γ射线辐射交联聚乙烯和填充硅橡胶材料结构的散射研究

宋 坤 屠小青 罗 翔 刘 栋
（中国工程物理研究院核物理与化学研究所 绵阳 621900）

摘要 本文综述了研究团队利用γ射线辐照技术在聚烯烃体系辐射交联，以及填充橡胶体系制备与设计中的应用。重点介绍团队如何利用同步辐射光源和中子散射技术对两种材料体系进行原位研究，以深入理解材料的微观结构和性能关系。首先展示通过γ射线辐照技术引发高分子链间的化学反应，促进新化学键的形成，进而设计和调控所需材料体系。团队以此为基础利用国内大科学装置开展原位研究。这些工作不仅展示了我国包括三大中子源、同步辐射光源在内的大科学装置建设方面的成就，也体现了装置在促进各领域，尤其是在高分子基材料的微观结构和动态过程研究中的独特优势。

关键词 辐射交联，半结晶性高分子结晶，中子散射，同步辐射，辐照硫化硅橡胶
中图分类号 TL13
DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0094
CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2024-0094
引用该文：
宋坤, 屠小青, 罗翔, 等. γ射线辐射交联聚乙烯和填充硅橡胶材料结构的散射研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, **42**(6): 060103. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0094.
SONG Kun, TU Xiaoqing, LUO Xiang, *et al*. Scattering investigation on the structure of γ-irradiated crosslinked polyethylene and filled silicone rubber materials[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, **42**(6): 060103. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0094.

Scattering investigation on the structure of γ-irradiated crosslinked polyethylene and filled silicone rubber materials

SONG Kun TU Xiaoqing LUO Xiang LIU Dong
(*Key Laboratory of Neutron Physics and Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China*)

ABSTRACT This review article highlights our group's use of γ-irradiation for crosslinking polyolefin systems and designing filled rubber systems. It emphasizes the application of synchrotron radiation and neutron scattering techniques for in situ studies on both material systems, providing an in-depth understanding of the relationship

基金资助：国家自然科学基金（12275248、12105264、U21A2090），中央引导地方科技发展资金（2023ZYDF075），中物院院长基金（YZJJZL2024033、YZJJZC2022002）资助
第一作者：宋坤，男，1996年6月出生，2023年6月毕业于清华大学，获得工学博士学位，从事核科学与技术、高分子物理研究
通信作者：刘栋，博士，研究员，E-mail: dongliu10@mail.ustc.edu.cn。
收稿日期：初稿 2024-10-28；修回 2024-12-04
Supported by National Natural Science Foundation of China (12275248, 12105264, U21A2090), Central Guidance for Local Science and Technology Development Fund Project (2023ZYDF075), and the Foundation of China Academy of Engineering Physics（YZJJZL2024033 and YZJJZC2022002）
First author: SONG Kun (male) was born in June 1996, graduated from Tsinghua University with a doctor of engineering degree in June 2023 and is engaged in research on nuclear science and technology, and polymer physics
Corresponding author: LIU Dong, doctoral degree, professer, E-mail: dongliu10@mail.ustc.edu.cn
Received 28 October 2024; accepted 04 December 2024

between the microstructure and properties of the materials. The article first illustrates how γ-ray irradiation initiates chemical reactions between polymer chains, promoting the formation of new chemical bonds to design and control the desired material systems. Based on this, our group has conducted in situ studies using major scientific facilities in China. These efforts not only showcase the advancements in the construction of major scientific facilities in China, including the three major neutron sources and synchrotron radiation sources, but also demonstrate the unique advantages of these facilities in promoting various fields, particularly in exploring the microstructure and dynamic processes of polymer-based materials.

KEYWORDS Radiation-induced crosslinking, Crystallization of semi-crystalline polymers, Neutron scattering, Synchrotron radiation, Irradiation vulcanization of silicone rubber

CLC TL13

γ射线辐照技术是一种广泛应用于高分子材料结构和性能调控的方法[1-3]。能够通过引发高分子链间的化学反应，γ射线辐照能够促使新的化学键形成，增强材料的机械强度和耐热性能。此外，γ射线辐照也可用于高分子材料的降解过程，通过高能射线与材料的相互作用，实现高分子链的断裂和分子量的降低，甚至完全降解。与传统降解方法相比，辐射降解技术具有生产效率高、无二次污染、加工条件温和等显著特点。

在实际应用中，γ射线辐照技术已被广泛用于多种高分子材料的改性，例如超高分子量聚乙烯、聚丙烯腈基碳纤维、聚四氟乙烯等。通过精确调控吸收剂量和条件，可以有效地控制高分子材料的交联程度或降解速率，从而实现预期的性能提升。这些研究成果充分展示了γ射线辐照技术在高分子材料科学领域的重要应用价值和广阔的应用前景。

与此同时，原位小角散射、衬度变换、球谐函数展开解谱等研究方法对其他半晶体高分子及填充高分子材料结构性能的研究具有借鉴意义，如流动场诱导高分子结晶、填充橡胶应力软化等，研究结果为相关产品的配方工艺设计与服役行为预测提供了科学依据。因此，散射技术可以为γ射线辐照改性的微观机理提供关键的纳米尺度信息。

关于γ射线辐照对高分子材料的改性作用的研究，已有大量文献进行了深入探讨，因此，本文不再赘述。本文将聚焦于γ射线辐照，尤其是中国科学技术大学钴源辐照装置和中国工程物理研究院核物理与化学研究所的钴源辐照装置，在聚烯烃体系辐射交联以及填充橡胶体系改性中的应用，详细描述γ射线辐照在材料体系制备和设计中的重要作用。同时，本文还将探讨同步辐射光源[4-6]和中子散射技术[7-9]在高分子基材料研究中的独特优势[10-11]，为结合γ射线辐照设计高分子基材料体系并利用大科学装置进行原位研究提供新的思路。

1 基于γ射线辐照的高分子材料设计

在高分子材料设计中，γ射线辐照是一种具有独特优势的改性技术，能够精准调控材料的物理和化学结构，为材料赋予多种性能。γ射线辐照是一种高能电磁辐射，通常通过^{60}Co等放射性元素释放的高能γ射线实现，能够引发分子链中的交联和断裂等反应，显著改变材料性能。其过程无需化学引发剂，可实现快速、高效的材料处理。

γ射线辐照在高分子材料中引发的效应主要包括：降解、接枝、改性和交联等。图1简单展示了γ射线辐照对高分子链两种主要作用机理，即交联和裂解。降解反应是指高分子链在γ射线辐照作用下发生断裂，例如二甲基硅橡胶在被辐照后会产生CO和CO_2[12]，通过调控吸收剂量可以实现材料的可控降解，这一特征使其特别适用于生物可降解材料和特定的环境友好型材料。接枝改性或表面改性时，γ射线辐照可以引发高分子材料或纳米填料表面产生自由基，进而引发接枝反应，引入新的功能基团，从而增强材料的性能[13-15]。而交联反应则是高分子材料的分子链在γ射线辐照的作用下，产生高度活性的中间体、自由基等，引发分子链之间的交联反应，形成更为致密的三维网络结构[16-17]。交联过程的效果取决于吸收剂量、辐照时间和材料分子结构等多种因素，通过调控这些参数，可以实现材料的不同改性效果。在橡胶工业中，γ射线辐照可以作为一种无污染、高效的生胶硫化方式。与传统硫化方法（通常依赖于高温加热或化学交联剂）相比，在γ辐射硫化下通常是通过消除氢和形成比硫键更稳定的碳-碳键来实现交联。γ射线辐照硫化所获得的延展性较低，且所需

辐射剂量相对较高，而填料可以通过散射或其他光子交互作用增强辐射效果，提升材料的拉伸强度[18]。

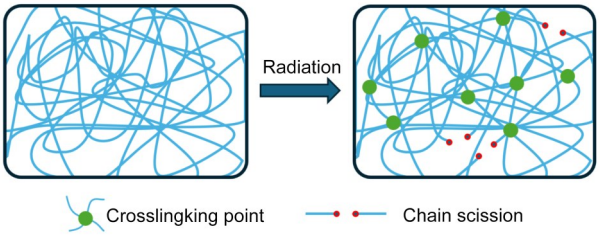

图 1 γ射线辐照对高分子链的主要作用机理，蓝线表示高分子 链、绿点表示交联、红点表示裂解

Fig.1 Primary mechanism of action of γ-ray irradiation on polymer chains, with blue lines representing polymer chains, green dots representing crosslinks, and red dots representing scissions

本文将不再赘述γ射线辐照的高分子材料降解、接枝、改性和交联等的原理、应用等内容，而是以团队前期基于γ射线辐射交联聚烯烃和γ射线辐照硫化硅橡胶的同步辐射和中子散射研究为重点，突显在针对高分子结晶分子机理等研究过程的重要作用，突出其在实现高分子体系链结构调控中的关键价值。

2 γ射线辐射交联聚烯烃的结晶机理研究

基于中国科学技术大学钴源辐照装置，团队设计了系列辐射交联聚乙烯样品，并基于上海同步辐射光源、中国绵阳研究堆中子科学平台等国家大科学装置，开展利用原位流变-小角中子散射和流变-同步辐射X射线散射的流动场诱导高分子结晶（FIC）机理研究以及辐射交联聚乙烯结晶形貌研究。从“流变-链构象-微结构”对应关系、结晶动力学、微观结构及形貌分析等方面进行系统分析。建立半结晶性高分子“流动场-链构象-微结构（晶核）形态”的一一对应关系[19]；揭示聚乙烯近平衡条件下外场诱导成核机理及应变-温度等效性[20~21]；结合中子和X射线散射对分子链和晶体形貌的辨识能力，探究半结晶性高分子不同应变诱导成核背后的真实分子链变形程度及机理[22~23]。通过SANS技术关注FIC过程中无定形的形成差异并讨论不同结晶形貌高分子的溶胀动力学[24]。

2.1 辐射交联聚乙烯样品制备

制备系列辐射交联聚乙烯样品，使用的高密度聚乙烯（HDPE）数均分子量（M_n）、重均分子量（M_w）和Z均分子量（M_z）分别为42 kg/mol、823 kg/mol和4 395 kg/mol。粒料首先在180 ℃下压膜成1 mm厚的样品片，然后置于90 ℃真空中24 h以消除残余应力。随后，样品片在室温下用中国科学技术大学钴源辐照装置γ射线进行辐照，剂量率为35 Gy/min，总吸收剂量为50 kGy。为减少过氧自由基的形成，在辐照过程中将样品与氧气隔绝。受限的自由基通过在90 ℃的真空条件下退火处理进行消除。进一步，制备了不同吸收剂量的交联高密度聚乙烯（XL-HDPE）。三个样品总吸收剂量分别为15 kGy、30 kGy和50 kGy，命名为S15，S30和S50。XL-HDPE的交联度用凝胶含量表示，样品置于索氏抽提器中，用沸腾的二甲苯回流抽提48 h，然后放在70 ℃真空烘箱中干燥24 h，直到残余样品重量不再减轻。凝胶含量用样品抽提前后的重量计算表示。HDPE凝胶质量百分数为0%，而XL-HDPE中S15、S30和S50样品的凝胶质量百分数分别为0%、17.1%和23%。

利用小幅震荡剪切法（SAOS）对S50样品进行了进一步表征，实验使用配备25 mm直板的流变仪，实验条件为频率范围0.1~100 rad/s，应变2%，温度200 ℃。如图2所示，未辐射交联HDPE的储存模量G'和耗散模量G''存在交点1.56 rad/s，显示样品在这一界限前为典型的黏弹性液体响应，而在此之后表现出黏弹性固体性质。而XL-HDPE的曲线形状变化表明结构发生了变化，在整个频率范围内$G' > G''$说明材料表现出类似于弹性体的黏弹性固体响应。这进一步证明了交联网络的存在。吸收剂量为50 kGy的XL-HDPE样品可以被视为包含交联网络（长链）和短自由链的动力学非对称系统。

基于XL-HDPE体系动力学非对称系统的特征，利用伸展流变和原位同步辐射SAXS技术联用开展了研究。研究旨在建立起流动场诱导高分子结晶（FIC）中应变、链构象和晶核形态间的相关性。具体实验中，在132 ℃下，对XL-HDPE样品施加应变速率为10 s^{-1}，应变从0到3.0的一步加载以诱导结晶。从图3中工程应力-Hencky应变曲线和真应力Hencky应变曲线可以看出，分界应变值0.8、1.25、2.0划分出的线性弹性区、应力平台区和两个应变硬化区。通过取向SAXS图样详细分析，在不同应变条件下，获得了四个形态区域，如图3所示，即（I）“非相关取向点核”、（II）“骨架网络核”、（III）“微shish（串晶）核”和（IV）“shish核”区

域。这4个区域与应力-应变曲线上的转折点对应，基于此，讨论了不同晶核的分子链和网络构象起源，建立起了链构象与核形态之间的一一对应关系。

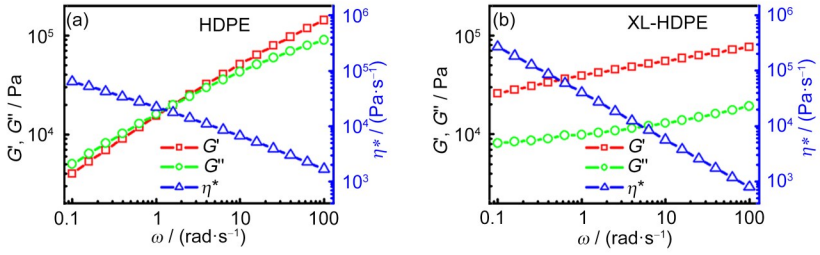

图 2 200 °C下(a)高密度聚乙烯(HDPE)和(b)吸收总剂量为50 kGy的γ射线辐射交联高密度聚乙烯(XL-HDPE)的G'、G''和η^*的频率依赖性[19]

Fig.2 Frequency dependence of G', G'', and η^* at 200 °C for (a) original HDPE and (b) XL-HDPE with total absorbed dose of 50 kGy[19]

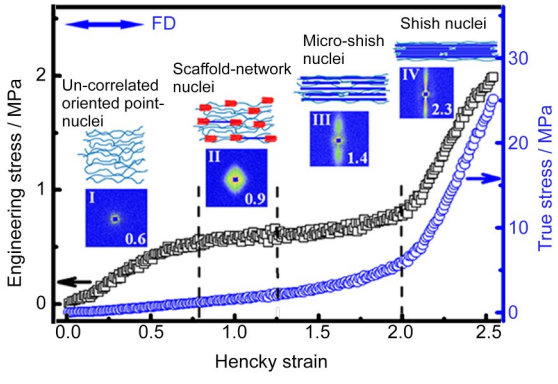

图 3 基于辐射交联聚乙烯体系，利用“流变-小角X射线散射”建立“流动场-结构(晶核)形态”的一一对应关系[19]

Fig.3 Based on the irradiation cross-linked polyethylene system, a one-to-one correlation between flow-induced nucleation morphologies and strain in polyethylene via rheology – SAXS investigation[19]

2.2 辐射交联聚乙烯网络演化对成核影响的中子散射研究

在前面同步辐射SAXS的研究基础上，为了从分子链构象层面探究FIC机理，基于小角中子散射(SANS)技术对氢/氘的分辨能力，制备了含有氘代聚乙烯(标记)分子链的共混样开展实验。使用同一牌号的HDPE，氘代聚乙烯(D-PE)购自Polymer source公司，其数均分子量M_w=36.1 kg/mol，分子量分布指数M_w/M_n为1.7，氘的化学纯度大于98%。通过二甲苯溶液在140 ℃搅拌混合确保两种组分在分子水平上充分混合、劣溶剂提取、压片、真空退火消除残余应力等详细步骤后，获取的共混物片在室温下利用中国科学技术大学钴源辐照装置进行辐射交联。剂量率为35 Gy/min，总吸收剂量为50 kGy。通过在90 ℃的真空中退火24 h进一步消除被困的自由基。轻交联D-PE/H-PE混合物(XL-D/H-PE)的交联度以凝胶分数表示。样品在沸腾二甲苯中索氏抽提48 h，然后在70 ℃真空中干燥24 h。通过样品提取前后质量计算得出XL-D/H-PE的凝胶质量百分数为56%。

基于这一XL-D/H-PE样品体系，利用伸展流变仪和SANS联用技术，研究了高分子外场诱导串晶晶核形成的分子链变形机理[22]。在不同的宏观拉伸比条件下，考察了分子链真实的微观变形程度以及串晶形成的临界拉伸比，如图4所示。结合同步辐射SAXS结果，推测分子链内的构象有序和分子链间的密度变化耦合作用，而非单个分子链的构象，决定了外场诱导的串晶生成。

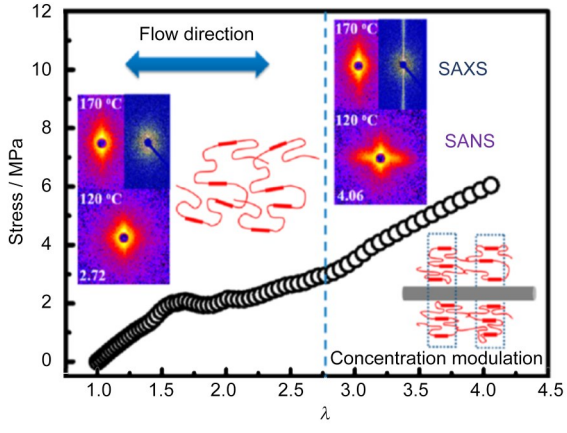

图 4 基于辐射交联氢/氘共混聚乙烯体系高分子外场诱导串晶晶核形成的分子链变形机理的小角中子散射研究[22]

Fig.4 *In situ* SANS investigation on flow induced crystallization of irradiation cross-linked dPE/PE blend[22]

2.3 基于中子散射的辐射交联聚乙烯结晶形貌研究

SANS技术结合氘代标记和衬度变换方法使得其在高分子科学研究中有着不可替代的作用。SANS技术和SAXS技术类似，都是通过测量散射强度与散射矢量$\boldsymbol{q}$的关系来表征材料结构，其中$\boldsymbol{q}$=

4πsinθ/λ，λ是入射波长，θ是散射角。对应的数据分析通常是通过对二维散射图像进行积分，得到一维散射曲线，即$I(\boldsymbol{q})$与$\boldsymbol{q}$的关系图，较小的$\boldsymbol{q}$值对应更大的观测尺度。SANS与高通量同步辐射SAXS优势互补，在结晶性高分子材料研究中展示出其独特优势和前景。借助流动场诱导聚乙烯结晶的不同形貌样品，我们采用衬度变换方法，利用氘代二甲苯溶胀，SANS原位观测溶胀动力学和形貌演化。溶剂选择性溶胀无定形部分，使得我们能够观测不同形貌、不同结晶度的无定形本质差异。

SAXS实验证实了流动场诱导结晶的辐射交联聚乙烯样品对于室温溶胀的稳固性和可回复性。从原位的溶胀动力学，SANS观测到的形貌及长周期的变化，以及DSC数据表明，溶胀动力学不仅受结晶度、晶体形貌影响，还与无定形结构差异直接相关[24]。利用这一手段可以重新回顾和讨论流动场诱导结晶的机理，并关注流动场诱导结晶过程中无定形的形成差异，如图5所示。

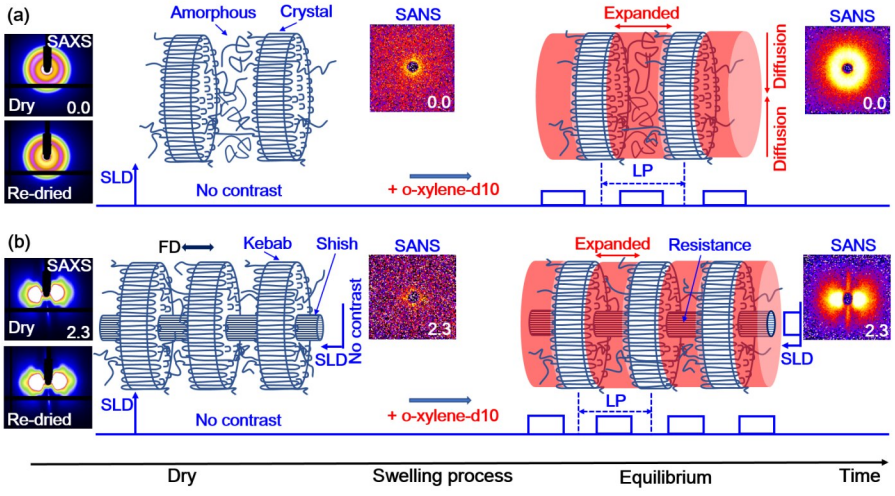

图5 原位溶胀小角中子散射开展基于流动场诱导辐射交联聚乙烯结晶样品的形貌和机理研究[24]

Fig.5 Revisiting the morphology and mechanism of flow-induced crystallization of irradiation cross-linked PE inversely: an *in situ* swelling SANS study[24]

3 利用辐射交联体系丰富结晶形貌的小角散射数据解析

可结晶性高分子的工业加工中普遍存在流动诱导结晶现象。流动场会数量级地加速结晶动力学，并诱导产生取向结构的晶体。串晶（Shish-kebab）是典型的流动场诱导结晶结构，其结构上由中心Shish晶核与其上附生的片晶两部分构成。为了从分子链行为的角度探究串晶结构控制机理，我们利用中国科学技术大学钴源辐照装置辐照高密度聚乙烯诱导交联网络形成，得到网络与自由链共存的高分子体系，同时利用原位SAXS与球谐函数展开方法[25]来定量获取样品熔体在单轴拉伸条件下结晶结构的演化过程，从而研究分子链构象对Shish成核的影响，以及分子链扩散与消耗对片晶生长动力学控制机制的影响。

3.1 球谐函数展开分解各向异性二维小角散射谱

在流动场诱导高分子结晶研究中，一个重要的基础是晶体结构的定量分析。为了从二维SAXS谱中提取关键数据并获取描述晶体结构的主要参数，我们应用球谐函数展开方法来分解二维SAXS谱[26]。SAXS强度$I(\boldsymbol{q})$对散射矢量$\boldsymbol{q}$的大小($\boldsymbol{q}$=4πsin$(\theta)/\lambda_X$，其中2θ是散射角，λ_X是X射线波长）与取向（$\boldsymbol{\Omega}$）均存在依赖性，而其可以用球谐函数来分离：$I(\boldsymbol{q})=\sum_{l,\ m} I_l^m(\boldsymbol{q})Y_l^m(\boldsymbol{\Omega})$，其中，$Y_l^m(\boldsymbol{\Omega})$是（实）球谐函数，而$I_l^m(\boldsymbol{q})$是展开系数。对于单轴拉伸，由于$I(\boldsymbol{q})$的轴对称性与偶宇称，球谐展开式可以简化为式(1)[25]：

$$I(\boldsymbol{q})=\sum_{l:\mathrm{even}} I_l^0(\boldsymbol{q})Y_l^0(\theta) \tag{1}$$

式中：$Y_l^0(\theta)=\sqrt{2l+1}\,P_l^0(\cos\theta)$，其中$P_l^0(\cdots)$是

连带勒让德多项式，θ是偏离z轴正方向（拉伸方向）的角度。图6（a）和（b）分别展示了一幅典型SAXS谱的$I(\boldsymbol{q})$在$\boldsymbol{q}_x$–$\boldsymbol{q}_z$平面的二维展开截面与一维展开系数$I_l^0(\boldsymbol{q})$。球谐展开方法综合利用了轴对称图案各个方向的信息，将各向异性二维SAXS谱的信息划入有限的几条一维曲线，其展开项的重要性体现在项系数曲线的幅度，可以根据形变几何来判别关键的部分。该方法有助于提取拉伸的聚合物熔体[27]及流动诱导结晶[26]的结构信息。

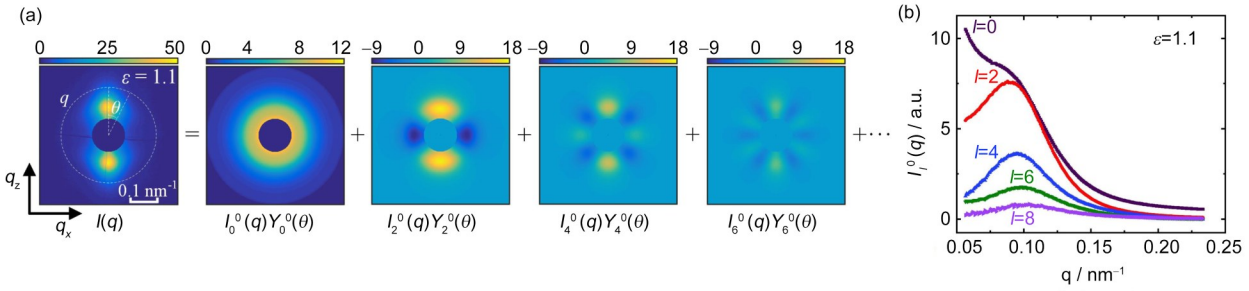

图6 (a)温度132 ℃、应变ε=1.1条件下的轻度交联高密度聚乙烯熔体结晶完成后散射谱$I(\boldsymbol{q})$的球谐函数展开与(b)相应的一维展开系数$I_l^0(\boldsymbol{q})$。(a)中色条表示散射强度值的相对大小[26]

Fig.6 (a) Spherical harmonic expansion of the scattering intensity $I(\boldsymbol{q})$ for the lightly crosslinked high-density polyethylene after completion of crystallization at 132 ℃ and ε=1.1. The color bars denote the scale of the scattering intensity in arbitrary unit. (b) The associated 1D expansion coefficients $I_l^0(\boldsymbol{q})$[26]

3.2 基于球谐函数展开的流动诱导成核机理研究

在流动诱导结晶的串晶形成过程中，首先由外界流动场诱导形成Shish晶核。为了揭示Shish的形成和结构如何由流动场定量地决定，我们通过SAXS和球谐展开分析探究了γ射线辐照轻度交联高密度聚乙烯熔体内网络与自由链构象对Shish成核的影响及“聚合物变形-Shish成核-最终串晶结构”之间定量的链式关系[28-29]。图7（a）和（b）分别展示了横向有序排布与稀疏无序排布的Shish的SAXS谱球谐展开系数及其模型拟合。实验结果揭示了网络拉伸对Shish形成的诱导作用，网络变形对Shish生长的几何约束，以及自由链构象对成核类型与Shish长度的显著影响。特别地，Shish的横向有序性可以诱导互锁的串晶结构，该结构预期具有超高模量。

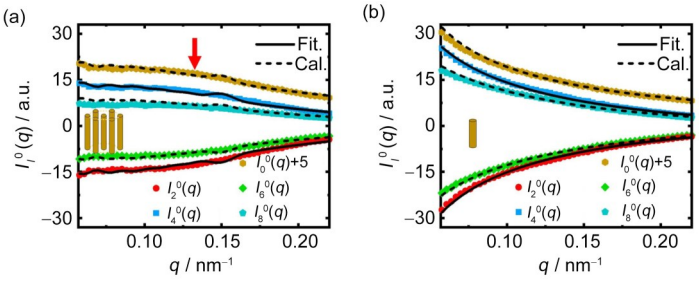

图7 （a）横向有序排布与（b）稀疏无序排布的shish的SAXS谱SHE系数及其模型拟合；同时拟合$I_2^0(q)$与$I_4^0(q)$，然后使用拟合所得参数值计算$I_0^0(q)$、$I_6^0(q)$和$I_8^0(q)$来进一步进行验证；（a）中的箭头指出了由shish有序排布导致的隆起；（a）和（b）中的插图分别是相应的shish模型示意图[28]

Fig.7 Model analyses of the spherical harmonic expansion coefficients for the SAXS spectra of shish in (a) hexagonal and (b) sparse packing. Here, we fit $I_2^0(q)$ and $I_4^0(q)$ simultaneously, and calculate the model curves of $I_0^0(q)$, $I_6^0(q)$, and $I_8^0(q)$ with the parameters determined from the fit. The arrow in panel (a) denotes the bump arising from the ordering of shish packing. The insets in panels (a) and (b) are schematic diagrams of the shish model for above two conditions

3.3 基于球谐函数展开与强度积分的片晶生长机制研究

片晶的生长是紧随成核之后的结晶过程，片晶的形态演化主要是横向尺寸的增加。通过原位同步辐射SAXS研究γ射线辐照轻度交联高密度聚乙烯熔体片晶生长的动力学过程[30]，并同步进行WAXD测量来获取结晶度。为了追踪片晶的生长，

提出一个通过二维SAXS强度积分来估算片晶半径的方法，同时应用基于球谐函数展开的模型拟合方法来获取片晶半径及其多分散度，如图8所示。结果表明片晶的生长依次经历界面控制、扩散控制和奥氏熟化机制主导的晶体完善三个阶段。进一步的分析表明链扩散与消耗在不同片晶生长阶段的转变方面发挥了关键作用，图8插图展示了片晶生长前沿可结晶链扩散的示意图。

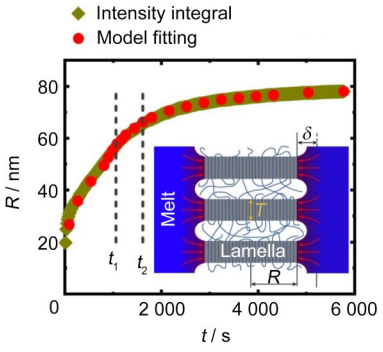

图8 γ射线辐照轻度交联高密度聚乙烯熔体在132 °C下片晶生长的时间演化示例；插图为形成片晶的可结晶链的传输示意图；红色箭头表示可结晶链的扩散方向[30]（彩色见网络版）

Fig.8 Time evolution of lamellar growth for the lightly crosslinked high-density polyethylene melt. The inset is the schematic diagram of the transfer of crystallizable chains for the formation of lamellae, where the red arrows denote the diffusion direction of crystallizable chains (color online)

4 辐照硫化填充硅橡胶体系的中子散射研究

填充硅橡胶材料因其耐候、抗辐照、耐臭氧、生理惰性、电气绝缘等优异性质，在国防工业、航空航天、医疗卫生、材料研究等领域都有广泛应用。纳米填充增强机理是控制和提高硅橡胶材料性能的核心问题之一。探究硅橡胶这类高分子纳米复合材料的优异性能和力学增强机理，最有效的方法是建立能剖析体系各组分微结构的实验方法。得益于小角中子散射技术纳米到亚微米范围的检测尺度、同位素分辨能力，使其成为揭示复合材料中诸如聚集态网络的非均匀、非平衡、多尺度等复杂特性，解析高分子基体、填充粒子及二者间的界面层组成的多相体系中多层级结构等的有力工具。团队依托中国绵阳研究堆中子散射谱仪[31–33]和同步辐射散射装置[34–35]，针对硅橡胶补强的微结构机理开展了系列研究[36–38]。

填充硅橡胶材料加工制备方面，硫化是硅橡胶加工过程中的关键步骤，直接影响硅橡胶的宏观性能。填充硅橡胶的硫化方法主要有以下几种：(1)γ辐射交联；(2)过氧化物硫化；(3)铂催化硅氢加成；(4)硅酸酐类交联剂交联。其中，前两种较为常用，过氧化物硫化原理是通过过氧化二苯甲酰(BPO)和过氧化二异丙苯(DCP)等过氧化物分解产生的自由基与硅橡胶中的乙烯基发生化学反应，热硫化形成交联键。其优点在于硫化速度快，操作简便，成本相对较低。γ射线辐射交联是通过γ射线引发材料内部的化学键断裂和重组，从而形成交联网络的方法。γ射线辐射交联是通过γ射线引发材料内部的化学键断裂和重组，从而形成交联网络的方法。γ辐射交联具有无污染、硫化温度低、硫化均匀性好等优点。由于辐照过程中不涉及化学引发剂，因此可以避免传统硫化方法中可能出现的副反应和环境污染问题。此外，辐射交联的硅橡胶具有更好的耐热性和耐化学腐蚀性，适用于要求更高的应用场合。在实际应用中，填充硅橡胶的硫化方法选择需要根据具体的应用需求和成本效益进行权衡。过氧化物硫化方法因其成本低廉、操作简单而被广泛采用。在新型填充硅橡胶材料开发过程中，研究人员不断探索和优化这两种硫化方法。例如，通过调整过氧化物的种类和用量，可以调节硅橡胶的硫化特性和宏观性能。通过控制吸收剂量和条件，可以调控硅橡胶的交联密度和网络结构。这些研究不仅有助于提高硅橡胶的性能，也为硅橡胶的应用领域拓展提供了更多可能。

研究团队采用了这两种制备方法开展了材料的设计和结构性能关系研究。本文重点介绍团队基于γ射线辐照硫化制备填充聚甲基乙烯基硅氧烷(PMVS)样品体系开展的研究工作。利用的钴源辐照装置位于中国工程物理研究院核物理与化学研究所。采用不同分数的沉淀法白炭黑为填料，作为橡胶基体聚甲基乙烯基硅氧烷(PMVS)的数均分子量(M_n)约为6.0×10^5 g/mol，分子量分布(M_w/M_n)为2.6，乙烯基含量为0.16摩尔百分比。为了提高硅橡胶的相容性和减少填料间的相互作用，添加了羟基硅油和其他助剂，以改善填料与聚合物之间的相容性和加速辐射交联过程。复合材料通过密炼机在室温下混合，以确保填料均匀分散。随后，混合物在静置条件下保持一段时间，以促进填料与基体之间的相互作用。再次混合以消除可能由重力引起的不均匀分布。最终，复合材料被模压成约1 mm厚的板材，并在室温下进行硫化处

理。通过γ射线辐照，样品片接受总剂量为50 kGy的辐照，剂量率为100 Gy/min，这一辐射交联制备过程对于形成均匀且性能优异的复合材料至关重要。

团队设计了0.05~80 phr（Parts per hundreds of rubber，每100份（质量计）橡胶添加的份数）含量的辐照硫化填充硅橡胶体系。研究不同含量填料对硅橡胶宏观性能的影响，从而确立硅橡胶体系最优补强效果的填料含量窗口和微观图像。如图9所示，对系列硅橡胶样品进行了力学拉伸测试。通过对系列样品断裂伸长率、断裂应变、模量、硬化点等力学响应与含量的对应关系的系统分析，发现了一个40~50 phr之间的最优填料区间。利用对系列样品的中子小角散射测试数据的系统拟合和分析，提出了不同配方下团聚体自身在密炼加工过程中起到传递能量作用的差异，并解析出最优填料区间的样品加工过程中形成的“60 nm填料-10 nm结合胶-60 nm生胶”的微观图像[39]。

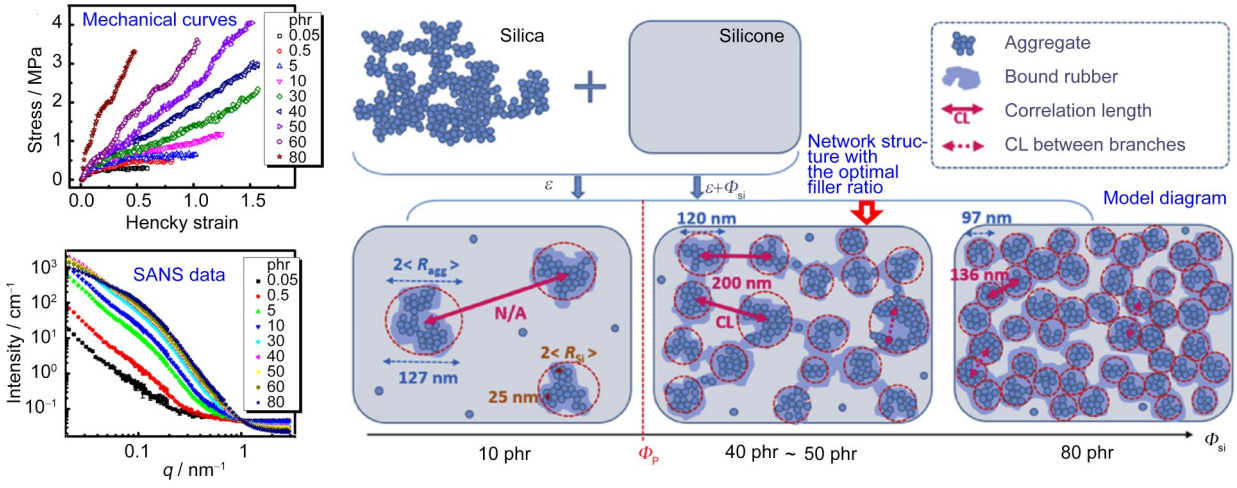

图9 辐照硫化硅橡胶中最优填料份数与其机械性能和微观结构之间的相关性研究[39]

Fig.9 Correlation between mechanical properties and microscopic structures of an optimized silica fraction in irradiation-cured silicone rubber[39]

近期，团队利用自旋回波小角中子散射（SESANS）技术对填充硅橡胶体系开展微米尺度多层级网络结构的研究。SESANS技术主要是基于中子自旋回波效应，测量磁场作用下散射中子的自旋和极化进动变化来获得散射角信息，能够实现高分辨率和更大尺度范围的测量。SESANS技术在对橡胶体系的研究中有以下几点优势[40–42]：SESANS技术相较传统SANS技术，具有更大的探测尺度，可覆盖亚微米到十微米尺度范围，与各类软物质材料的特征结构尺寸对应；SESANS技术能够很容易处理多重散射影响，传统SANS技术为了减少多重散射的影响，有时会对样品厚度有特定要求，但SESANS技术能够直接考虑多重散射的影响，对样品的适应性更强；SESANS技术同样可以与衬度变换技术相结合，通过改变样品中的氢氘比来改变环境的散射长度密度，从而选择性地突出样品中的某一结构特征；SESANS技术受非相干散射的影响小，即使在非相干信号很强的情况下也能够提供结构信息。利用SESANS微米尺度探测、多重散射易处理、非相干散射影响小的优势，我们近期开展了填充橡胶的填料网络研究，进一步利用衬度变化技术研究附着在填料网络上的界面结合胶层的结构特征。实验中，使用硅橡胶体系的良溶剂，6种不同氢/氘比例的二甲苯（C_8H_{10}）和氘代二甲苯（C_8D_{10}）共混溶剂，对同一填充硅橡胶样品进行溶胀。系列SESANS散射曲线在斜率和强度等参数上变化明显，给出了微米尺度多分散填料聚集体和团聚体网络下结合胶层存在的有力证据，也进一步展示了中子对于复合材料体系结构解耦合的能力。相关工作正在整理。

5 结论与展望

本文介绍了利用中国科学技术大学钴源辐照装置和中国工程物理研究院核物理与化学研究所的钴源辐照装置设计高分子基材料体系，并利用国家大科学装置开展的散射研究的系列工作。综述了团队利用γ射线辐照技术在聚烯烃体系辐射交联，并基于散射技术从“流变-链构象-微结构”对应

关系、结晶动力学、微观结构及形貌分析等多方面研究了聚乙烯的结晶机理。利用球谐函数展开解谱定量获取样品熔体在单轴拉伸条件下结晶结构的演化过程。展示了辐照硫化填充硅橡胶体系的中子散射研究，揭示了不同含量填料硅橡胶宏观性能与微观结构的相关性。结合γ射线辐照与散射技术，理解材料在辐射改性过程中的微观结构变化，并为新型高分子材料的设计提供有力支持。

另一方面，钴源辐照装置，尤其是位于高校和研究所的装置，不仅为辐射化学专业提供了科研工具和教学平台，还作为前沿交叉研究的“新平台”，服务于国内科研团队的各类研究需求，对于辐射化学人才培养和科学研究发挥了至关重要的作用。我国三大中子源（中国散裂中子源、中国先进研究堆、中国绵阳研究堆）和同步辐射光源（国家同步辐射实验室、北京光源、上海光源等）的蓬勃发展，助力各类研究体系的科学探索不断取得突破，为我国化学、物理、高分子、材料科学和工程、生命科学、环境科学、工业应用、文物保护和考古等重要领域的发展提供了保障。

致谢 本研究中γ射线辐照实验在中国科学技术大学钴源装置和中国工程物理研究院核物理与化学研究所的钴源辐照装置中完成。中国科学技术大学高分子科学与工程系葛学武教授、汪谟贞教授和王尚飞老师对γ射线辐照相关实验设计和实施提供了指导和技术支持。中国科学技术大学国家同步辐射实验室李良彬教授对本文的散射实验设计和实施提供了指导和技术支持。感谢南京航空航天大学王运龙副研究员和西北工业大学田楠副教授对本文的有益讨论。

作者贡献声明 宋坤负责本综述文献查阅、分析和论文初稿写作；屠小青负责中子散射和自旋回波章节的文献调研及初稿写作；罗翔负责基于γ射线辐照的高分子材料设计及部分初稿写作；刘栋是综述的构思者及负责人，并参与文献的分析、整理与全文的写作、修改和指导。全体作者均已阅读并同意最终的文本。

参考文献

1 吴国忠. 辐射技术与先进材料[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2016.
WU Guozhong. Radiation technology and advanced materials[M]. Shanghai: Radiation Technology and Advanced Materials, 2016.

2 张志成. 高分子辐射化学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2000.
ZHANG Zhicheng. Polymer radiation chemistry[M]. Heifei: Polymer Radiation Chemistry, 2000.

3 张万喜, 孙家珍, 钱保功. 高分子的结构因素对辐射交联反应中裂解度的影响—辐射剂量与溶胶分数的关系式[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1984, **2**(4): 1-10.
ZHANG Wanxi, SUN Jiazhen, QIAN Baogong. The structure effects on the fracture density in radiation induced crosslinking of polymers — The relationship between sol fraction and radiation dose[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 1984, **2**(4): 1-10.

4 Li L B. *In situ* synchrotron radiation techniques: watching deformation-induced structural evolutions of polymers[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2018, **36**(10): 1093-1102. DOI: 10.1007/s10118-018-2169-9.

5 Ezquerra T A, García-Gutiérrez M C, Nogales A, *et al*. Introduction to the special issue on “Applications of synchrotron radiation in polymers science”[J]. European Polymer Journal, 2016, **81**: 413-414. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.05.002.

6 Chen W, Liu D, Li L B. Multiscale characterization of semicrystalline polymeric materials by synchrotron radiation X-ray and neutron scattering[J]. Polymer Crystallization, 2019, **2**(2): 10043. DOI: 10.1002/pcr2.10043.

7 Wang T T, Liu D, Du X B. Recent progress in elastic and inelastic neutron scattering for chemical, polymeric, and biological investigations[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2024, **31**: 101175. DOI: 10.1016/j.cossms.2024.101175.

8 Wang T T, Chen J, Du X B, *et al*. How neutron scattering techniques benefit investigating structures and dynamics of monoclonal antibody[J]. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects, 2022, **1866**(11): 130206. DOI: 10.1016/j.bbagen.2022.130206.

9 Liu D, Song K, Chen W, *et al*. Review: current progresses of small-angle neutron scattering on soft-matters investigation[J]. Nuclear Analysis, 2022, **1**(2): 100011. DOI: 10.1016/j.nucana.2022.100011.

10 魏志勇, 臧黎慧, 范我, 等. 利用中子散射研究生物材料[J]. 核技术, 2006, **29**(9): 713-720. DOI: 10.3321/j.issn:0253-3219.2006.09.017.
WEI Zhiyong, ZANG Lihui, FAN Wo, *et al*. Study of

biological materials by neutron scattering[J]. Nuclear Techniques, 2006, **29**(9): 713-720. DOI: 10.3321/j. issn: 0253-3219.2006.09.017.

11 左太森, 马长利, 韩泽华, 等. 小角中子散射技术及其在大分子结构表征中的应用[J]. 高分子学报, 2021, **52**(9): 1192-1205. DOI: 10.11777/j.issn1000-3304.2020.20242.
ZUO Taisen, MA Changli, HAN Zehua, *et al*. The basic principle of small angle neutron scattering and its application in macromolecules[J]. Acta Polymerica Sinica, 2021, **52**(9): 1192-1205. DOI: 10.11777/j. issn1000-3304.2020.20242.

12 Menhofer H, Zluticky J, Heusinger H. The influence of irradiation temperature and oxygen on crosslink formation and segment mobility in gamma-irradiated polydimethylsiloxanes[J]. International Journal of Radiation Applications and Instrumentation Part C Radiation Physics and Chemistry, 1989, **33**(6): 561-566. DOI: 10.1016/1359-0197(89)90315-9.

13 李世文, 程键, 安亚非, 等. 乙烯-醋酸乙烯共聚物改性研究进展[J]. 高分子通报, 2024, **37**(5): 593-602. DOI: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.23.354.
LI Shiwen, CHENG Jian, AN Yafei, *et al*. Research progress on modification of ethylene ainyl acetate copolymers[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2024, **37**(5): 593-602. DOI: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.23.354.

14 谢强强, 姚初清, 王凯凯, 等. γ射线辐照改性硅橡胶基复合材料的研究[J]. 山东化工, 2023, **52**: 33-35.
XIE Qiangqing, YAO Chuqing, WANG Kaikai, *et al*. Research on γ-ray irradiation modification of silicone rubber-based composite materials[J]. Shandong Chemical Industry, 2023, **52**: 33-35.

15 俞立帆, 刘泽鹏, 王自强, 等. 辐射接枝改性实现酸性染料在棉布表面的绿色印染[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2022, **40**(3): 030202. DOI: 10.11889/j. 1000-3436.2021-0028.
YU Lifan, LIU Zepeng, WANG Ziqiang, *et al*. Radiation grafting of cotton fabric for "green" dyeing with acid dyes[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2022, **40**(3): 030202. DOI: 10.11889/j. 1000-3436.2021-0028.

16 许零, 李宏伟, 徐晓. 辐射交联医用水凝胶的国内研究进展[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2020, **38**(6): 060101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2020.rrj.38.060101.
XU Ling, LI Hongwei, XU Xiao. Domestic development on radiation-crosslinked hydrogels in biomedical applications[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2020, **38**(6): 060101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2020.rrj.38.060101.

17 叶枫, 谷雨, 韩斐, 等. 辐射接枝交联制备海藻酸钠系高吸水树脂[J]. 核技术, 2020, **43**(12): 120301. DOI: 10. 11889/j.0253-3219.2020.hjs.43.120301.
YE Feng, GU Yu, HAN Fei, *et al*. Preparation of sodium alginate-based super absorbent polymer by radiation grafting and crosslinking[J]. Nuclear Techniques, 2020, **43**(12): 120301. DOI: 10.11889/j. 0253-3219.2020. hjs. 43.120301.

18 Gehman S D, Auerbach I. Gamma-ray vulcanization of rubber[J]. The International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 1956, **1**(1/2): 102-114. DOI: 10.1016/0020-708X(56)90023-0.

19 Liu D, Tian N, Cui K P, *et al*. Correlation between flow-induced nucleation morphologies and strain in polyethylene: from uncorrelated oriented point-nuclei, scaffold-network, and microshish to shish[J]. Macromolecules, 2013, **46**(9): 3435-3443. DOI: 10.1021/ ma400024m.

20 Liu D, Tian N, Huang N D, *et al*. Extension-induced nucleation under near-equilibrium conditions: the mechanism on the transition from point nucleus to shish [J]. Macromolecules, 2014, **47**(19): 6813-6823. DOI: 10.1021/ma501482w.

21 Liu D, Cui K P, Huang N D, *et al*. The thermodynamic properties of flow-induced precursor of polyethylene[J]. Science China Chemistry, 2015, **58**(10): 1570-1578. DOI: 10.1007/s11426-015-5361-6.

22 Yang H R, Liu D, Ju J Z, *et al*. Chain deformation on the formation of shish nuclei under extension flow: an *in situ* SANS and SAXS study[J]. Macromolecules, 2016, **49** (23): 9080-9088. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01945.

23 Cui K P, Ma Z, Tian N, *et al*. Multiscale and multistep ordering of flow-induced nucleation of polymers[J]. Chemical Reviews, 2018, **118**(4): 1840-1886. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00500.

24 Wang T T, Tian N, Chen J, *et al*. Revisiting flow-induced crystallization of polyethylene inversely: an *in situ* swelling SANS study[J]. Polymer, 2019, **184**: 121934. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.121934.

25 Wang Z, Lam C N, Chen W R, *et al*. Fingerprinting molecular relaxation in deformed polymers[J]. Physical Review X, 2017, **7**(3): 031003. DOI: 10.1103/physrevx. 7.031003.

26 Song K, Wu L F, Liu D, *et al*. Revealing the detailed

structure in flow-induced crystallization of semicrystalline polymers[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, **22**(43): 25206-25214. DOI: 10.1039/D0CP04964F.

27 Wang Z Y, Kong D J, Yang L C, *et al*. Analysis of small-angle neutron scattering spectra from deformed polymers with the spherical harmonic expansion method and a network model[J]. Macromolecules, 2018, **51**(21): 9011-9018. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b01913.

28 Song K, Wu L F, Liu D, *et al*. Flow-induced shish nucleation in lightly crosslinked polyethylene: connecting polymer properties and strain to the final shish – kebab structure[J]. Macromolecules, 2022, **55**(15): 6866-6875. DOI: 10.1021/acs.macromol.2c00526.

29 Song K, Wu L F, Liu D, *et al*. Effect of free chain conformation on flow-induced shish nucleation in lightly cross-linked polyethylene[J]. Macromolecules, 2023, **56** (22): 9189-9195. DOI: 10.1021/acs.macromol.3c01594.

30 Song K, Liu D, Wu L F, *et al*. Multiple kinetic processes of lamellar growth in crystallization of stretched lightly crosslinked polyethylene[J]. Polymer, 2023, **265**: 125586. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125586.

31 Shui Y, Huang L Z, Wei C S, *et al*. Intrinsic properties of the matrix and interface of filler reinforced silicone rubber: an *in situ* Rheo-SANS and constitutive model study[J]. Composites Communications, 2021, **23**: 100547. DOI: 10.1016/j.coco.2020.100547.

32 Yang T T, Shui Y, Wei C S, *et al*. Effect of cyclic straining with various rates on stress softening/hysteresis and structural evolution of filled rubber: a time-resolved SANS study[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, **242**: 110100. DOI: 10.1016/j.compositesb.2022.110100.

33 Han J J, Yang T T, Yang C W, *et al*. The maximum-strain and strain-interval dependences of microstructural evolution underneath the Mullins effect[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2023, **172**: 107586. DOI: 10.1016/j.compositesa.2023.107586.

34 Han J J, Wei C S, Lu A, *et al*. Visualizing filler network to reveal structural mechanisms on energy dissipation of Mullins effect in silicone rubber[J]. Polymer, 2024, **301**: 127044. DOI: 10.1016/j.polymer.2024.127044.

35 Huang L Z, Song K, Yang C W, *et al*. Elongation induced demonstration of the fraction dependent filler network structures in silicone rubber: an *in situ* SAXS study[J]. Polymer, 2023, **274**: 125926. DOI: 10.1016/j. polymer. 2023.125926.

36 Shui Y, Huang L Z, Wei C S, *et al*. How the silica determines properties of filled silicone rubber by the formation of filler networking and bound rubber[J]. Composites Science and Technology, 2021, **215**: 109024. DOI: 10.1016/j.compscitech.2021.109024.

37 Huang L Z, Shui Y, Chen W, *et al*. How the aggregates determine bound rubber models in silicone rubber? A contrast matching neutron scattering study[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2021, **39**(3): 365-376. DOI: 10.1007/s10118-020-2485-8.

38 Huang L Z, Yang C W, Song K, *et al*. Effects of various filler surfaces on tuning the hierarchical structures and reinforcement of silicone rubbers[J]. Surfaces and Interfaces, 2023, **41**: 103254. DOI: 10.1016/j. surfin. 2023.103254.

39 Liu D, Song L X, Song H T, *et al*. Correlation between mechanical properties and microscopic structures of an optimized silica fraction in silicone rubber[J]. Composites Science and Technology, 2018, **165**: 373-379. DOI: 10.1016/j.compscitech.2018.07.024.

40 Bouwman W G, Stam W, Krouglov T V, *et al*. SESANS with a monochromatic beam or with time-of-flight applied on colloidal systems[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2004, **529**(1/2/3): 16-21. DOI: 10.1016/j. nima. 2004. 04.150.

41 Bouwman W G. Spin-echo small-angle neutron scattering for multiscale structure analysis of food materials[J]. Food Structure, 2021, **30**: 100235. DOI: 10.1016/j.foostr. 2021.100235.

42 Iashina E G, Bouwman W G, Duif C P, *et al*. Time-of-flight spin-echo small-angle neutron scattering applied to biological cell nuclei[J]. Journal of Applied Crystallography, 2023, **56**(5): 1512-1521. DOI: 10.1107/S1600576723007549.