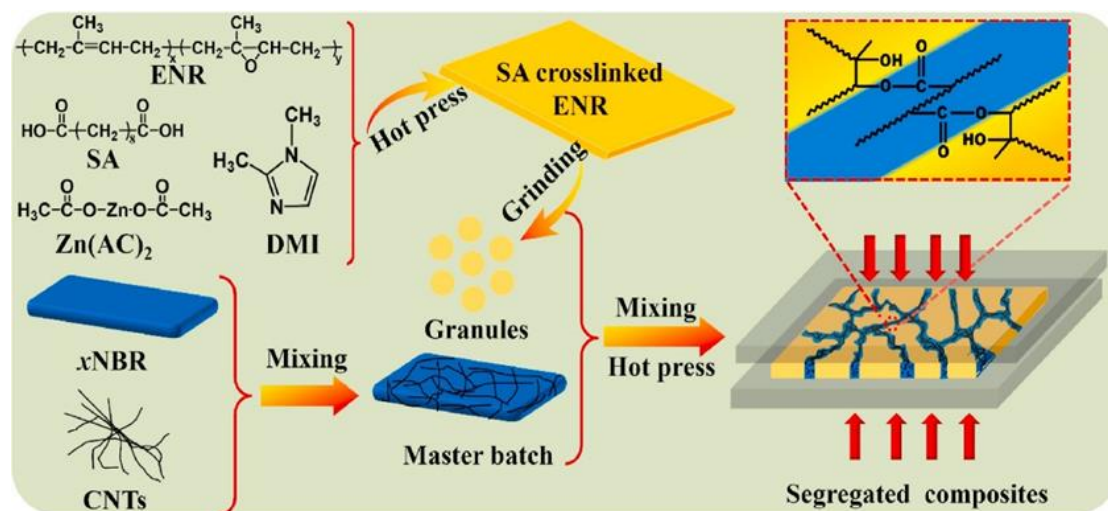


图 1-11 s-ENR/xNBR/CNT 复合材料的制备示意图^[65]

Fig.1-11 Schematic of the preparation procedures of s-ENR/xNBR/CNT composites ^[65]

Wu 等^[66]研究通过生物基多巴胺 (PDA)-铁 (Fe) 复合纳米球与硅烷偶联剂协同改性碳纤维, 利用浸渍法构建多功能界面层。改性后环氧树脂界面剪切强度

显著提升，主要得益于三方面协同作用：树脂对纤维微结构的充分浸润、PDA-Fe 动态交联网络的高效能量耗散，以及硅烷偶联剂形成的稳定化学界面。

Qiao 等^[67]采用氧化还原乳液聚合技术成功合成了聚（二丁基衣康酸-异戊二烯-4-乙烯基吡啶）（PDBIIVP），并在此基础上制备出氧化石墨烯（GO）/PDBIIVP 纳米复合体系。研究揭示，聚合物链中的 4-乙烯基吡啶单元通过共价接枝作用与无机填料表面形成稳定连接。随着吡啶基团含量的提升，复合材料的综合性能呈现梯度增强趋势，这归因于 GO 纳米片在基体中的均匀分散性优化及界面结合力的显著强化。

作为一种可再生的纳米材料，纳米纤维素通常被认为是增强聚合物的绿色填料。Jiang 等^[68]通过表面改性处理成功优化了从针叶木浆提取的纳米晶纤维素（NCC）性能，并将其作为炭黑（CB）的部分替代物应用于天然橡胶（NR）增强体系。研究显示，经改性的纳米晶纤维素（m-NCC）在 NR 基体内实现了更均匀的分散状态，同时增强了填料与橡胶基体的界面结合作用。当采用 m-NCC 部分替代 CB 制备的 NR 复合材料，其力学性能包括拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度均获得显著提升，材料耐磨性能也同步增强。值得注意的是，虽然复合材料在动态压缩疲劳测试中表现出较高的热积聚现象，但其 DIN 磨损性能和抗弯曲裂纹扩展能力得到明显改善。综合性能分析表明，m-NCC 在替代部分 CB 的情况下，能够实现与纯 CB 增强 NR 复合材料相近甚至相当的增强效果，充分验证了该改性纤维素材料在橡胶补强领域的应用潜力。

1.5.2 无机填料的改性

炭黑以石油、天然气等不可再生资源为主要原料，存在扬尘和产热量高问题。硅灰石作为一种极性填料，对其进行表面修饰，以改善其疏水性。Yan 等^[69]采用环境友好型油酸钾对硅灰石进行表面改性以降低其极性，并系统探究了改性硅灰石部分替代炭黑对橡胶复合材料性能的影响。实验数据显示，改性后硅灰石界面接触角由 0°提升至 51°，表明其表面极性显著降低。在天然橡胶体系中以 10 份改性硅灰石等量替代 10 份炭黑的复合材料表现出更优的加工安全性能，佩恩效应明显减弱且滚动阻力下降。该配比下材料的拉伸强度较全炭黑填充体系提升 12.95%，同时展现出最优的综合性能表现。

由于不饱和羧酸的金属盐可用于增强橡胶，Kong 等^[70]探究原位改性钢渣的

创新应用，主要由金属氧化物组成，以甲基丙烯酸（MAA）作为橡胶填料部分替代炭黑。通过用 MAA 蚀刻钢渣颗粒的表面，增加了其表面粗糙度，并引入了金属甲基丙烯酸酯盐的化学键合，以增强它们与天然橡胶（NR）分子链的相互作用。实验结果表明，钢渣填料的引入显著缩短了 NR 复合材料的硫化成型周期。经 MAA 原位改性处理后，钢渣颗粒与 NR 分子链间的界面结合作用得到有效强化。同时与部分填充未改性钢渣的 NR 复合材料相比，MAA 原位改性钢渣实验组的物理力学性能、疲劳性能和动态力学性能均显著增强。用改性钢渣部分替代炭黑减少了炭黑生产中的化石燃料消耗和温室气体排放。

Wu 等^[71]采用天然小分子硫辛酸（TA）作为二氧化硅填充丁苯橡胶（SBR）复合材料的界面偶联剂。TA 的羧基通过氢键与二氧化硅表面结合，其二硫键在加工过程中可裂解形成硫自由基。这些自由基在复合与硫化阶段与 SBR 分子链的双键发生化学偶联，从而在填料与基体间形成桥接结构（图 1-12）。相较于双-(γ -三乙氧基硅丙基)四硫化物（TESPT）改性体系，TA 改性复合材料中二氧化硅分散均匀性显著提升，并形成氢键主导的界面结构。TA 改性材料的强度、模量及断裂韧性等力学性能均显著增强，这归因于界面氢键的可逆断裂与重组机制，该过程有效促进了能量耗散并诱导分子链定向排列。

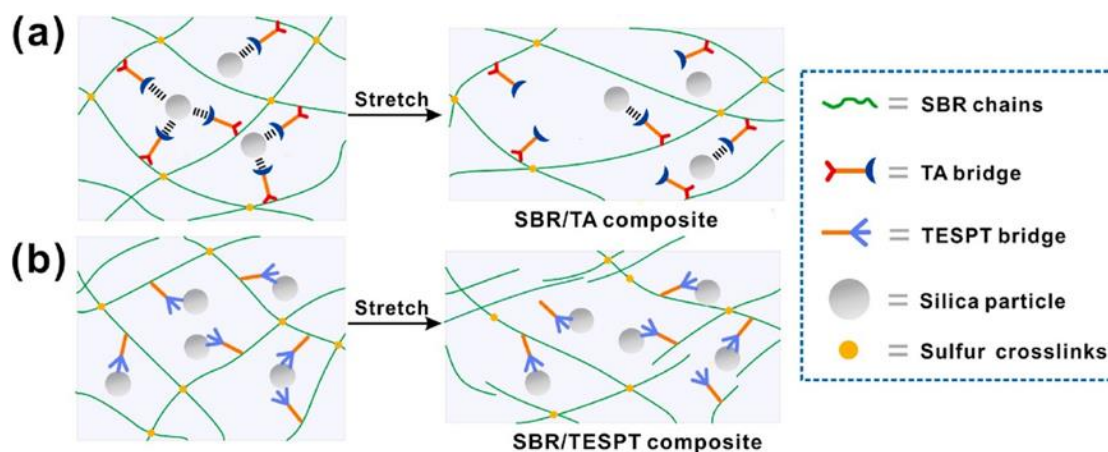


图 1-12 拉伸过程中(a) TA 和(b) TESPT 改性复合材料的示意图^[71]

Fig.1-12 Schematic diagram of (a) TA- and (b) TESPT-modified composite during stretching^[71]

Wang 等^[72]研究开发了新型环氧基偶联剂双环氧丙基聚硫醚（BEP），通过其分子结构中环氧基团与二氧化硅表面羟基的化学反应，在填料与橡胶基体间建立界面键合作用（机理详见图 1-13）。实验证实，BEP 能在二氧化硅/丁苯橡胶体系中形成强效的界面桥梁，赋予复合材料优异的机械性能。TEM 与 RPA 分析证实

该偶联剂显著提升了二氧化硅的分散均匀性。静态与动态力学性能测试显示，BEP 改性的复合材料展现出更高的弹性模量及补强效率，这源于其增强的界面相互作用机制。



图 1-13 BEP 在硅填充橡胶中的耦合机理^[72]

Fig.1-13 Coupling mechanism of BEP in silica-filled rubber ^[72]

Zhang 等^[73, 74]以甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）为功能单体，通过氧化还原乳液聚合法制备了聚（衣康酸二丁酯-异戊二烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯）（PDBIIG）及环氧基官能化丁苯橡胶（G-ESBR）。实验表明，引入 GMA 能显著增强 PDBIIG 和 G-ESBR 与二氧化硅间的界面相容性及相互作用强度，从而有效提升复合材料的综合性能。

Wu 等^[75]以双硫仑为原料，通过活性自由基聚合制备了聚（甲基丙烯酸羟乙酯）低聚物偶联剂。热激活时，低聚物中的二硫键可裂解生成硫自由基，进而接枝至橡胶分子链双键（图 1-14）。其分子链上的酯基与羟基通过界面氢键与二氧化硅表面硅羟基形成多重相互作用，有效增强填料-基体界面结合并改善分散状态。实验表明，添加低于 3.5 wt% 的该偶联剂即可显著提升复合材料的拉伸模量、抗轧性及湿滑阻力性能

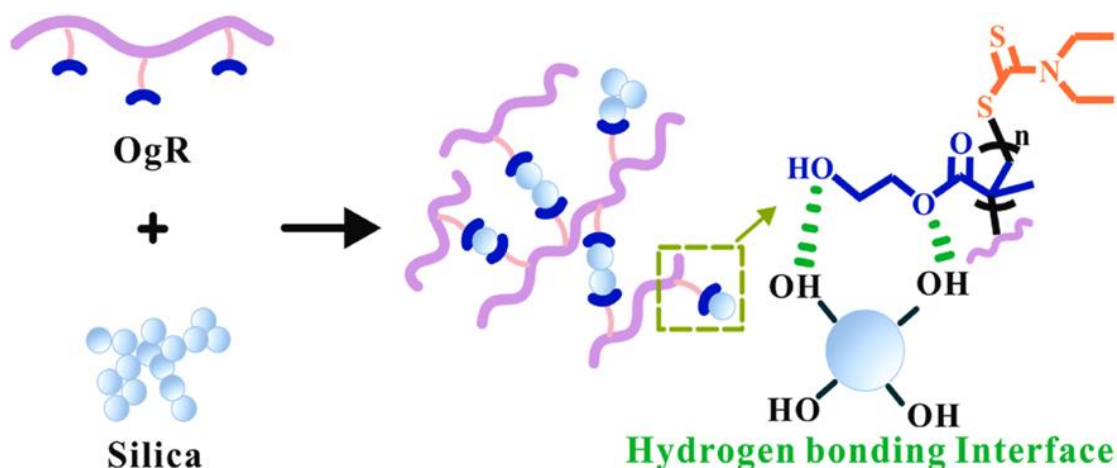


图 1-14 接枝在橡胶骨架上的低聚物和 SiO_2 表面的硅醇基团反应的示意图^[75]

Fig. 1-14 Schematic diagram of the reaction of oligomers grafted on a rubber skeleton and silanol groups on the surface of SiO_2 ^[75]

Tang 等人^[76]通过乙烯基三乙氧基硅烷 (VTES)、硫及苯乙烯单体的共聚反应,成功制备了烷氧基硅烷功能化聚硫化物 (SPVs),其分子结构具备可调控性 (图 1-15)。该聚硫化物兼具与二氧化硅表面及橡胶分子链的化学键合能力,可作为二氧化硅/橡胶复合材料的界面偶联剂。SPVs 分子链中丰富的烷氧基硅烷位点显著提升了硅烷化反应概率,进而增强界面耦合效率。值得注意的是,相较于传统双-(γ -三乙氧基硅基丙基)四硫化物偶联剂,尽管 SPV1 (VTES 与共聚物质量比为 1:1) 的烷氧基硅烷基团摩尔含量仅为前者半数,但其改性的复合材料展现出更强的界面黏结力、更优的二氧化硅分散性,最终实现更显著的性能提升。

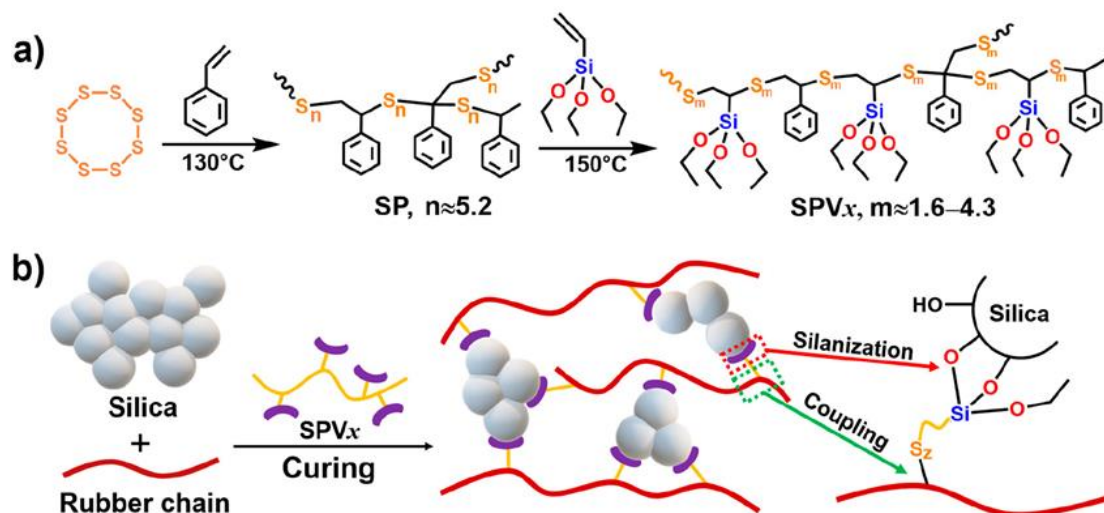


图 1-15 (a) SPVx 合成示意图和 (b) 用 SPVx 改性 SiO_2 填充橡胶复合材料的机理示意图^[76]

Fig.1-15 Schematic of (a) the SPVx synthesis and (b) the proposed mechanism for modifying silica-filled rubber composite with SPVx ^[76]

滑石粉因其成本低廉、表面易包覆、机械性能优异等特点受到全球研究者和工业界的广泛关注,作为重要填料可改善高分子材料的力学性能。但滑石粉颗粒表面能较高,极易团聚,这对实际应用提出了重大挑战^[77-80]。采用有机表面活性剂对滑石进行酸改性,得到具有良好力学性能和阻尼性能的滑石作为橡胶填料使用^[81-83]。

Wang 等^[84,85]在滑石粉增强橡胶复合材料领域取得了重要研究进展,通过创新性界面设计与表面改性策略显著提升了滑石粉的分散性和界面结合效率。在针对 EPDM 橡胶的体系中,他们利用 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的 RAFT 聚合技术,构建了具有三嵌段结构的 PMSi-*b*-PB-*b*-PMSi 共聚物,通过溶液喷涂改性滑石粉,成功解决了传统滑石粉在 EPDM 中的团聚问题,使复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂性能显著提升。在 SBR 橡胶体系中,团队进一步提出基于 4-乙烯基吡啶与 Mg^{2+}/Zn^{2+} 的界面牺牲键策略,设计出含金属配位功能的聚异戊二烯共聚物(PIPVP),改性后的滑石粉不仅通过双键接枝实现与橡胶基体的共价键合,还借助吡啶基团与滑石表面金属离子的配位作用强化界面黏结,使硫化速率提升最高达 77%,拉伸强度较未改性体系提高 127%。这些研究揭示了滑石粉表面化学修饰与动态界面相互作用协同调控的关键作用。

Hua 等^[86]采用可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合法制备聚(异戊二烯-无规-3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)无规共聚物(PIPMSI),并将其作为高岭土表面改性剂。实验结果表明,经 PIPMSI 改性后的 SBR/MSi-Kaol 复合材料在低应变区域储能模量(G')较未改性体系显著提升,同时硫化反应速率降低。改性体系的高岭土分散性明显优化,并同步实现拉伸强度、断裂伸长率及撕裂强度的同步增强。Geng 等^[87]制备聚(异戊二烯-马来酸酐)无规共聚物(PIPMA),并采用喷涂法对高岭土进行马来酸酐接枝改性(MKaol)。实验表明,改性后的 SBR/MKaol 体系硫化速率减缓,同时填料的分散性及界面相互作用得到显著改善,最终使复合材料的综合力学性能实现显著提升。两项研究均通过高分子改性剂(PIPMSI 与 PIPMA)对高岭土进行表面接枝,结合 RAFT 聚合与喷涂工艺,解决了高岭土在 SBR 中的分散难题,并通过化学键合与界面强化机制提升了复合材料的综合性能,为高岭土在橡胶增强领域的高效利用提供了创新策略。

1.6 选题的目的和意义

随着柔性电子、新能源、航空航天等领域的快速发展,传统橡胶材料在耐热、动态力学及功能化等领域面临巨大挑战。如新能源汽车动力电池封装、高温工业密封等领域,常规橡胶在长期高温($>150^{\circ}\text{C}$)和动态交变应力作用下,容易出现弹性劣化(如弹性降低、蠕变增强、界面剥离等),造成密封失效或使用寿命降低。噻唑基团由于具有特殊的硫和氮杂环结构,硫原子可以参与动态硫-硫键的重构,而氮原子则作为配位位点,使材料具有可控的交联性能。刚性杂环化合物能够在较高温度下阻止聚合物链段的移动,从而改善材料的耐热性;极性的噻唑基团可通过氢键作用与无机填料或金属表面形成强界面结合。本课题旨在液态橡胶中引入噻唑基,发展一种交联网络可控、界面相容性好、多功能化于一体的液态橡胶新体系,以解决目前橡胶材料存在的力学性能下降的难题。

本研究以异戊二烯和 4-甲基-5-乙炔基噻唑为单体,采用自由基聚合法制备数均分子量可调、分子量分布窄的功能性聚合物。基于该聚合物主链的双键结构可参与共硫化反应构建三维交联网络,同时其低黏度液态特性赋予体系良好的加工流动性,本研究创新性地将其作为界面改性剂应用于丁苯橡胶(SBR)和滑石粉/高岭土等无机填料的表面修饰。对 SBR 复合材料进行机械性能(拉伸强度、断裂伸长率及撕裂强度)、玻璃化层含量和动态性能(DMA 分析、应力松弛、应力软化)测试。

通过对其改性机理的深入研究,着重解决如下几个关键科学问题:(1)利用聚合物分子链的柔性包覆作用降低无机填料的表面能,抑制纳米颗粒团聚现象;(2)通过噻唑基团的极性作用与橡胶基体形成氢键/配位协同界面,提升填料-基体界面结合强度。该策略显著优化复合材料的动态力学性能及拉伸强度,有望为开发高性能橡胶复合材料提供新方法和新思路。

第2章 含噻唑的功能液体橡胶的制备

2.1 引言

含有噻唑基的功能性液态橡胶作为一种新型聚合物,由于其可在橡胶工业中应用,引起了人们的极大兴趣。液态橡胶是一类流动性能好,常温下可保持低粘度或高流动性的弹性体,在加工、成型、涂布等领域有其独特的优越性。近几年,研究者们通过对液态橡胶进行结构与功能修饰,制备出性能更好、稳定性更好、应用范围更广的液态橡胶。将噻唑作为一种功能助剂或交联剂加入到液态橡胶中,可大大提高其性能。噻唑是一种常用的含硫化合物,由于其独特的电子结构及活性,可用于橡胶交联、增强、耐老化等领域。含噻唑基团的液态橡胶,在提高其力学性能的同时,也可提高其耐热、耐气候、抗氧化性。基于此,含噻唑基的功能性液态橡胶在汽车、航空航天、电子、涂料等行业具有广阔的应用前景。目前,对噻唑基功能性液态橡胶的制备方法、交联机理、性能调控和应用扩展等问题进行了深入研究。利用多种方法调控液态橡胶的分子结构、物理性质和反应活性,实现液态橡胶在多个领域的个性化应用。得益于高分子化学、材料科学与纳米技术的协同发展,新型噻唑基功能化液态橡胶的研发持续深化,其绿色环保与高性能特性在应用场景中展现出广阔的潜力。

本章选用异戊二烯(IP)、4-甲基-5-乙基噻唑(MVT)作为共聚单体,以二硫化二异丙基黄原酸酯(DIP)为链转移剂、过氧化二叔丁基(DTBP)为引发剂,通过自由基共聚法成功制备了聚(异戊二烯-co-4-甲基-5-乙基噻唑)共聚物(PIPMVT)。采用核磁共振氢谱($^1\text{H NMR}$)对共聚物化学结构进行解析,并通过凝胶渗透色谱(GPC)测定了其数均分子量(M_n)及分子量分布指数(PDI)。

2.2 实验部分

2.2.1 实验药品及仪器

表 2-1 主要实验药品

Table 2-1 Main experimental chemicals

药品名称	药品等级	生产厂家
异戊二烯	AR	阿达玛斯试剂有限公司

二氯甲烷	AR	阿达玛斯试剂有限公司
过氧化二叔丁基	AR	上海麦克林生物有限公司
1,4-二氧六环	AR	阿达玛斯试剂有限公司
甲醇	AR	阿达玛斯试剂有限公司
4-甲基-5-乙烯基噻唑	AR	上海优试化工有限公司
二硫化二异丙基黄原酸酯	AR	阿达玛斯试剂有限公司

表 2-2 主要实验仪器

Table 2-2 Main experiment instrument

仪器名称	仪器型号	生产厂家
磁力搅拌器	85-1	上海志威电器公司
循环水式真空泵	SHZ-D (III)	上海力辰邦西仪器科技有限公司
电子天平	FC-104	上海精密科学仪器有限公司
真空干燥箱	DHG-9101-2	金坛市杰瑞尔电器有限公司
旋转蒸发仪	RE-52A	上海亚荣生化仪器厂
电热鼓风干燥箱	DHG-7090A 型	上海一恒科技有限公司
凝胶渗透色谱	Waters 2595	美国 Brookhaven 公司
核磁共振波谱仪	Bruker Avance-500	布鲁克（德国）科技有限公司

2.2.2 含噻唑的液体橡胶聚（异戊二烯-co-4-甲基-5-乙烯基噻唑）的制备

采用自由基聚合得到聚（异戊二烯-co-4-甲基-5-乙烯基噻唑）无规共聚物。预设得到 4-甲基-5-乙烯基噻唑（MVT）与异戊二烯（IP）的结构单元比例为 5%、10%、20%和 25%的液体橡胶。按照表 2-3 中药用量添加。首先，将单体 IP、MVT、DIP 和 DTBP 加入到耐压瓶中，以 1, 4-二氧六环为溶剂，溶解以上原材料。接着，再冷却耐压瓶内的单体，通氩气 30 min 以除去空气，然后将其密封。在 125℃ 油浴锅中进行聚合反应，待反应完毕后，将耐压瓶置于冰水中迅速冷却至室温，再添加 3 mL 二氯甲烷使聚合产品溶解，并用旋转蒸发仪 40℃ 除去未反应的单体及溶剂。将旋蒸后的聚合物向 100 mL 冰冻甲醇中慢慢滴加以制备析出物。静置后除去甲醇，得到沉淀物。将沉淀物反复溶解，沉淀三次，制得含噻唑的液态橡胶 PIPMVT。最后在 40℃ 下真空干燥 12 h，得到的产物分别记作 PIPMVT-5、PIPMVT-10、PIPMVT-20、PIPMVT-25。采用上述同样的操作，按照

表 2-4 中药品用量制备 MVT 与 IP 摩尔比为 20%，不同数均分子量的产物记作 PIPMVT-6K、PIPMVT-11K、PIPMVT-14K 和 PIPMVT-22K。

表 2-3 MVT 与 IP 不同摩尔比例的制备数据

Table 2-3 Preparation data of different molar ratios of MVT to IP

名称	时间/h	IP/g	MVT/g	DIP/g	DTBP/g	溶剂/g	产率/%
PIPMVT-5	10	5.00	0.46	0.67	0.51	7.50	56.00
PIPMVT-10	10	5.00	0.93	0.67	0.51	7.50	78.00
PIPMVT-20	10	5.00	1.85	0.67	0.51	7.50	66.00
PIPMVT-25	10	5.00	2.31	0.67	0.51	7.50	80.00

表 2-4 不同数均分子量 PIPMVT 的制备数据

Table 2-4 Preparation data of PIPMVT with different mean molecular weights

名称	时间/h	IP/g	MVT/g	DIP/g	DTBP/g	溶剂/g	产率/%
PIPMVT-6K	24	5.00	1.85	0.67	0.51	7.50	65.00
PIPMVT-11K	24	5.00	1.85	0.17	0.13	7.50	68.00
PIPMVT-14K	24	20.00	7.40	0.67	0.51	30.00	75.00
PIPMVT-22K	24	5.00	1.85	0.04	0.03	7.50	65.00

含噻唑的聚合物 PIPMVT 反应方程式如图 2-1 所示：

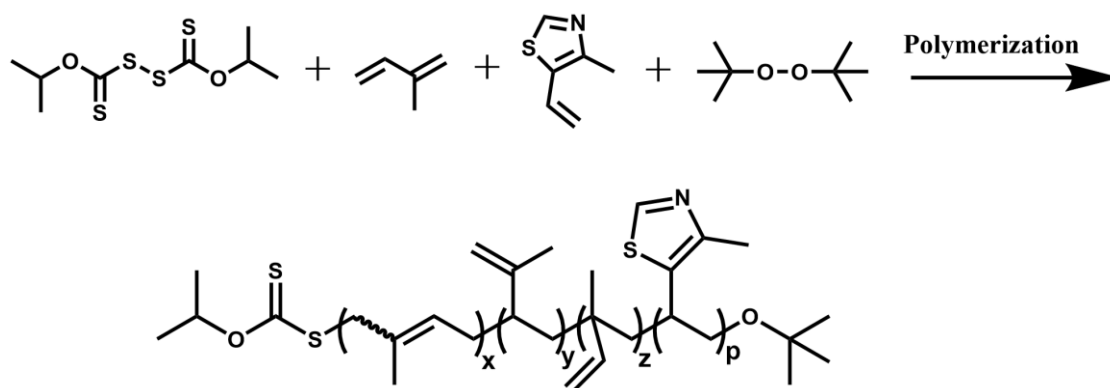


图 2-1 PIPMVT 的合成路线

Fig.2-1 Synthetic route of PIPMVT

2.2.3 测试与表征

2.2.3.2 核磁共振氢谱分析 ($^1\text{H-NMR}$)

利用 Bruker-AV 500MHz 核磁共振波谱仪, 在 25°C 下, 用氘代氯仿(CDCl_3)溶解, 四甲基硅(TMS)为内部参考液, 解析其化学结构, 获得 $^1\text{H-NMR}$ 图谱。

2.2.3.1 凝胶渗透色谱 (GPC)

分子量及分子量分布系数用 Waters-2595 凝胶渗透色谱仪测定。以聚苯乙烯(PS)作为标准物, 对仪器进行校准。本研究以四氢呋喃(THF)为流动相, 以 1 mL/min 的流动速度, 柱温为 35°C 。

2.3 结果与讨论

2.3.1 不同比例液体橡胶 PIPMVT 的结构分析

不同比例的 PIPMVT 的 $^1\text{H-NMR}$ 氢谱如图 2-2a 所示。通过核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)分析, PIPMVT 的分子结构特征得到明确解析: 位于 1.60 ppm 的化学位移的 a 点归属于 1, 4 加成方式形成的 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 单元中双键碳上的次甲基质子; $5.10\text{--}5.50\text{ ppm}$ 的 b 点的宽峰对应同一结构单元中双键碳上的次甲基质子; 1.25 ppm 的 c 点的峰表征碳链中亚甲基的氢质子; $4.60\text{--}4.85\text{ ppm}$ 的 d 点的宽峰源于异戊二烯 3, 4 加成生成的 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 单元中的亚甲基质子; $4.85\text{--}5.05\text{ ppm}$ 的 e 点和 $5.60\text{--}5.90\text{ ppm}$ 的 f 点的峰分别对应异戊二烯 1, 2 加成形成的亚甲基及次甲基质子; $8.43\text{--}8.79\text{ ppm}$ 的 g 点的特征峰则源自含氮、硫杂环的质子信号, 而 5.76 ppm 处的峰归属于与氧键合的异丙基氢原子。结合不同化学位移区间的积分强度计算, PIPMVT-5、PIPMVT-10、PIPMVT-20 和 PIPMVT-25 中 MVT 与 IP 的结构单元比例分别为 5.28%、10.21%、20.62% 和 18.65%, 表明 MVT 的引入量随投料比例增加总体呈上升趋势, 但在高比例(PIPMVT-25)时因反应条件限制略有下降。主要是根据 $4.60\text{--}4.85\text{ ppm}$ 、 $4.85\text{--}5.05\text{ ppm}$ 和 $5.05\text{--}5.50\text{ ppm}$ 与 $8.43\text{--}8.79\text{ ppm}$ 处的积分强度计算得出的。因此, 可以得到 PIPMVT-5、PIPMVT-10、PIPMVT-20 和 PIPMVT-25 中 MVT 的质量分数分别约为 9.31 wt%、17.29 wt%、32.31 wt% 和 29.65 wt%。

通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量 PIPMVT-5、PIPMVT-10、PIPMVT-20、PIPMVT-25 的分子量, 样品的 GPC 曲线如图 2-2b 所示。GPC 测定表明, 样品的分子量均为单峰分布。聚合物的分子量差异较小, 其中 PIPMVT-5 的分子量为 M_n

= 4400 Da, $M_w = 7000$ Da, $M_w/M_n = 1.60$; PIPMVT-10 的分子量为 $M_n = 5400$ Da, $M_w = 10000$ Da, $M_w/M_n = 1.91$; PIPMVT-20 的分子量为 $M_n = 4700$ Da, $M_w = 7500$ Da, $M_w/M_n = 1.61$; PIPMVT-25 的分子量为 $M_n = 4500$ Da, $M_w = 8200$ Da, $M_w/M_n = 1.83$ 。

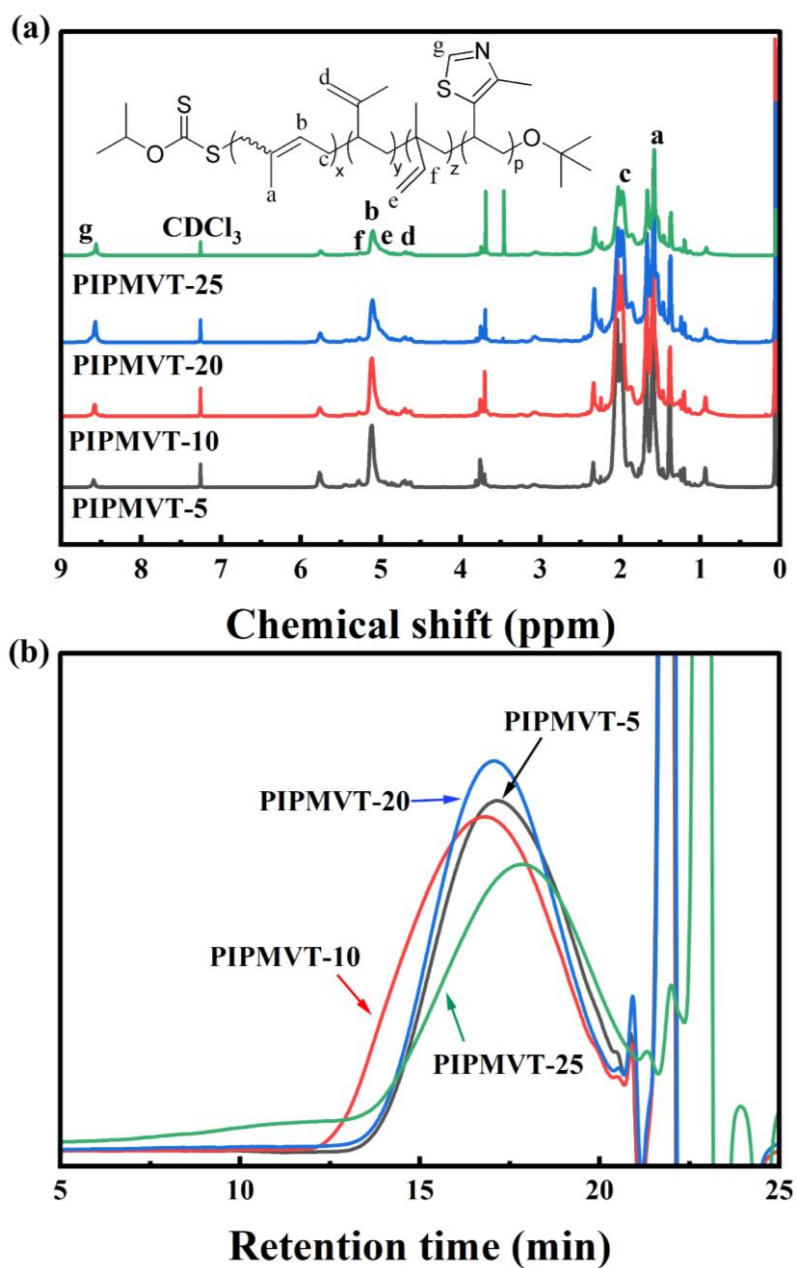


图 2-2 不同比例的 PIPMVT 的(a)核磁氢谱图和(b) GPC 曲线

Fig.2-2 (a) The ^1H NMR spectra and (b) GPC curves of PIPMVT at different ratios

2.3.2 不同分子量液体橡胶 PIPMVT 的结构分析

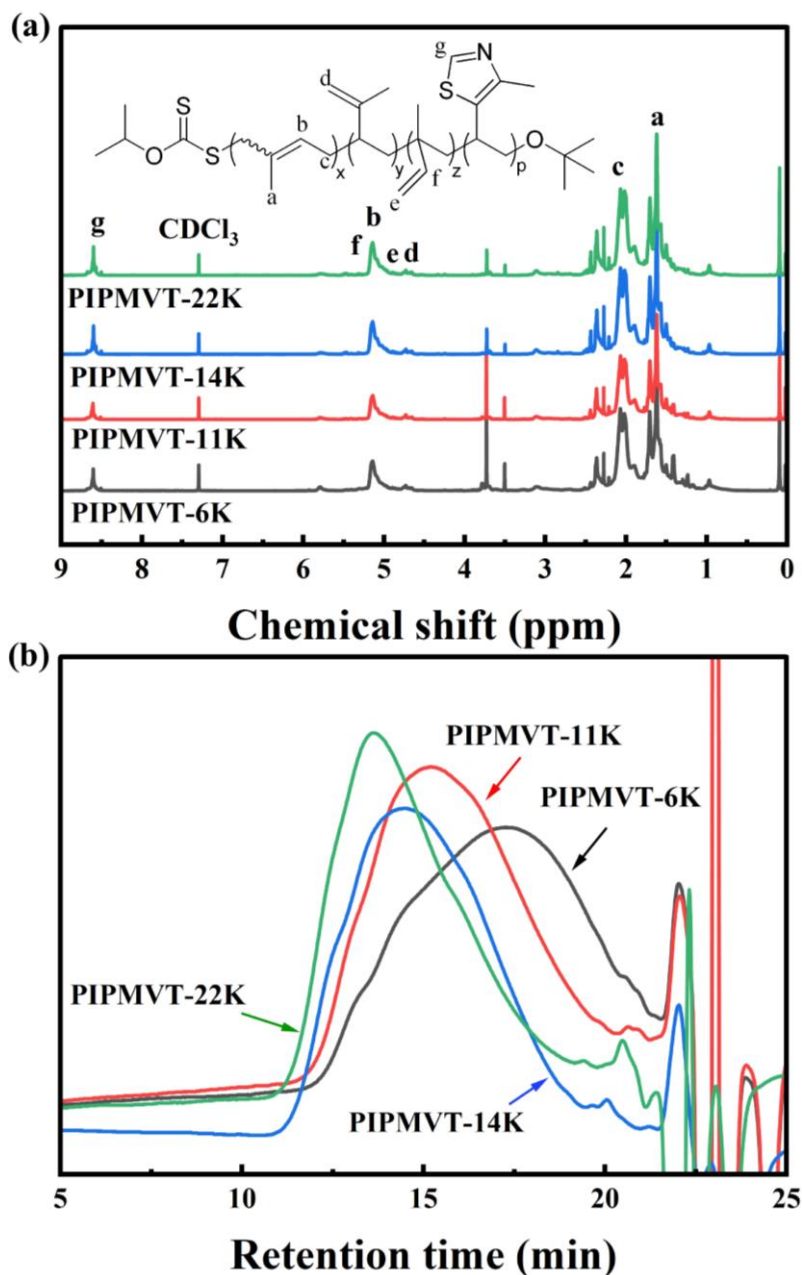


图 2-3 不同分子量的 PIPMVT 的(a)核磁氢谱图和(b) GPC 曲线

Fig.2-3 (a) The ^1H NMR spectra and (b) GPC curves of PIPMVT with different molecular weights

不同分子量的 PIPMVT 的 ^1H -NMR 氢谱如图 2-3a 所示。在 PIPMVT-6K、PIPMVT-11K、PIPMVT-14K 和 PIPMVT-22K 中, MVT 和 IP 的结构单元比分别为 20%、22.5%、21.6%和 21.3%, 主要是根据 4.60-4.85 ppm、4.85-5.05 ppm 和 5.05-5.50 ppm 与 8.43-8.79 ppm 处的积分强度计算得出的。因此, 可以得到

PIPMVT-6K、PIPMVT-11K、PIPMVT-14K 和 PIPMVT-22K 中 MVT 的质量分数分别约为 31.48 wt%、35.10 wt%、33.61 wt%和 33.22 wt%。

通过 GPC 测量 PIPMVT-6K、PIPMVT-11K、PIPMVT-14K、PIPMVT-22K 的分子量，样品的 GPC 曲线如图 2-3b 所示。GPC 测定表明，样品的分子量均为单峰分布。其中 PIPMVT-6K 的分子量为 $M_n=6100$ Da, $M_w=17000$ Da, $M_w/M_n=2.84$ ；PIPMVT-11K 的分子量为 $M_n=11000$ Da, $M_w=27000$ Da, $M_w/M_n=2.48$ ；PIPMVT-14K 的分子量为 $M_n=14000$ Da, $M_w=43000$ Da, $M_w/M_n=3.07$ ；PIPMVT-22K 的分子量为 $M_n=22000$ Da, $M_w=55000$ Da, $M_w/M_n=2.52$ 。

2.4 本章小结

本研究通过自由基聚合法，以异戊二烯(IP)和 4-甲基-5-乙烯基噻唑(MVT)为单体，二硫化二异丙基黄原酸酯(DIP)为链转移剂，成功制备了液体橡胶共聚物 PIPMVT。实验通过调控单体比例和反应条件，合成了具有不同 MVT 含量及分子量的系列样品。结构分析表明，所有样品的 GPC 曲线均呈单峰分布，其中不同比例的 PIPMVT 样品的分子量差异较小(4000~5000 Da)，分子量分布较窄。通过 $^1\text{H-NMR}$ 氢谱分析，MVT 结构单元的特征峰与 IP 单元的特征峰积分比计算表明，MVT 的质量分数随投料比例增加呈上升趋势。实验验证了 DIP 的高效性和经济性，能够实现产物的高收率与规模化制备，同时通过精准调控反应参数，可优化共聚物中功能单体的含量及分子量特性，为开发多功能液体橡胶材料提供了重要依据。

第3章 含噻唑的功能液体橡胶在丁苯橡胶/改性滑石粉中的应用研究

3.1 引言

丁苯橡胶（SBR）作为一种常用合成弹性体，具有通用性强、成本效益高等优点^[88-91]，在轮胎、鞋材、管道、输送带等领域具有广阔的应用前景^[92-95]。提升其力学性能已成为开发新型高性能高分子材料、拓展 SBR 新应用领域的重要研究方向^[96-100]。而填料的选择及表面改性是改善 SBR 材料综合性能的关键。近年来，无机/有机复合材料的强化作用引起了人们的重视，滑石粉（Talc）作为一种无机填料，它的层状结晶结构可以提高复合材料的刚度、抗蠕变性能和尺寸稳定性，而纳米滑石粉由于其高比表面积，可有效改善其抗拉强度、模量和耐磨性。同时，滑石粉具有较低的表面能和较高的润滑性，可有效地降低其熔融粘度，提高其加工效率，同时还可提高热稳定性。滑石粉的表面羟基活性位点使其具有优异的界面相容性，能够通过化学改性提升与有机基体的结合强度，滑石粉具有低成本和绿色环保的优势，符合相关环保法规要求，适用于食品接触材料和生物相容性制品，已成为橡胶补强领域的重要研究对象^[101-102]。滑石粉极性较强，与非极性聚合物相容性差，极易团聚。为了克服这类问题，本章提出利用 4-甲基-5-乙烯基噻唑与 Zn^{2+} 或 Mg^{2+} 形成的配位键增强滑石粉与 SBR 界面相互作用的新策略。

采用上一章制备的一系列含有噻唑基的共聚物（PIPMVT-10、PIPMVT-20），然后将其溶液喷雾到滑石粉上，再进行干燥处理，分别得到 M1-Talc、M2-Talc 的改性填充材料。该共聚物经热硫化后，其双键可以在橡胶主链上直接接枝。改性后的滑石粉在丁苯橡胶中分散度明显提高，微区分布更加均匀。噻唑和改性滑石粉的添加均能提高材料的玻璃化形成层。界面强化是改善其综合性能的有效途径。

3.2 实验部分

3.2.1 实验药品及仪器

表 3-1 主要实验药品

Table 3-1 Main experimental chemicals

药品名称	药品等级	生产厂家
丁苯橡胶 SBR-1502	工业级	中国石油化工股份有限公司
硫磺 S	AR	国药集团化学试剂有限公司
氧化锌 ZnO	AR	上海京华化工厂有限公司
硬脂酸 SA	工业级	杭州油脂化工有限公司
2、2'-二硫代二苯并噻唑 DM	工业级	浙江黄岩橡胶助剂有限公司
滑石粉 Talc	5000 目	海扬粉体科技有限公司

表 3-2 主要实验仪器

Table 3-2 Main experiment instrument

仪器名称	仪器型号	生产厂家
傅里叶红外光谱仪	Perkin-Elmer1000	天津港东科技股份有限公司
无转子流变仪	GT-M3000A	东莞高铁检测仪器有限公司
橡胶加工分析仪	RPA-8000A	东莞高铁检测仪器有限公司
平板硫化仪	SN-TRJ	无锡森纳精密机械设备厂
扫描电子显微镜	JEOL JSM-7401F	日本日立仪器公司
开合式密炼机	KY-3220C-0.5L	东莞开研机械科技有限公司
万能拉力机	AI-7000-MU1	东莞高铁检测仪器有限公司
差示扫描量热仪	DSC-25	美国 TA 仪器沃特斯公司
压缩永久测定仪	GT-7049-2H	东莞高铁检测仪器有限公司
强制对流烘箱	FD56	德国宾得公司
动态热机械分析仪	DMA-850	美国 TA 仪器沃特斯公司

3.2.2 喷雾干燥法制备改性滑石粉

采用 2.2.2 中制备的 PIPMVT-10 (MVT/IP 单体摩尔比为 10%, 且 $M_n = 5400$ Da) 和 PIPMVT-20 (MVT/IP 单体摩尔比为 20%, 且 $M_n = 4700$ Da) 作为本章研究所需的聚合物。将 PIPMVT-10 和 PIPMVT-20 作为滑石粉表面改性剂开展功能化处理。具体操作流程如下: 将 PIPMVT-10 (5.000 g) 溶于二氯甲烷 (250.000 g) 形成均相溶液后, 通过高压喷雾装置将其均匀负载于滑石粉 (250.000 g) 表

面。改性粉体 M1-Talc 依次经 55°C 鼓风干燥 12 h、45°C 阶梯干燥 12 h、65°C 热风强化干燥 12 h，最后，12 小时的深度脱水在 50°C 的真空干燥箱中进行。经喷雾干燥工艺获得终产物 M1-Talc (248.000 g)。采用相同工艺对 PIPMVT-20 (5.000 g) 进行表面修饰，制得改性滑石粉 M2-Talc (247.000 g)。

3.2.3 SBR 混炼胶制备与硫化成型

SBR 混炼胶的配方如表 3-3 所示。本文提出了一种分阶段混合法制备 SBR 混炼胶的方法。首先将 SBR 生胶置于密炼室中进行 90°C 塑炼预处理以降低门尼粘度；随后采用梯度升温策略，于 110°C 依次加入硬脂酸和氧化锌形成活化体系，待温度升至 120°C 后分批次加入填料 (Talc、M1-Talc 和 M2-Talc) 进行高剪切混炼，确保填料均匀分散后完成第一阶段混炼并出料。混炼胶经 24 h 室温熟成后，于 90°C 密炼工艺中引入硫磺-促进剂 DM 硫化体系进行第二阶段混炼，最终制得 SBR/Talc、SBR/M1-Talc 及 SBR/M2-Talc 三种混炼胶。将混合胶放入平板式硫化仪内，按照无转子流变仪测量的正硫化时间 t_{90} ，在 15 MPa，170°C 的硫化温度下进行模压成形，得到 2 mm 厚的标准样品。

表 3-3 SBR 混炼胶的配方

Table 3-3 Formulation of SBR rubber compounds

编号	SBR	Talc/M1-Talc/M2-Talc	S	DM	ZnO	SA
1	100	0	1.75	1.00	3.00	1.00
2	100	10	1.75	1.00	3.00	1.00
3	100	20	1.75	1.00	3.00	1.00
4	100	30	1.75	1.00	3.00	1.00
5	100	50	1.75	1.00	3.00	1.00

3.2.4 测试与表征

3.2.4.1 傅里叶红外变换光谱 (FTIR) 分析

通过对 Talc、M1-Talc 及 M2-Talc 粉体进行干燥，再用 KBr 压片法制备粉体。采用 Perkin-Elmer1000 型号的傅立叶变换红外光谱仪，扫描频率为 2 cm^{-1} ，64 个扫描周期，获得全部的红外光谱数据。

3.2.4.2 硫化特性曲线

利用 GT-M3000A 型无转子流变仪, 对 SBR/Talc、SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 混炼胶的硫化性能进行了测试: 并记录 170°C、MDR 模式下扭矩 (S') 随时间的变化。

3.2.4.3 力学性能

在 500 mm/min 的拉伸速率下, 按照 ASTM D412 和 ASTM D624 标准, 采用万能试验机 (AI-7000-MU1) 对 SBR/Talc、SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 复合材料的拉伸、撕裂性能进行测试。

3.2.4.4 永久压缩变形性能

根据 ASTM-395 规范, 用 GT-7049-2H 压缩永久测定仪对其进行试验。样品为 A 型, 压缩率为 25%。将该仪器装配完毕后于 25°C 烘箱内放置 2 小时, 再转移到 FD56 强制对流烘箱中, 100°C × 22 小时进行试验。22 小时后移除该夹具, 使该样品冷却 0.5 小时, 然后对该厚度进行测定, 并且计算该材料的永久压缩形变。

$$C = \frac{t_0 - t_1}{t_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中 t_0 为试件初始厚度, t_1 为经长期压缩变形试验后的试件厚度, C 为永久压缩形变率。

3.2.4.5 应变扫描

利用橡胶加工分析仪 (RPA-8000A) 对 SBR/Talc、SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 混炼胶的储能模量 (G') 随应变的变化进行了研究。在 60°C、1 Hz 下进行应变扫描。扫描范围: 0.28-280%。

3.2.4.6 调制模式差示扫描量热分析 (MDSC)

在调制模式下, 利用差示扫描热量仪 (DSC-25) 对试样的玻璃化层含量进行测定, 并在试验之前对其进行绝对热容量标定。将 5-10 mg 试样置于铝坩埚内, 迅速降温到 -60°C, 保温 5 min, 再以 2 °C/min 速度加热到 -10°C, 对其热容的测试, 使其与标定程序相吻合。混炼胶和复合材料在 T_g 时的热容量增量 $\Delta C_p / (1-w)$ 低于纯 SBR 的热容量增量 ΔC_p , 表明存在玻璃化层。玻璃化层含量 w_g 由公式 (2) 计算得出^[103]。

$$w_g = 1 - \Delta C_p [(1 - w) \times \Delta C_p, \text{SBR}] \quad (2)$$

此处, w 为体系中填充物的质量百分比, ΔC_p 为混炼胶与硫化胶的热容。

3.2.4.7 动态机械性能测试 (DMA)

采用 TA Q800 (美国) 对 SBR/Talc、SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 进行动态机械分析 (DMA) 测试, 试样在 $-80-80^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 恒频 1 Hz 和 0.5% 应变。

3.2.4.8 扫描电子显微镜 (SEM)

利用日本岛津 JEOL JSM-7401F 场发射扫描电子显微镜对 SBR/Talc、SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 复合体系中的无机填充物进行了研究。采用液氮对复合材料进行淬断预处理, 并在断口处喷金。

3.2.4.9 应力松弛

采用万能试验机 (AI-7000-MU1) 对应力松弛进行试验。哑铃形试样在 50% 恒应变下以 $1000\text{ mm}/\text{min}$ 进行拉伸并维持 10 min 。在此过程中, 记录试样在初始应力 σ_0 和 10 min 时样品的应力 σ_{10} 。根据公式 (3) 式求出应力松弛因子 σ_R 。

$$\sigma_R = \sigma_{10} / \sigma_0 \quad (3)$$

3.2.4.10 应力软化

在 23°C 条件下, 以 $20\text{ mm}/\text{min}$ 的速率进行了应力软化试验。负荷-卸载循环单轴拉伸, 在 100% 、 200% 和 400% 的应变条件下, 进行了两个循环试验, 测定了材料的应力-应变关系。用下面的公式进行了应力软化程度的计算。

$$H_R = \frac{W_1 - W_i}{W_1} \times 100\% \quad (4)$$

W_1 为第 1 个受力曲线的面积, W_i 为第 i 个受力后的曲线的面积。

3.3 结果与讨论

如图 3-1 所示, 在 SBR/M1-Talc 与 SBR/M2-Talc 复合体系中, 聚(异戊二烯-co-4-甲基-5-乙烯基噻唑) (PIPMVT) 的界面改性机制体现为多重协同作用。PIPMVT-10 和 PIPMVT-20 分子链通过酸性位点锚定作用均匀分散于滑石片层间隙, 其噻唑基团中的活性位点在混炼过程中优先破坏滑石粉颗粒层间氢键网络, 促进片层剥离与分散。与此同时, 噻唑环的氮/硫杂原子与 SBR 配方中氧化锌的 Zn^{2+} 发生配位结合^[104], 驱动共聚物改性滑石粉表面, 而异戊二烯单元的双键则通过硫化反应与橡胶基体形成共价交联网络。动态力学分析表明, 噻唑基与滑石粉

中含有的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 形成的配位键在外力加载时可发生可逆断裂，在保持交联网络结构完整的情况下，利用耗能机理减轻了应力集中。这种界面化学键与物理缠结的协同效应，显著优化了填料-基体界面结合强度及应力传递效率，从而使其具有优良的拉伸强度、抗撕裂性能和动态粘弹性能。

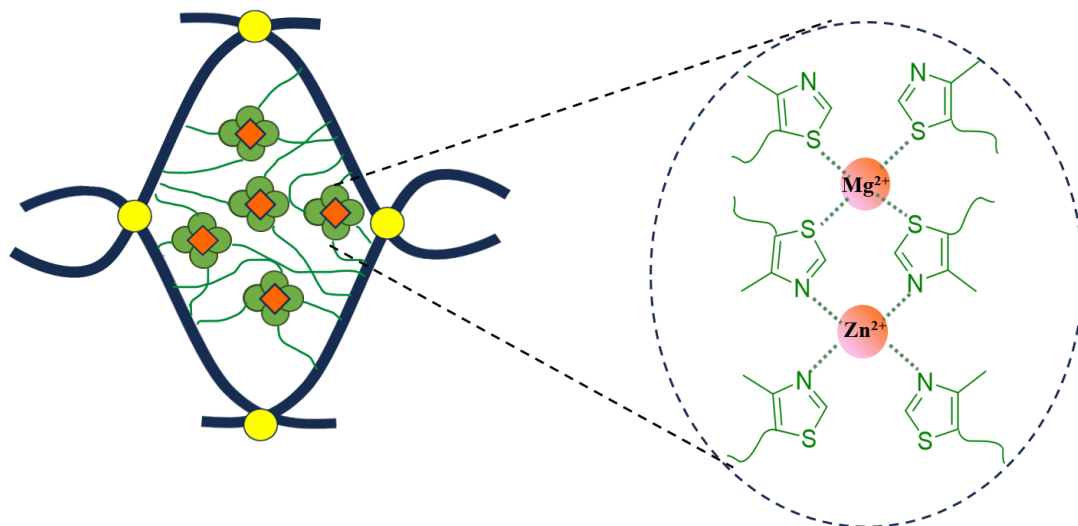


图 3-1 聚（异戊二烯-4-甲基-5-乙烯基噻唑）改性 SBR/Talc 复合材料的机理

Fig.3-1 Mechanism of poly(isoprene-co-4-methyl-5-vinylthiazole)-modified SBR/talc composite

3.3.1 改性滑石粉的红外光谱表征

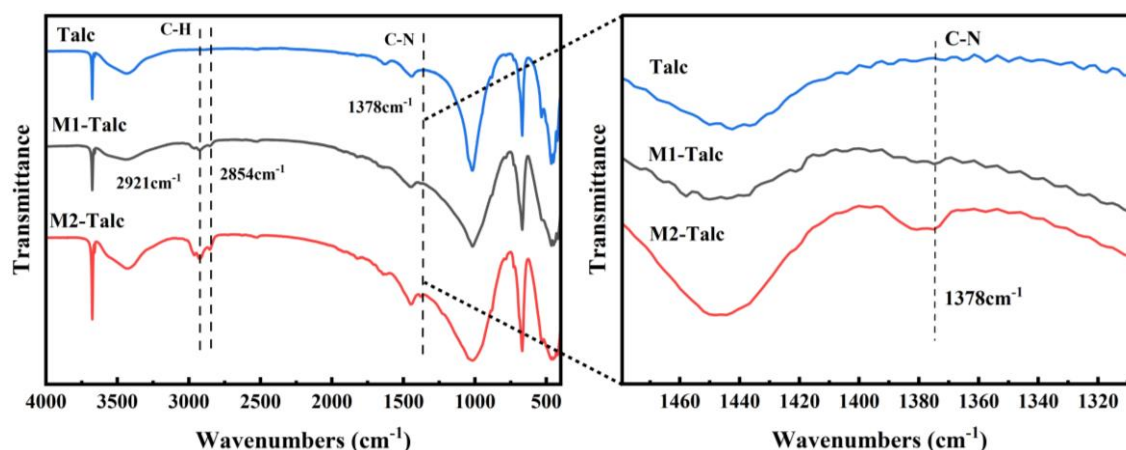


图 3-2 Talc, M1-Talc 和 M2-Talc 的红外光谱图

Fig.3-2 FTIR Spectra of Talc, M1-Talc and M2-Talc

通过傅里叶红外光谱（FTIR）分析（图 3-2）可知，滑石粉的特征吸收峰出现在 467、670、1017 和 3677 cm^{-1} 处，其中 1017 cm^{-1} 处的强峰对应 Si-O 键的伸缩振动，3677 cm^{-1} 源于结晶水羟基（-OH）的伸缩振动，而 670 cm^{-1} 则归属于 -OH 的弯曲振动模式。在 3200-3600 cm^{-1} 范围内出现的宽峰可能来源于滑石颗粒

表面羟基或残留表面活性剂的羟基信号， 467 cm^{-1} 和 532 cm^{-1} 处的吸收峰则分别对应 Mg-O 键的弯曲和伸缩振动。改性后的 M1-Talc 与 M2-Talc 在 2960 cm^{-1} 处呈现甲基 C-H 键的伸缩振动峰，并在 2921 cm^{-1} 及 2854 cm^{-1} 处存在亚甲基 C-H 键的伸缩振动特征峰，证明 PIPMVT 聚合物链已有效吸附于滑石表面。此外， 1378 cm^{-1} 处出现的噻唑基团 C-N 键振动峰进一步验证了复合材料的组成。综合红外光谱特征可知，M1-Talc 与 M2-Talc 兼具滑石粉和聚合物 PIPMVT 的结构特征，且两者通过类似金属配位作用的界面结合方式实现了有效复合。

3.3.2 SBR 混炼胶的应变扫描

采用 RPA 以固化应变扫描模式开展定性流变测试。图 3-3 呈现了 SBR 混炼胶储能模量 (G') 随应变变化的趋势，包含 SBR/Talc、SBR/M1-Talc 及 SBR/M2-Talc 三种混炼胶的数据。在小应变条件下， G' 随填料的增加而增大。当 SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 加入 50 份到橡胶基体中时，初始的储能模量能够达到 370 kPa 和 380 kPa，但 SBR/Talc 混炼胶的储能模量仅有 345 kPa。低应变下的 G' 主要由填充网络主导。特别是填料网可以捕获大量的橡胶链，而被捕获的橡胶可以作为一个刚性填料来增加 G' 。随着应变的增加，SBR/Talc、SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 混炼胶的 G' 均急剧减小，这是由于在振荡剪切下，捕获的橡胶从填充网络中释放出来。因此，在大应变区域的 G' 要由界面相互作用和网络交联密度决定。与 SBR/Talc 相比，SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 在大应变下表现出更高的 G' ，表明 SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 固化网络的强度就越高并且具有更强的界面相互作用。值得注意的是，SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 的 G' 随着填料剂量的增加而持续增加，这可能是由于交联密度的增加导致。

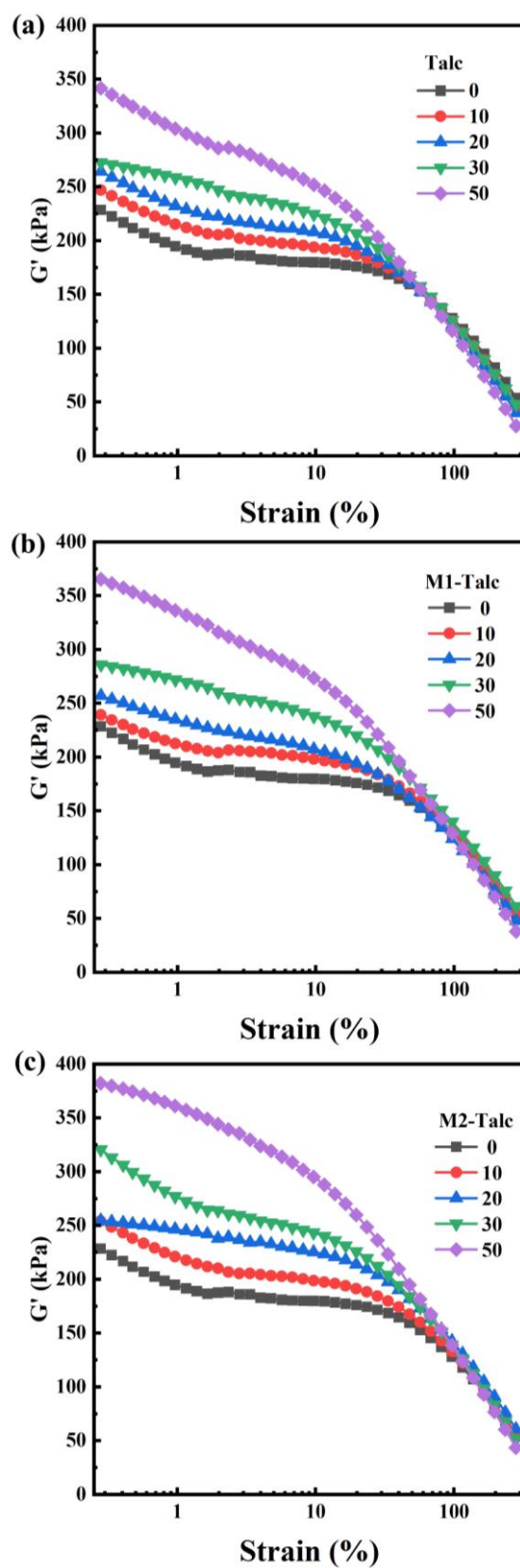


图 3-3 (a) SBR/Talc, (b) SBR/M1-Talc 和(c) SBR/M2-Talc 混炼胶的应变扫描曲线

Fig.3-3 Strain scan curves of (a) SBR/Talc, (b) SBR/M1-Talc and (c) SBR/M2-Talc rubber compounds

3.3.3 SBR 混炼胶的硫化特性

3.3.3.1 SBR 硫化胶的硫化曲线

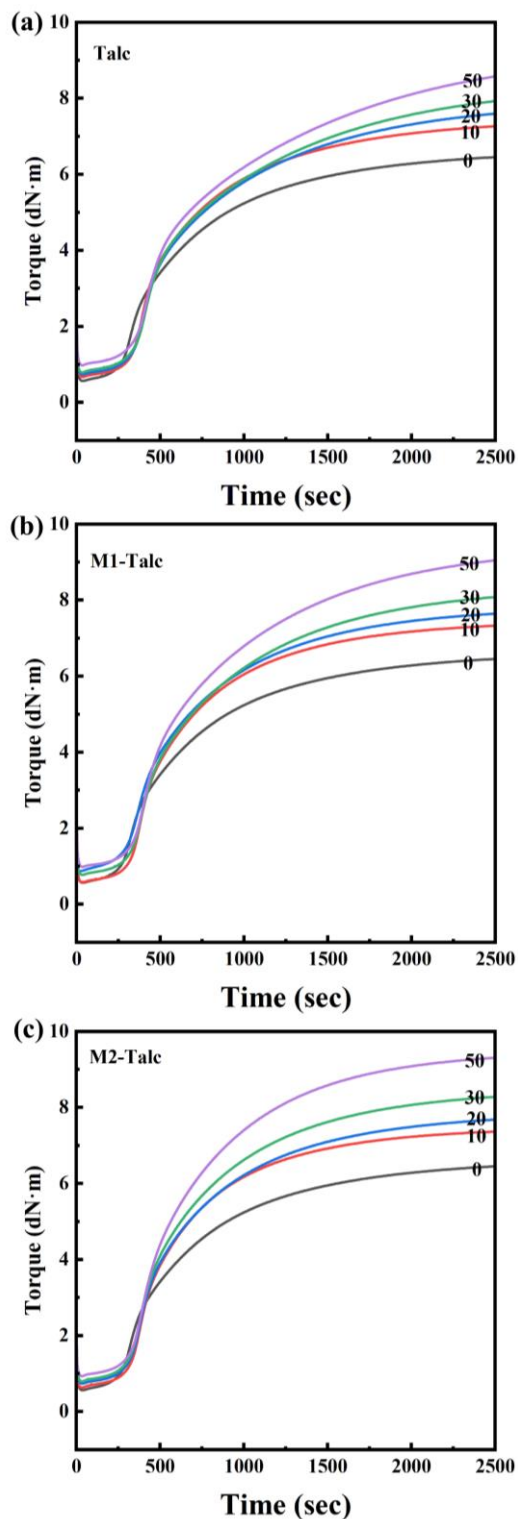


图 3-4 (a) SBR/Talc, (b) SBR/M1-Talc 和(c) SBR/M2-Talc 混炼胶的硫化曲线

Fig.3-4 Curing curves of (a) SBR/Talc, (b) SBR/M1-Talc and (c) SBR/M2-Talc rubber compounds

通过在 170°C 条件下的流变仪上监测 SBR/Talc、SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 混炼胶的硫化曲线，所有样品的硫化特性如图 3-4 所示，可以看出，由于固体橡胶在内混炼机中熔化，扭矩首先减小，并在称为烧焦时间 (t_{s1}) 的时间达到最小扭矩 (M_L)。一旦在时间 t_{s2} 发生硫交联 (硫化)，由于网络结构更粘滞，扭矩首先迅速增加，然后随着时间的推移逐渐增加，直到达到最大扭矩 (M_H)。图 3-4a、图 3-4b 和图 3-4c 分别为 SBR/Talc, SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 混炼胶的硫化特性对比。SBR/Talc 混炼胶扭矩随填料用量的增大而快速增加，50 份时扭矩达到最高值，M1-Talc 和 M2-Talc 对于 SBR 的扭矩提升明显高于 Talc。在图 3-4a 中，在 2500 s 的固化时间内 SBR/Talc 混炼胶仅仅展示出扭矩下降的焦烧区间和扭矩上升的正硫化区间，而图 3-4b 和图 3-4c 中 SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 混炼胶的固化特征均为固化平台扭矩或平固化。这表明 PIPMVT-10 和 PIPMVT-20 的加入缩短了 SBR/Talc 复合材料的硫化时间，加快了硫化速度。

3.3.3.2 SBR 硫化胶的硫化参数

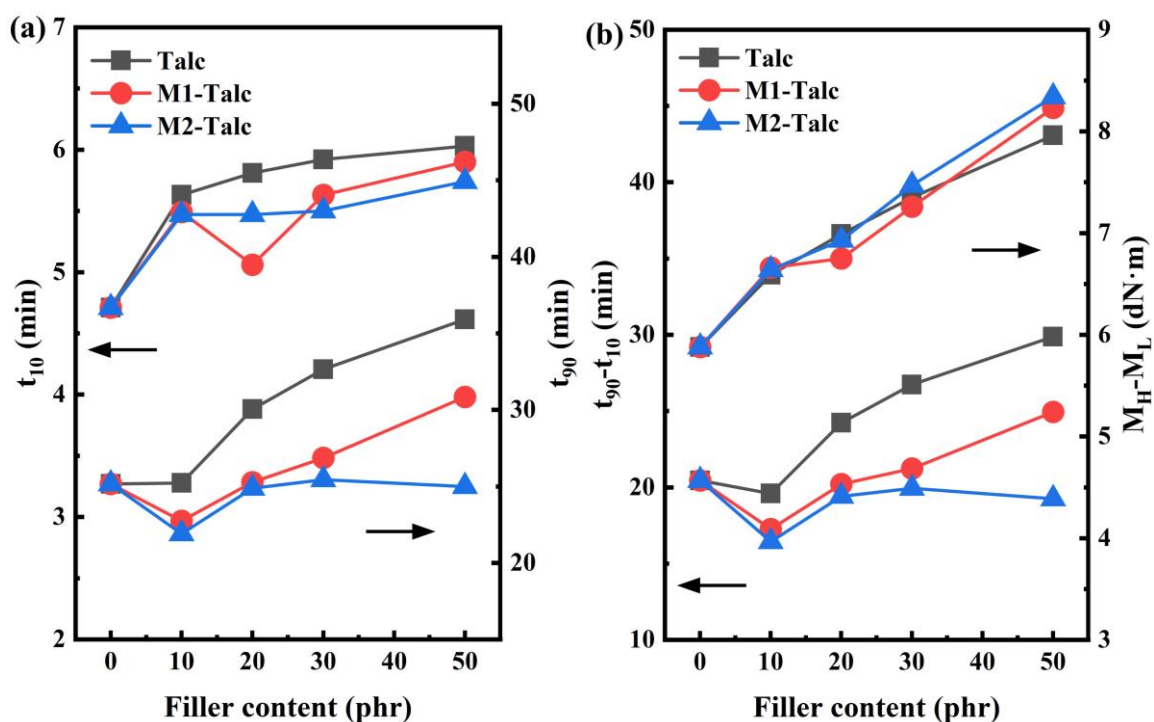


图 3-5 SBR 混炼胶的硫化参数: (a) t_{10} 和 t_{90} , (b) $t_{90}-t_{10}$ 和 M_H-M_L

Fig.3-5 Vulcanization parameters of SBR rubber compound: (a) t_{10} and t_{90} , (b) $t_{90}-t_{10}$ and M_H-M_L

表 3-1 Talc 填充的 SBR 混炼胶的硫化参数

Table 3-1 Vulcanization parameters of Talc-filled SBR rubber compounds

Filler	t_{s1} (min)	t_{90} (min)	$t_{90}-t_{s1}$ (min)	CRI (min^{-1})
Talc-0	5.20	25.16	19.96	5.01
Talc-10	6.05	25.22	19.17	5.22
Talc-20	6.21	30.04	23.83	4.20
Talc-30	6.30	32.65	26.35	3.80
Talc-50	6.33	35.91	29.58	3.38
M1-Talc-10	5.89	22.75	16.86	5.93
M1-Talc-20	5.55	25.27	19.72	5.07
M1-Talc-30	5.98	26.86	20.88	4.79
M1-Talc-50	6.11	30.84	24.73	4.04
M2-Talc-10	5.89	21.91	16.02	6.24
M2-Talc-20	5.86	24.88	19.02	5.26
M2-Talc-30	5.81	25.44	19.63	5.09
M2-Talc-50	5.93	24.99	19.06	5.25

硫化动力学分析结果如图 3-5 所示, 揭示了不同填料体系对 SBR 硫化行为的影响规律。由图 3-5a 可见, 当填料添加量增加时, SBR/Talc 体系的焦烧时间 (t_{10}) 保持相对稳定, 而经 M1-Talc 和 M2-Talc 改性的体系 t_{10} 呈现适度缩短趋势。体系的最佳硫化时间 (t_{90}) 显示出明显的差距: SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 较 SBR/Talc 的 t_{90} 则呈现急剧下降趋势。当填料负载量达到 50 份时, SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 的 t_{90} 分别降至 30.84 min 和 24.99 min, 较 SBR/Talc 体系分别缩短了 14.1%和 30.4%。通过计算硫化速率指数 ($t_{90}-t_{10}$) 发现 (图 3-5b), 说明填料改性对硫化动力学具有显著促进作用。当填料添加量增至 50 份时, 改性体系硫化速率指数分别降至 24.94 min (SBR/M1-Talc) 和 19.25 min (SBR/M2-Talc), 较 SBR/Talc 混炼胶 (29.88 min) 分别提升 15.5%和 35.8%。表 3-1 所示的硫化反应指数 (CRI) 计算结果与此趋势高度吻合, 进一步验证了改性填料对硫化过程的加速效应。这种加速作用可能与噻唑类化合物含量的增加密切相关, 推

测归因于其与 Zn^{2+} 或 Mg^{2+} 的协同作用, 通过促进关键金属配合物的形成优化了硫化中间体构建过程^[105]。交联密度分析显示 (图 3-5b), 所有体系中的 M_H-M_L 差值均随填料量增加而增大, 其中 SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 混炼胶表现出更显著的增长趋势。这表明 M1-Talc 和 M2-Talc 的引入不仅能加速硫化进程, 还可有效提升复合材料的交联网络密度。这种双重增效作用可能源于改性填料表面活性基团与橡胶基体间增强的界面相互作用, 以及优化硫化反应动力学带来的更完善交联结构。

3.3.4 SBR 硫化胶的力学性能

当 SBR 复合材料在拉伸测试中受到外力作用时, 样品会发生拉伸变形。随着拉伸力的增加, 拉伸应力逐渐增大, 直到材料发生断裂, 此时可以测得拉伸强度和断裂伸长率。这一章报道了 SBR 复合材料的拉伸强度、在 100% 和 300% 应变条件下的恒定拉伸应力和断裂伸长率。相关实验结果分别呈现在图 3-6a 至图 3-6d 中。

图 3-6a 展示了 SBR/Talc、SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 硫化胶的拉伸强度。未填充的纯 SBR 的拉伸强度为 2.4 MPa, 低于经过 Talc、M1-Talc 和 M2-Talc 填充改性的硫化胶。在填料含量增加的情况下, SBR 硫化胶的拉伸强度逐渐增大, 然而 SBR/Talc 硫化胶的拉伸强度仍显著低于 SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 硫化胶。随着填料量增至 50 份时, SBR/Talc 硫化胶的拉伸强度达到 5.5 MPa, 而 SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 硫化胶的拉伸强度分别为 7.4 MPa 和 9.8 MPa, 分别提高了 34.5% 和 78.1%。研究表明, PIPMVT-10 和 PIPMVT-20 能够显著改善 SBR/Talc 复合材料的拉伸强度, 尤其是在高含量的 M1-Talc 和 M2-Talc 填充时, 噻唑基团与 Zn^{2+} 或 Mg^{2+} 形成金属配位键, 增强了 SBR 与 Talc 之间的界面相互作用, 进而在界面处形成了大量的界面牺牲键, 有效改善了两者的界面结合力, 从而提升了复合材料的拉伸强度。

图 3-6b 和图 3-6c 显示, 100% 和 300% 延伸率下的拉伸应力是一致的。当填料份数增加时, 拉伸应力也会增加, SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 的拉伸应力显著高于 SBR/Talc 硫化胶。纯 SBR 在 100% 和 300% 定伸应力分别为 0.71 MPa 和 1.3 MPa, 当填料增加到 50 份时 M2-Talc 填充的 SBR 则具有最高的拉伸应力分别为 1.35 MPa 和 2.05 MPa。改性滑石粉的增强效应也得到了体现。

图 3-6d 为 SBR 硫化胶的断裂伸长率。当 Talc 的份数从 30 份增加到 50 份时, SBR/Talc 硫化胶的断裂伸长率从 668%增加到 772%, 但 SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 硫化胶的断裂伸长率分别从 720%和 740%增加到 840%和 930%。总体趋势类似于图 3-5b 中的交联密度趋势, 这与橡胶链的柔韧性密切相关。较高的交联密度使得结构在断裂前的延展度更大, 有助于橡胶链在结构延伸过程中更容易拉伸, 从而导致更高程度的应变诱导结晶, 能够承受进一步的延伸, 从而增加断裂延伸率。

撕裂强度是对材料抗撕裂性能的一种度量。与其他力学性能一样, 它与交联密度和填料与橡胶的相互作用有关。结果如图 3-6e 所示。撕裂强度随着填料和橡胶之间相互作用的增加而增加, 可以通过增加填料的量或对填料颗粒进行表面处理来实现。将 Talc 从 20 至 50 份增加可获得更高的撕裂强度, 当填料份数为 50 份时, SBR/Talc 的撕裂强度为 22.8 kN/m, SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 分别为 23.8 kN/m 和 25.6 kN/m, 相对应提高了 4.4%和 12.3%。对比结果表明, SBR/M2-Talc 与橡胶链的相互作用更强。

SBR 硫化橡胶样品在 100℃ 下经受 22 小时压缩后卸载, 其厚度恢复但仍小于原始值。压缩永久变形通过厚度变化与原始厚度的百分比表征。结果如图 3-6f 所示。试样的压缩值越高, 其变形程度越高。当填料份数为 30 份时, SBR/Talc 硫化胶的压缩值为 12.5%, SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 硫化胶分别为 9.5%和 8.6%; 当填料份数为 50 份时, SBR/Talc 硫化胶的压缩值为 13.5%, SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 硫化胶分别为 10%和 9.04%。可以看出, SBR/M2-Talc 在试验中变形最小, 填料份数在 30 份和 50 份时, 相对未改性丁苯橡胶压缩值降低 30.7%和 33%。随着 Talc 含量的增加, 样品在压缩时的变形也增大。通过比较 3-5b 和 3-6f 可以看出, 压缩永久变形结果的趋势与交联密度的趋势相反, 这意味着交联密度较高的样品能够更好地承受压缩的影响。

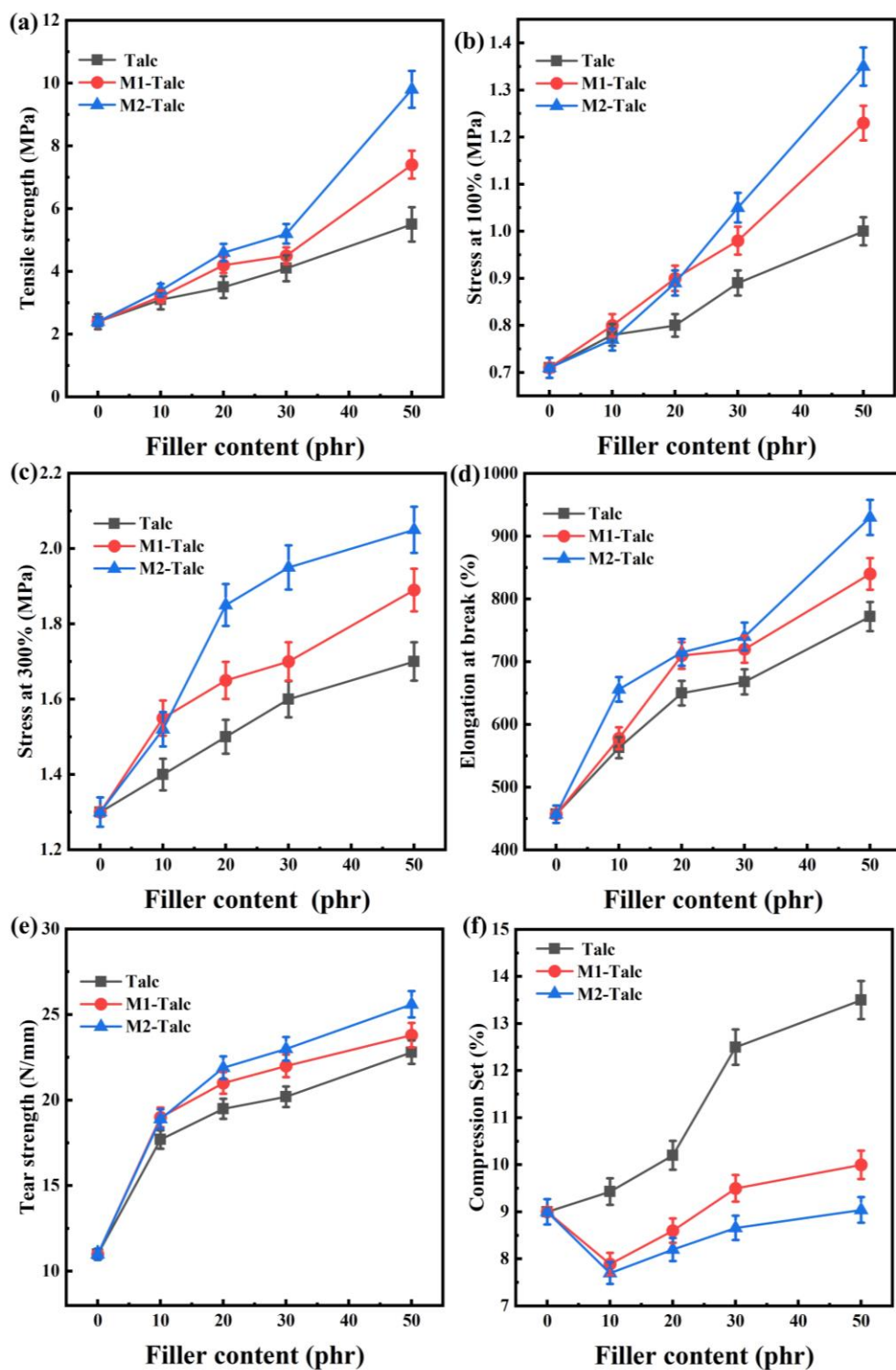


图 3-6 Talc 填充的 SBR 复合材料的(a)拉伸强度, (b)100%定伸应力, (c)300%定伸应力, (d)断裂伸长率, (e)撕裂强度和(f)永久压缩变形

Fig.3-6 (a) tensile strength, (b) 100% tensile stress, (c) 300% tensile stress, (d) elongation at break, (e) tear strength, and (f) permanent compression set of Talc-filled SBR composites

3.3.5 SBR 复合材料的玻璃化吸附层质量分数

表 3-2 Talc 填充的 SBR 混炼胶和硫化胶的 MDSC 结果

Table 3-2 MDSC results of Talc-filled SBR rubber compounds and vulcanized rubbers

填料	混炼胶			硫化胶		
	$W_g/\%$	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_g/^{\circ}\text{C}$	$W_g/\%$	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_g/^{\circ}\text{C}$
Talc-0	/	-57.1±0.3	7.4±0.4	/	-49.5±0.5	8.0±0.4
Talc-10	1.3±0.3	-57.1±0.3	6.1±0.4	8.2±0.5	-49.8±0.3	7.4±0.3
Talc-20	7.4±0.3	-56.1±0.3	5.7±0.3	9.4±0.3	-49.1±0.3	7.2±0.6
Talc-30	8.2±0.2	-56.1±0.3	5.6±0.2	11.1±0.3	-48.7±0.2	6.4±0.3
Talc-50	9.2±0.4	-56.2±0.2	5.3±0.3	11.5±0.2	-49.0±0.2	5.9±0.4
M1-Talc-10	7.1±0.3	-56.2±0.2	5.9±0.4	10.1±0.3	-49.9±0.2	7.3±0.2
M1-Talc-20	10.4±0.2	-55.8±0.3	4.9±0.3	15.9±0.2	-49.9±0.3	6.2±0.3
M1-Talc-30	20.5±0.2	-56.2±0.5	4.6±0.3	16.1±0.3	-48.6±0.3	5.6±0.3
M1-Talc-50	22.5±0.2	-56.2±0.3	4.5±0.5	25.9±0.2	-49.3±0.5	5.3±0.4
M2-Talc-10	13.3±0.5	-56.3±0.6	5.2±0.5	10.6±0.3	-50.2±0.6	6.8±0.4
M2-Talc-20	19.7±0.2	-56.3±0.4	4.9±0.3	20.6±0.7	-48.9±0.2	5.3±0.3
M2-Talc-30	24.1±0.4	-56.3±0.2	4.6±0.2	38.5±0.3	-48.3±0.3	4.8±0.5
M2-Talc-50	35.8±0.3	-55.3±0.3	3.8±0.3	43.3±0.4	-50.1±0.4	3.7±0.3

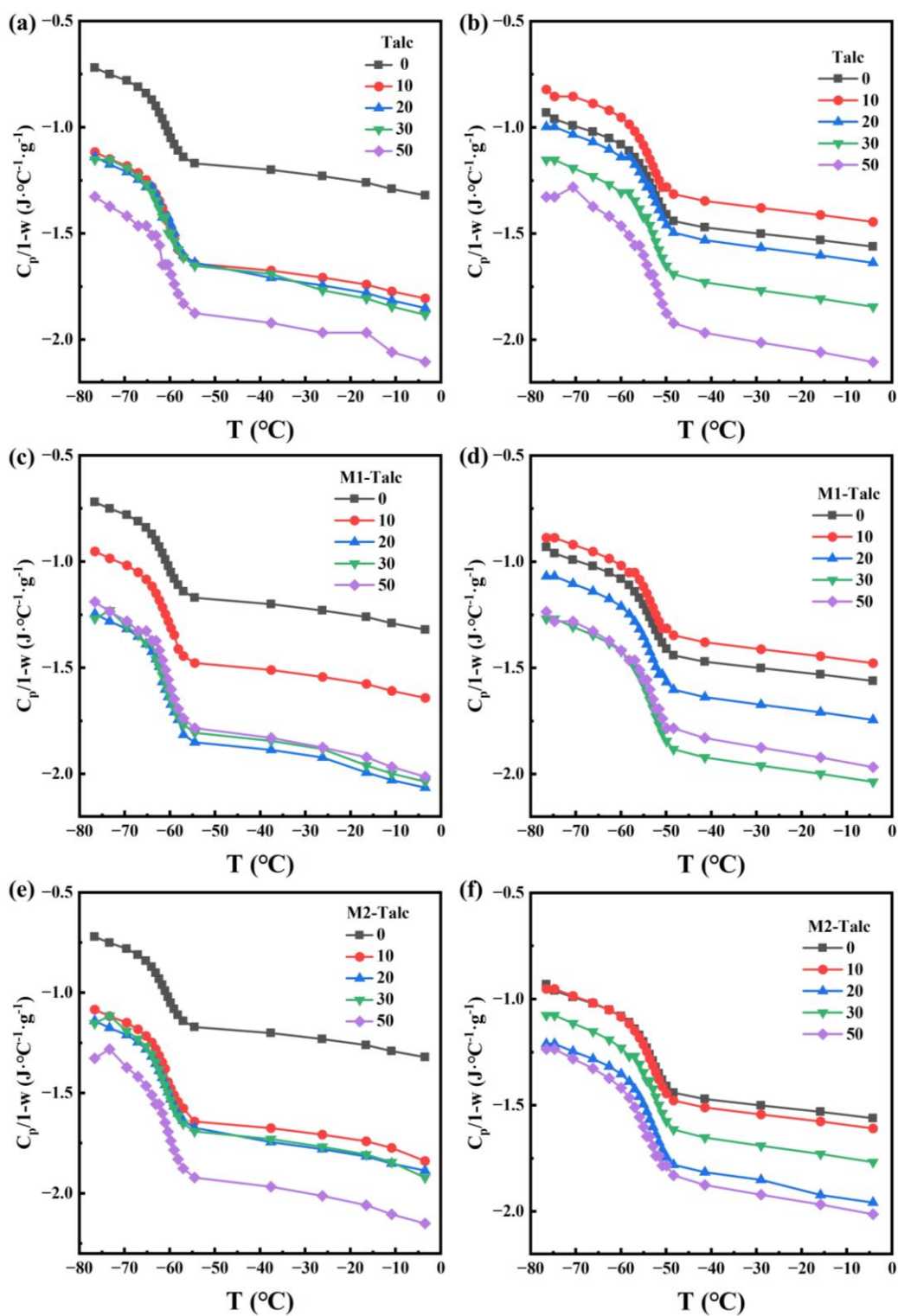


图 3-7 SBR/Talc (a)混炼胶和(b)硫化胶，SBR/M1-Talc (c)混炼胶和(d)硫化胶和 SBR/M2-Talc (e)混炼胶和(f)硫化胶的 MDSC 曲线

Fig.3-7 MDSC curves of SBR/Talc (a) rubber compound and (b) vulcanized rubber, SBR/M1-Talc (c) rubber compound and (d) vulcanized rubber and SBR/M2-Talc (e) rubber compound and (f) vulcanized rubber

基于调制式差示扫描量热法 (MDSC) 的界面吸附行为研究结果如图 3-7 及表 3-2 所示, 揭示了滑石粉表面改性对丁苯橡胶复合材料界面结合层形成的影响机制。实验数据显示, 玻璃化吸附层质量分数 (w_g) 与填料比表面积及表面活性呈显著正相关: 在相同填料含量下, 经 PIPMVT 改性的 M1/M2-Talc 体系 w_g 值显著高于未改性 Talc 体系, 且该差异在硫化后进一步扩大。当填料负载量达到 50 份时, M1-Talc 和 M2-Talc 硫化胶的 w_g 分别达到 25.9% 和 43.3%, 较未改性体系 (11.5%) 分别提升 125% 和 276%, 证实表面修饰显著增强了填料-基体界面相互作用。这种界面强化效应主要源于改性剂分子中的噻唑基团与 Zn^{2+} 的配位作用: 通过形成金属-有机配位网络, 在填料表面构建了动态交联节点, 有效提升了界面结合能。根据吸附层理论, 这种强相互作用导致更多橡胶分子链被锚定在填料表面, 形成受限运动层, 从而显著增加界面吸附层比例。值得注意的是, 混炼胶与硫化胶的 w_g 差异 ($\Delta w_g = 12.5\%$ 对于 M2-Talc/50 份) 表明硫化过程中动态配位键的进一步优化, 促进了次级交联网络的形成。玻璃化转变温度 (T_g) 分析显示, 所有体系的 T_g 变化幅度 (ΔT_g) 均小于 1.5°C , 这与界面双效应机制相吻合: 受限吸附层中分子链段运动受阻^[106]; 自由橡胶相分子链的协同运动性增强^[107-109]。研究结果从分子动力学层面揭示了有机-无机界面设计对橡胶复合材料性能的调控规律。

3.3.6 SBR 硫化胶的动态力学分析

图 3-8 的动态力学分析 (DMA) 揭示了表面改性滑石粉 (M2-Talc) 对 SBR 粘弹性行为的调控机制。实验数据显示, 当填料负载量增至 50 份时, SBR/M2-Talc 体系的储能模量 (E') 较未改性体系提升, 证实 M2-Talc 的刚性增强效应。改性体系损耗因子 ($\tan\delta$) 的同步降低揭示了界面相互作用的强化机制: 在 -20°C 时, SBR/M2-Talc 的 $\tan\delta$ 峰值较 SBR/Talc 降低, 表明动态形变过程中分子链摩擦耗能减少。这种效应归因于 PIPVMT 改性剂与 Zn^{2+} 的配位化学作用而形成 (Zn^{2+} -噻唑) 配位网络, 在填料表面构建了动态交联节点。该结构通过双重机制抑制能量耗散: 配位键将橡胶分子链锚定在填料表面, 限制其不可逆滑移; 机械能通过配位键的可逆断裂-重组过程耗散^[110]。

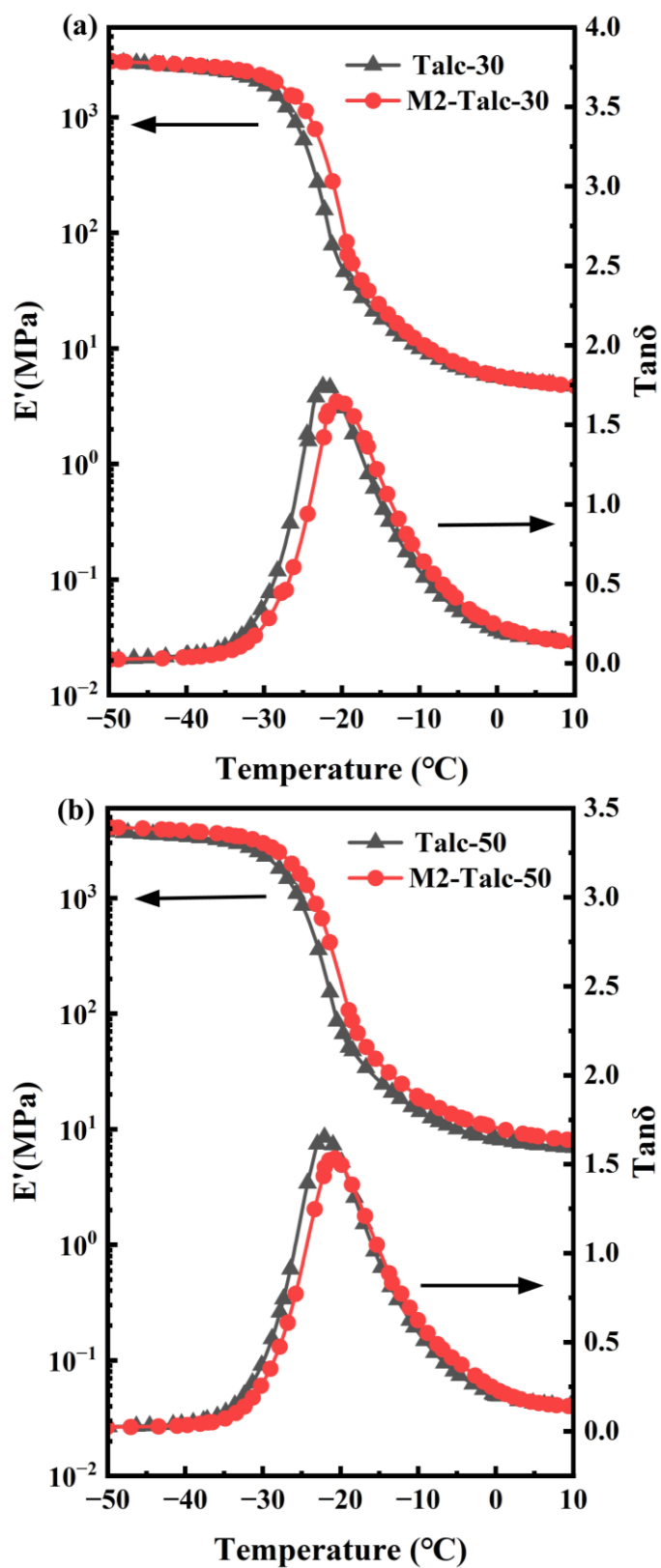


图 3-8 (a) 30 份和(b) 50 份 Talc 填充的 SBR 复合材料的动态力学分析曲线

Fig.3-8 Dynamic mechanical analysis curves of (a) 30 phr and (b) 50 phr Talc-filled SBR composites

3.3.7 Talc 在 SBR 中的分散情况

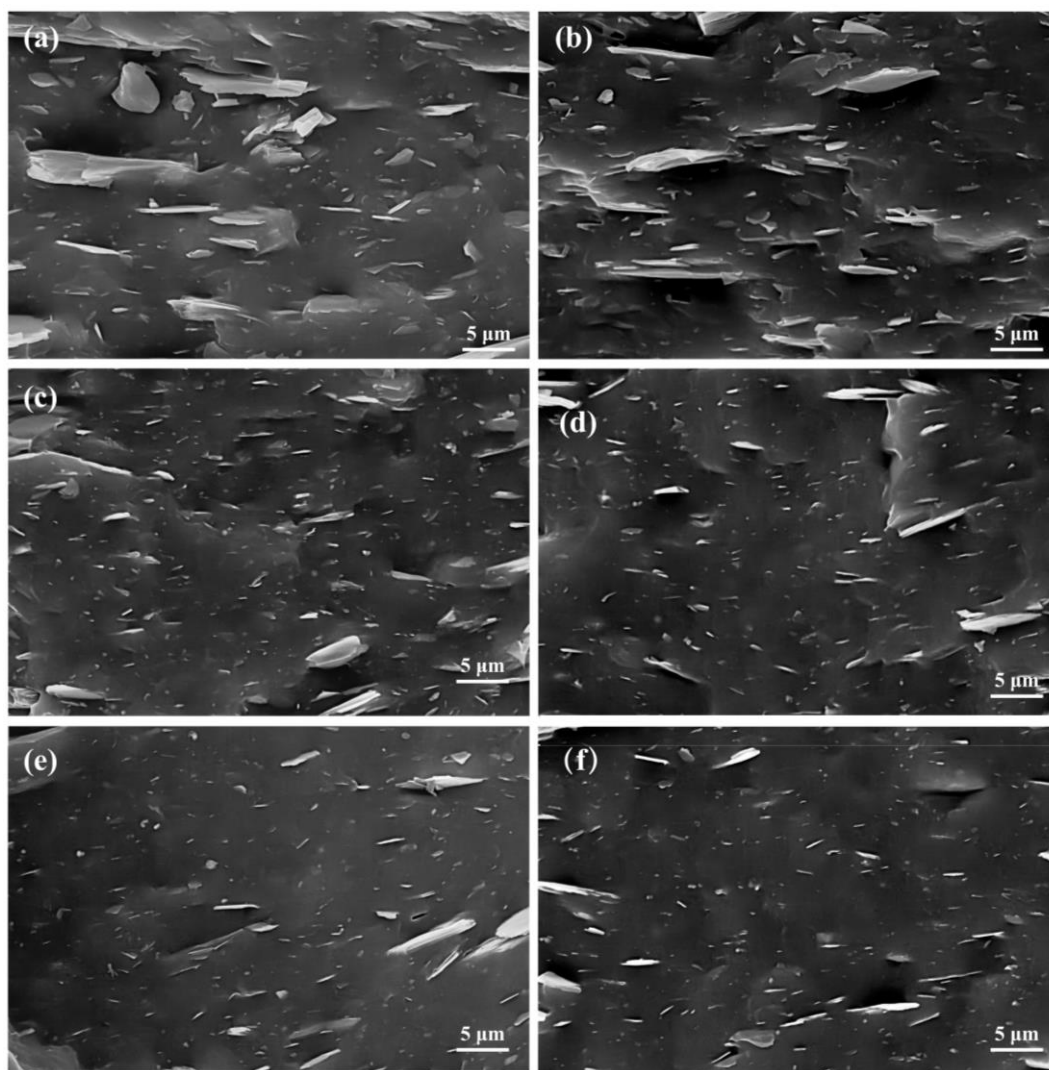


图 3-9 含 30 和 50 份填料的 SBR/Talc 复合材料(a 和 b)，SBR/M1-Talc 复合材料(c 和 d)，
和 SBR/M2-Talc 复合材料的扫描电镜 (e 和 f)

Fig.3-9 SEM of SBR/Talc composites with 30 and 50 fillers (a and b), SBR/M1-Talc composites
(c and d), and SBR/M2-Talc composites (e and f)

图 3-9 所示的扫描电子显微镜 (SEM) 分析揭示了滑石粉表面改性对 SBR 复合材料微观结构的影响规律。通过液氮淬冷法获得的断裂面形貌显示，所有体系均呈现典型的填料-基体多相结构特征，其中浅色区域对应滑石粉相，深色连续相为橡胶基体。未改性 SBR/Talc 体系（图 3-9a 和图 3-9b）显示出明显的填料聚集现象：当填料含量增至 50 份时，滑石粉聚集体尺寸超过 $10\ \mu\text{m}$ ，且存在明显的相界面脱粘裂纹。这种宏观相分离归因于滑石粉表面羟基与橡胶分子的极性失配，导致界面结合能降低。相比之下，当填料为 50 份时，经 PIPMVT 改性的

M1/M2-Talc 体系（图 3-9d 和图 3-9f）展现出显著优化的分散状态：改性填料聚集体尺寸降至 $2\ \mu\text{m}$ 以下；断裂面呈现类韧性断裂特征，表面粗糙度降低，且裸露填料比例下降，表明改性剂通过（ Zn^{2+} -噻唑）配位键实现了填料-基体的化学键合；这种纳米尺度的分散优化与界面强化作用，可解释前期研究中改性体系交联密度提升的现象。这与动态力学分析（DMA）中储能模量（ E' ）增加高度吻合。该研究从介观尺度揭示了表面化学修饰对橡胶复合材料界面工程的调控机制。

3.3.8 SBR 硫化胶的应力松弛

图 3-10 的动态应力松弛测试结合表 3-3 的定量分析，揭示了 Talc 表面改性对 SBR 复合材料粘弹弛豫行为的调控机制。在给定的填料含量下，SBR/Talc 复合材料的松弛程度和松弛速率都是最高的，而 SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 复合材料的松弛程度和松弛速率相对较低。实验数据表明，经 PIPMVT 改性的 M1/M2-Talc 体系显著抑制了应力松弛现象：当填料负载量达 50 份时，SBR/M2-Talc 的 σ_R 为 0.572 较未改性体系提升 21.9%，且松弛速率参数 $|b|$ 由 0.108 降至 0.106，表明其网络稳定性增强。

表 3-3 50%恒定应变下 Talc 填充的 SBR 硫化胶的应力松弛因子(σ_R)和松弛速率($|b|$)

Table 3-3 Stress relaxation factor (σ_R) and relaxation rate ($|b|$) of Talc-filled SBR vulcanized rubber under 50% constant strain

填料	30 phr		50 phr	
	σ_R	$ b $	σ_R	$ b $
Talc	0.494	0.113	0.469	0.108
M1-Talc	0.501	0.112	0.489	0.107
M2-Talc	0.655	0.089	0.572	0.106

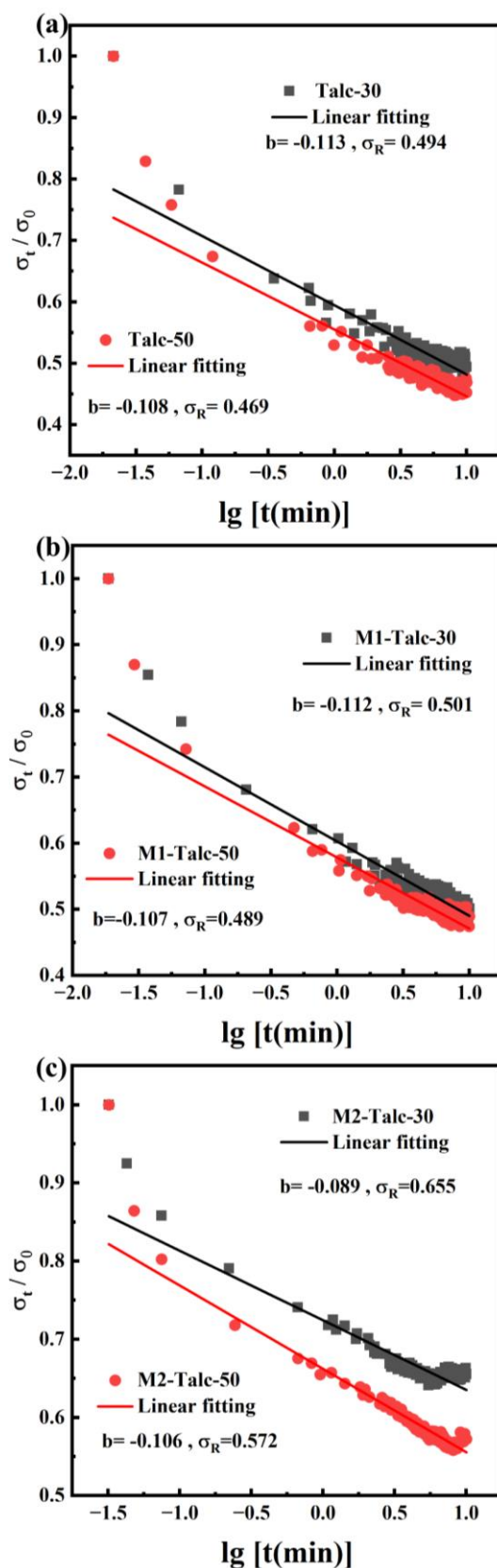


图 3-10 (a) SBR/Talc, (b) SBR/M1-Talc 和(c) SBR/M2-Talc 硫化胶的应力松弛

Fig.3-10 Stress relaxation of (a) SBR/Talc, (b) SBR/M1-Talc and (c) SBR/M2-Talc vulcanized rubbers

3.3.9 SBR 硫化胶的应力软化

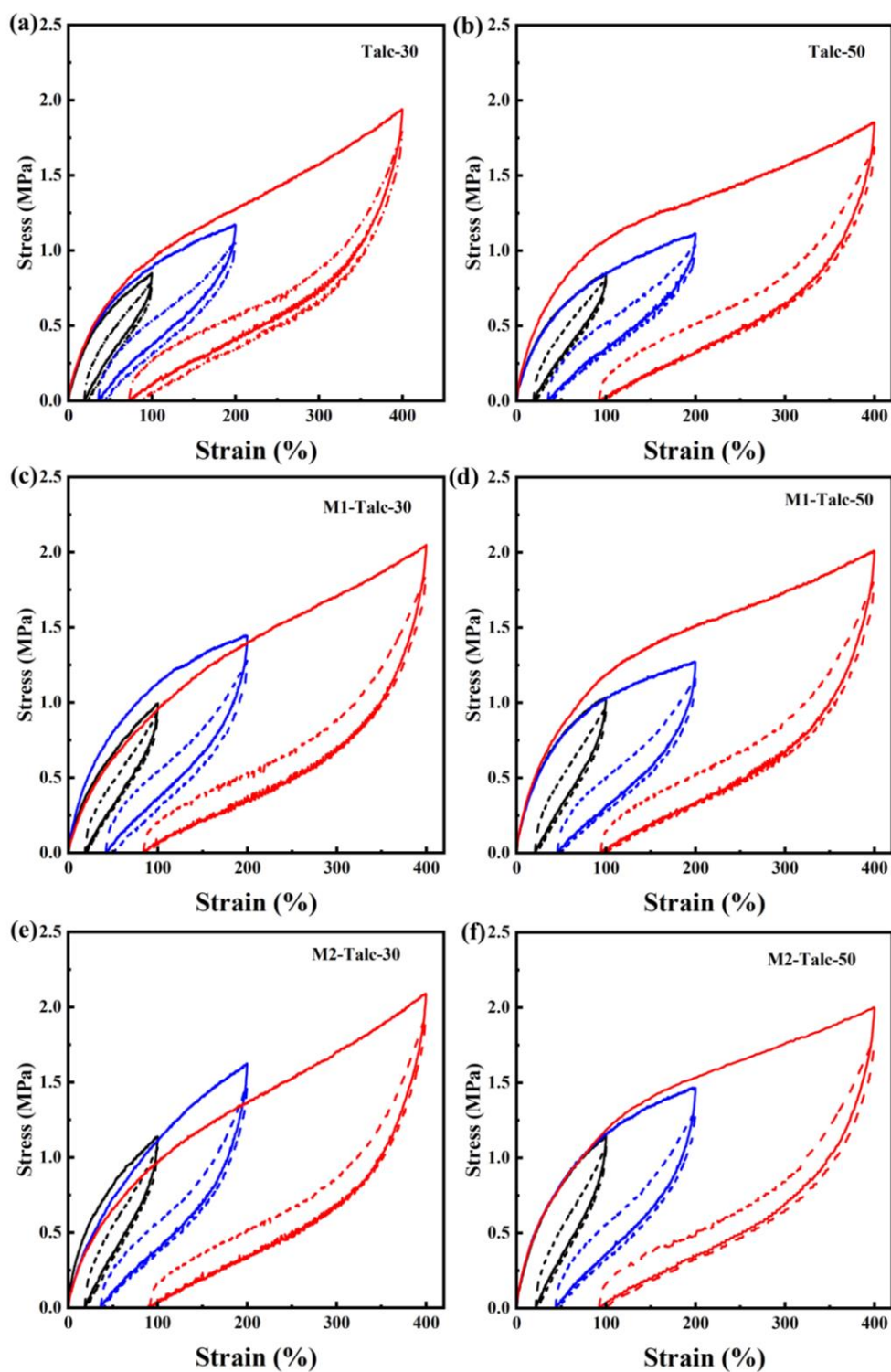


图 3-11 SBR/Talc (a)和(b), SBR/M1-Talc (c)和(d), 和 SBR/M2-Talc (e)和(f)复合材料在 100%、200%和 400%给定应变下的应力软化行为, 第一圈 (实线), 第二圈 (划线)

Fig.3-11 Stress softening behavior of SBR/Talc (a) and (b), SBR/M1-Talc (c) and (d), and SBR/M2-Talc (e) and (f) composites at 100%, 200% and 400% given strain, first circle (solid line), second circle (scribing)

表 3-4 Talc 填充的 SBR 复合材料在 100%、200%和 400%应变下的应力软化程度(H_R)Table 3-4 H_R of Talc-filled SBR composites at 100%, 200% and 400% strain

填料	H_R of 100% extension (%)		H_R of 200% extension (%)		H_R of 400% extension (%)	
	30 phr	50 phr	30 phr	50 phr	30 phr	50 phr
Talc	45.85	51.86	62.47	63.72	77.01	82.02
M1-Talc	54.52	58.18	70.55	72.04	82.81	83.34
M2-Talc	58.66	60.02	72.96	73.77	83.81	84.21

图 3-11 和表 3-4 的循环拉伸实验表明, 滑石粉改性显著抑制了 SBR 复合材料的 Mullins 效应^[11](应力软化)。实验结果显示: 当填料量增至 50 份时, SBR/M1-Talc 和 SBR/M1-Talc 硫化胶在 100%、200%、400%应变下的 H_R 分别达 58.18-60.02%、72.04-73.77%、83.34-84.21%, 均高于未改性体系 (51.86%、63.72%、82.02%), 且差异随应变增大而增大。尤其在 30 份填料时, SBR/M1-Talc 和 SBR/M1-Talc 硫化胶在 200%应变下的 H_R 值 (70.55%、72.96%) 较 SBR/Talc (62.47%) 分别提升 12.9%和 16.8%。改性机理源于噻唑基团与 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 的配位作用, 形成动态可逆界面交联网络, 通过增强界面结合能与可逆键断裂能量耗散双重机制抑制应力软化。当填料量增至 50 份时, SBR/M2-Talc 硫化胶在 100%应变下的 H_R 增幅降低, 表明其网络稳定性更高。

3.4 本章小结

本章选择通过自由基聚合的方法, 制备了 4-甲基-5-乙烯基噻唑(MVT)和异戊二烯 (IP) 的单体摩尔比分别为 10%和 20%的液体橡胶, 聚 (异戊二烯-co-4-甲基-5-乙烯基噻唑) (PIPMVT-10 和 PIPMVT-20)。将 PIPMVT-10 和 PIPMVT-20 的溶液喷在 Talc 表面并干燥得到了改性滑石粉 M1-Talc 和 M2-Talc。将 Talc、M1-Talc 和 M2-Talc 作为增强 SBR 复合材料的性能的填料。PIPMVT-10 和 PIPMVT-20 中噻唑基团能与 Zn^{2+} 或 Mg^{2+} 在界面处形成界面牺牲键, 同时双键能够参与 SBR 的硫化。PIPMVT-10 和 PIPMVT-20 使 SBR/Talc 混炼胶的硫化时间缩短, 硫化速度加快。尤其是填料份数为 50 份时, SBR/PM1-Talc 和 SBR/M2-Talc 混炼胶的 $t_{90-t_{10}}$ 值为 24.94 min 和 19.25 min, 相较于 SBR/Talc 混炼胶的 29.88 min 分别加快了 15.5%和 35.8%。SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 复合材料中 Talc

的分散性能以及 Talc 与 SBR 之间的界面相容性明显优于 SBR/Talc，且玻璃化层的厚度增大。SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 相较于 SBR/Talc 复合材料的机械性能（拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度）提高。SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 硫化胶的应力松弛和应力软化效应明显优于 SBR/Talc 硫化胶。良好的力学性能和应力软化效应使 SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 复合材料针对密封件（压缩永久变形 8.7%）及减震器件领域展现优异应用潜力，为绿色高性能橡胶复合材料设计提供了新思路。

第 4 章 含噻唑的功能液体橡胶在丁苯橡胶/改性高岭土中的应用研究

4.1 引言

丁苯橡胶（SBR）是一种综合性能优异的橡胶，但其力学强度、耐磨性及抗老化能力仍不够理想，通过对其进行改性有望实现其性能调控。高岭土（Kaol）具有价格低廉、比表面积大和增强性能好等优点，是目前 SBR 改性研究的热点。但高岭土/SBR 界面相容性差，极易发生团聚、应力传递效率低等问题，限制了该材料的应用。

近年来，功能性液态橡胶由于具有结构可调节性的优点，在橡胶材料表面修饰方面表现出明显的优势。其中，含有噻唑基的液态橡胶，既可以起到增强填料分散性的作用，又可以使其兼具促硫化和抗氧化的双重作用。研究显示，噻唑基团通过物理缠结及化学键合作用强化界面结合强度，并作为硫化活性位点促进交联网络结构的优化，从而显著提升复合材料的动态力学性能。然而，目前关于含噻唑功能液体橡胶在高岭土填充 SBR 体系中的协同作用机制尚不明确，尤其是其对填料-基体界面特性、硫化动力学及长期服役性能的影响仍需系统研究。

系统研究了液体橡胶单体摩尔比（MVT/IP = 5%-25%）和数均分子量（4-22 kDa）变化对高岭土改性效果的影响及其在丁苯橡胶（SBR）复合材料中的增强机制。基于性能优化结果，选定异戊二烯（IP）与 4-甲基-5-乙烯基噻唑（MVT）单体摩尔投料比为 20%、 M_n 为 14 kDa 的聚合物即 PIPMVT-14 进行后续研究。将其引入高岭土填充 SBR 体系，系统探究 PIPMVT-14K 对复合材料微观结构、硫化特性、力学性能和热性质的调控作用。研究旨在揭示噻唑基团在界面增强与硫化促进中的协同效应，为开发高性能、多功能橡胶复合材料提供理论依据与技术支撑。

4.2 实验部分

4.2.1 实验药品及仪器

表 4-1 主要实验药品

Table 4-1 Main experimental chemicals

药品名称	药品等级	生产厂家
高岭土	5000 目	上海山镇工业有限公司

其余药品和 3.2.1 中的表 3-1 所示一致，主要仪器见 3.2.1 中表 3-2 所示。

4.2.2 喷雾干燥法制备改性高岭土

利用喷雾干燥法对高岭土进行了表面修饰，具体操作流程如下：将 2.2.2 中制备的液体橡胶（5.000 g）溶于二氯甲烷（250.000 g）形成均相溶液后，通过高压喷雾装置将其均匀负载于高岭土（250.000 g）表面。改性高岭土依次经 55℃ 鼓风干燥 12 h、45℃ 阶梯干燥 12 h、65℃ 热风强化干燥 12 h，最后，在 50℃ 的真空干燥箱中进行 12 h 的深度脱水，得到了最终产品改性高岭土。

4.2.3 SBR 混炼胶制备与硫化成型

表 4-2 丁苯橡胶的配方

Table 4-2 The recipe of SBR

编号	SBR	Kaol/PM-Kaol	S	DM	ZnO	SA
1	100	0	1.75	1.00	3.00	1.00
2	100	10	1.75	1.00	3.00	1.00
3	100	20	1.75	1.00	3.00	1.00
4	100	30	1.75	1.00	3.00	1.00
5	100	50	1.75	1.00	3.00	1.00

制备 Kaol 填充 SBR 混炼胶的配方如表 4-2 所示。本研究采用二段式混炼工艺制备高岭土填充 SBR 复合材料，一段混炼：将 SBR 生胶置于密炼机（KY-3220C-0.5L 型）中，于 90℃ 下塑炼 3 min 以降低分子链缠结度；随后采用梯度升温程序，依次在 110℃ 混炼温度下加入 1 份硬脂酸和 3 份氧化锌，持续混炼以形成活化界面；待温度升至 120℃ 后，分阶段引入经预处理的高岭土及其功能化改性产物 PM-Kaol，通过剪切速率（25 rpm）混炼以实现填料均匀分散，随后出

料并冷却至室温。熟成与二段混炼：将一段混炼胶静置熟成 24 h 以消除内应力；随后在 90℃ 密炼条件下，加入 1.75 份硫磺及 1 份促进剂 DM，混炼以确保硫化体系均匀分布，得到 SBR/Kaol 与 SBR/PM-Kaol 混炼胶。

硫化成型：利用无转子硫化仪 (GT-M3000A 型) 对混合胶的正硫化时间 (t_{90}) 进行测试，并将其放入平板式硫化仪中，在 15 MPa 和 170℃ 的硫化条件下对其进行模压硫化，得到 2 mm 厚的标准样品，硫化完成后于干燥器中静置 24 h 以消除残余应力。

4.2.4 测试与表征

测试与表征方法同上一章 3.2.4 一致。

4.3 结果与讨论

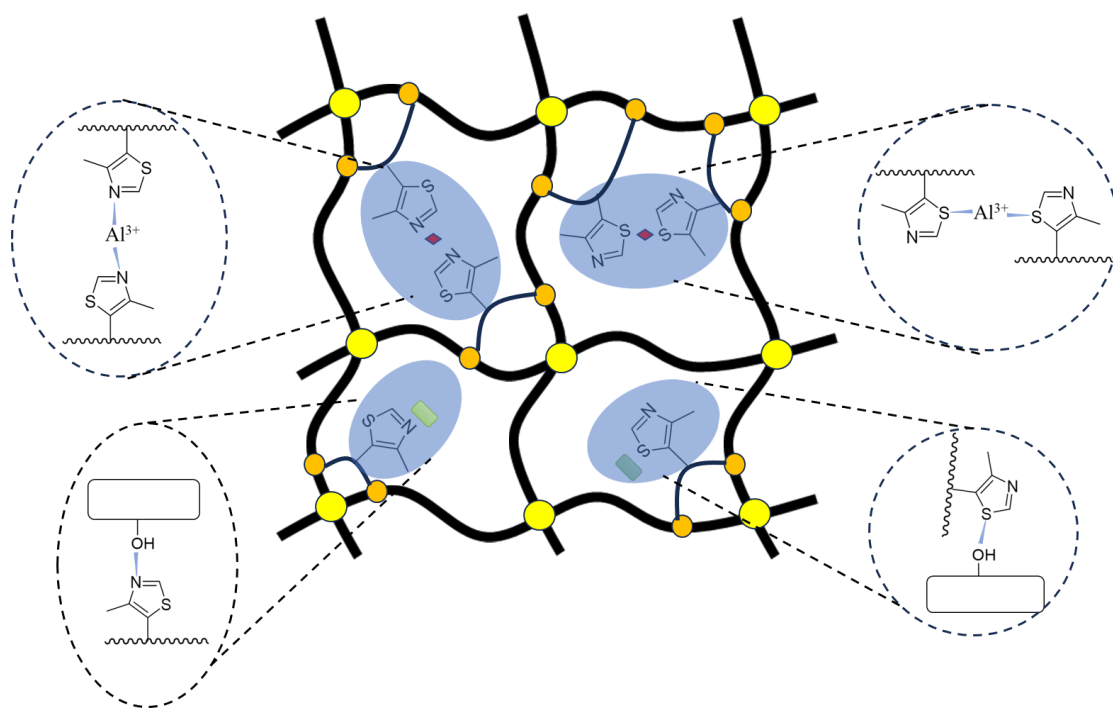


图 4-1 PIPMVT 改性 SBR/Kaol 复合材料的机理图

Fig.4-1 Mechanistic diagram of PIPMVT-modified SBR/Kaol composites

聚（异戊二烯-*co*-4-甲基-5-乙烯基噻唑）在 SBR/PM-Kaol 复合材料中的改性机理如图 4-1 所示。在 SBR/PM-Kaol 复合材料中，PIPMVT 的改性机理主要依赖于噻唑基团与 Kaol 表面的多重化学-物理协同作用。噻唑环中的氮原子和硫原子可通过氢键与高岭土表面的羟基 (-OH) 结合^[112]，增强聚合物基体与无机填料间的界面粘附力；同时，这些杂原子还可与高岭土晶格中的 Al^{3+} 形成动态金属配位键^[113]，在机械应力下作为可逆牺牲键耗散能量。异戊二烯链段中的双键则通

过硫磺硫化体系参与交联网络的形成, 实现与 SBR 基体的共价键合。这种金属配位键、氢键作用与共价交联形成的多尺度界面协同效应, 既改善了填料与基体的界面相容性, 又通过动态键的断裂-重组过程有效缓解应力集中和填料团聚现象, 最终实现复合材料力学性能与动态热机械响应的显著提升。

4.3.1 改性高岭土的红外光谱表征

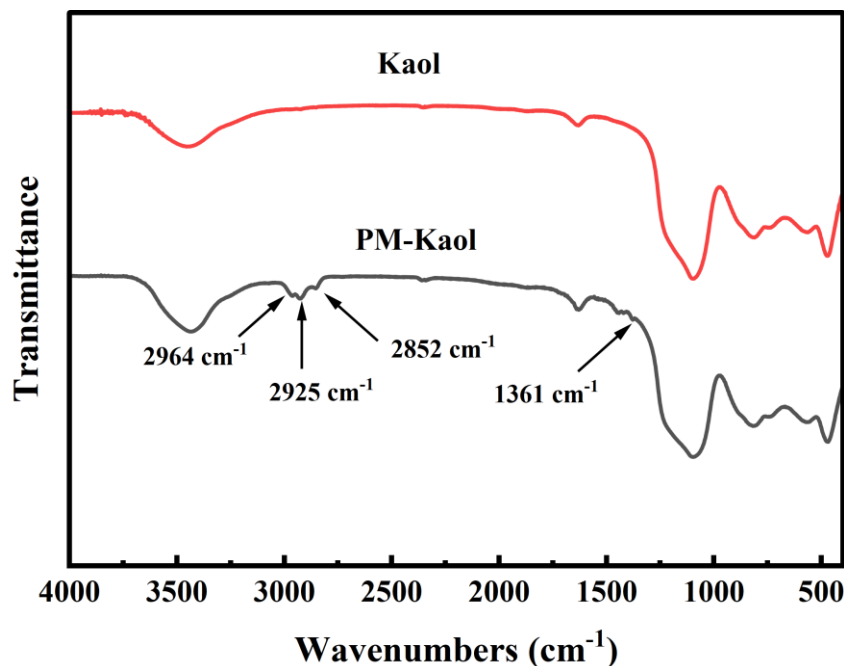


图 4-2 Kaol 和 PM-Kaol 的红外光谱图

Fig.4-2 Infrared spectra of Kaol and PM-Kaol

图 4-2 中高岭土 (Kaol) 与改性高岭土 (PM-Kaol) 的 FTIR 光谱对比表明: 原始 Kaol 在 $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内显示出表面羟基的伸缩振动特征峰, 而在 $1000-1150\text{ cm}^{-1}$ 区间则对应硅氧骨架 (Si-O-Si) 的反对称伸缩振动吸收峰。而经 PIPMVT 改性的 PM-Kaol 在 1369 cm^{-1} 处出现噻唑基团 C-N 键的特征吸收峰, 2964 cm^{-1} 处呈现聚异戊二烯链中甲基 C-H 的伸缩振动特征峰, 同时在 2925 cm^{-1} 与 2852 cm^{-1} 处观察到亚甲基 C-H 的弱振动峰。光谱特征表明, 改性后的 PM-Kaol 同时保留了高岭土的无机骨架结构, 并成功接枝了 PIPMVT 共聚物的有机官能团。

4.3.2 SBR 混炼胶的硫化特性

表 4-3 对比了 PIPMVT-Kaol 系列复合材料的硫化特性。发现如下: 当液体橡胶数均分子量 ($4-5\text{ kDa}$) 变化时, MVT 与 IP 不同摩尔比的 20 份 PIPMVT-Kaol 混炼胶的焦烧时间 (t_{10}) 为 $5.34 \pm 0.2\text{ min}$ 与正硫化时间 (t_{90}) 为 $32.84 \pm 2.0\text{ min}$

未发生显著波动,该现象证实改性处理未引发硫化促进剂的活性变化,在实现界面改性的同时保持了硫化工艺的安全性^[114]。当 MVT 与 IP 摩尔比为 1:5 时,不同分子量的功能液体橡胶中 PIPMVT-14K 和 PIPMVT-22K 缩短了正硫化时间,提高了硫化速率。

表 4-3 PIPMVT 改性 Kaol/SBR (20 份) 复合材料硫化参数

Table 4-3 Vulcanization parameters of PIPMVT-modified Kaol/SBR (20 phr) composites

Filler	t_{10}/min	t_{90}/min	$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	M_H-M_L/min
PIPMVT-5-20	5.24	34.79	29.56	7.01
PIPMVT-10-20	5.20	34.15	28.95	7.15
PIPMVT-20-20	5.44	31.62	26.20	7.18
PIPMVT-25-20	5.51	30.80	25.29	7.02
PIPMVT-6K-20	5.59	29.3	23.73	7.16
PIPMVT-11K-20	5.34	28.89	23.55	7.04
PIPMVT-14K-20	5.58	28.39	22.82	6.60
PIPMVT-22K-20	5.36	27.17	21.82	7.15

表 4-4 Kaol 填充的 SBR 混炼胶的硫化参数

Table 4-4 Vulcanization parameters of Kaol-filled SBR rubber compounds

Filler	ts_1/min	t_{90}/min	$t_{90}-ts_1/\text{min}$	$\text{CRI}/\text{min}^{-1}$
Kaol-0	5.20	25.16	19.96	5.01
Kaol-10	6.06	31.16	25.1	3.98
Kaol -20	5.97	36.02	29.96	3.33
Kaol -30	5.75	35.71	30.05	3.32
Kaol -50	5.55	36.32	30.77	3.24
PM- Kaol -10	5.97	27.07	21.10	4.74
PM- Kaol -20	5.96	28.39	21.86	4.57
PM- Kaol -30	5.76	27.62	22.43	4.45
PM- Kaol -50	5.10	26.09	20.99	4.76

硫化动力学特征如图 4-4 所示, 揭示了 Kaol 及其 PM-Kaol 对 SBR 硫化行为的差异化影响。图 4-3a 数据显示, 随着填料负载量提升至 50 份, 未改性 SBR/Kaol 体系的焦烧时间 (t_{10}) 由初始值微幅缩减, 而其最佳硫化时间 (t_{90}) 在 20-50 份范围内始终稳定于 35.71-36.32 min, 表现出典型惰性填料的硫化延迟效应。相比之下, 经表面改性的 SBR/PM-Kaol 体系展现出显著动力学优势: 当填料量由 20 份增至 50 份时, t_{90} 由 28.39 min 持续降至 26.09 min, 较同含量未改性体系的 t_{90} 时长显著缩短。图 4-3b 中硫化速率指数 ($t_{90}-t_{10}$) 定量分析进一步验证了改性体系的优越性。SBR/PM-Kaol 混炼胶在 50 份时的正硫化时间是 21.13 min, 较 SBR/Kaol 混炼胶显著降低 31.7%, 该现象与表 4-4 中 CRI 值的同步下降趋势相吻合。噻唑基团与 Al^{3+} 配位形成配合物, 通过金属-有机协同作用加速多硫键重排, 优化硫化动力学。交联密度演变规律显示 (4-3b), 改性体系 M_H-M_L 差值增幅显著高于未改性体系, 证实 PM-Kaol 在促进交联网络形成方面具有双重功能: 表面改性增强填料-基体界面作用, 形成致密物理交联网络; 硫化动力学优化促进硫自由基扩散, 构建完整化学交联网络。当填料量达到 50 份时, 改性体系的交联密度提升幅度达 7.8%, 这为复合材料力学性能的增强提供了结构基础。

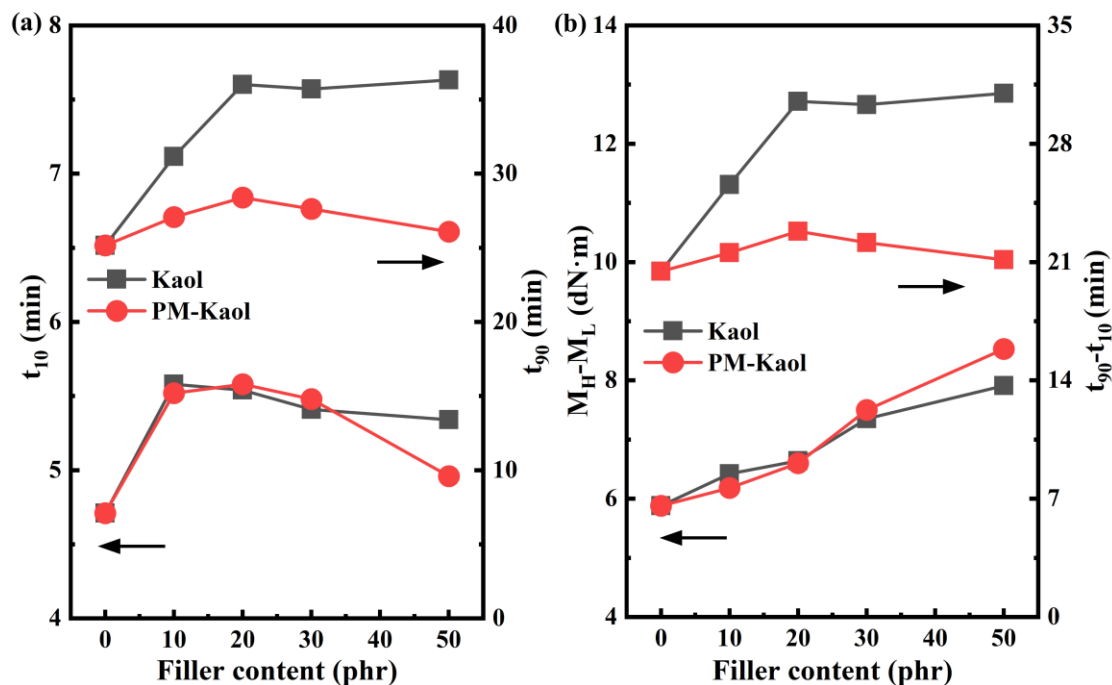


图 4-3 Kaol 填充的 SBR 混炼胶的硫化参数: (a) t_{10} 和 t_{90} , (b) $t_{90}-t_{10}$ 和 M_H-M_L

Fig.4-3 Vulcanization parameters of Kaol-filled SBR rubber compound: (a) t_{10} and t_{90} , (b) $t_{90}-t_{10}$ and M_H-M_L

4.3.3 SBR 硫化胶的力学性能

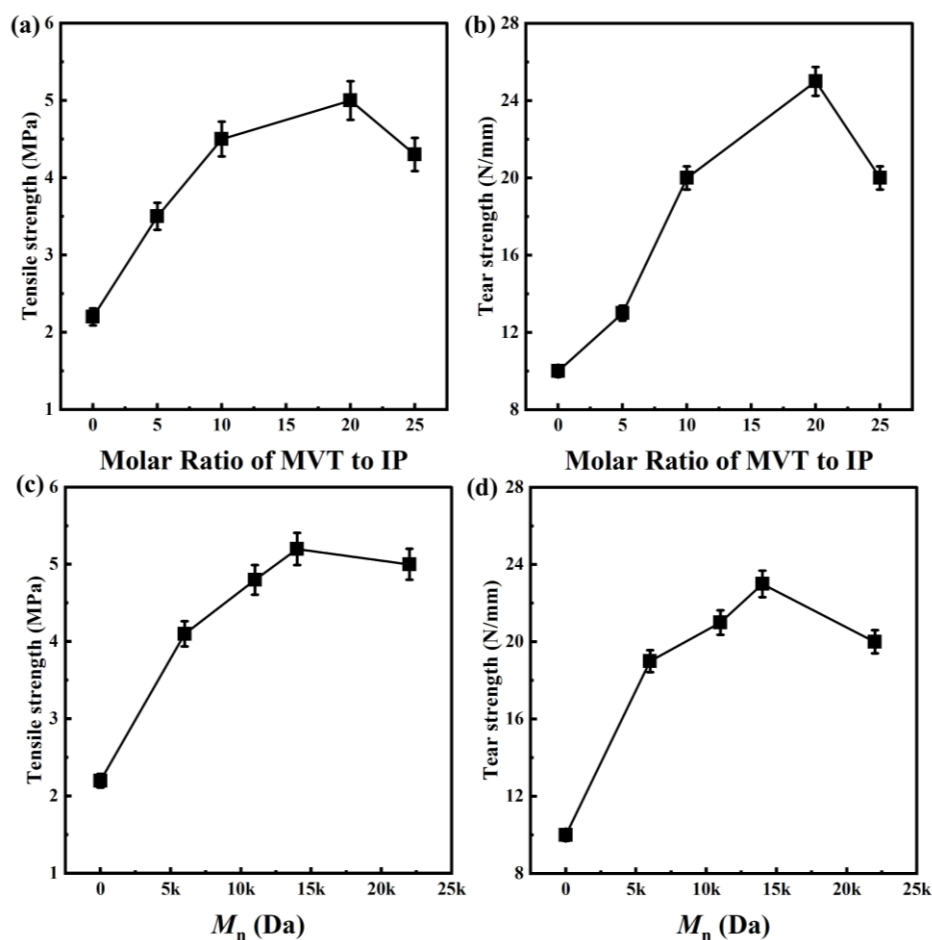


图 4-4 PIPMVT 改性 Kaol 填充 SBR 复合材料的力学性能对比：(a)不同 PIPMVT 比例的拉伸强度；(b)不同 PIPMVT 比例的撕裂强度；(c)不同分子量 PIPMVT 的拉伸强度；(d)不同分子量 PIPMVT 的撕裂强度

Fig.4-4 Comparison of mechanical properties of PIPMVT-modified Kaol-filled SBR composites: (a) tensile strength of different PIPMVT ratios; (b) Tear strength at different PIPMVT ratios; (c) Tensile strength of PIPMVT at different molecular weights; (d) Tear strength of PIPMVT at different molecular weights

当高岭土填料量为 20 份时，MVT 和 IP 不同摩尔比例的 PIPMVT 改性 SBR/Kaol 复合材料对应的力学性能如图 4-4a 和 4-4b 所示。在 MVT 与 IP 摩尔比为 1:5 即 PIPMVT-20 时，拉伸强度达峰值 5.0 MPa，较 PIPMVT-5、PIPMVT-10 和 PIPMVT-25 时分别提升 42.8%、11%和 16.2%；撕裂强度随 MVT 比例增加持续上升，在 PIPMVT-20 时达到峰值 25 kN/m。不同分子量的 PIPMVT 改性 SBR/Kaol 复合材料对应的力学性能如图 4-4c 和 4-4d 所示。当分子量为 14 kDa

时 SBR/Kaol 复合材料的拉伸强度和撕裂强度均达到峰值，分别为 5.2 Mpa 和 23 kN/m。基于实验结果，最终确定 20%MVT 含量与 14 kDa 分子量为液体橡胶最佳组合，即 PIPMVT-14K 用于后续研究。

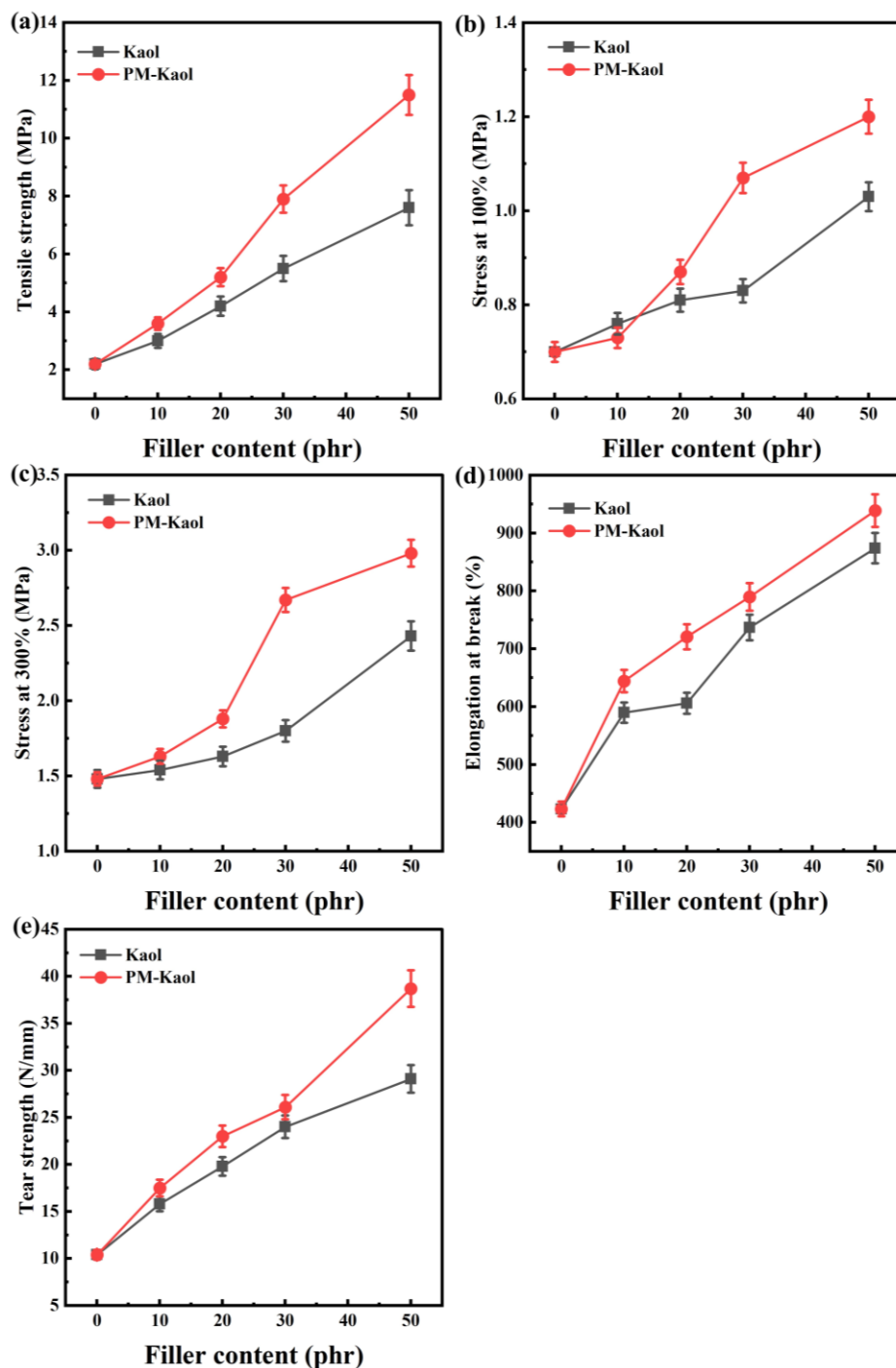


图 4-5 Kaol 填充的 SBR 复合材料的(a)拉伸强度，(b) 100%定伸应力，(c) 300%定伸应力，
(d)断裂伸长率和(e)撕裂强度

Fig.4-5 (a) tensile strength, (b) 100% tensile stress, (c) 300% tensile stress, (d) elongation at break
and (e) tear strength

不同份数的 Kaol 和 PIPMVT-14 改性 Kaol 填充 SBR 复合材料的力学测试结果分别呈现在图 4-5 中, 包括拉伸强度、在 100%和 300%应变下的定伸应力、断裂伸长率和撕裂强度。

图 4-5a 对比了 SBR/Kaol 与 SBR/PM-Kaol 硫化物的拉伸性能。填充改性后的硫化胶拉伸强度均高于未填充的纯 SBR 基体, 且随填料份数增加呈现递增趋势, 其中 SBR/PM-Kaol 体系的增强效果更为显著。当填料量为 30 份时, SBR/Kaol 与 SBR/PM-Kaol 的拉伸强度分别为 5.5 MPa 和 7.9 MPa, 后者较前者提升 43.6%; 当填料量增至 50 份时, 二者拉伸强度分别达到 7.6 MPa 和 11.5 MPa, 提升幅度扩大至 52.6%。机理研究表明, PIPMVT-14K 通过噻唑基团与 Al^{3+} 的金属配位键合作用, 显著增强 SBR 与 Kaol 的界面相互作用, 形成界面牺牲键网络; 同时其噻唑基团中的 N、S 原子与 Kaol 中的羟基形成氢键协同作用, 有效提升两相界面结合强度, 最终实现复合材料拉伸性能的显著优化。

图 4-5b 和 4-5c 显示, 100%和 300%应伸应力下的拉伸是一致的。当填料份数增加时, 拉伸应力也会增加, SBR/PM-Kaol 的拉伸应力显著高于 SBR/Kaol 硫化胶。未含 Kaol 填料的 SBR 在 100%和 300%定伸应力分别时 0.70 Mpa 和 1.48 Mpa, 当填料增加到 50 份时 PM-Kaol 填充的 SBR 则具有最高的拉伸应力分别为 1.20 Mpa 和 2.98 Mpa。改性高岭土的增强效应也得到了体现, 同时 PIPMVT-14K 中的噻唑基体与 Kaol 中的羟基形成氢键发挥作用, 从而可能导致 SBR 复合材料的定伸应力提高。

图 4-5d 对比了未改性 Kaol 与 PIPMVT 改性的 PM-Kaol 填充 SBR 硫化物的断裂伸长率演变规律。随着填料份数从 30 份增至 50 份, SBR/PM-Kaol 体系的断裂伸长率由 789%显著提升至 938% (增幅 18.9%), 而 SBR/Kaol 体系仅呈现微弱增长趋势。这一性能跃升与图 4-3b 中交联密度的正向演化规律相协同, 揭示了界面工程对材料延展性的双重调控机制: 噻唑基团与高岭土 Al^{3+} 的配位作用形成动态交联界面, 通过动态键断裂耗能抑制裂纹扩展, 同时梯度受限层优化应力分布, 促进分子链滑移与均匀形变。尽管高交联密度通常降低材料延展性, 但本体系中动态界面与交联网络的协同效应突破了强韧性矛盾, 实现了金属配位对材料性能的协同增强。

Kaol 填充 SBR 橡胶的撕裂强度结果如图 4-5e 所示。将 Kaol 从 10 至 50 份

增加可获得更高的撕裂强度，当填料份数为 50 份时，SBR/Kaol 硫化胶的撕裂强度为 29.1 kN/m，SBR/PM-Kaol 硫化胶为 38.7 kN/m，提高了 32.9%。撕裂强度随着填料量和 PIPMVT-14K 中氮原子与 Kaol 中的-OH 形成的氢键作用的增加而增加。

4.3.4 SBR 混炼胶的应变扫描

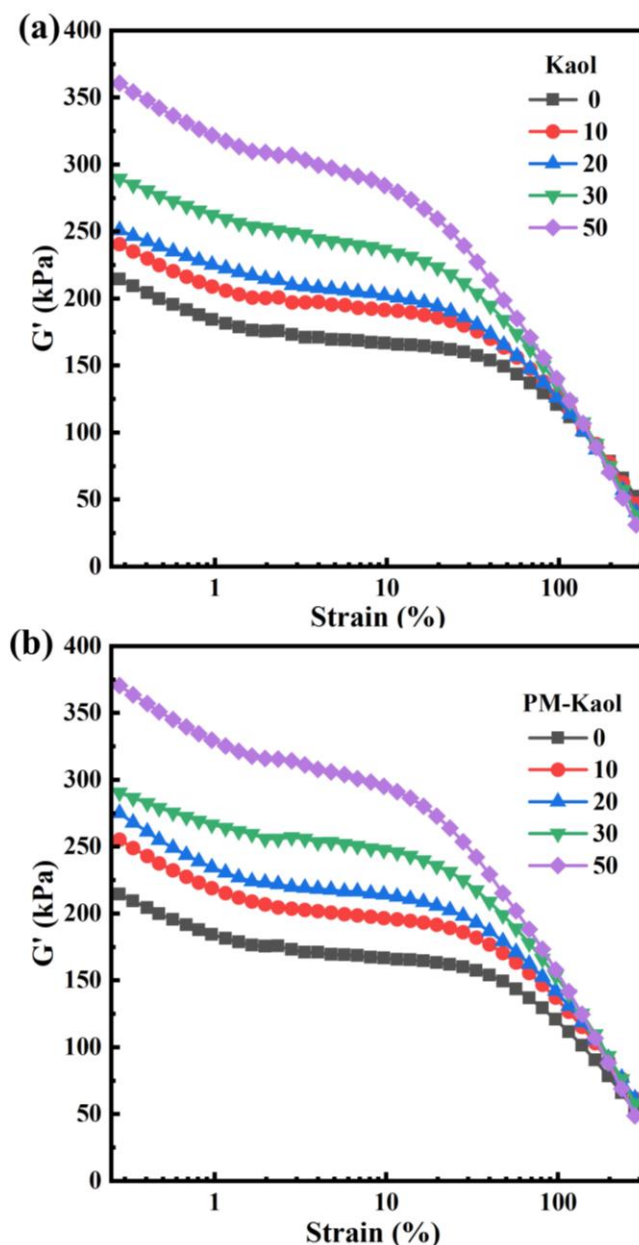


图 4-6 (a) SBR/Kaol 和(b) SBR/PM-Kaol 混炼胶的应变扫描

Fig.4-6 Strain scans of (a) SBR/Kaol and (b) SBR/PM-Kaol rubber compounds

图 4-6 的动态应变扫描实验揭示了 Kaol 及 PM-Kaol 对 SBR 粘弹性行为的调控规律。测试结果显示，复合材料的储能模量 (G') 随应变变化呈现典型的 Payne

效应特征：在低应变区，填料网络通过物理缠结限制橡胶链运动，形成刚性增强结构，其中 SBR/Kaol 混炼胶（50 份）的初始 G' 为 348 kPa，而经 PIPMVT 改性的 SBR/PM-Kaol 混炼胶提升至 375 kPa，提升了 7.8%，证明改性显著增强了填料-基体界面结合强度。随着应变增大，填料网络因剪切解缠结导致 G' 快速下降，但改性体系的模量衰减速率明显减缓，这源于噻唑基团与高岭土表面 Al^{3+} 形成的动态配位牺牲键，增强了 Kaol 与 SBR 基体之间的相互作用，随着牺牲键数量的增加，Kaol 的分散性能得到大大提高，有效体积增大，储能模量随之增加。

4.3.5 SBR 复合材料的玻璃化吸附层质量分数

图 4-7 与表 4-5 的 MDSC 结果研究阐明了高岭土表面改性对 SBR 界面结构的调控机理。数据显示，经 PIPMVT 改性的 PM-Kaol 体系在 w_g 方面表现出明显改善：当填料添加量为 50 份时，PM-Kaol 硫化胶的 w_g 达到 38.1%，较未改性体系（17.6%）大幅提升 116%。值得注意的是，硫化后的 w_g 增幅显著高于混炼胶状态，说明硫化过程触发了动态界面重构效应。这种强化作用主要源于噻唑基团与高岭土 Al^{3+} 之间的配位键作用，其在填料表面形成可逆交联点，通过强界面锚定效应限制更多橡胶链段运动，基于界面吸附动力学理论构建了梯度化受限运动区域。此外，硫化过程中配位键的动态解离与重组行为进一步诱导次级交联网络的形成。 T_g 分析表明，各体系的 T_g 变化幅度差异较小，这与界面双尺度效应模型一致：受限层内分子链的协同运动受到抑制，而自由橡胶相因填料网络破坏导致的自由体积增加反而增强链段活动性。该研究从分子层面揭示了金属配位介导的界面结构动态调控机制，为橡胶复合材料的多尺度性能优化提供了理论支撑。

表 4-5 SBR/Kaol 和 SBR/PM-Kaol 复合材料的 MDSC 结果

Table 4-5 MDSC results of SBR/Kaol and SBR/PM-Kaol composites

填料	混炼胶			硫化胶		
	$W_g/\%$	$T_g/^\circ\text{C}$	$\Delta T_g/^\circ\text{C}$	$W_g/\%$	$T_g/^\circ\text{C}$	$\Delta T_g/^\circ\text{C}$
Kaol-0	/	-56.8±0.1	6.8±0.1	/	-49.2±0.2	7.9±0.2
Kaol-10	4.3±0.2	-56.9±0.1	6.7±0.2	0.7±0.1	-50.1±0.1	7.8±0.2
Kaol-20	6.3±0.3	-56.6±0.2	6.4±0.1	10.0±0.3	-49.9±0.3	7.6±0.3
Kaol-30	9.7±0.1	-56.4±0.3	6.3±0.2	11.2±0.1	-50.3±0.2	7.1±0.2

Kaol-50	12.2±0.2	-56.2±0.3	6.1±0.2	17.6±0.2	-49.7±0.1	6.4±0.1
PM-Kaol-10	10.7±0.3	-56.1±0.2	6.0±0.2	10.8±0.2	-49.6±0.1	6.9±0.3
PM-Kaol-20	15.0±0.1	-56.3±0.1	5.8±0.1	13.9±0.2	-49.9±0.1	6.2±0.2
PM-Kaol-30	15.7±0.2	-56.1±0.3	5.5±0.3	26.9±0.1	-49.4±0.2	5.6±0.2
PM-Kaol-50	23.4±0.2	-57.8±0.2	4.9±0.2	38.1±0.2	-48.6±0.1	4.5±0.3

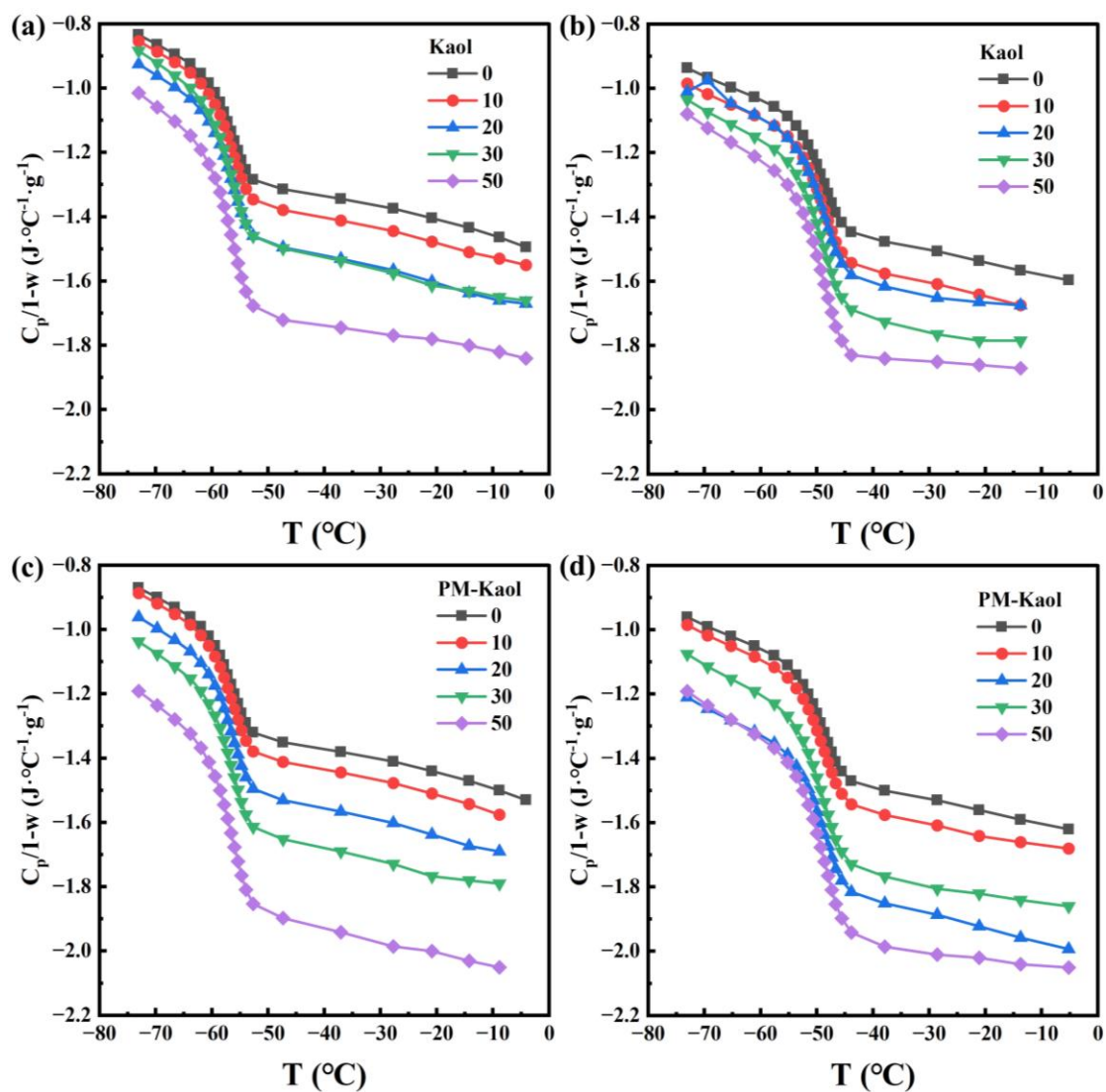


图 4-7 SBR/Kaol (a)混炼胶和(b)硫化胶，SBR/PM-Kaol (c)混炼胶和(d)硫化胶的 MDSC 曲线

Fig. 4-7 MDSC curves of SBR/Kaol (a) rubber compound and (b) vulcanized rubber, SBR/PM-Kaol (c) rubber compound and (d) vulcanized rubber

4.3.6 SBR 硫化胶的动态力学分析

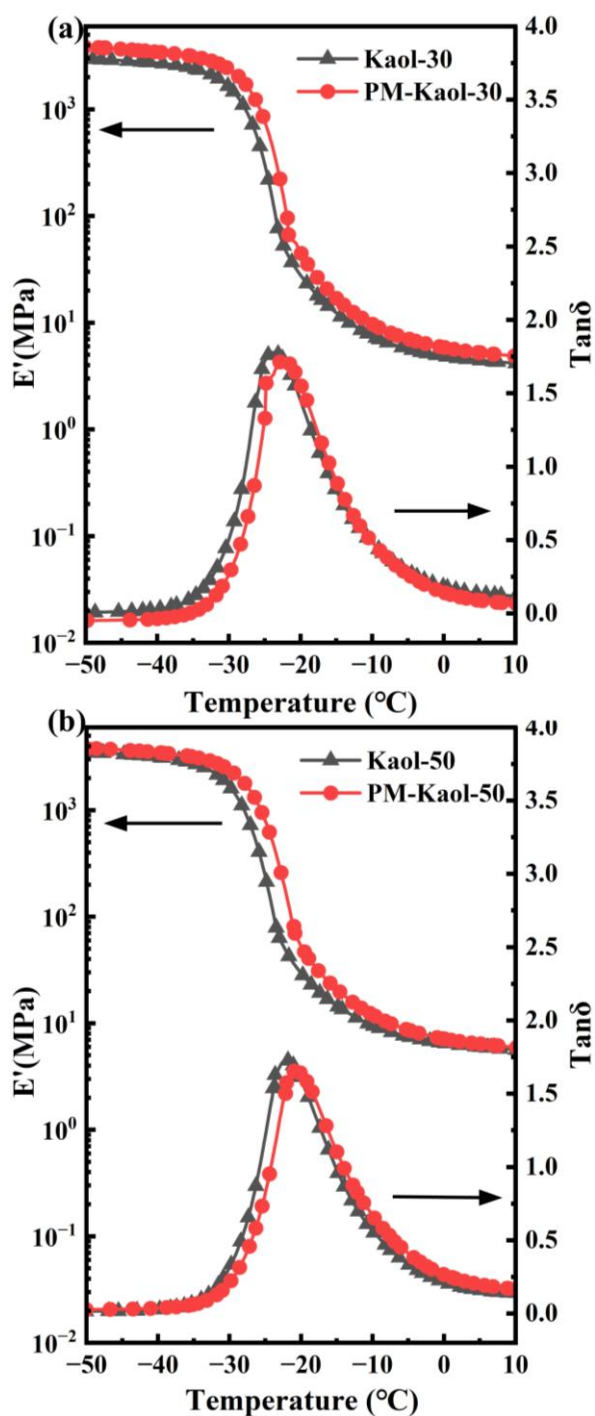


图 4-8 (a) 30 份和(b) 50 份 Kaol 填充的 SBR 复合材料的 DMA 曲线

Fig.4-8 DMA curves of (a) 30 and (b) 50 Kaol-filled SBR composites

图 4-8 通过动态力学分析揭示了 PM-Kaol 对 SBR 粘弹特性的影响规律。当填料填充量提升至 50 份时, SBR/PM-Kaol 硫化胶的储能模量(E')相对 SBR/Kaol 硫化胶增加, $\tan\delta$ 值的降低则直接反映了界面键合效应的提升。在 -21°C 时, SBR/PM-Kaol 的 $\tan\delta$ 峰值较 SBR/Kaol 降低, 表明动态形变过程中分子链摩擦耗

能减少。这种效应归因于 PIPVMT 中氮原子与 Al^{3+} 的配位化学作用，以及噻唑基团的中的氮原子（孤对电子）与 Kaol 的羟基（ $-\text{OH}$ ）中的质子（ H^+ ）形成氢键。

4.3.7 Kaol 在 SBR 中的分散情况

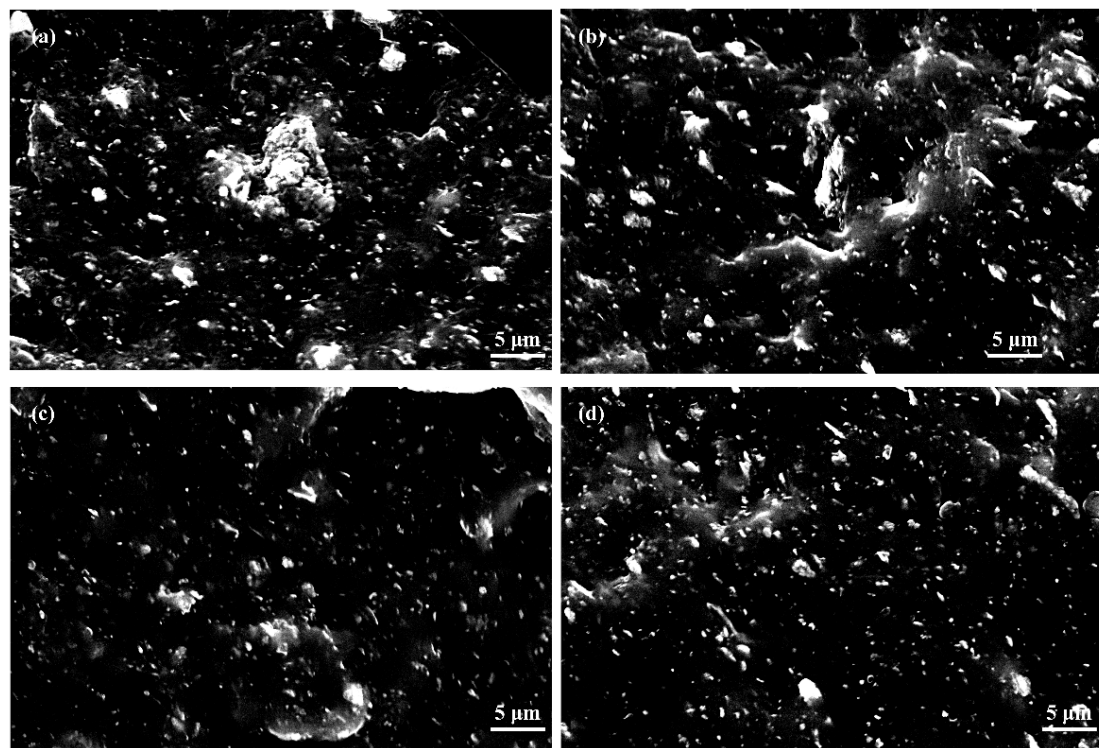


图 4-9 含 30 和 50 份填料的 SBR/Kaol 复合材料(a 和 b)和 SBR/PM-Kaol 复合材料的扫描电镜(c 和 d)

Fig.4-9 SEM of SBR/Kaol composites (a and b) and SBR/PM-Kaol composites with 30 phr and 50 phr packings (c and d)

图 4-9 的扫描电子显微镜（SEM）分析揭示了 Kaol 表面改性对 SBR 复合材料微观结构及界面特性的影响规律。通过断裂面形貌观察可知，SBR/Kaol（图 4-9a 和图 4-9b）中 Kaol 呈现显著团聚现象：当填料负载量为 50 份时，团聚体尺寸超过 $7\text{ }\mu\text{m}$ 。经 PIPMVT-14K 改性的 PM-Kaol 体系（图 4-9c 和图 4-9d）则展现出优化的分散特性：PM-Kaol 聚集体尺寸显著降低至 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下，断口表现为韧性断裂，表面粗糙度减小。结果表明，PIPMVT-14K 能有效地提高 Kaol 与 SBR 基体之间的界面相互作用，改善了 Kaol 在 SBR 中的分散性。改性剂通过 $\text{C}=\text{C}$ 与 SBR 分子链共硫化，这种界面优化机制可归因于聚异戊二烯修饰层的高分子链缠结效应与化学键合协同作用。硫磺硫化过程中，PM-Kaol 表面的双键与 SBR 分子链共交联，形成共价键桥接结构。

4.3.8 SBR 硫化胶的应力松弛

表 4-6 50%恒定应变下 Kaol 填充的 SBR 硫化胶的应力松弛因子(σ_R)和松弛速率($|b|$)Table 4-6 Stress relaxation factor (σ_R) and relaxation rate ($|b|$) of Kaol-filled SBR vulcanized rubber under 50% constant strain

填料	30 phr		50 phr	
	σ_R	$ b $	σ_R	$ b $
Kaol	0.637	0.096	0.579	0.108
PM-Kaol	0.689	0.073	0.661	0.077

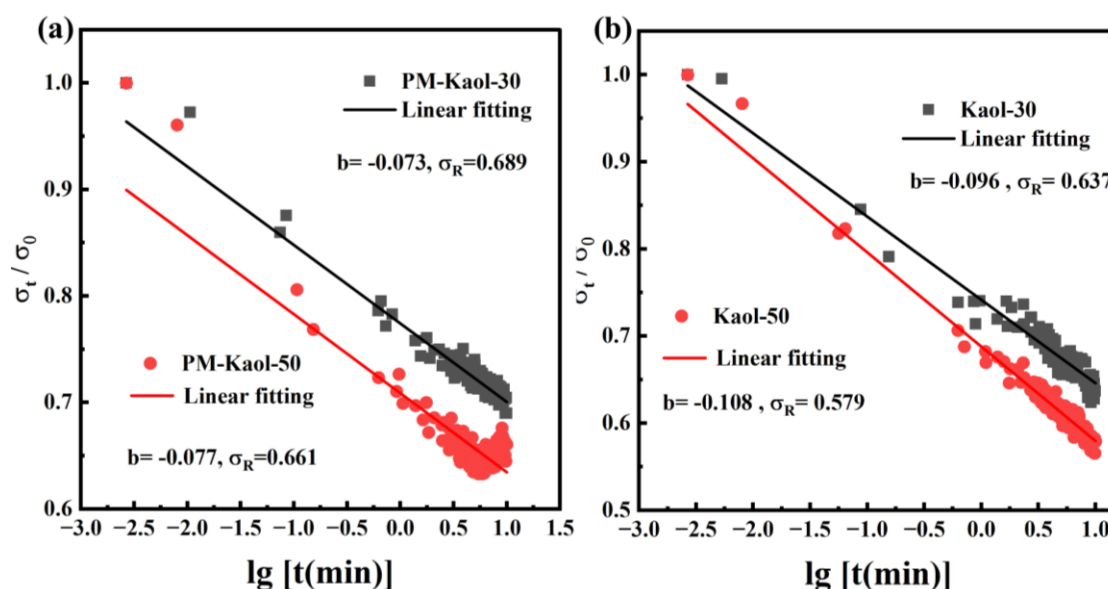


图 4-10 (a) SBR/Kaol 和(b) SBR/PM-Talc 硫化胶的应力松弛

Fig.4-10 Stress relaxation of (a) SBR/Kaol and (b) SBR/PM-Talc vulcanizates

图 4-10 的应力松弛曲线测试与表 4--6 数据对应分析,阐明了 Kaol 表面改性对 SBR 复合材料的黏弹松弛行为的调控机制。在相同填料条件下, SBR/Kaol 硫化胶的松弛幅度与松弛速率均处于最高水平。而 SBR/PM-Kaol 复合材料的松弛程度和松弛速率相对较低。实验数据表明,经 PIPMVT-14K 改性的 PM-Kaol 体系显著抑制了应力松弛现象:当填料负载量达 50 份时, SBR/PM-Kaol 的 σ_R 为 0.0661 较未改性体系提升 12.4%,且松弛速率 $|b|$ 由 0.108 降至 0.077,下降了 40.2%。PIPMVT-14K 中的-NH 可能通过氢键吸附与高岭土结合,硫原子主要通过与 Al^{3+} 形成配位键,构建稳定的 SBR/PM-Kaol 复合材料网络体系。

4.3.9 SBR 硫化胶的应力软化

表 4-7 Kaol 填充的 SBR 复合材料在 100%、200%和 400%应变下的应力软化程度(H_R)Table 4-7 Stress softening (H_R) of Kaol-filled SBR composites at 100%, 200% and 400% strain

填料	H_R of 100% extension (%)		H_R of 200% extension (%)		H_R of 400% extension (%)	
	30 phr	50 phr	30 phr	50 phr	30 phr	50 phr
Kaol	35.98	48.89	53.51	61.87	75.04	80.60
PM-Kaol	41.47	50.24	63.56	63.95	79.36	82.19

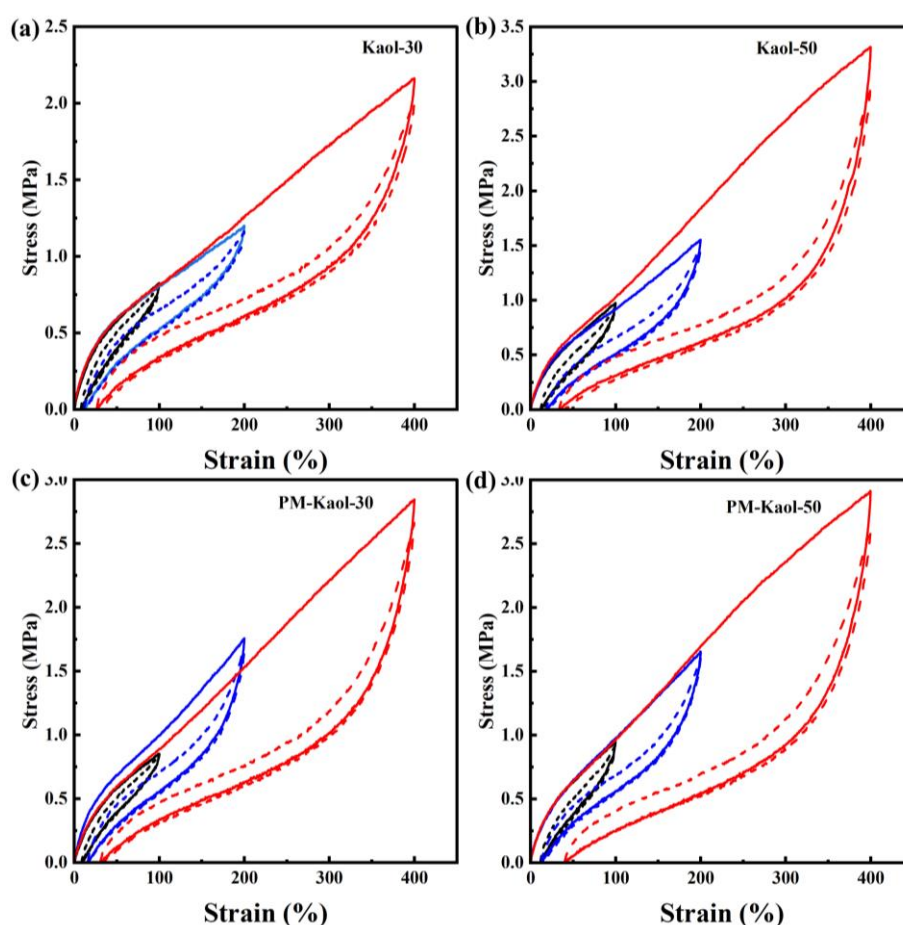


图 4-11 SBR/Kaol (a) 和 (b), SBR/PM-Kaol (c)和(d)复合材料在 100%、200%和 400%给定应变下的应力软化行为, 第一圈(实线), 第二圈(划线)

Fig.4-11 Stress softening behavior of SBR/Kaol (a) and (b), SBR/PM-Kaol (c) and (d) composites at 100%, 200% and 400% given strains, first circle (solid line), second circle (scribing)

图 4-11 及表 4-7 所示的循环拉伸实验揭示了高岭土表面改性对丁苯橡胶复合材料应力软化现象的调控规律。实验数据显示, 经 PIPMVT-14K 改性的 PM-

Kaol 体系显著提升了复合材料的抗应力软化性能。当填料负载量增至 50 份时,在三种应变条件下, SBR/Kaol 和 SBR/PM-Kaol 的 H_R 值差异随应变水平增加而增加。具体而言,改性填料体系在 30 份负载时即表现出界面强化效应:在 200% 应变下, PM-Kaol 体系的 H_R 值分别为 63.56%, 较基准体系提升 18.7%。这种增强效应源于 PIPMVT-14K 中噻唑基团与 Al^{3+} 的配位作用, 构建了动态可逆的界面交联结构。当填料添加量由 30 份提升至 50 份时, PM-Kaol 硫化胶在 100% 应变条件下的 H_R 值增幅明显小于未改性体系, 反映出改性填料网络更优的稳定特性。

4.4 本章小结

本章考察了单体 MVT/IP 不同摩尔比和数均分子量对高岭土改性效果及其在丁苯橡胶 (SBR) 复合材料中的增强作用。基于性能优化结果, 选定 MVT 与 IP 单体摩尔比为 20%、 M_n 为 14 kDa 的 PIPMVT-14K 用于后续研究。系统阐明了经 PIPMVT-14K 表面修饰的高岭土 (PM-Kaol) 对 SBR 硫化胶多尺度性能的协同增强机制。通过动态共价键界面工程策略, PM-Kaol 在 SBR 基体中实现了以下关键性能优化: 噻唑- Al^{3+} 配位键加速硫交联网络形成, 使硫化速率加快了 31.8%, 交联密度提升 37.5%, SBR/PM-Kaol 复合体系的储能模量较 SBR/Kaol 体系更高, 同时其玻璃化层厚度呈现增长趋势。扫描电镜分析证实, PM-Kaol 在 SBR 基体中的分散状态及界面结合效果相较于未改性体系获得显著改善。SBR/PM-Kaol 硫化胶的力学性能显著提升, 在填料含量为 50 份时, 其拉伸强度增加了 52.6%, 撕裂强度提高了 32.9%, 断裂伸长率提升至 938%, 该体系在应力松弛行为与应力软化效应方面均显著优于 SBR/Kaol 硫化胶。该研究揭示了有机-无机界面动态键合(噻唑基团中氮原子及硫原子与 Al^{3+} 的配位作用, 和 -OH 形成的氢键) 通过能量耗散与应力传递的协同机制, 为设计高强度、高韧性橡胶复合材料提供了理论框架与技术路径。

第 5 章 结论与展望

5.1 总结

PIPMVT 液体橡胶的设计合成与结构表征。本研究通过自由基聚合法，以异戊二烯 (IP) 和 4-甲基-5-乙烯基噻唑 (MVT) 为单体，二硫化二异丙基黄原酸酯 (DIP) 为链转移剂，过氧化二叔丁基为引发剂，成功制备了含噻唑基团的液体橡胶共聚物 PIPMVT。通过调控液体橡胶 MVT 与 IP 单体摩尔比 (5%、10%、20% 和 25%) 和反应条件，获得多分散性指数 (PDI) 范围为 1.6-1.9， M_n 的范围为 4000-5000 Da，结构均一 (GPC 单峰分布) 的系列样品。同时确定液体橡胶 MVT/IP 单体摩尔比为 20%，调控获得不同数均分子量 (M_n 为 6k、11k、14k 和 22k) 的系列样品。 $^1\text{H-NMR}$ 分析证实，MVT 单元的质量分数随投料比例增加而显著提升。实验验证了 DIP 的高效链转移能力，实现了高收率与可控分子量合成，为后续界面功能化改性奠定了材料基础。

PIPMVT 改性滑石粉对 SBR 复合材料的性能优化。以 PIPMVT-10 和 PIPMVT-20 为界面改性剂，通过溶液喷雾干燥法制备了改性滑石粉 M1-Talc 和 M2-Talc，并将其用于增强 SBR 复合材料。研究表明，MVT 中的噻唑基团与滑石粉表面 $\text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 形成界面牺牲键，同时双键参与硫化网络，显著提升硫化速率 (SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 混炼胶的 $t_{90-t_{10}}$ 分别加快 15.5% 和 35.8%)。改性滑石粉的分散性及界面相容性提升，玻璃化层厚度增大，使 SBR/M1-Talc 和 SBR/M2-Talc 硫化胶的力学性能 (拉伸强度、断裂伸长率及撕裂强度) 和动态性能 (应力松弛、应力软化) 全面优于未改性体系。其在密封件 (压缩永久变形 8.7%) 和减震器件领域的应用潜力突出，为动态键合增强橡胶设计提供了实践范例。

PIPMVT 改性高岭土对 SBR 的协同增强机制。基于优化结果，以 M_n 为 14 kDa、MVT/IP 摩尔比 20% 的 PIPMVT-14K 对高岭土进行表面修饰，制备了 PM-Kaol。动态共价键界面工程策略 (噻唑- Al^{3+} 配位键及氢键) 显著提升 SBR/PM-Kaol 硫化胶性能：硫化速率加快 31.8%，交联密度提高 37.5%，填料分散性与界面相容性优化，拉伸强度提高 52.6%、撕裂强度提升 32.9% 及断裂伸长率显著提升。应力松弛和应力软化效应的改善进一步验证了动态键合对多尺度性能的协同

增强作用。该研究为高强度、高韧性橡胶复合材料的界面动态键合设计提供了理论框架与技术路径。

5.2 展望

本研究通过设计合成 PIPMVT 功能化液体橡胶，成功实现了 Talc 和 Kaol 的表面改性，并显著提升了 SBR 复合材料的力学性能与界面相容性。基于现有成果，未来研究可从以下方向深入探索：进一步调控 PIPMVT 分子中噻唑基团的空间分布、官能团比例及分子量，结合分子动力学模拟，阐明聚合物链构象与填料-基体界面作用力的定量关系。探索共聚单体（如引入环氧基、羧基等）的多样化设计，拓展改性剂对多种极性/非极性填料的普适性。赋予 PIPMVT 光/热响应特性（如引入动态共价键），设计可逆界面自适应复合材料，拓展其在柔性电子、智能传感等领域的应用。评估改性填料/SBR 复合材料在极端条件（高低温、湿热老化、疲劳载荷）下的长期服役性能，推动其在轮胎胎侧胶、工业密封件等场景的实用化。探索功能化填料与其它橡胶体系（如天然橡胶、丁腈橡胶）的相容性，构建高性能复合材料库。通过上述研究深化对“聚合物-填料”界面工程的科学认知，将为低成本、高性能橡胶复合材料的开发提供理论支撑与技术路径，助力橡胶工业向高附加值、可持续化方向转型升级。

参考文献

- [1] Zhou C, Liu X, Zheng Y, *et al.* A comprehensive review of hydrogen-induced swelling in rubber composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 275: 111342.
- [2] Gao X, Wang X, Pan W, *et al.* Highly hydrogenated, solvent-resistant, low-temperature conductive nitrile rubber for multifunctional sensors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 504: 158735.
- [3] Nikousaleh M A, Giesen R U, Heim H P, *et al.* MC-injection molding with liquid silicone rubber (LSR) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) for medical technology[J]. *Polymers*, 2023, 15(19): 3972.
- [4] Ahmed K, Nizami S S, Riza N Z. Reinforcement of natural rubber hybrid composites based on marble sludge/Silica and marble sludge/rice husk derived silica[J]. *Journal of advanced research*, 2014, 5(2): 165-173.
- [5] Clute C, Balasooriya W, Murillo N C, *et al.* Morphological investigations on silica and carbon-black filled acrylonitrile butadiene rubber for sealings used in high-pressure H₂ applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 67: 540-552.
- [6] Li Q, Meng H, Song Y, *et al.* Performance enhancement of silica filled natural rubber nanocomposites using organic deep eutectic solvent[J]. *Composites Science and Technology*, 2024, 256: 110744.
- [7] Zheng W, Xu W, Zhang H, *et al.* Preparation and properties of silane coupling agent modified steel slag as functional filler for anti-corrosion coating[J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2023, 30(4): 708-716.
- [8] Pan T, Su Z, Yan Y, *et al.* The Synergistic Effects of Aminosilane Coupling Agent on the Adhesion Performance of Silane Primer for Silicone Resin Thermal Protection Coating[J]. *Polymers*, 2023, 15(10): 2361.
- [9] Yang Y, Gao Y, Wang X, *et al.* Preparation and properties of a self-crosslinking styrene acrylic emulsion using amino-functional graphene oxide as a crosslinking

- p>agent and anti-corrosion filler[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 16: 1814-1823.
- [10] Apaipan R, Pornsri S, Surakit T. The Effect of Silane Coupling Agent on the Properties of Natural Rubber Filled with Waste Silicon Carbide[J]. Key Engineering Materials, 2017, 4388: 236-241.
- [11] Owen M J. Coupling agents: chemical bonding at interfaces[M]. Adhesion Science and Engineering. Elsevier Science BV, 2002: 403-431.
- [12] Yu J, Zheng H, Hou D, *et al.* Silane coupling agent modification treatment to improve the properties of rubber – cement composites[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(38): 12899-12911.
- [13] Li S, Zhai X, Chen Z, *et al.* Balancing the " magic triangle" performance of tire rubber nanocomposites with novel low VOC silane coupling agents[J]. Composites Communications, 2024, 46: 101836.
- [14] Zhang Y, Wu Y, Wei W, *et al.* Multiscale enhancement of carbon/carbon composite performance by self-assembly of sulfonated graphene with silane-treated carbon fibers[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 491: 152182.
- [15] Silveira Hornung P, Ávila S, Apea-Bah F B, *et al.* Sustainable use of Ilex paraguariensis waste in improving biodegradable corn starch films' mechanical, thermal and bioactive properties[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2020, 28: 1696-1709.
- [16] Jamil M I, Ali A, Haq F, *et al.* Icephobic strategies and materials with superwettability: design principles and mechanism[J]. Langmuir, 2018, 34(50): 15425-15444.
- [17] Aziz T, Fan H, Ullah R, *et al.* Facile synthesis and synergistic effect of calcium sulfate fillers on the adhesive properties of bisphenol A (DGEBA) epoxy resin[J]. Mater Int, 2020, 2(3): 0342-0350.
- [18] Yang M, Su J, Zheng Y, *et al.* Effect of Different Silane Coupling Agents on Properties of Waste Corrugated Paper Fiber/Polylactic Acid Composites[J]. Polymers, 2023, 15(17): 3525.
- [19] Chen J, Li B, Zhang S, *et al.* Effect of the Presence of a Silane Coupling Agent on

- Reaction Kinetics of Cationic Thermopolymerization of Epoxy Resin Adhesive[J]. Coatings, 2023, 13(10): 1782.
- [20] Han P, Hu S, Meng C, *et al.* Covalently grafting silane coupling agents onto MXene-reinforced carbon fibers for epoxy composites with improved mechanical properties[J]. Polymer Composites, 2024.
- [21] Xiao W, Wang J. Silane Coupling Agent Grafted onto the Oxidized Carbon Fiber to Improve the Interfacial Properties of Epoxy Composites[J]. Journal of Solid State Science and Technology, 2025, 14(1): 011001.
- [22] Guo Z, Shangguan H, Liu Q, *et al.* Synthesis of hydroxyl silane coupling agent and its application in preparation of silane-modified polyurethane[J]. Polymer Engineering & Science, 2023, 63(8): 2325-2335.
- [23] Tong Z, Jiang T, Qiu R, *et al.* Effect of different silane coupling agent modified SiO₂ on the properties of silicone rubber composites: Based on molecular dynamics[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025, 705: 135615.
- [24] Zhang Z J, Cui W, Xu H, *et al.* A free radical assisted strategy for preparing functionalized carbon nanotubes as a highly efficient nucleating agent for poly (l-lactide)[J]. RSC Advances, 2015, 5(21): 16604-16610.
- [25] Zuo Y, Chen L, Shi X, *et al.* Study on corrosion resistance of epoxy ester coating cross-linked by a new type of titanium ion curing agent[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 115: 86-93.
- [26] Fu Y, Li J, Li P, *et al.* Fabrication of a high-performance film of CaO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramic via surface modification with titanate coupling agent[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 815: 152387.
- [27] Wang J, Li W, Ji Y, *et al.* Effect of surface modification of boron nitride nanosheets by titanate coupling agent on properties of epoxy resin[J]. Surfaces and Interfaces, 2024, 54: 105270.
- [28] Li H, Ding J, Aytibeke Y, *et al.* Effect of titanate coupling agent on antioxidant property and UV blocking property of PBAT/lignin composite films[J]. Polymer Testing, 2024, 140: 108613.

- [29] Fuad M Y A, Ismail Z, Ishak Z A M, *et al.* Application of rice husk ash as fillers in polypropylene: effect of titanate, zirconate and silane coupling agents[J]. European Polymer Journal, 1995, 31(9): 885-893.
- [30] Wang H, He Y, Fei G, *et al.* Functionalizing graphene with titanate coupling agents as reinforcement for one-component waterborne poly (urethane-acrylate) anticorrosion coatings[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 331-343.
- [31] Zhang Y, Ding C, Zhang N, *et al.* Surface modification of silica micro-powder by titanate coupling agent and its utilization in PVC based composite[J]. Construction and Building Materials, 2021, 307: 124933.
- [32] Ren D, Luo W, Su S, *et al.* Study on crack resistance of basalt fiber reinforced asphalt mixture modified by titanate coupling agent based on digital image correlation[J]. Construction and Building Materials, 2024, 437: 136934.
- [33] Liu S, Ma C, Cao W, *et al.* Influence of aluminate coupling agent on low-temperature rheological performance of asphalt mastic[J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(5): 650-659.
- [34] Liu Y, Han X, Chen C, *et al.* A fluorine-free and nanoparticle-free superhydrophobic coating: A mechanism and self-cleaning application investigation[J]. Applied Surface Science, 2023, 608: 155103.
- [35] Wang X, Zhai S, Xie T. Mechanism behind the improvement of coupling agent in interface bonding performance between organic transparent resin and inorganic cement matrix[J]. Construction and Building Materials, 2017, 143: 138-146.
- [36] Liu S, Wei Y, Li B, *et al.* Microstructural and hydration resistance study of CaO with powder surface modification by Al coupling agents: Alkoxy type and phosphate type[J]. Ceramics International, 2021, 47(13): 18699-18707.
- [37] Huang Z, Wang N, Zhang Y, *et al.* Effect of mechanical activation pretreatment on the properties of sugarcane bagasse/poly (vinyl chloride) composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012, 43(1): 114-120.
- [38] Zhou Y, Ge L, Fan N, *et al.* Cure characteristics, mechanical, thermal, and coloring properties of natural rubber/dye-loaded shell powder composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(4): 45750.

- [39] Gironès J, Pimenta M T B, Vilaseca F, *et al.* Blocked isocyanates as coupling agents for cellulose-based composites[J]. Carbohydrate polymers, 2007, 68(3): 537-543.
- [40] Kim S, Hong J U, Ha M, *et al.* Dual-curable isocyanate crosslinking agents blocked by methacrylate-functionalized pyrazoles with lower curing temperature[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 161: 106501.
- [41] Liu Q, de Wijn J R, de Groot K, *et al.* Surface modification of nano-apatite by grafting organic polymer[J]. Biomaterials, 1998, 19(11-12): 1067-1072.
- [42] Sun X, Cao Z, Porteous N, *et al.* An N-halamine-based rechargeable antimicrobial and biofilm controlling polyurethane[J]. Acta biomaterialia, 2012, 8(4): 1498-1506.
- [43] Sun N, Zhu B, Cai X, *et al.* 3-isocyanatopropyltriethoxysilane block-graft engineering tailoring carbon fiber surface to manipulate interface properties of carbon fiber/polyamide 6 composites[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 682: 132920.
- [44] Ye D, Lv H, Zheng Z, *et al.* Preparation and Properties of Flexible Phenolic Silicone Hybrid Aerogels for Thermal Insulation[J]. Molecules, 2024, 29(20): 4942.
- [45] Lee S H, Wang S. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent[J]. Composites Part A: applied science and manufacturing, 2006, 37(1): 80-91.
- [46] Yu S, Chen F, Hu D, *et al.* Effect of hydrogen peroxide oxidation waste rubber powder on asphalt compatibility[J]. Construction and Building Materials, 2024, 453: 139074.
- [47] Wang J, Wu J, Luo Y, *et al.* Peroxide crosslinked butyl rubber composites using TEMPO and sorbates[J]. Composites Science and Technology, 2019, 183: 107805.
- [48] Wan B, Yang Y, Guo R, *et al.* Effect of Vulcanization on the Electro-Mechanical Sensing Characteristics of Multi-Walled Carbon Nanotube/Silicone Rubber Composites[J]. Polymers, 2023, 15(6): 1412.
- [49] Liu L, Hou J, Wang L, *et al.* Role of Dicumyl Peroxide on Toughening PLLA via

- dynamic vulcanization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(37): 9907-9914.
- [50] Sakai H, Kuroda K, Tsukegi T, *et al.* Butylated lignin as a compatibilizing agent for polypropylene-based carbon fiber-reinforced plastics[J]. Polymer journal, 2018, 50(10): 997-1002.
- [51] Zhou S J, Wang H M, Xiong S J, *et al.* Technical lignin valorization in biodegradable polyester-based plastics (BPPs)[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(36): 12017-12042.
- [52] Hu C, Zhao M, Li Q, *et al.* Phototunable lignin plastics to enable recyclability[J]. ChemSusChem, 2021, 14(19): 4260-4269.
- [53] Zhang G, Peng J, Wang H, *et al.* Curing and reinforcement effect of recovered carbon black from waste tires on brominated butyl rubber[J]. Composites Science and Technology, 2024, 258: 110879.
- [54] Tian C, Liu X, Kou J, *et al.* Revealing the nanoscale reinforcing mechanism: How topological structure of carbon black clusters influence the mechanics of rubber[J]. Composites Science and Technology, 2024, 258: 110847.
- [55] Gao J, Xing Y, An L, *et al.* A unique coupling agent for elastomer nanocomposites with better carbon black dispersion for higher abrasion resistance and lower rolling resistance[J]. Polymer Composites, 2023, 44(11): 7997-8009.
- [56] Jaberl Mofrad F, Ostad Movahed S, Ahmadpour A. Surface modification of commercial carbon black by silane coupling agents for improving dispersibility in rubber compounds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(13): e55155.
- [57] Fang S, Yu S, Wu S, *et al.* Adamantane imine as a seminal interfacial mediator toward rubber/carbon black composites with superior energy-saving capability and aging resistance[J]. Composites Science and Technology, 2022, 225: 109482.
- [58] Wang D, Tang Z, Huang R, *et al.* Interface coupling in rubber/carbon black composites toward superior energy-saving capability enabled by amino-functionalized polysulfide[J]. Chemistry of Materials, 2022, 35(2): 764-772.
- [59] Zhang G, Jiang Y, Wang S, *et al.* Influence of a novel coupling agent on the performance of recovered carbon black filled natural rubber[J]. Composites part

- B: Engineering, 2023, 255: 110614.
- [60] Wang D, Tang Z, Fang S, *et al.* The use of inverse vulcanised polysulfide as an intelligent interfacial modifier in rubber/carbon black composites[J]. Carbon, 2021, 184: 409-417.
 - [61] Güngör A, Özdemir T. Preparation of bio-based EPDM rubber composites by utilizing date (*Phoenix dactylifera* L.) Kernel as bio-based filler[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2023, 33(6): 1527-1537.
 - [62] Bardha A, Prasher S, Villarta J, *et al.* Nut shell and grain husk waste biochar as carbon black replacements in styrene-butadiene rubber composites and improvements through steam activation[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 203: 117180.
 - [63] Li M, Zhu L, Xiao H, *et al.* Design of a lignin-based versatile bioreinforcement for high-performance natural rubber composites[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(24): 8031-8042.
 - [64] Hait S, Kumar L, Ijaradar J, *et al.* Unlocking the potential of lignin: Towards a sustainable solution for tire rubber compound reinforcement[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 470: 143274.
 - [65] Wang S, Tang Z, Cen W, *et al.* Creating molecular bridges across the interfaces in segregated composites toward improved conductive and mechanical properties[J]. Composites Science and Technology, 2022, 222: 109377.
 - [66] Wu Q, Xiao B, Liu Q, *et al.* New strategy for enhancing interfacial adhesion between carbon fiber and epoxy by using mussel-inspired polydopamine-Fe complex nanospheres[J]. Composites Part B: Engineering, 2023, 266: 111032.
 - [67] Qiao H, Wang R, Yao H, *et al.* Preparation of graphene oxide/bio-based elastomer nanocomposites through polymer design and interface tailoring[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6(34): 6140-6151.
 - [68] Jiang W, Cheng Z, Wang J, *et al.* Modified nanocrystalline cellulose partially replaced carbon black to reinforce natural rubber composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(18): 52057.
 - [69] Yan L, Xiao Y, Tang S, *et al.* Application of environmentally friendly potassium

- oleate modified wollastonite in carbon black/natural rubber composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(15): e53723.
- [70] Kong H, Luo K, Yong Z. Methacrylic acid in situ modified steel converter slag/natural rubber composites: resourceful utilization of steelmaking solid wastes[J]. *Waste Management*, 2024, 180: 36-46.
- [71] Yu S, Tang Z, Wu S, *et al.* Use of naturally small molecule as an intelligent interfacial modifier for strengthening and toughening silica-filled rubber composite[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 227: 109624.
- [72] Ye N, Zheng J, Ye X, *et al.* Performance enhancement of rubber composites using VOC-Free interfacial silica coupling agent[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 202: 108301.
- [73] Qiao H, Xu W, Chao M, *et al.* Preparation and performance of silica/epoxy group-functionalized biobased elastomer nanocomposite[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(4): 881-889.
- [74] Qiao H, Chao M, Hui D, *et al.* Enhanced interfacial interaction and excellent performance of silica/epoxy group-functionalized styrene-butadiene rubber (SBR) nanocomposites without any coupling agent[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 114: 356-364.
- [75] Kong S, Wu S, Tang Z, *et al.* Hydrogen bond-containing oligomer as a facile interfacial mediator in rubber/silica composites[J]. *Composites Communications*, 2023, 37: 101413.
- [76] Wang D, Tang Z, Huang R, *et al.* Inverse vulcanization of vinyltriethoxysilane: A novel interfacial coupling agent for silica-filled rubber composites[J]. *Macromolecules*, 2022, 55(19): 8485-8494.
- [77] Ma Q, Zhu J. Research on structure and performance of polyurethane elastomer/superfine talcum powder composite[C]//IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2020, 558(3): 032039.
- [78] Kursun H, Ulusoy U. Influence of shape characteristics of talc mineral on the column flotation behavior[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, 78(4): 262-268.

- [79] Díez-Gutiérrez S, Rodríguez-Pérez M A, De Saja J A, et al. Dynamic mechanical analysis of injection-moulded discs of polypropylene and untreated and silane-treated talc-filled polypropylene composites[J]. *Polymer*, 1999, 40(19): 5345-5353.
- [80] He C, Zhang L, Chen D, *et al.* Modification of Talc@ TiO₂ toward high-performance nitrile rubber application[J]. *RSC advances*, 2018, 8(31): 17300-17311.
- [81] Choi W J, Kim S C. Effects of talc orientation and non-isothermal crystallization rate on crystal orientation of polypropylene in injection-molded polypropylene/ethylene-propylene rubber/talc blends[J]. *Polymer*, 2004, 45(7): 2393-2401.
- [82] Castillo L A, Barbosa S E, Maiza P, *et al.* Surface modifications of talcs. Effects of inorganic and organic acid treatments[J]. *Journal of Materials science*, 2011, 46: 2578-2586.
- [83] Petchwattana N, Covavisaruch S, Petthai S. Influence of talc particle size and content on crystallization behavior, mechanical properties and morphology of poly (lactic acid)[J]. *Polymer bulletin*, 2014, 71: 1947-1959.
- [84] Wang Y, Wang Q, Zhao S, *et al.* Grafting Polybutadiene onto Surfaces of Talcum Powder by Spray-Drying Technology and Modification of EPDM Rubber[J]. *Polymer Science, Series B*, 2023, 65(6): 980-990.
- [85] Wang Q, He G, Shen X, *et al.* Effect of interfacial sacrificial bonds on the vulcanization and mechanical properties of styrene butadiene rubber/talcum powder composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(21): e55400.
- [86] Hua Y, Zhao H, Xiang Y, *et al.* Effect of poly (isoprene-random-3-methacryloxypropyltrimethoxysilane) random copolymer on the properties of kaolin-reinforced styrene-butadiene rubber[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2022, 62(3): 939-948.
- [87] Geng Y, Zhao H, Xiang Y, *et al.* Grafting polyisoprene onto surfaces of kaolin by spray drying technology and modification of styrene-butadiene rubber[J]. *Colloid*

- and Polymer Science, 2022, 300(8): 927-938.
- [88] Wang Y, Yang L, Cheng L, *et al.* Strengthening and toughening styrene-butadiene rubber by mechanically interlocked cross-links[J]. Science China Chemistry, 2024, 67(10): 3414-3422.
- [89] Endo M, Noguchi T, Ito M, *et al.* Extreme-Performance Rubber Nanocomposites for Probing and Excavating Deep Oil Resources Using Multi-Walled Carbon Nanotubes[J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18(21): 3403-3409.
- [90] Yamaguchi D, Yuasa T, Sone T, *et al.* Hierarchically self-organized dissipative structures of filler particles in poly (styrene-ran-butadiene) rubbers[J]. Macromolecules, 2017, 50(19): 7739-7759.
- [91] Vohra A, Filiatrault H L, Amyotte S D, *et al.* Elastomers: Reinventing Butyl Rubber for Stretchable Electronics (Adv. Funct. Mater. 29/2016)[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(29).
- [92] Lin M, Zheng Z, Yang L, *et al.* A high-performance, sensitive, wearable multifunctional sensor based on rubber/CNT for human motion and skin temperature detection[J]. Advanced Materials, 2022, 34(1): 2107309.
- [93] Mannsfeld S C B, Tee B C K, Stoltenberg R M, *et al.* Highly sensitive flexible pressure sensors with microstructured rubber dielectric layers[J]. Nature materials, 2010, 9(10): 859-864.
- [94] Dai L. Carbon nanotube rubber stays rubbery in extreme temperatures[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(21): 4744-4746.
- [95] Li Y, Wu Y, Ma T, *et al.* Long-life sulfide all-solid-state battery enabled by substrate-modulated dry-process binder[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(37): 2201732.
- [96] Wang J, Zhang X, Jiang L, *et al.* Advances in toughened polymer materials by structured rubber particles[J]. Progress in polymer science, 2019, 98: 101160.
- [97] Davies D M. Hysteresis in rubber[J]. Nature, 1952, 170(4335): 937-937.
- [98] Wu C, Liu B, Lin F, *et al.* cis-1, 4-Selective Copolymerization of Ethylene and Butadiene: A Compromise between Two Mechanisms[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(24): 6975-6979.

- [99] Cao R, Deng L, Feng Z, *et al.* Preparation of natural bio-based *Eucommia ulmoides* gum/styrene-butadiene rubber composites and the evaluation of their damping and sound absorption properties[J]. *Polymer*, 2021, 213: 123292.
- [100] Mareliati M, Tadiello L, Guerra S, *et al.* Metal-ligand complexes as dynamic sacrificial bonds in elastic polymers[J]. *Macromolecules*, 2022, 55(12): 5164-5175.
- [101] He C, Zhang L, Chen D, *et al.* Modification of Talc@TiO₂ toward high-performance nitrile rubber application[J]. *RSC advances*, 2018, 8(31): 17300-17311.
- [102] Wang Q, He G, Shen X, *et al.* Effect of interfacial sacrificial bonds on the vulcanization and mechanical properties of styrene butadiene rubber/talcum powder composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(21): e55400.
- [103] Sargsyan A, Tonoyan A, Davtyan S, *et al.* The amount of immobilized polymer in PMMA-SiO₂ nanocomposites determined from calorimetric data[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(8): 3113-3127.
- [104] Shaik G P, Kwon H J, Lee T G. Highly efficient Co@ NCS nanosheet electrocatalyst for oxygen reduction reaction: An environment-friendly, low-cost and sustainable electrocatalyst[J]. *Materials Research Bulletin*, 2020, 128: 110873.
- [105] Wang H, Liu W, Tu Z, *et al.* Lignin-reinforced nitrile rubber/poly (vinyl chloride) composites via metal coordination interactions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(51): 23114-23123.
- [106] Qin X, Xia W, Sinko R, *et al.* Tuning glass transition in polymer nanocomposites with functionalized cellulose nanocrystals through nanoconfinement[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(10): 6738-6744.
- [107] Schönhals A, Goering H, Schick C, *et al.* Glassy dynamics of polymers confined to nanoporous glasses revealed by relaxational and scattering experiments[J]. *The European Physical Journal E*, 2003, 12(1): 173-178.
- [108] Roldughin V I, Serenko O A, Getmanova E V, *et al.* Effect of hybrid nanoparticles on glass transition temperature of polymer nanocomposites[J]. *Polymer*

- Composites, 2016, 37(7): 1978-1990.
- [109] Hu R, Zhao S, Chen F, *et al.* Effect of sacrificial bond on molecular dynamics and rheological behavior of hybrid butadiene-styrene-vinylpyridine rubber vulcanizates with reversible sacrificial network[J]. Journal of Polymer Science, 2022, 60(15): E1-E12.
- [110] Candau N, Oguz O, Peuvrel-Disdier E, *et al.* Strain and filler ratio transitions from chains network to filler network damage in EPDM during single and cyclic loadings[J]. Polymer, 2020, 197: 122435.
- [111] Li X, Tian C, Li H, *et al.* Combined effect of volume fractions of nanofillers and filler-polymer interactions on 3D multiscale dispersion of nanofiller and Payne effect[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2022, 152: 106722.
- [112] Wierzejewska M, Sałdyka M. Theoretical study of hydrogen bonded complexes of dimethyl disulfide or dimethyl peroxide with nitric acid[J]. Journal of molecular structure, 2006, 786(1): 33-38.
- [113] Wang B, Wang J, Shao Q, *et al.* Facile synthesis of thiazole-functionalized magnetic microspheres for highly specific separation of heme proteins[J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41(2): 747-754.
- [114] Dong H, Luo Y, Zhong B, *et al.* Effects of vulcanization accelerator functionalized graphene on the co-vulcanization kinetics and mechanical strength of NR/SBR blends[J]. Polymer Testing, 2020, 81: 106169.

附录 攻读学位期间发表的学术论文目录

论文:

- [1] **Guangyang He**, Qilai Wang, Bikuan Wang, Jianjian Tian, Xianrong Shen, Yixin Xiang*. Effect of talc modified by poly (glycidyl methacrylate)-*block*-polybutadiene-*block*-poly (glycidyl methacrylate) on the properties of nitrile butadiene rubber. Journal of Rubber Research, 2024, 27: 663-675.
- [2] Qilai Wang, **Guangyang He**, Xianrong Shen, Houluo Cong, Bikuan Wang, Jianjian Tian, Yixin Xiang*. Effect of Interfacial Sacrificial Bonds on the Vulcanization and Mechanical properties of Styrene Butadiene Rubber/ Talcum Powder Composites. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(21): e55400.
- [3] Qilai Wang, **Guangyang He**, Gang Gao, Xianrong Shen, Yixin Xiang*. Effect of epoxy macromolecules as interfacial mediators on the microstructure and physical properties of styrene butadiene rubber/talcum powder composites. Resources Chemicals and Materials, 2024, 3(4): 247-257.

专利:

- [1] 相益信, 何广洋, 王其来, 沈显荣, 林英, 吴红生, 武雨新, 改性无机填料的制备装置, ZL202420576519.3, 实用新型专利授权.
- [2] 相益信, 何广洋, 武雨新, 沈显荣, 高建纲, 一种功能液体橡胶及其制备方法和应用, 2024118150810, 发明专利实审.
- [3] 相益信, 王其来, 何广洋, 沈显荣, 高建纲, 一种含吡啶的功能改性剂及其制备方法、功能改性无机填料及应用 CN202311178182.7, 发明专利实审.
- [4] 相益信, 王其来, 吴红生, 何广洋, 沈显荣, 功能液体橡胶及其制备方法和应用 CN202410115761.5, 发明专利实审.

竞赛:

- [1] 相益信, 王其来, 何广洋, 汪雨星, 赵苏园, 钱嘉仪. 《橡胶无机填料高性能改性剂的制备及其应用》在第十一届中国大学生高分子材料创新创业大赛三等奖. 2023 年 11 月 15 日
- [2] 相益信, 何广洋, 武雨新, 吴红生. 《橡胶无机填料高性能改性剂的制备及其

应用》在第十二届中国大学生高分子材料创新创业大赛三等奖. 2024 年 12 月 19 日

致谢

行文至此，窗外的梧桐叶影正悄然爬上实验数据的最后一个坐标点。当光标在“致谢”二字后长久驻留，我才惊觉这场始于少年心气的漫长跋涉，终要以成年的笔触画下句点。向待了七年的安徽工程大学告别，这一次真的要对自己的学生时代说声：“再见了。”

涓涓师恩，铭记于心。我要由衷地感谢我的导师相益信老师。感谢您从论文的选题到最终成文，给予我耐心指导和帮助，提供许多宝贵的意见。从您身上我学到了严谨认真的学术态度，并发现自身的不足。不论是传道授业解惑、未来规划还是生活琐事，感谢您的体谅、包容和关爱。

寸草之心，春晖难报。感恩父母二十五年来辛苦付出，养育是恩，托举亦是。在我焦虑时，你们会愿意全盘接收我的负面情绪，给足我勇敢尝试的底气与动力。父母之爱子则为之计深远，你们让我深切的懂得了这句话的涵义，谢谢我的爸爸妈妈，在我人生的每一个阶段都能陪伴在我左右和竭尽所能的帮助我。

何其有幸，年岁并进。感谢我身边的每一位朋友，你们的善良和真诚让我觉得这个世界如此美好。感谢课题组的师兄师弟师妹们：王其来、武雨新、刘梦悦、黄磊、吴红生、汪雨星、钱嘉怡，你们陪伴我度过许多快乐的科研时光。这么多人，恰巧我们能够成为朋友，期待彼此成为更好的人。

再回头，轻舟已过万重山。谢谢你一直在往前走，谢谢你从来都没有放弃过，谢谢你永远都是那么的乐观，微笑着。祝愿我能在未来的生活中，理智和浪漫并存，成为一个温和而有力量的人。

最后的最后，愿祖国繁荣昌盛，希望我所热爱的，读到这里的人，以及我自己，在银河中漫步，沿途鲜花盛开！