文章编号： 1008-9357(2026)05-0456-10 DOI： 10.14133/j.cnki.1008-9357.20260611002

双网络硅橡胶的制备及其高阻尼抗冲击性能

陈 晟[1,2]， 于传颂[2]， 孔令鹏[2]， 方双辉[3]， 陈珍明[1,2]， 张新星[2,4]

（1. 桂林电子科技大学材料科学与工程学院，广西 桂林 541004；2. 贺州学院材料与化学工程学院，广西碳酸钙资源综合利用重点实验室，广西碳酸钙产业科技成果转化中试研究基地，广西 贺州 542899；3. 广西骏辉高分子科技有限公司，广西 贺州 542800；4. 四川大学先进高分子材料全国重点实验室，成都 610065）

摘 要： 聚二甲基硅氧烷（PDMS）的低链间摩擦以及规整的分子结构使其阻尼性能不佳。为提升其能量耗散性能，本文合成了超支化硅氧烷团簇（TC），并以 TC 与羟基封端的聚二甲基硅氧烷（OH-PDMS）为原料制备了聚硼硅氧烷（PBS），进一步与 PDMS 混合，获得了高阻尼抗冲击的双网络硅橡胶。系统研究了 TC 添加量（TC 质量占 OH-PDMS 质量的百分比）、PDMS 与 PBS 网络质量比对双网络硅橡胶的力学性能、流变性能及能量耗散性能的影响。结果表明：当 TC 添加量为 2%、PDMS 与 PBS 网络质量比为 3/7 时，双网络硅橡胶表现出最佳的综合性能，模量随频率增大提升约 10 倍，断裂伸长率达 210%，损耗因数最高达 0.6，且在低频、宽温域（25～125 ℃）条件下阻尼性能保持稳定。本研究为高效抗冲击、宽温域高阻尼弹性体的设计开辟了新途径。

关键词： 超支化硅氧烷团簇；聚硼硅氧烷；能量耗散；双网络；硅橡胶

中图分类号： TQ333.93 **文献标志码：** A

Preparation of Double-Network Silicone Rubber and Its High-Damping Impact Resistance Performance

CHEN Sheng[1,2], YU Chuansong[2], KONG Lingpeng[2], FANG Shuanghui[3], CHEN Zhenming[1,2], ZHANG Xinxing[2,4]

（1. College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, Guangxi, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Calcium Carbonate Resources Comprehensive Utilization, Guangxi Pilot Research Base of Calcium Carbonate Industry Technology Transfer, College of Materials and Chemical Engineering, Hezhou University, Hezhou 542899, Guangxi, China; 3. Guangxi Junhui Polymer Technology Co., Ltd., Hezhou 542800, Guangxi, China; 4. State Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Sichuan University, Chengdu 610065, China）

Abstract: The poor damping performance of polydimethylsiloxane (PDMS), arising from its low interchain friction and regular molecular structure, motivates the improvement of its energy dissipation performance. Herein, hyperbranched siloxane clusters (TC) were synthesized and then used with hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane (OH-PDMS) to prepare polyborosiloxane (PBS), which was further blended with PDMS to yield a high-damping, impact-resistant double-network

收稿日期： 2026-06-11

基金项目： 国家自然科学基金（52263005, 52463004）

作者简介： 陈 晟（2001—），男，江西抚州人，硕士生，主要研究方向为高分子材料合成。E-mail: 15387788190@163.com

通信联系人： 陈珍明，E-mail: chenzhenming2@163.com；张新星，E-mail: xxzwwh@scu.edu.cn

引用格式： 陈 晟，于传颂，孔令鹏，方双辉，陈珍明，张新星. 双网络硅橡胶的制备及其高阻尼抗冲击性能［J］. 功能高分子学报，2026，39（5）：456-465.

Citation: CHEN Sheng, YU Chuansong, KONG Lingpeng, FANG Shuanghui, CHEN Zhenming, ZHANG Xinxing. Preparation of Double-Network Silicone Rubber and Its High-Damping Impact Resistance Performance［J］. Journal of Functional Polymers, 2026, 39（5）: 456-465.

silicone rubber. Effects of the TC addition amount (percentage of TC mass to OH-PDMS mass) and the mass ratio of PDMS to PBS network on the mechanical properties, rheological properties, and energy dissipation performance of the double-network silicone rubber were systematically investigated. When the TC addition amount was 2% and the mass ratio of PDMS to PBS network was 3/7, the double-network silicone rubber exhibited the best overall performance, achieving a modulus increase of up to 10 times under frequency variation, an elongation at break of 210%, and a loss factor up to 0.6. Moreover, its damping performance remained stable over a wide temperature range of 25–125 ℃ under low-frequency conditions, opening a new avenue for the design of highly impact-resistant, high-damping elastomers with a broad temperature window.

Key words: hyperbranched siloxane nanocluster; polyborosiloxane; energy dissipation; double-network; silicone rubber

聚二甲基硅氧烷(PDMS)因其柔性、稳定性、生物相容性等优异的特性在柔性电子器件和密封材料等领域具有广泛的应用前景[1-3], 但在动态冲击载荷等外界条件下能量耗散性能不佳, 难以有效降低或抑制应力的扩散, 限制了其在抗冲击材料中的应用。近年来, 基于动态共价键构建高性能聚合物新材料的研究持续深入, 特别是含有硼酸酯键(B—O—C)的聚硼硅氧烷(PBS)材料得到了高度重视[4-6]。作为聚二甲基硅氧烷衍生物的一个重要分支, PBS 材料因 B—O 键能够发生断裂与重组, 在快速而较强的冲击下结构难以被破坏, 能够有效进行能量耗散; 然而, PBS 材料在长时间受力条件下易发生变形, 并在自身重力作用下出现缓慢冷流现象, 这种显著的率相关效应限制了其广泛应用[7-12]。将 PDMS 和 PBS 复合, 有望实现力学韧性和抗冲击阻尼能力的协同增强。Wu 等[13] 将硼酸与 PDMS 混合, 在高温加热反应下制备了 PBS, 并与乙烯基封端的 PDMS 混合, 制备了“固-液”双网络弹性体, 该弹性体在频率变化下模量提升达 80 倍, 断裂伸长率高达 1 800%, 具有优异的剪切硬化能力和韧性。Miao 等[14] 采用硼酸与羟基封端的聚二甲基硅氧烷(OH-PDMS)反应制备 PBS, 并与碳纤维织物复合, 所得材料能承受 270 N 的峰值冲击力并显著吸收能量。目前通过交联网络结构设计来调控 PDMS 阻尼性能的研究仍多依赖于传统的硼酸构建 PBS 网络, 利用新型交联结构来优化网络动态行为进而实现高阻尼的策略仍有待深入探索。

超支化硅氧烷团簇(TC)作为一种新的纳米结构单元, 其内部独特的超支化骨架与外围多活性官能团(如氨基、羟基)为动态共价键的引入提供了便利的设计平台[15]。凭借这一结构特征, TC 可作为高效的交联位点, 促进内部形成良好的能量耗散网络, 对于构建高性能聚合物复合材料体系具有独特优势, 这些显著的特点和多功能性使其在众多领域得到广泛关注[16-19]。

本文通过制备末端硼酸功能化的 TC, 并与 OH-PDMS 发生交联形成了 PBS 动态网络, 进一步与 PDMS 复合, 构筑了双网络结构高耗能硅橡胶。系统探讨了 TC 添加量(TC 质量占 OH-PDMS 质量的百分比)以及 PDMS 与 PBS 网络质量比对硅橡胶能量耗散与力学性能的影响, 以及材料的热流变性能。

1　实验部分

1.1　原料与试剂

3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)、三乙胺(TEA)、4-溴苯硼酸(BPA)、OH-PDMS(18 000～22 000 cSt): 上海麦克林生化科技有限公司; 乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷(CH_2═CH-PDMS)、SYLGARD™ 184 固化剂(Si-H): 苏州海帝思电子科技有限公司; 乙醇(w>99.7%): 天津致远化学试剂有限公司; 四氢呋喃: 天津大茂化学试剂有限公司。

1.2　测试与表征

透射电镜(TEM, 美国 Thermo Scientific Talos F200X 型): 采用软件 Image J 对 TC 直径进行测量与统计; 附带 X 射线能量色散谱仪(EDS)的扫描电镜(SEM, 日本电子 JSM-7610F 型): 对材料进行喷金处理后, 面扫采集 128 次; 核磁共振波谱仪(^{1}H-NMR, 瑞士布鲁克 AVANCE NEO 500 M 型): 以氘代氯仿为溶剂; X 射线衍射仪(XRD, 日本理学 ULTIMA IV 型): 设置扫描参数电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描速率 8 ℃/min, 2θ 范围 10°～90°; 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, 美国 PerkinElmer Spectrum Two 型): 在波数 450～4 000 cm^{-1} 范围扫描 16 次, 用于表征 TC 的合成与内部基团的变化; X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国 Thermo scientific

ESCALAB 350 Xi 型)；热重分析仪(TGA，美国 PerkinElmer TGA 4000 型)：称取 5～10 mg 样品放入坩埚，氮气流速 50 mL/min，升温速率 1 ℃/min，测试范围 30～800 ℃；万能材料试验机(美国 Instron 3336730KN 型)：在室温下，拉伸速率为 20 mm/min，对硅橡胶进行力学性能测试，中部长 12 mm、宽 2 mm、厚 2 mm 的哑铃形样条；旋转流变仪(美国 Thermo scientific HAAKE MCR301 型)：温度设定为 25 ℃，扫描频率范围为 0.1～100 Hz；频率设定为 1 Hz，扫描温度范围为 25～125 ℃。

1.3 实验步骤

1.3.1 TC 的合成 通过水解缩合和取代反应合成 TC，合成路线如图 1(a)所示。在氮气保护下，将 KH550(5.5 g)、BPA(5 g)、H_2O(5 mL)、无水乙醇(40 mL)和 TEA(2.51 g)加入三颈烧瓶中，置于 60 ℃ 油浴中搅拌 24 h。KH550 末端 3 个乙氧基发生水解反应生成硅羟基支化结构，高度支化结构分子间作用力会使其自发聚集形成纳米级球形离散团簇，后续末端氨基官能团与 BPA 发生取代反应，进一步引入硼酸基团。反应结束后，趁热将反应液转移至旋蒸瓶，旋蒸除去无水乙醇[20,21]。随后抽真空去除内部溶剂，得到粉末状样品 TC。

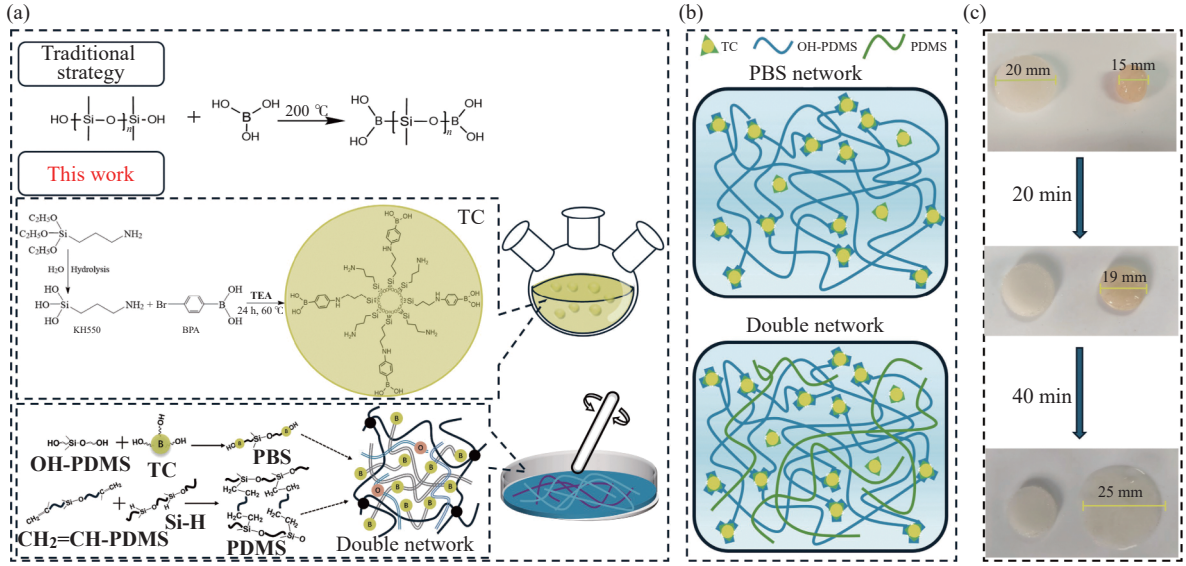


图 1 (a) TC 与双网络硅橡胶的合成路线；(b) PBS 与双网络硅橡胶内部分子链纠缠情况；(c) PBS 冷流情况(右)与双网络硅橡胶的形状保持(左)对比

Fig. 1 (a) Preparation route of TC and double-network silicone rubber; (b) Chain entanglement behavior in PBS and double-network silicone; (c) Comparison of the cold flow behavior of PBS (right) and the shape retention of double-network silicone rubber (left)

1.3.2 双网络硅橡胶的制备 采用一锅法制备双网络硅橡胶。分别将 0.01、0.02、0.03 g TC 与 5 mL 无水乙醇置于塑料杯中，超声分散 10 min 至悬浮状态后加入 OH-PDMS 充分搅拌至混合均匀，随后加入 PDMS 和固化剂(PDMS 与固化剂的质量比为 10∶1)，搅拌 40 min 后混合超声 10 min。将混合物倒入聚四氟乙烯模具中，放入真空烘箱中抽真空并依次在 60、80、120 ℃ 各固化 2 h，其中 TC 末端的硼酸基团会与 OH-PDMS 末端羟基发生交联形成 PBS 网络。然而冷流效应限制了 PBS 的应用。PDMS 与固化剂在高温下会进一步交联形成 PDMS 网络，在固化过程中，PBS 与 PDMS 这 2 种网络互相缠结形成双网络结构，进一步限制 PBS 冷流效果，如图 1(c)所示。通过调控 TC 添加量以及 PDMS 与 PBS 网络的质量比，制得的双网络硅橡胶命名与原料配比见表 1。

2 结果与讨论

2.1 TC 的合成与表征

BPA、KH550 及 TC 的红外光谱图如图 2(a)所示，位于 1584 cm^{-1} 和 1330 cm^{-1} 处的峰分别归属于芳香环的 C=C 骨架伸缩振动峰和 B－O 键的特征峰，在 1271 cm^{-1} 处还观察到 C－N 伸缩振动峰[22,23]。^{1}H-NMR 谱图(图 2(b))显示，化学位移 4.2 处的信号对应 B－OH 的质子信号，7.2 处的峰则归属于－NH－的质子信号。以上结果表明，KH550 末端已经成功被 BPA 所修饰[24]。

表 1　双网络硅橡胶的命名与原料配比

Table 1　Nomenclature and raw material formulation of double-network silicone rubber

Sample	m(PDMS)/g	m(OH-PDMS)/g	m(TC)/g
1%DN11	1.00	1.00	0.010
2%DN11	1.00	1.00	0.020
3%DN11	1.00	1.00	0.030
2%DN73	2.00	0.86	0.017
2%DN11	1.50	1.50	0.030
2%DN37	0.86	2.00	0.040

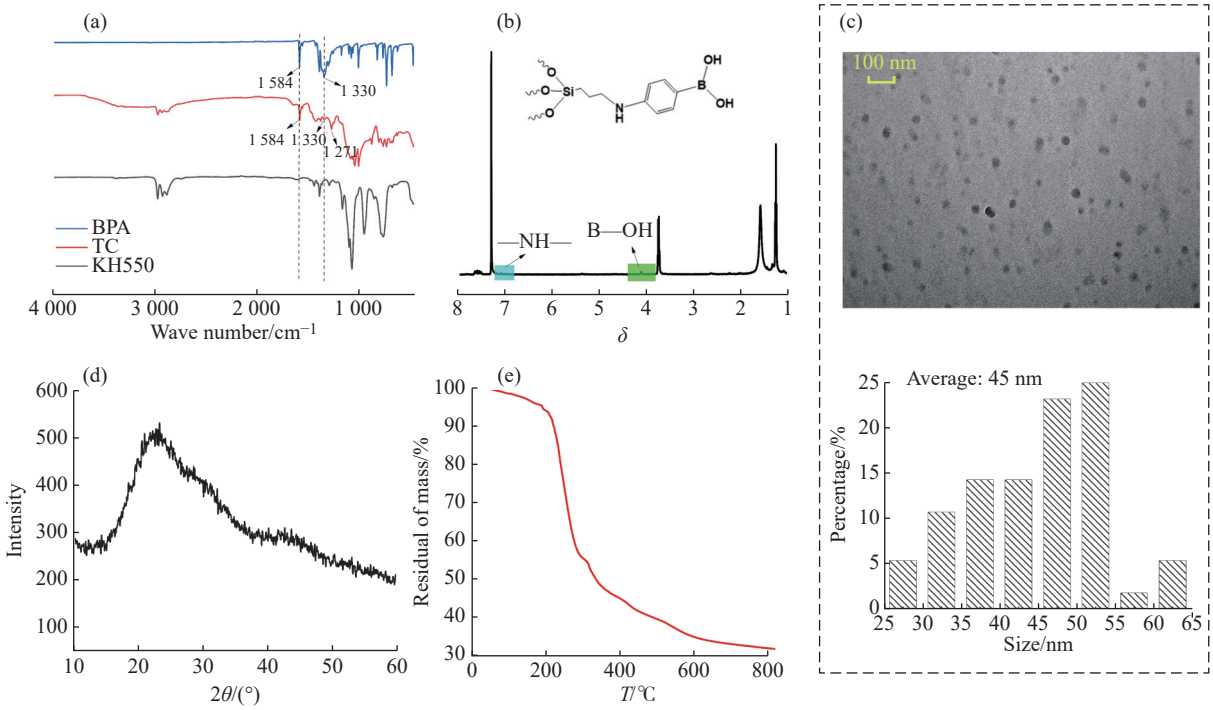


图 2　(a) BPA、KH550、TC 的 FT-IR 谱图; TC 的 (b) ^{1}H-NMR 谱图、(c) TEM 图及其粒径分布、(d)XRD 图谱与 (e) TGA 曲线

Fig. 2　(a) FT-IR spectra of BPA, KH550 and TC; (b) ^{1}H-NMR spectrum, (c) TEM image and particle size distribution, (d) XRD pattern and (e) TGA curve of TC

进一步探究 TC 的微观形貌(图 2(c)), TC 呈规整的球形。随机选取 60 个 TC 颗粒进行粒径统计分析, 结果显示绝大多数粒径集中分布于 50～55 nm; 根据数值计算得到 TC 的平均粒径约 45 nm。图 2(d)的 XRD 图谱显示, TC 仅在 2θ≈20°附近出现一个宽衍射峰, 表明其主要为无定形结构。TGA(图 2(e))表明, TC 在 100～200 ℃ 出现轻微失重, 这是因为表面吸附水的脱除; 200～350 ℃ 出现快速大幅失重, 该阶段对应有机骨架的分解, 包括 C－C/C－Si 主链的分解、芳香环的断裂以及氨基与硅氧烷侧链的分解; 350～600 ℃ 失重趋于平缓, 内部逐渐形成无机氧化硅网络, 热分解基本完成[25]。

借助 XPS 对 TC 的 C、N、Si、B、O 元素的化学态及结构进行分析, 结果如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出, 284.8 eV 处和 286 eV 处的峰分别归属于 C－H/C－C 键以及 C－N 键。在 N 1s 轨道分峰图谱(图 3(b))中, 401 eV 处的峰归属于－NH_2 键, 399 eV 处的峰归属于－NH－键, 由此可以进一步推断出 BPA 已经与 KH550 发生反应。从图 3(c)中可以看出 Si 2p 轨道中的峰形与分峰结果: 在 102.5 eV 处的 Si－O 峰以及在 103 eV 处的 Si－C 峰[26], 而且 Si－O－Si 峰面积大于 Si－C 峰面积, 表明其内部形成了对应的 Si－O－Si 骨架。由图 3(d)可以看出, 在 191 eV 附近观测到归属于 B 1s 轨道的 B－O 特征峰。进一步观察 O 1s 轨道分峰谱(图 3(e)), 在 532 eV 处具有很强的 B－O/Si－O 键结合能峰。图 3(f) 为 TC 的 XPS 全谱图, 各元素都有很明显的峰值。以上结果进一步证实 TC 的成功合成[24]。

2.2 双网络硅橡胶的元素分布与网络结构表征

利用 SEM 与 EDS 对硅橡胶内部相态结构与元素分布进行观测，结果如图 4(a, b)所示。由图 4(a)可以看出，双网络硅橡胶并没有明显的相分离现象，表明 PBS 与 PDMS 之间实现了良好的相容与分散。由图 4(b)可以看出，B、O、Si 三种元素在硅橡胶基体中呈均匀弥散分布，无明显的富集。随后采用红外光谱对硅橡胶及其相关组分进行表征，结果如图 4(b)所示，在 1 584 cm^{-1}处能清晰地观察到芳香环 C═C 骨架的伸缩振动峰，

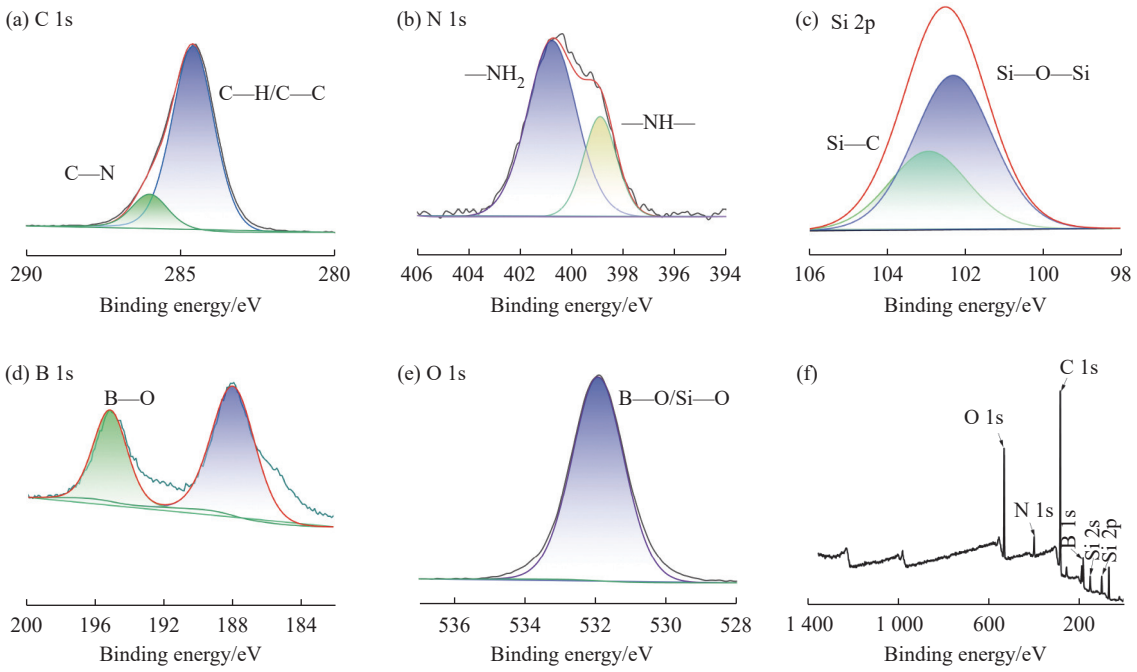


图 3 TC 的 XPS 分峰谱图及全谱图: (a) C 1s、(b) N 1s、(c) Si 2p、(d) B 1s、(e) O 1s 及 (f) 全谱图

Fig. 3 XPS peak-fitted spectra and survey spectrum of TC: (a) C 1s, (b) N 1s, (c) Si 2p, (d) B 1s、(e) O 1s and (f) survey spectrum

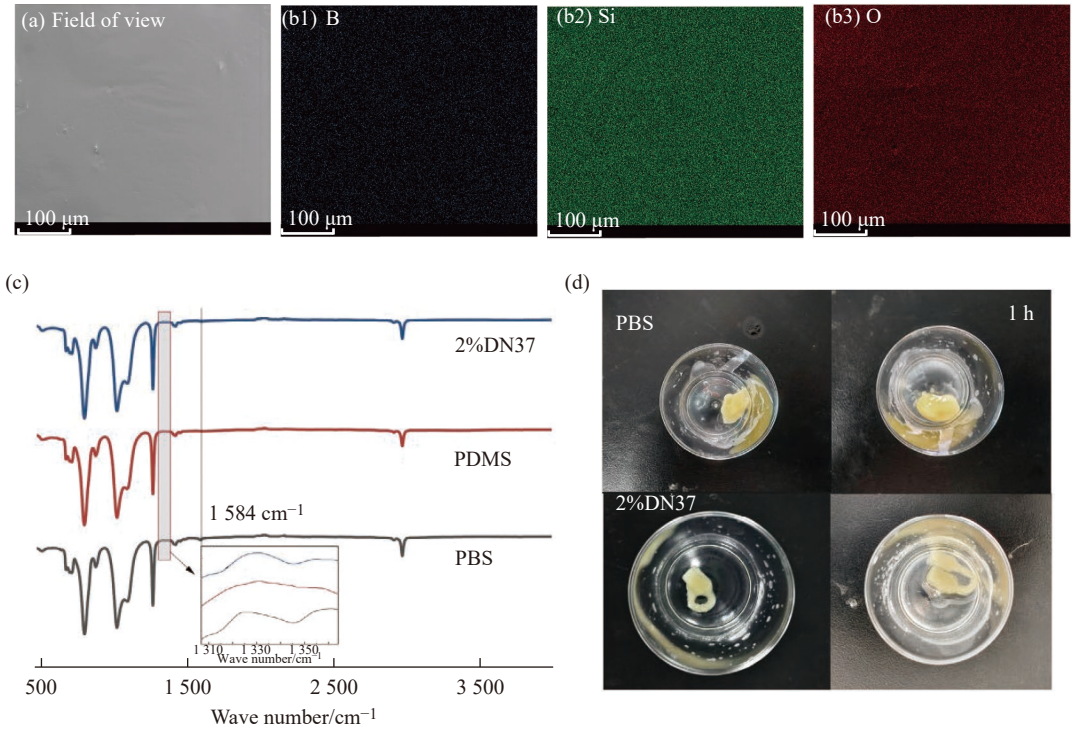


图 4 双网络硅橡胶的(a)SEM 与 (b) EDS 图; (c) 2%DN37、PDMS 以及 PBS 的 FT-IR 谱图; (d) PBS 与 2%DN37 的溶胀测试

Fig. 4 (a) SEM image and (b) EDS mapping of double-network silicone rubber; (c) FT-IR spectra of 2%DN37、PDMS and PBS; (d) Swelling test of PBS and 2%DN37

通过局部放大谱图可以看出, 在 1 340 cm^{-1} 处出现了 B—O—Si 键的伸缩振动峰, 表明硅橡胶内部 PBS 网络的成功构筑[27]。进一步观察溶胀测试结果(图 4(c))能看出, PBS 在四氢呋喃溶液中 1 h 后有一定程度的溶解, 反观 DN 硅橡胶并没有观察到明显的溶解现象, 这是因为高黏度的羟基硅油末端配位交联点位有限, 导致交联密度有限, 而 DN 硅橡胶由于双网络的作用, 分子链缠结, 整体具有较高的交联密度。这也证实了双网络结构的形成。

2.3　不同 TC 添加量双网络硅橡胶的性能表征

2.3.1　*流变性能*　在频率扫描下对不同 TC 添加量双网络硅橡胶进行了流变测试, 结果如图 5(a)所示。随着 TC 添加量的增大, 硅橡胶的储能模量(*G′*)和损耗模量(*G″*)呈现出先上升后下降的趋势, 2%DN11 表现出最高的模量。从图 5(b)可以进一步看出, 2%DN11 在整个频率测试范围内具有最佳的损耗因数, 表明其拥有最佳的能量耗散性能。这是由于适量 TC 的加入与 OH-PDMS 形成了理想的交联网络并呈现出较好的分散状态, 能够更好地作为应力分散点, 形成动态牺牲键, 实现应力的有效分散与传递[28,29]。

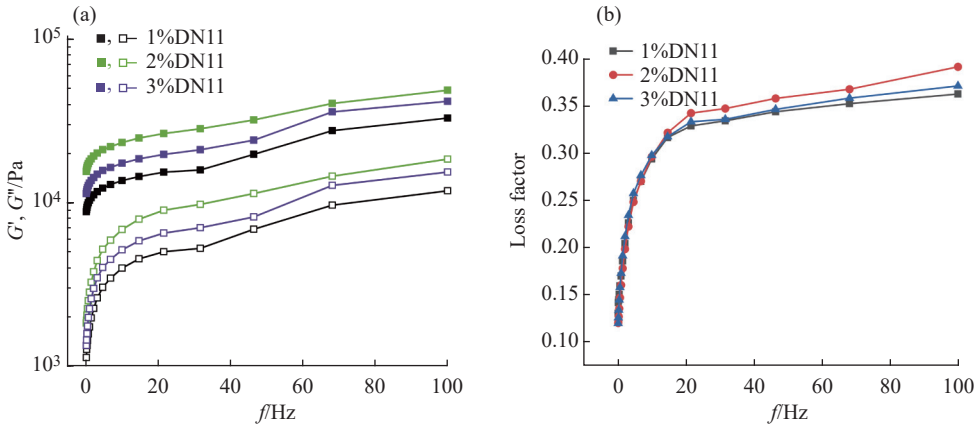


图 5　不同 TC 添加量双网络硅橡胶的(a)频率-模量曲线(*G′*与 *G″*分别以实心、空心图标表示)与 (b) 频率-损耗因数曲线

Fig. 5　(a) Frequency-moduli curves (*G′* and *G″* are represented by solid and hollow icons, respectively) and (b) frequency-loss factor curves of double-network silicone rubber with different TC addition amounts

2.3.2　*力学性能*　不同 TC 添加量下双网络硅橡胶曲线的应力-应变如图 6 所示。随着 TC 添加量的增大, 硅橡胶的力学性能先上升后下降。2%DN11 表现出最佳的力学性能, 断裂伸长率达到了 175%, 抗拉强度为 135 kPa, 这种性能变化主要归因于 TC 对材料微观结构的双重影响: 适量引入 TC 时, 其作为填料产生的补强效应占主导地位, 能有效强化硅橡胶基体; 而过量添加则易导致 TC 在体系中发生聚集, 从而在受力时引发局部应力集中, 最终导致力学性能恶化[30,31]。

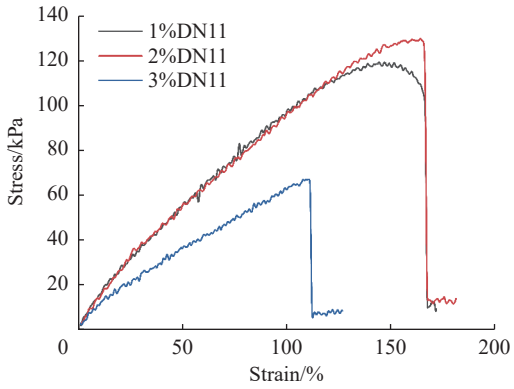


图 6　不同 TC 添加量下双网络硅橡胶的应力-应变曲线

Fig. 6　Stress-strain curves of double-network silicone rubber with different TC addition amounts

2.4　不同 PDMS 与 PBS 网络质量比的双网络硅橡胶的性能表征

2.4.1　*流变性能*　首先对 PBS 进行流变频率扫描测试, 结果如图 7(a)所示。PBS 在低频区间内 *G″*>*G′*, 以黏性流动行为为主导, 这是由于低频下动态交联键有充足时间松弛, 使材料表现出类液体黏弹行为。当频率增大至 3 Hz 时, *G″*=*G′*, 达到溶胶-凝胶转变临界频率; 随着频率进一步增大, *G′*>*G″*。这是因为在高速形变时动态键来不及解离, 内部以弹性网络主导, PBS 表现出固态弹性体特征。固定频率为 1 Hz, 进一步观察模量随温度变化的曲线(图 7(b)), 随着温度的升高, PBS 的模量呈单一的下降趋势。这是由于 PBS 无弹性 PDMS 作为骨架, 升温对内部交联结构具有一定的破坏作用。

在固定 TC 添加量为 2% 的基础上, 探究了 PDMS 与 PBS 网络质量比对 DN 硅橡胶的流变性能的影响。样品的频率-模量曲线如图 8(a)所示, 在整个频率范围内, 所有样品的 *G′*均高于 *G″*, 表现出弹性体特性, 这主

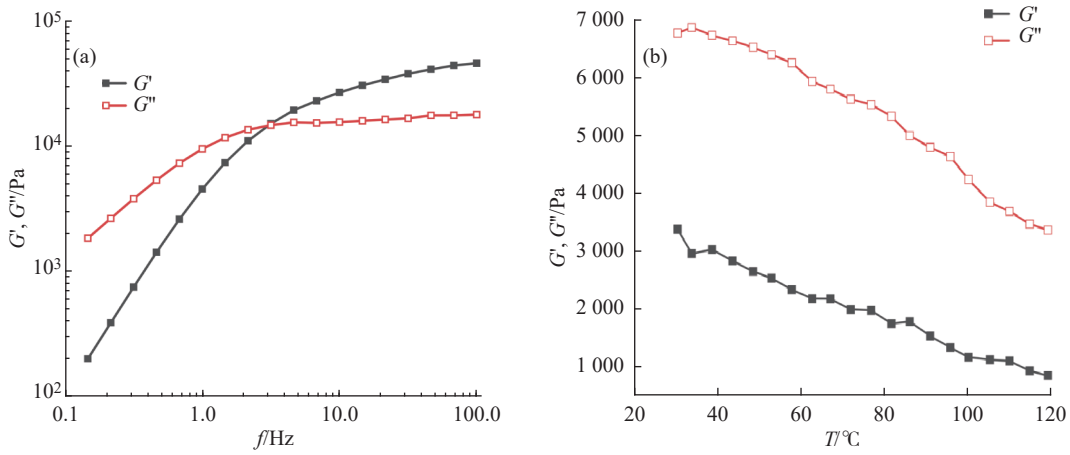


图 7 PBS 的 (a) 频率-模量曲线与 (b) 温度-模量曲线

Fig. 7 (a) Frequency-moduli curves and (b) temperature-moduli curves of PBS

要归因于材料内部稳定交联网络的存在。由于动态交联网络的作用，2%DN73、2%DN11、2%DN37 硅橡胶的模量随频率的增大呈明显的上升趋势。其中，2%DN37 在频率变化时模量响应更加迅速，模量随频率增大提升约 10 倍。这是因为动态键的解离与重组对频率高度敏感：在低频下，动态键可以重组；而在高频下，动态键来不及重组，从而表现出剪切硬化效应[32]。相比之下，PDMS 的模量在测试范围内变化不大，呈现典型的橡胶平台区。进一步分析硅橡胶的损耗因数（图 8(b)）可知，2%DN37 的损耗因数随频率的变化逐渐出现峰值，最大值达到 0.6，表现出优异的能量耗散性能，相较于 PDMS 有显著提升，这表明动态共价键在低频与高频载荷下的动态转换能够显著增强材料的能量耗散能力。此外，随着 PBS 网络含量的增加，这种增强效果更加明显[33]。

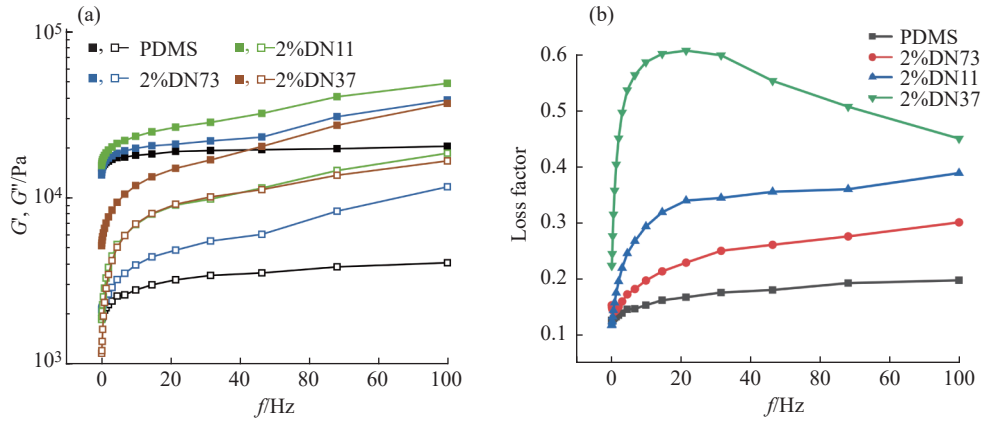


图 8 硅橡胶的 (a) 频率-模量曲线（G'与 G''分别以实心、空心图标表示）与 (b) 频率-损耗因数曲线

Fig. 8 (a) Frequency-moduli curves (G' and G'' are represented by solid and hollow icons, respectively) and (b) frequency-loss factor curves of silicone rubbers

进一步探究双网络硅橡胶在变温条件下的流变性能，结果如图 9(a)所示。在整个温度梯度范围内，双网络硅橡胶的模量波动变化较小，但 G'仍然大于 G''，表现出弹性体特征，反观 PDMS 的模量对温度变化更为敏感。如图 9(b)所示，随着温度升高，4 组样品的损耗因数均呈下降趋势。2%DN37 的损耗因数显著高于其他 3 组，能够保持优异的能量耗散性。其中 PDMS 的损耗因数从 0.15 降至 0.03，降幅最大；相比之下，2%DN37 的损耗因数从 0.32 降至 0.24，表现出更低的温度敏感性。这是由于 PDMS 通过单一基体网络链段摩擦进行耗能，升温导致分子链运动加剧，摩擦耗能减弱；而双网络硅橡胶尽管网络间摩擦减弱，但高温同时激活 B—O—Si 动态交换速率，这种机制之间的补偿效应有效地减缓了材料整体能量耗散能力的衰减，从而实现了宽温域内的稳定能量耗散[34]。

2.4.2 力学性能 样品的拉伸曲线如图 10 所示，PBS 的抗拉强度很低但断裂伸长率却极高，PDMS 虽拥有极

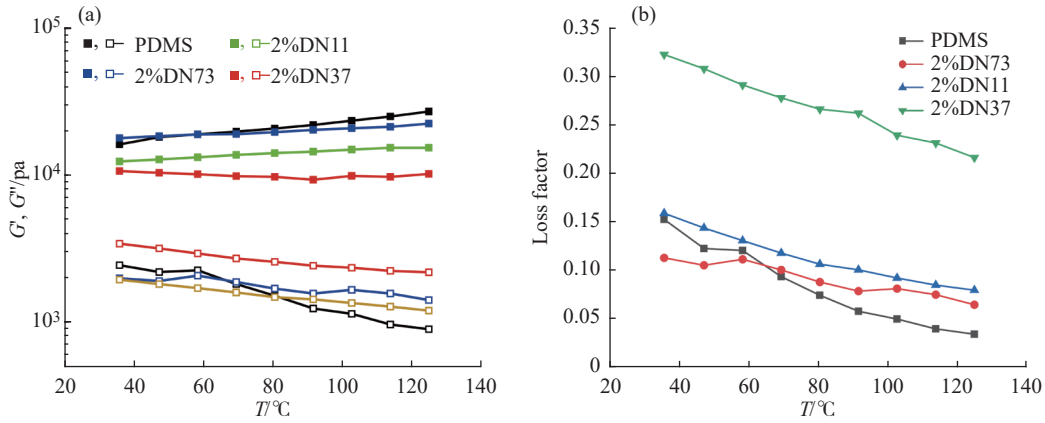


图 9　硅橡胶的 (a) 温度-模量曲线(*G*'与 *G*"分别以实心、空心图标表示)与 (b) 温度-损耗因数曲线

Fig. 9　(a) Temperature-moduli curves (*G*' and *G*" are represented by solid and hollow icons, respectively) and (b) temperature-loss factor curves of silicone rubbers

高的抗拉强度, 但断裂伸长率却较低。进一步分析双网络硅橡胶, 当 PBS 网络的含量较低时, 材料表现出较高的抗拉强度, 2%DN73 的拉伸强度达到了最大值(500 kPa), 但断裂伸长率只有 110%; 随着 PBS 网络的含量逐步提高, 材料的抗拉强度逐渐下降, 2%DN37 只有 80 kPa, 但断裂伸长率却显著提升, 最高可达 210%。这一转变表明, 材料的抗拉强度主要来源于交联的 PDMS 网络。随着 PBS 动态网络含量的增加, 材料整体网络强度被稀释, 导致抗拉强度下降; 然而, 动态交联点的增多赋予了链段更大的运动自由度与能量耗散能力, 从而使断裂伸长率得到提高[35]。

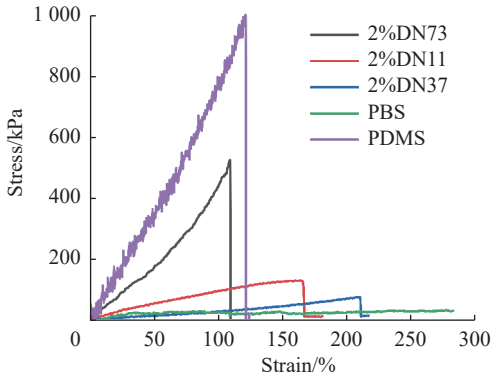


图 10　硅橡胶的拉伸曲线

Fig. 10　Tensile curves of silicone rubbers

2.5　双网络硅橡胶的能量耗散表征

为了更直观地观察双网络硅橡胶的能量耗散性能, 用一个 10 g 钢球进行落球回弹实验。如图 11(a)所示, 当钢球从 40 cm 的高度释放首次撞击 PDMS 垫片时, 发生了约 6 cm 的回弹; 当钢球落在 2%DN37 上时, 未观察到回弹的现象, 这是因为钢球撞击 PDMS 时冲击动能大部分以弹性势能储存在分子链中, 由于内部网络耗能极少, 后续又将弹性势能转化为动能, 产生回弹现象。由于多网络动态键的引入, 2%DN37 成功将冲击能量以热能的形式耗散而没有发生回弹。随后, 利用鸡蛋冲击能量耗散实验来进一步验证, 结果如图 11(b)所示。将鸡蛋从 13 cm 处的高度释放, 落在 PDMS 上时, 鸡蛋外壳出现了破碎的情况; 而落在 2%DN37 上时, 鸡蛋完好无损。通过 2%DN37 的循环拉伸曲线(图 11(c))可以看出明显的滞后环, 随着应变的增大, 滞后环面积逐渐增大, 说明材料在大应变循环下能量耗散能力更强, 进一步证实了 2%DN37 具有良好的能量耗散能力。

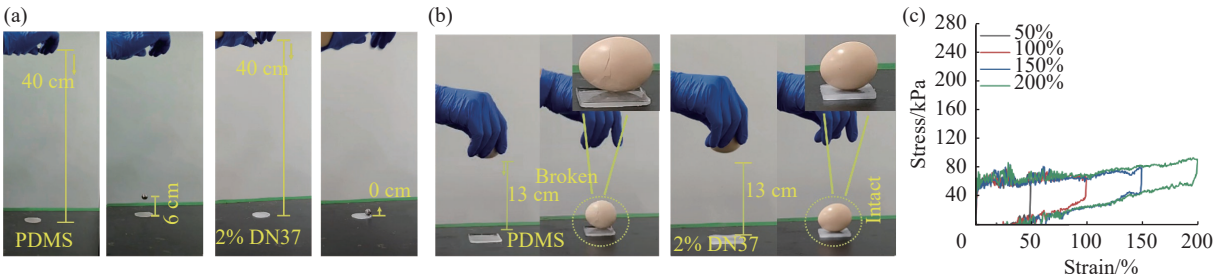


图 11　(a) 模拟小球下落测试; (b) 鸡蛋冲击能量耗散测试; (c) 2%DN37 的循环拉伸曲线

Fig. 11　(a) Falling ball impact test; (b) Egg falling impact test; (c) Cyclic tensile stress-strain curves of 2%DN37

3 结 论

(1)2%TC 添加量的双网络硅橡胶在抗拉强度、断裂伸长率、模量变化、损耗因数等方面均表现出最佳的综合性能。

(2)样品 2%DN37 的模量随频率增大提升约 10 倍,其损耗因数最高达 0.6,能量耗散能力显著优于纯 PDMS,并表现出良好的热流变稳定性。2%DN37 能够有效耗散冲击能量,回弹极低,与其高损耗因数的流变特性相一致。

(3)所制备的双网络硅橡胶兼具优异的能量耗散能力、良好的剪切硬化能力和较佳的热流变稳定性,在抗冲击防护材料领域具有潜在应用价值。

参考文献:

[1] 刘莹, 张浩, 黄晓娜, 张帆, 白云刚, 周超, 徐昆, 王丕新. 具有黏附性的吸能弹性体材料的合成与性能[J]. 功能高分子学报, 2023, 36(4): 408-416.
LIU Y, ZHANG H, HUANG X N, ZHANG F, BAI Y G, ZHOU C, XU K, WANG P X. Synthesis and properties of energy-absorbing elastomer materials with adhesion[J]. Journal of Functional Polymers, 2023, 36(4): 408-416.

[2] LV Y, XU H, XIAO P, ZHANG Z, LI Z, YANG W, LI Y, YU T, LI Q. High-performance bio-based piezoresistive sensors for intelligent impact localization and identification on plant fiber reinforced composite aircraft structures[J]. Chemical Engineering Journal, 2026, 536: 175832.

[3] WANG P, ZHU R, ZHU X, ZHANG C, LIAO L. Flexible arrayed triboelectric pressure sensor with PDMS/CNT/CB variable-curvature friction layer for robotic tactile sensing[J]. Nano Energy, 2026, 151: 111829.

[4] 熊艺慧萌, 钱立军. 聚硼硅氧烷的研究进展与应用[J]. 中国塑料, 2025, 39(11): 32-40.
XIONG Y H M, QIAN L J. Polyborosiloxane: Advances and application[J]. China Plastics, 2025, 39(11): 32-40.

[5] YAN T, BALZER A H, HERBERT K M, EPPS T H, KOELEY L T J. Circularity in polymers: Addressing performance and sustainability challenges using dynamic covalent chemistries[J]. Chemical Science, 2023, 14(20): 5243-5265.

[6] WAYMENT LACEY J, LEI Z, JIN Y, ZHANG W. Recent progress in constructing structurally ordered polymeric architectures via dynamic covalent chemistry[J]. CCS Chemistry, 2023, 5(10): 2194-2206.

[7] 刘晨阳, 李峰, 翟哲, 李慧. 聚硼硅氧烷的合成及其流变性能[J]. 材料工程, 2022, 50(6): 164-169.
LIU C Y, LI F, ZHAI Z, LI H. Synthesis of polyborosiloxane and its rheological properties[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(6): 164-169.

[8] WU T, JIANG H, ZHENG Y, ZHAO C, SHI K, XU K, LI X, ZOU M. Superior impact resistance in bionic nanocellulose composite supramolecular elastomers via multiple hydrogen bonding interactions[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(4): 2414221.

[9] XUE Q, XIAO Y, ZHANG X, HONG W, ZHANG X Y, YANG C. Dynamic responses of Ca-alginate/polyacrylamide hydrogels at high strain rates[J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2024, 269: 109052.

[10] RIVERA J, MURATA S, HOSSEINI M S, TRIKANAD A, JAMES R, PICKLE A, YARAGHI N, MATSUMOTO N, YANG W, PARKINSON D, BARNARD H, ZAVATTIERI P, ARAKAKI A, KISAILUS D. Structural design variations in beetle elytra[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(50): 2106468.

[11] 苏家凯, 蒋波, 刘美娜, 戎智宗, 曹贻儒, 赵丽丽. 聚硼硅氧烷剪切增稠胶在防弹防爆领域的应用[J]. 复合材料科学与工程, 2025(10): 68-72.
SU J K, JIANG B, LIU M N, RONG Z Z, CAO Y R, ZHAO L L. Application of polyborosiloxane shear-thickening gel in bulletproof and explosion-proof fields[J]. Composites Science and Engineering, 2025(10): 68-72.

[12] HAO T, HUANG W, GUARíN-ZAPATA N, LUBLIN D, CHEN Y, YU H, SHYAMSUNDER L, ZAVATTIERI P, KISAILUS D. Bioinspired SiC/chitosan impact resistant coatings[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(11): 2417291.

[13] WU Q, XIONG H, PENG Y, YANG Y, KANG J, HUANG G, REN X, WU J. Highly stretchable and self-healing "solid-liquid" elastomer with strain-rate sensing capability[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(21): 19534-19540.

[14] MIAO Y, KURKIN A, WANG P, YE L, ZHANG X. Flexible carbon fiber composite with enhanced durable impact-resistance and sensing capability based on polyborosiloxane network[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(24): 2503952.

[15] YAN H, LI S, JIA Y, MA X. Hyperbranched polysiloxane grafted graphene for improved tribological performance of bismaleimide composites[J]. RSC Advances, 2015, 5(17): 12578-12582.

[16] ZHANG Y, YUAN J, HU J, TIAN Z, FENG W, YAN H. Toward understanding the cross-linking from molecular chains to

aggregates by engineering terminals of supramolecular hyperbranched polysiloxane［J］. Aggregate, 2024, 5(1): e404.

［17］ CHEN Z, ZHANG M, REN P, LAN Z, GUO Z, YAN H, JIN Y, REN F. Enhanced mechanical and tribological properties of epoxy composites reinforced by novel hyperbranched polysiloxane functionalized graphene/MXene hybrid［J］. Chemical Engineering Journal, 2023, 466: 143086.

［18］ LIU R, YAN H, ZHANG Y, YANG K, DU S. Cyanate ester resins containing Si—O—C hyperbranched polysiloxane with favorable curing processability and toughness for electronic packaging［J］. Chemical Engineering Journal, 2022, 433: 133827.

［19］ MA C, QIU S, YU B, WANG J, WANG C, ZENG W, HU Y. Economical and environment-friendly synthesis of a novel hyperbranched poly(aminomethylphosphine oxide-amine) as co-curing agent for simultaneous improvement of fire safety, glass transition temperature and toughness of epoxy resins［J］. Chemical Engineering Journal, 2017, 322: 618-631.

［20］ SHANMUGHARAJ A M, RHEE K Y, RYU S H. Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials［J］. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 298(2): 854-859.

［21］ CHAN S Y, SI L, LEE K I, FEI B, CHEN L, YU B, HU Y, YUEN R K K, XIN J H, FEI B. A novel boron-nitrogen intumescent flame retardant coating on cotton with improved washing durability［J］. Cellulose, 2018, 25(1): 843-857.

［22］ CAI M, HOU Y, HUANG Y, GU S, XIONG H, WU Q, WU J. Impact-resistant adhesive based on the shear-stiffening effect via dynamic B–O linkages［J］. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(42): 57760-57768.

［23］ JIANG J, ZHANG J, LU Q, ZHANG S, LIU M, ZHOU Q. Synergistic borate ester and siloxane-borate bonds enable room-temperature closed-loop recycling of high-strength glass fiber-epoxy composites［J］. Journal of Polymer Research, 2025, 32(6): 219.

［24］ SHAO J, LI X, LIU T, CHEN S, GONG S, CAO J, ZHOU W, LI C, LI J. Multiple function hyperbranched polysiloxane nanoclusters for controlling a cross-linking structure to convert soy meal into a strong, tough, and multifunctional adhesive［J］. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 12(10): 3966-3976.

［25］ PHAM Q T, CHERN C S. Thermal stability of organofunctional polysiloxanes［J］. Thermochimica Acta, 2013, 565: 114-123.

［26］ HOUSSEM L, ÖMER S, AYHAN A C. A novel core-shell Fe_3O_4@SiO_2/Co–Cr–B magnetic catalyst for efficient and reusable hydrogen evolution from $NaBH_4$ hydrolysis［J］. New Journal of Chemistry, 2025, 49(26): 11304-11325.

［27］ 沙睿琪, 苏耀卓, 许琳琼, 叶文杰, 韩金, 杨成武, 赵永青. 聚硼硅氧烷协同铂化合物对可陶瓷化硅酮密封胶阻燃与防火性能的影响［J］. 功能高分子学报, 2026, 39(2): 139-149.
SHA R Q, SU Y Z, XU L Q, YE W J, HAN J, YANG C W, ZHAO Y Q. Effect of polyborosiloxane synergy with platinum compounds on flame retardancy and fire resistance of ceramifiable silicone sealant［J］. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(2): 139-149.

［28］ ZHANG Z, LUO J, ZHAO S, GE S, CARRILLO J M, KEUM J K, DO C, CHENG S, WANG Y, SOKOLOV A P, CAO P F. Surpassing the stiffness-extensibility trade-off of elastomers via mastering the hydrogen-bonding clusters［J］. Matter, 2022, 5(1): 237-252.

［29］ FAN J, ZHOU X, CHEN Y. Multiple hierarchical dynamic interactions enabled a robust, stretchable and room temperature self-healing elastomer［J］. Polymer Chemistry, 2023, 14(17): 2117-2125.

［30］ MANDAL S K, KUMAR R, PRADHAN A R, KUMAR D, KUMAR S. Impact of nano fillers on the mechanical and rheological behaviour of polydimethylsiloxane based nanocomposite elastomer［J］. Ceramics International, 2025, 51(14): 18852-18864.

［31］ XU X, GAO C, ZHENG Q, JIANG X. Linear/nonlinear rheological properties and percolation threshold of polydimethylsiloxane filled with calcium carbonate［J］. Nihon Reoroji Gakkaishi, 2007, 35(5): 283-291.

［32］ SHI W, ZHOU T, HE B, HUANG J, LIU M. Dynamic-bond-mediated chain reptation enhances energy dissipation of elastomers［J］. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(19): e202401845.

［33］ GONG F L, LONG S, LV W, SHU X, HUANG B, LOU P, FEI H, ZHANG Z. Viscoelasticity-controllable dynamic borate polydimethylsiloxane networks for enhancing energy dissipation of elastomers［J］. Journal of Materials Chemistry A, 2025, 13(34): 28100-28110.

［34］ CUI H, JING Q, LI D, ZHUANG T, GAO Y, RAN X. Study on the high-temperature damping properties of silicone rubber modified by boron-terminated polysiloxane［J］. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(1): e53262.

［35］ MA X, LUO C, ZENG H, PENG Y, ZHAO L, ZHANG F. Effect of polydiborosiloxane on the mechanical properties of silicone rubber foam with dual network structure［J］. Polymer Engineering & Science, 2024, 64(5): 1971-1980.

（责任编辑：刘亚萍）