

中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

博士学位论文



论文题目 同步辐射原位研究橡胶弹性体在
低温苛刻条件下的结构演化规律

作者姓名 陈品章

学科专业 核科学与技术

导师姓名 李良彬 研究员

完成时间 二〇二〇年五月

中国科学技术大学

博士学位论文



同步辐射原位研究橡胶弹性体在 低温苛刻条件下的结构演化规律

作者姓名： 陈品章
学科专业： 核科学与技术
导师姓名： 李良彬 研究员
完成时间： 二〇二〇年五月二十五日

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



In-Situ Synchrotron Radiation Study on the Structural Evolution of Rubber Elastomer under Low- Temperature Harsh Conditions

Author: Pinzhang Chen

Speciality: Nuclear Science and Technology

Supervisors: Prof. Liangbin Li

Finished time: May 25th, 2020

中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: 陈品章

签字日期: 2020.6.5

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密(____年)

作者签名: 陈品章

导师签名: 李 强

签字日期: 2020.6.5

签字日期: 2020.6.5

摘要

橡胶是一种高分子材料，其典型的特点是高弹性和可逆形变，橡胶科学也是高分子或大分子科学的一个重要分支。其中，天然橡胶是汽车和飞机轮胎材料的主要组成部分，轮胎产品，尤其是高端轮胎产品，几乎全由天然橡胶组成。我国天然橡胶资源匮乏，仅两广和海南省种有橡胶树，大量依赖于进口，天然和合成橡胶及其复合体系的结构研究对于学术界和工业领域尤其是合成橡胶工业和轮胎制造业都具有重要价值。自从 1925 年 Katz 发现天然橡胶的应变诱导结晶 (strain-induced crystallization, SIC) 行为以来，应变诱导结晶一直被认为是橡胶性能自增强机制，使橡胶在高拉伸下具有优异的力学性能。随着高分子和分析科学等相关学科的成熟，近年来在橡胶等传统学科中形成了新的发展趋势。同步辐射 X 射线散射技术是本世纪最为炙手可热的表征方式之一，原位同步辐射广角 X 射线衍射 (synchrotron radiation wide-angle X-ray diffraction, SR-WAXD) 更是当前研究橡胶应变诱导结晶行为最有效的表征方法之一。橡胶材料的玻璃化转变温度很低，真实服役过程中往往需要经历这种低温苛刻的外界条件，但是迄今为止该研究领域几乎仍是空白。基于以上背景，本论文首先设计并制造了可以与同步辐射 X 射线联用的低温伸展流变仪，并利用其结合 SR-WAXD 对橡胶自增强机理展开了一系列研究。具体研究内容和研究成果如下：

(1) 以液氮作为降温媒介，设计并制造了可与同步辐射 X 射线联用的低温伸展流变仪。该低温伸展流变仪最低可以在 $-155\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下实现原位拉伸，对向双伺服电机控制系统在拉伸时能实现 $0.0025 \sim 30\text{ s}^{-1}$ 的恒定应变速率并对样品施加拉伸。

(2) 采用同步辐射广角 X 射线衍射原位检测手段，系统研究了天然橡胶 (natural rubber, NR) 在 $-60 \sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的应变诱导结晶行为。在应变-温度二维空间构建了 NR 的结构演化相图，其中根据 SR-WAXD 定量化结果定义了四个区域。在 I 区，分子链在拉伸下开始取向。I 区和 II 区的分界为 SIC 的开始，II 区中 NR 晶体作为一个新的物理交联点，连接了分子链，即串联模型。结晶度的进一步增加 ($> 8\%$) 导致在区域 III 中晶体网络从串联模型过渡到并联模型。在区域 IV 中晶体网络最终构建完成，结晶度几乎保持恒定。有趣的是，区域 III 和 IV 只存在于中间温度区域 II ($-40 \sim -10\text{ }^{\circ}\text{C}$)，而在高温区域 I ($-10 \sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) 和低温区域 III ($-60 \sim -40\text{ }^{\circ}\text{C}$) 中则不存在。这表明需要足够的结晶度 ($\chi_{c,II-III} > \text{ca.} 8\%$) 才能形成并联模型。新的晶体网络结合 NR 的微观特征能够加深对 NR 的 SIC 行为的了解。

(3) 采用同步辐射广角 X 射线衍射原位检测手段，系统研究了聚异丁烯-异戊二烯橡胶 (poly(isobutylene-isoprene) rubber, IIR) 在低温区 ($-60 \sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) 的

应变诱导结晶行为。在应变-温度空间中，定义了三个不同的温度区，总结了 IIR 的详细结构演化。高温 I 区 ($T > 0\text{ }^{\circ}\text{C}$) 没有发生 SIC，导致在所有测量温度中，IIR 的拉伸性能最差。而对于低温区 III ($-60\text{ }^{\circ}\text{C} < T < -50\text{ }^{\circ}\text{C}$)，SIC 虽然发生但是最终结晶度很低 (ca.0.9%)。应变引起的更复杂的结构演化发生在中温区 II ($-50\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 0\text{ }^{\circ}\text{C}$)。取向的无定形比例 O_a 随应变的增加单调增加，但在 $\epsilon > \text{ca.}1.8$ 后会形成一个平台，说明新产生的取向分子链和晶体生长消耗的达到一定平衡。同时 (110) 和 (113) 晶面晶粒尺寸的显著增加也证明了存在应变诱导 IIR 晶体生长。此外，回复实验进一步揭示了 IIR 的网络演化过程：由于极限结晶度较低 ($< \text{ca.}9\%$)，IIR 的网络链在整个拉伸过程均为串联模型。本研究阐明了 SIC 和分子取向对 IIR 低温自增强力学性能的贡献。

(4) 采用同步辐射广角 X 射线衍射原位检测手段，系统研究了顺丁橡胶 (polybutadiene rubber, BR) 在 $-90 \sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的应变诱导结晶行为。根据 SIC 是否发生以及静态结晶温度，可以划分出三个温度区域。在应变-温度空间中总结了详细的结构演化。根据微观结构演化信息，基于 Flory 和 Plagge 的理论，重构了 BR、IIR 和 NR 的宏观力学响应。讨论了重构的应力-应变曲线与实验曲线不吻合的原因，特别是在大应变区，这主要归因于微观-宏观连接方式仍未完善以及网络的不均匀性等。

(5) 采用同步辐射广角 X 射线衍射原位测试技术，系统研究了拉伸-回复过程中的天然橡胶、脱蛋白天然橡胶 (DPNR) 和合成异戊橡胶 (IR) 在 $-60 \sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的应变诱导结晶行为。通过定量分析，发现脱蛋白天然橡胶和合成异戊橡胶在相同应变下结晶度远低于 NR，三种橡胶在回复时，结晶度均有提升，这是由于分子链松弛进而聚集结晶导致。蛋白质所扮演的作用类似于交联点，连接着聚异戊二烯分子链；把所有温度下 SIC 发生的起始应变汇总后发现，在没有蛋白质的存在后，分子链松弛时间变长，低温下会变得更长， ϵ_{onset} 对应应的变化更加敏感。

本论文的主要创新点：

(1) 自主设计和研制了可与同步辐射 X 射线联用的低温伸展流变仪，可以实现低至 $-155\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行原位实验。

(2) 低温伸展流变仪与 SR-WAXD 相结合，对 NR 在 $-60 \sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行了原位表征，得到了不同应变和温度下的无定形取向、结晶起始点和结晶度演变的瞬态结构信息，将串并联模型首次引入到橡胶的 SIC 过程，为晶体网络的构建提供了数据支持。

(3) 低温伸展流变仪与 SR-WAXD 相结合，首次原位跟踪了硫化 IIR 在 $-60 \sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的微观结构演化，得到了应变-温度空间下的 IIR 在不同温度下的结晶

度、取向的无定形比例和晶面的晶粒尺寸。详细比较了 IIR 与 NR 的差异,证明了在 IIR 体系中存在拉伸诱导晶体生长。

(4) 低温伸展流变仪与 SR-WAXD 相结合,首次原位跟踪了硫化 BR 在 $-90 \sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的微观结构演化。基于获得的微观结构信息和 Flory 和 Plagge 两种理论,重构了 BR 的力学响应。通过对 NR、BR 和 IIR 的比较,将之前提出的串并联网络模型进一步推广与普适。

(5) 基于 Tanaka、Amnuayporn Sri 和 Tosaka 对于天然橡胶中天然组分以及化学交联作用的研究,低温伸展流变仪与 SR-WAXD 相结合并在 $-60 \sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下原位拉伸-回复,对比了 NR、DPNR 以及 IR 三种聚异戊二烯橡胶,探索了蛋白质在 SIC 过程中的作用。

关键词: 橡胶, 应变诱导结晶, 低温, 同步辐射 X 射线, 原位拉伸

ABSTRACT

Rubber is polymeric or macromolecular, which is characterized by high elasticity and reversible deformation. Rubber science is also one important branch of polymer or macromolecular science. The main use of rubber is tire material. The cover tire materials, especially high-end tire products, are almost all composed of natural rubber (NR). However, the natural rubber vegetation in China is rare. Only the climate of Guangdong, Guangxi, and Hainan Provinces are suitable for planting rubber trees, which means China relies on imports heavily. Structural research on natural rubber and its composite system is of great value. Since Katz firstly discovered the tensile-induced crystallization behavior of NR in 1925, strain-induced crystallization (SIC) has been considered as the self-reinforced mechanism of rubber, which makes rubber have high mechanical properties under large extension. With the development of analytical science, researchers have gotten more and more detailed microstructural information of rubber. Synchrotron radiation X-ray scattering technology is one of the most popular characterization methods in this century. *In-situ* wide-angle synchrotron radiation X-ray diffraction (SR-WAXD) is one of the most effective characterization methods to study the strain-induced crystallization behavior of rubber. The glass-transition temperature of the rubber material is very low. In real service, it is often necessary to experience this kind of low temperature and harsh external conditions. However, up till now, this research field is almost blank. Based on the above background, a low-temperature extensional rheometer which can be combined with synchrotron radiation X-ray was designed and constructed, and a series of researches on different kinds of self-reinforced rubber are carried out. The main researches and conclusions have been shown in follows:

(1) Using liquid nitrogen as the cooling medium, a low-temperature extensional rheometer which can be combined with synchrotron radiation X-ray was designed and constructed. The low-temperature extensional rheometer can be used in *in-situ* stretching as low as $-155\text{ }^{\circ}\text{C}$, and the opposite two servo-motor-controlling systems can remain a constant strain rate of $0.0025 \sim 30\text{ s}^{-1}$.

(2) Strain-induced crystallization of natural rubber (NR) at low-temperatures ($-60 \sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) was systematically investigated by *in-situ* SR-WAXD measurement. The detailed structural evolution of NR during SIC is constructed in strain-temperature space, where up to four regions are defined depending on the microstructural information. In region I, the molecular chains begin to be oriented under tensile loading.

The onset of SIC occurs at the very beginning of region II, and the NR crystal acts as a new physical cross-linking point to form the crystal network, namely the series model. The further increment of crystallinity ($> \text{ca.}8\%$) leads to the transition of the crystal network from the series model to the parallel model in region III. The crystal network is finally accomplished in region IV, where the crystallinity remains almost constant. Interestingly, region III and IV only exist in the intermediate-temperature zone II ($-40 \sim -10 \text{ }^\circ\text{C}$), which are missing in the zone I ($-10 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) and III ($-60 \sim -40 \text{ }^\circ\text{C}$). This suggests sufficient crystallinity ($\chi_{c,\text{II-III}} > \text{ca.}8\%$) is required to form the parallel model. The new crystal network provides a deep understanding of SIC of NR considering the microscopic features, i.e. oriented amorphous component, the onset of crystallization and crystallinity evolution, and its correlation with the macroscopic stress-strain curve.

(3) With the combination of low-temperature extension rheometer and *in-situ* SR-WAXD, the strain-induced crystallization (SIC) of poly(isobutylene-isoprene) rubber (IIR) was studied in the low-temperature region ($-60 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$). The detailed structural evolution of IIR during SIC is summarized in the strain-temperature space, where three distinct temperature zones are defined. The absence of SIC in zone I ($T > 0 \text{ }^\circ\text{C}$) results in the poorest drawability of IIR among all measured temperatures. And with respect to the lowest temperature zone III ($-60 \text{ }^\circ\text{C} < T < -50 \text{ }^\circ\text{C}$), SIC still occurs with low ultimate crystallinity ($\text{ca.}0.9 \%$). More complicated structural evolution induced by strain occurs in the intermediate-temperature zone II ($-50 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 0 \text{ }^\circ\text{C}$). The orientation ratio of the amorphous part O_a increases monotonically with the increment of strain, but reaches a platform with Hencky strain $\varepsilon > \text{ca.}1.8$. Meanwhile, the strain-induced crystal growth of IIR is evidenced by the dramatic increment of the lateral crystallite size of (110) and (113) planes. Moreover, the retraction experiment further reveals the network evolutions of IIR: suffering from low ultimate crystallinity ($< \text{ca.}9\%$), the network chain of IIR remains in serial upon fracture. Current study clarifies the contribution of SIC and molecular orientation to the self-enhanced mechanical properties of IIR at low temperatures.

(4) Strain-induced crystallization in polybutadiene rubber (BR) was studied by *in-situ* SR-WAXD over a broad temperature range ($-90 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Depending on the presence or absence of SIC and quiescent crystallization temperature, three temperature regions are divided. Detailed structural evolution is summarized in the strain-temperature space. Based on this microstructural evolution information, the macroscopic mechanical response of BR, together with IIR and NR, is reproduced

based on Flory's and Plagge's theories. The origins of the mismatch of calculated and experimental stress-strain curves, especially in large strain region, are discussed, which are mainly due to the lack of micro-macro connectivity and network heterogeneity.

(5) SIC of NR, DPNR, and IR during the tensile-retraction process was studied at $-60 \sim 25$ °C by using *in-situ* SR-WAXD. It was found that the crystallinity of DPNR and IR was much lower than that of NR under the same strain, and the crystallinity of all three rubbers increased at the beginning of retraction. The function of protein is similar to that of a cross-linking point, which connects the polyisoprene molecular chains and affects the onset of SIC.

The main innovations are summarized as follows:

(1) A homemade low-temperature extensional rheometer, which can be used with synchrotron radiation X-ray, was designed and constructed. *In-situ* experiments can be carried out at temperatures as low as -155 °C.

(2) The *in-situ* characterization of NR at $-60 \sim 25$ °C was carried out by combining the low-temperature extensional rheometer with SR-WAXD. The information of amorphous orientation, crystallization starting point and crystallinity evolution at different strain and temperature were obtained. The series-parallel model was introduced into the SIC process of rubber for the first time, which provided data support for the construction of crystal network.

(3) Combining with SR-WAXD, the microstructure evolution of vulcanized IIR at $-60 \sim 25$ °C was first *in-situ* tracked by low-temperature extensional rheometer. The crystallinity, amorphous proportion of orientation and grain size of the crystal surface of IIR in strain temperature space were obtained. The differences between IIR and NR were compared in detail. It was proved that there was tensile induced crystal growth in IIR.

(4) The microstructure evolution of vulcanized BR at $-90 \sim 25$ °C was first *in-situ* tracked by the combination of low-temperature extensional rheometer and SR-WAXD. Based on the obtained microstructure information and Flory's and Plagge's theories, the mechanical response of BR was reconstructed. Through the comparison of NR, BR, and IIR, the previously reported series-parallel network model proposed before is further extended and generalized.

(5) Based on the study of Tanaka, Amnuaypornsrri and Tosaka on the natural

components and chemical crosslinking in NR, the low-temperature extensional rheometer combined with SR-WAXD combined with in-situ stretching recovery at -60 ~ 25 °C, compared NR, DPNR, and IR, explored the role of protein during the stretching process.

Key words: rubber, strain-induced crystallization, low-temperature, SR-WAXD, *in-situ*.

第1章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 流动场诱导高分子结晶机理.....	2
1.3 橡胶的结晶自增强机理.....	3
1.4 橡胶弹性理论.....	4
1.4.1 经典弹性理论.....	4
1.4.2 幻象网络模型.....	7
1.4.3 管道模型.....	8
1.4.4 其他模型.....	10
1.5 橡胶双向拉伸研究进展.....	11
1.6 本论文的研究内容和意义.....	12
参考文献.....	14
第2章 基于同步辐射技术的原位低温拉伸装置.....	21
2.1 引言.....	21
2.2 同步辐射原位装置.....	22
2.3 低温拉伸实验的报道以及所使用的装置.....	25
2.4 低温伸展流变仪.....	27
2.4.1 指标①: 能拉伸.....	27
2.4.2 指标②: 能低温拉伸.....	29
2.4.3 指标③: 能与同步辐射 X 射线联用在线低温拉伸.....	30
2.5 小结.....	30
参考文献.....	31
第3章 天然橡胶在低温应变-温度空间下的结构演化.....	35
3.1 引言.....	35
3.2 实验部分.....	36
3.2.1 原料参数及样品制备.....	36
3.2.2 实验仪器.....	37
3.2.3 数据分析方法.....	37
3.3 实验结果.....	39
3.3.1 天然橡胶在不同温度下的力学性能.....	39
3.3.2 天然橡胶在-40 °C 下的单轴拉伸.....	39
3.3.3 不同温度下的二维 SR-WAXD 衍射图.....	40
3.3.4 天然橡胶在不同温度单轴拉伸下的结构演变.....	41
3.4 讨论.....	43
3.4.1 天然橡胶在不同温度拉伸过程中的结构演化行为.....	43

3.4.2 无定形组分在天然橡胶网络构建过程中的作用.....	45
3.4.3 天然橡胶拉伸过程中晶粒尺寸和晶面间距的演变.....	46
3.5 小结.....	47
参考文献.....	48
第 4 章 丁基橡胶在低温应变-温度空间下的结构演化.....	55
4.1 引言.....	55
4.2 实验部分.....	56
4.2.1 原料参数及样品制备.....	56
4.2.2 实验仪器.....	57
4.2.3 数据分析方法.....	57
4.3 实验结果.....	58
4.3.1 丁基橡胶在不同温度下的力学性能.....	58
4.3.2 丁基橡胶的原位单轴拉伸 SR-WAXD 研究	59
4.3.3 不同温度下的二维 SR-WAXD 衍射图	60
4.3.4 丁基橡胶在不同温度单轴拉伸下的结构演变.....	61
4.4 讨论.....	62
4.4.1 丁基橡胶在不同温度拉伸过程中的结构演化行为.....	62
4.4.2 应变诱导丁基橡胶晶体生长.....	63
4.4.3 丁基橡胶在单轴拉伸下的承力网络演化.....	64
4.5 小结.....	65
参考文献.....	67
第 5 章 顺丁橡胶在低温应变-温度空间下的结构演化.....	71
5.1 引言.....	71
5.2 实验部分.....	72
5.2.1 原料参数及样品制备.....	72
5.2.2 实验仪器.....	73
5.2.3 连续介质力学方法重构应力-应变曲线	73
5.3 实验结果.....	73
5.3.1 顺丁橡胶在不同温度下的力学性能.....	73
5.3.2 顺丁橡胶的原位单轴拉伸 SR-WAXD 研究	74
5.3.3 不同温度下的二维 SR-WAXD 衍射图	75
5.3.4 顺丁橡胶在不同温度单轴拉伸下的结构演变.....	76
5.4 讨论.....	78
5.4.1 橡胶在不同温度拉伸过程中的结构演化行为.....	78
5.4.2 顺丁橡胶拉伸过程中晶粒尺寸的演变.....	79
5.4.3 基于 Flory 理论重构顺丁橡胶的力学曲线.....	81

5.4.4 基于 Plagge 理论重构顺丁橡胶的力学曲线 (考虑 SIC)	83
5.5 小结.....	85
参考文献.....	87
第 6 章 蛋白质在天然橡胶拉伸诱导结晶中的作用	91
6.1 引言.....	91
6.2 实验部分.....	93
6.2.1 原料参数及样品制备.....	93
6.2.2 实验仪器.....	93
6.3 数据处理方法.....	94
6.4 结果与讨论.....	94
6.4.1 三种聚异戊二烯橡胶的弹性链密度.....	94
6.4.2 三种聚异戊二烯橡胶的应力-应变曲线及 2D SR-WAXD 衍射图 ...	95
6.4.3 三种聚异戊二烯橡胶在不同温度单轴拉伸下的结构演变.....	96
6.4.4 天然组分对结晶起始应变的影响.....	98
6.5 小结.....	99
参考文献.....	100
第 7 章 总结与展望	103
致 谢.....	105
在读期间发表的学术论文与取得的研究成果	107

第1章 绪论

1.1 引言

橡胶是一种高分子材料，典型的特点是高弹性和可逆形变，橡胶科学也是高分子或大分子科学的一个重要分支。由于橡胶研究在建立大分子理论方面的重要贡献，第一位诺贝尔奖获得者 H. Staudinger 在 1920 年的著名文献《论聚合》中对橡胶的研究中对于否定大分子的胶体缔合理论具有划时代的意义，同时他还不倦地论证了一个共价键合的大分子可以是胶体的（没有任何缔合），因为它的摩尔质量很高，即最早的大分子理论。也正是基于橡胶分子链运动的讨论开启了高分子物理这一崭新的学科。但是，无论从研究数量还是人员方面来看，一直以来在橡胶领域都不是很多，目前对橡胶科学忽视的一个原因可能是，橡胶科学一直被视为一个高度面向技术应用的传统科学领域。早在 20 世纪 40 年代高分子科学建立之前，就发生了两个重要的历史事件，即 1839 年固特异发明橡胶硫化工艺和 20 世纪初开始批量生产充气橡胶轮胎，橡胶工业是在没有高分子科学成果的系统帮助下建立起来的。在这一历史背景下，橡胶科学的进步一直高度依赖于大量的试错试验，往往不太基于任何现代科学方法进行研究和开发。

随着高分子和分析科学等相关学科的成熟，近年来在橡胶等传统学科中形成了新的发展趋势。结合我国的实情，轮胎是重要的战略物资，天然橡胶是汽车和飞机轮胎材料的主要组成部分，轮胎产品，尤其是高端轮胎产品，几乎全由天然橡胶组成，即使合成橡胶如异戊橡胶和顺丁橡胶已经发展了几十年，仍然需要共混天然橡胶且共混比小于 50%。我国天然橡胶资源匮乏，仅两广和海南省种有橡胶树，大量依赖于进口。据统计，2020 年 3 月我国进口的天然橡胶数量接近国内所有合成橡胶品种的数量总和，单月进口额约 10 亿美元。天然和合成橡胶及其复合体系的结构研究对于学术界和工业领域尤其是合成橡胶工业和轮胎制造业都具有重要价值。正是这一点，越来越多的科学家和技术人员开始对橡胶感兴趣，不再将其视为一个传统的领域，而是将其作为一个很有前途的领域，把最前沿的科学成果应用在理论和实验中。它包括本世纪使用同步辐射 X 射线散射技术和中子散射技术对橡胶力学行为的研究，阐明了硫化体系的网络结构和硫化机理。

本章主要阐述了流动场诱导结晶机理、橡胶的结晶自增强机理以及橡胶弹性理论。

1.2 流动场诱导高分子结晶机理

美国基础能源科学顾问委员会在报告中指出,对非平衡态尤其是远离平衡态的表征和操控是本世纪的五大科研挑战之一。流动场诱导高分子结晶机理正是属于远离平衡态物理问题,也是高分子科学这一 20 世纪中叶才被定义为一门新兴学科的核心问题之一。流动场能够诱导一些半晶高分子的相转变,如聚乙烯在力场和温度场的耦合下能够从正交相转化为六方相^[1],聚丙烯能够形成 α 、 β 和 γ 相^[2-4],尼龙材料中的 Brill 转变^[5,6]等,流动场亦能使晶体的形貌发生改变,诱导球晶向串晶转变^[7-11];除了半晶高分子,一些非晶聚合物如橡胶材料,在流动场下也能够发生结晶,典型的橡胶如天然橡胶^[12]、异戊橡胶^[13,14]、丁基橡胶^[15]、顺丁橡胶^[16]和氯丁橡胶^[17]等,研究表明流动场诱导结晶行为在橡胶的服役中起着不可或缺的作用,近些年的研究表明橡胶高断裂伸长率、大应变下应力突增以及抗裂纹扩展性能都与流动场诱导结晶有关。

研究者们对这一科学问题的研究不单单是基础理论的探索,还有很大一部分是对高分子材料加工过程的指导,例如纺丝、吹膜、流延、注塑、挤出和双拉等加工工程中,广泛存在着流动场诱导高分子结晶。流动场诱导结晶是上述材料成型过程的基本原理,是从原料到产品中必不可少的一环,也是决定加工窗口的重要依据。在后加工过程中,如纤维材料的后拉伸过程以及半晶高分子薄膜的二维拉伸都使得高分子的力学性能得到较大提升,这种后拉伸的加工方式不仅对力学性能有提升,由于流动场能够决定分子链的取向方向,一些高分子光学膜的双拉过程同样能提高某些光学性能。随着表征技术手段的进步,尤其是晶体学的主要表征手段之一的 X 射线得到广泛的应用之后,研究者们逐渐从实验上理解了加工流场的控制对产品性能具有主导作用。尤其是 21 世纪以来,伴随着同步辐射光源的推广,其高亮度、高空间和高时间分辨特点,使其成为现阶段高分子表征领域的重要实验手段,随着同步辐射 X 射线在材料科学尤其是高分子科学中的发展,原位研究高分子材料微观结构和宏观性能的关系逐渐成为可能,更是使流动场诱导结晶的研究成为前沿研究方向之一。

科学问题的提出与解决往往需要从理论和实验两个方面着手,早在十九世纪,一位双目失明的英国诗人便记载发现橡胶在拉伸后能用舌头感受到温暖,1925 年 Katz 发现天然橡胶在外部拉伸力场下可以发生结晶^[18],随后 Flory 在 1947 年提出著名的熵减模型 (entropic reduction model, ERM)^[19-22],用以解释高分子量熔体的拉伸诱导结晶行为。熵减模型认为聚合物分子链会沿着流动场方向伸展并取向,极端条件下甚至会向平面锯齿型转变,过程中分子链的构象熵减少,进而降低成核能垒并提升临界结晶温度 (图 1.1)。

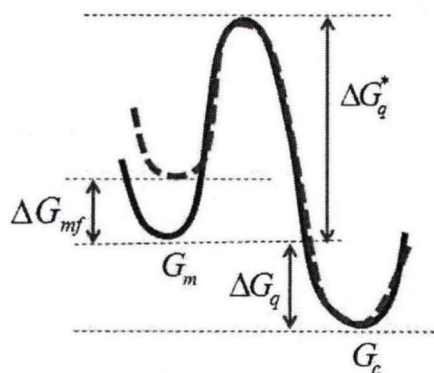


图 1.1 熵减模型示意图。 G 是不同状态的能量，其中下表 m 和 x 分别代表熔体和晶体； ΔG_{mf} 是引入流场后熔体自由能的增加量； ΔG_q 是静态下的结晶驱动力； ΔG_q^* 是临界成核能垒。外部流场的引入会提高聚合物的初始能量，假设最终的自由能保持不变。流动场的引入显著的提升了结晶驱动力和成核结晶速度却降低了成核能垒^[23]。

这一理论并不难理解，何曼君老师的《高分子物理》^[24]书中通过引入 Helmholtz 自由能（公式 1.1）来加以解释这一现象，若使聚合物能自发地进行结晶，必须使结晶过程自由能的变化值 ΔF 小于零。

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

无论何种物质从非晶态到晶态，其中分子的排列是从无序到有序的过程，熵总是减少的，即 $\Delta S < 0$ 。要使 $\Delta F < 0$ 必须使得 $\Delta H < 0$ ，而且 $|\Delta H| > T|\Delta S|$ 。其途径有两种，一种是减低温度 T ，另一种就是降低 $|\Delta S|$ ，而流动场的引入正是后一种方法。

1.3 橡胶的结晶自增强机理

硫化天然橡胶（NR，聚异戊二烯）具有很高的强度和优异的抗疲劳特性，同时具有很高的迟滞能量。天然橡胶在拉伸过程中当超过临界应变时，拉伸应力会显著的增加，由于橡胶纯样甚至生胶都存在这些特性，即不添加任何填料的情况下依然存在，我们称之为天然橡胶的自增强行为，这种行为在力学上的典型特点是有一个应力突增（stress upturn）^[25]。特别是，同样未填充的硫化丁苯橡胶（SBR）的拉伸强度为 1.5 ~ 2 MPa，断裂伸长率为 400 ~ 500%，而天然橡胶的拉伸强度达到了 20 ~ 30 MPa，断裂伸长率为 800 ~ 1000%，远远高于丁苯橡胶^[26]。后来，随着合成橡胶工业的推进，市面上出现了许多功能各异的合成橡胶，通常，把能够发生拉伸诱导结晶的橡胶统称为结晶自增强橡胶，如异戊橡胶、丁基橡胶、顺丁橡胶和氯丁橡胶等。

另一方面，人们普遍认为 NR 的高拉伸强度随温度的升高而降低^[27,28]，特别在高于 100 °C 的温度下，它突然下降到几乎与 SBR 相同的水平（2 ~ 3 MPa），

临界温度与未发生应变诱导结晶的另一临界温度吻合良好。此外,当试样中包含的缺陷尺寸大于临界尺寸时,NR的拉伸强度会突然下降^[28,29]。这种现象可以理解为当一个样品含有裂纹并且裂纹扩展很快,导致试样没有时间发生应变诱导结晶。这些现象表明,当不发生应变诱导结晶时,NR与SBR之间没有根本的力学区别,由此可以间接说明拉伸诱导结晶是导致NR自增强行为的原因所在。目前研究者们比较推崇的观点是,应变诱导产生的晶体在橡胶本体中扮演着物理填充和交联点的作用^[30],显著的增加了橡胶的模量和强度。

天然橡胶的结晶自增强首发生在拉伸力场下,Toki等人^[30-35]通过室温下对硫化天然橡胶进行同步辐射在线实验后发现,不同于其他半晶高分子在流动场诱导结晶后分子链的高取向(80~90%),即便在拉伸后期的大应变下天然橡胶中仍有75%左右的未取向也未结晶的无定形分子链。除此之外,天然橡胶的抗裂纹扩展能力也归因于它的自增强行为。周韦明等人^[23]在国家同步辐射实验室显微红外站,获得了天然橡胶在拉伸过程中缺口周围的结晶度分布。发现缺口周围的结晶度虽然会随着距离缺口的距离变远而降低,但是并未单调下降,而是以一维震荡的形式降低,相似结晶度的区域以层级形式存在于缺口周围,认为在拉伸过程中缺口周围存在着软硬交替(结晶度高低与模量有关)的层级结构。

1.4 橡胶弹性理论

1.4.1 经典弹性理论

有关橡胶弹性来源的理论最早是由德国、美国和英国的一些研究组(Guth于1937年从维也纳搬到美国)最早建立的,当时的研究集中于从热力学和统计学上阐述橡胶弹性理论。其中比较有名的是Meyer研究组^[36]、Kuhn^[37,38]、Guth和Mark^[39]、Wall、Guth和James、Treloar^[40]、James和Guth^[41]以及Flory^[42]等人的工作。在这些研究中,1932年的Meyer、Susich和Valko的文章被认为是第一篇相关工作^[43]。后续Kuhn在高斯链方面的工作被许多研究者们所接受,例如G.V. Schultz (Staudinger研究组)和P.J. Flory (Carothers研究组)均受到Kuhn工作的启发,将更多的理论计算引入到高分子物理领域中,逐步形成了经典的“熵弹性”理论。正如Ikeda在书中^[43]写的那样——*当一门新的科学学科诞生的时候,这些只是历史上令人兴奋的场景的一部分*。先贤理论的验证或推翻也象征着科学研究和实验设施的进步。总之,通过这些出版物的传播,基于统计热力学的经典橡胶弹性理论在20世纪40年代得到了确立。经典橡胶弹性理论的研究过程推动了“大分子科学”(Macromolecular Science)的诞生,使“大分子科学”成为现

代科学学科中崭新的篇章。

在高于玻璃化转变温度 (T_g) 的温度下, 聚合物链呈随机构象 (整体上是一个随机线圈), 如图 1.2 所示, 由链组成的每个链段由于微布朗运动而处于主动运动状态, 这种运动能力随温度的升高而增加。在图 1.2 中, 链 A 的一端固定在坐标轴的原点 O 处, 另一端位于极坐标中的点 B (x, y, z) 或 (R, θ, φ)。链处于随机运动状态, 并且可以通过公式 1.13 计算位于点 B 处的末端的概率, 这个概率 $p(x, y, z)$ 被定义为小体积 $dv (=dxdydz)$ 中位于 B 点的可能性:

$$p(x, y, z)dxdydz = \left(\frac{b}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-b^2(x^2+y^2+z^2)} \quad (1.13)$$

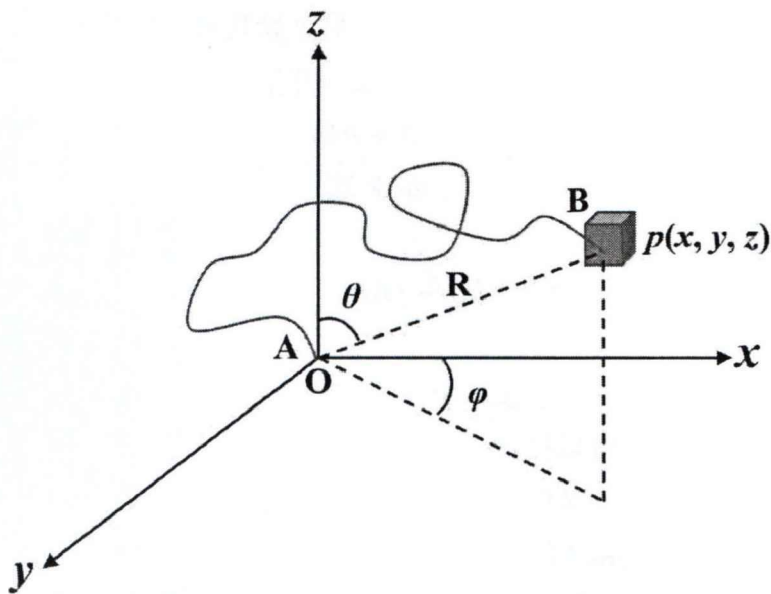


图 1.2 聚合物链的随机线圈构象的草图。修改参考文献^[44]中的图 3.4。

对于链化学结构, 由于 C-C 键的可旋转性, 定义常数 b 为:

$$b^2 = 3/(2Nl^2) \quad (1.14)$$

其中, N 为聚合度, l 为 C-C 键长, 公式 1.13 是高斯函数, 其构象由该方程表示的链是高斯链或随机链, 因为它们的运动不是规则的而是随机的。这类链的末端距, 即距离 AB 在 R 和 $R + dR$ 之间的概率是:

$$P(R)dR = \frac{4b^3}{\sqrt{\pi}} R^2 e^{-b^2 R^2} dR \quad (1.15)$$

均方末端距为:

$$\langle R^2 \rangle = \frac{3}{2b^2} = Nl^2 \quad (1.16)$$

两边同时开根:

$$\sqrt{\langle R^2 \rangle} = \sqrt{N} \times l \quad (1.17)$$

根据公式 1.17, 高斯链的末端距远小于伸直链的端到端距离 ($= N \times l$)。(注: R 是距离或长度, 而不是气体常数。) 如果聚合度 $N = 100$, 公式 1.17 给出 $10 \times l$, 即 $100 \times l$ 的十分之一。如果假设图 1.2 中的点 A 和 B 是交联点, 高斯链 AB 是网络链, 在这种情况下, 交联过 (硫化) 的橡胶 (弹性体) 可拉伸至原长的十倍长度。除了橡胶或弹性体之外, 很少有其他固体材料可以拉伸后回复 10% (原长 $\times 0.1$)。在众多的固体材料中, 橡胶的可回复高拉伸率在诸多固体材料中是独一无二的。

橡胶弹性的热力学推导为橡胶能够表现出如此独特的力学行为提供了另一种解释。当长度为 R 和体积为 V 的交联橡胶被拉长时, 假设橡胶样品吸收热量为 ΔQ , 其内能增加 ΔE , 由热力学第一定律 (能量守恒定律) 可以推出:

$$\Delta E = \Delta Q + f\Delta R + P\Delta V \quad (1.18)$$

根据橡胶样品的泊松比为 0.5 可知 ΔV 这一项可以忽略不计, 将 $\Delta V = 0$ 代入上式:

$$\Delta E = \Delta Q + f\Delta R \quad (1.19)$$

拉伸过程中的熵变为:

$$\Delta S = \Delta Q/T \quad (1.20)$$

由热力学第二定律可以推出:

$$\Delta E = T\Delta S + f\Delta R \quad (1.21)$$

代入到 Helmholtz 自由能 $F = E - TS$ 中, 可以得到:

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S = f\Delta R \quad (1.22)$$

进而推出下式:

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial R}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial E}{\partial R}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial R}\right)_{T,V} \quad (1.23)$$

其中, 符号 Δ (极小值) 被转换为偏微分符号 ∂ 。公式 1.23 表明, 在 T 和 V 不变的条件下, 引起橡胶试样变形的力 f 由两项组成: 一项是内能 $(\partial E/\partial R)_{T,V}$ 的变化, 另一项是熵 $(\partial S/\partial R)_{T,V}$ 。Meyer 和 Ferri^[45] 在 1935 年报道了一个经典的实验结果, 他们用实验证明了在 230K (他们使用的橡胶样品的 T_g) 以上内能项 $(\partial E/\partial R)_{T,V}$ 是小到可以忽略的, 从而产生以下关系:

$$f = \text{constant} \times T \quad (1.24)$$

换言之, 橡胶的弹性是熵主导的, 而不是能量主导的, 这在理论和实验上都得到了证实。

1.4.2 幻象网络模型

幻象网络是指具有虚拟特性的网络，即链和连接可以自由地相互移动而不破坏网络的连通性。通常橡胶弹性网络的模型是由高斯链建立的，连通性的拓扑结构完全由约化的 Kirchhoff 矩阵描述^[44, 46]。然而 Staverman 指出对于一个给定 Kirchhoff 矩阵的网络，必须要有一个额外的假设才能描述完全^[47, 48]。

幻象网络可以分为三种：自由幻象网络、固定幻象网络和局部幻象网络^[48]。第一种类型没有任何约束，提出后不久便被舍弃。第二种类型是一个幻象网络，其中一些连接点固定在空间中，因此它会受到不存在的限制。最合理的幻象网络模型是最后一种，在这种模型中，所有链段的平衡位置由适当的边界条件确定，而不需要固定链段或连接点。

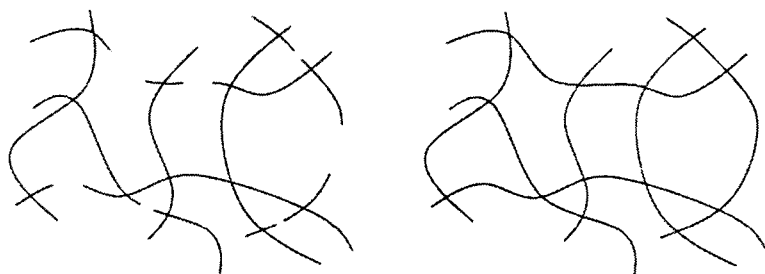


图 1.3 当循环秩 ζ 为 7 时的网络^[49]。

Flory 对固定幻象网络和局部幻象网络进行了广泛的研究^[50]。他认为网络利用外部固定的连接点构成了一个更大的网络的一部分。假设内部网络的交联点自由波动，或在空间中的位置固定。在这两种情况下，内部网络都可以被认为是局部的边界条件。特别是，Flory 认为一个网络形成于两个假设步骤^[50]。首先，一个巨大的非环状的分子通过可用的多功能连接点连接所有的链而形成，这种树状分子可以通过 $\nu + 1 \approx \nu$ 连接链的末端（即标记点的数目）来表征。图 1.3 显示了第一步之后的网络示例。在第二步中， 2ζ 个未反应的官能团反应形成额外的 ζ 个连接，从而将标记点的数目减少到大约 $N_K - \zeta$ 。这个数 ζ 被称为循环秩，它可以定义为为了将具有循环的网络减少为树状分子而必须减少的连接数。Flory 区分了两种极限情况：a) 自由波动极限和 b) 完全抑制结波动极限。这两个极限情况对应于幻象网络问题的两种“经典”方法，即 James-Guth (JG) 理论^[41, 51]和 Hermans-Flory-Wall (HFV) 理论^[52-55]。在 a) 情况下，链端到端向量的平均值与指定宏观应变的主拉伸比 λ_μ ($\mu = x, y, z$) 密切相关。这些平均值的波动与样品变形无关，因此，在自由波动极限下，实际链向量的变换在 λ_μ 中不是仿射的。变形的弹性自由能变化表达式为：

$$\Delta F = \frac{1}{2} \xi kT \left(\sum_{\mu} \lambda_{\mu}^2 - 3 \right) \quad (1.25)$$

公式 1.25 适用于任何功能的幻象网络，而不论其结构缺陷如何。在极限情况 b) 中，假设连接点的波动被完全抑制。连接点本身被认为牢固地嵌入介质中，其位置随宏观应变的变化而变化。这导致了 f -泛函网络的自由能表达式中可能包含自由链末端。

$$\Delta F = \frac{1}{2} \xi \left(\frac{f}{f-2} \right) kT \left(\sum_{\mu} \lambda_{\mu}^2 - 3 \right) - \frac{\xi kT}{\left(\frac{1}{2} f - 1 \right)} \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \quad (1.26)$$

在理想网络中，循环秩 ξ 的数目与连接点数目 M 以及链的数目有关，关系为：

$$\xi = N_K - M \quad (1.27)$$

其中分子链数目可以通过以下公式得到：

$$N_K = \frac{1}{2} M f \quad (1.28)$$

值得注意的是，公式 1.25 和 1.26 之间的差异仅在体积变化（例如膨胀）的变形中显示。否则，在接近恒定密度的条件下，不可压缩条件 $\prod \lambda_{\mu} = 1$ 成立，对数项的贡献就会消失。在 James-Guth 理论中假设有两种交联^[41]，一种固定在橡胶的边界，另一种在一定体积内自由移动，在此模型的积分方法中，由于体系外的零密度边界条件，聚合物的密度分布堆积在盒子中心^[56]。因此，自由能表达式不再包含对数项，并得出公式 1.25 在 $f=4$ 时， $\xi=M$ （公式 1.27 和 1.28）。这两种方法可以解释为聚合物密度的傅里叶项。其中 Hermans-Flory-Wall 理论有考虑 $k=0$ 的时候，而 James-Guth 理论不包括。

当然，幻象网络链也不是真实的网络链，链内和链间的相互作用有利于形成均匀的密度分布。因此，必须使用包含均匀密度假设的模型，但允许连接点处在其仿射变形的平均位置上波动，如 Flory 区分了两种极限情况 a) 中所实现的那样。在此后的研究中，研究者们逐渐把目光锁定在真实链上。

1.4.3 管道模型

现在开始考虑缠结网络的弹性。幻象网络和缠结网络的主要区别在于前者网络的应力只通过链的末端传递给链，而后者也通过整个链的拓扑约束传递，由其邻域施加在给定链上的拓扑约束将其限制在管状区域内^[57]，见图 1.4a。这种限制链波动的限制管道可以用作用于链的单体的有效“拓扑势”来表示。这种限制势的最简单形式是 19 世纪 60 年代 Edwards 提出的简谐势 (harmonic potential)^[57]。

根据前一节概述的幻象网络模型,简谐限制管道的作用等同于在测试的链网络中引入一个虚拟链。可以将 N_{tot} 个单体的虚拟链划分为 N 个链段,每个链段拥有 N_{tot}/N 个单体,并将这些链段的连接点连接到虚拟链上。这些虚拟链的另一端连接到非流动弹性体,这种梳形聚合物的图片如图 1.4b 所示。在没有其他测试链的情况下,虚拟链中单体的数量 n 与其均方波动有关 ($\xi^2 = b^2$)。为了简单起见,这里忽略了对应于网络不同区域的不同虚拟链之间的弹性模量 kT/ξ^2 的分布,同时还忽略了沿有效管道的大规模链扩散,这是在虚拟链网络存在永久交联时禁止的。

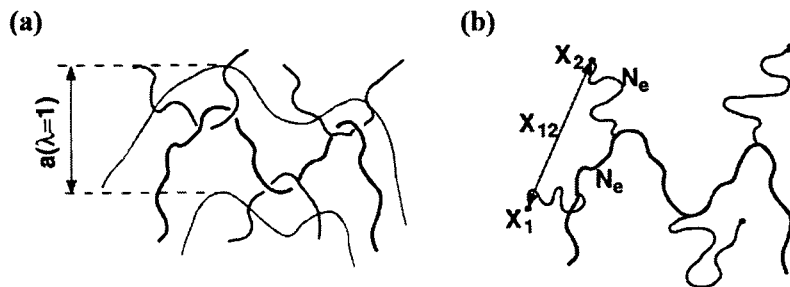


图 1.4 缠结网络的测试链^[58]。(a)测试链被相邻的链限制在管状区域内;(b)管道的约束势可用虚拟链表示。在虚拟链的相邻连接点之间存在一个测试链单体。虚拟链将测试链连接到 X_i 位置的非流动弹性实体,在构建时虚拟链具有 N_e 个单体。

Rubinstein 的书中^[58]给出了 $N \leq n$ 时测试链单体(管道直径)的均方波动为 $\alpha^2 = b^2 (Nn)^{1/2}$ 。因此,可以选择任意一对参数 N 和 n (连接点中点的波动应该与连接点的波动相同,所以需要附加的约束条件 $N < n$),使得:

$$nN = \text{const} \quad \text{当 } N < n \text{ 时} \quad (1.29)$$

理解这种“规范”不变性的关键在于,与测试链相连的一组 $l = N^2 / N$ 连续虚拟链可以被一个具有弹性模量为 $kT/(b^2 n') = lkT/(b^2 n)$ (l 弹簧并联连接)的有效虚拟链所代替。因此可以得到较短(较硬)的虚拟链, $n' = n/l$, 由长的测试链 $N^2 = Nl$ 分开,但聚合度的乘机 $N^2 n' = Nn$ 是不变的。

在网络制备条件下,缠结点之间的聚合度用 N_e 表示,管道直径用 $a = bN_e^{1/2}$ 表示(单体的均方波动为 $\alpha^2 = b^2 N_e$)。可以将一个虚拟链连接到每一个单体数为 N_e 的链上(一个虚拟链对应于一个缠结点,如图 1.4b 所示)。或者,可以将较弱的虚拟链 $n > N_e$ 和较少的单体 $N = N_e^2 / n$ 放置在连接点之间。在这两种情况下,测试链单体的均方波动将为 $\alpha^2 = b^2 N_e$ 。

用由 $(j-i)N$ 个单体的测试链和 N 个虚拟单体的两条虚拟链组成的组合链模型描述虚拟链附着点在弹性体上的位于 X_i 和 X_j (其中 $i < j$) 的两点分布函数。利用这个模型的结果,我们发现这些点之间的均方向量 $X_{ij} \equiv X_j - X_i$ 。

$$\overline{(\mathbf{X}_{ij})^2} = b^2[|j-i|N + 2n] \quad (1.30)$$

这里注意一点，除了在链的末端有两个虚拟链外，还有 $j-i-1$ 个虚拟侧链将 $(j-i)N$ 个单体链连接到弹性体。这些虚拟侧链不影响均方矢量（公式 1.30），因为平均了它们附着在弹性实体上的点的坐标。

附着点的位置与网络变形密切相关，如在幻象网络模型（第 1.4.2 节）中：

$$[\mathbf{X}_{ij}(\lambda_\alpha)]_\alpha = \lambda_\alpha [\mathbf{X}_{ij}(\lambda_\alpha = 1)]_\alpha \quad (1.31)$$

其中 λ_α 是网络沿相应的主方向 $\alpha = x, y, z$ 的变形比。

与其他模型不同的是，考虑缠结的管道网络模型的主要特点是限制势（虚拟链的弹性）的强度依赖于网络变形。第 1.4.2 节幻象网络中则是假设虚拟链的弹性常数不会随着幻象网络的变形而改变。这是基于高斯链幻象网络的一个有效假设，Edwards 对缠结网络也作了类似的假设。在他的模型中，隐含地假设了限制势的强度不随网络变形而变化。但是，由于拓扑相互作用而产生的限制势决定了给定链在受到其邻域约束之前的波动范围。假设这些波动（限制管的直径）随网络变形而变化是非常自然的，表现为链的聚集或分开，此时链间平均距离随网络变形而变化。因此需要假设表征局部环境拓扑刚度的虚拟链的波动与网络密切相关。

$$\xi_\alpha(\lambda_\alpha) = \lambda_\alpha \xi(\lambda_\alpha = 1) \quad (1.32)$$

公式 1.32 对各向同性变形和各向异性变形都有效。在各向异性变形情况下，局部拓扑环境变得各向异性。它依赖于有效的谐波拓扑势（虚拟链），在变形的主方向上分裂成三个独立的谐波势。对于非介质高斯网络，这将导致这个三维问题分裂出一个一维问题，因此，在一个特定的主方向上考虑变形因子 λ 的情况就足够了。而在各向同性变形（膨胀）的情况下， $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = \lambda$ ，虚拟链的波动保持各向同性 $\xi_x(\lambda) = \xi_y(\lambda) = \xi_z(\lambda) = \lambda \xi(1)$ 。在各向异性变形（例如， $\lambda_y = \lambda_z = 1/(\lambda_x)^{1/2}$ ）的情况下，虚拟链的波动变得各向异性，导致各向异性变形管道的存在。

1.4.4 其他模型

除了以上三种经典的模型之外，在橡胶弹性物理的研究长河中亦有许多其他亮眼的研究，指出了先贤工作的不足并加以修正，更使得最基本的链单元和网络贴近真实的情形。

Rubinstein 和 Panyukov^[58]证明了聚合物网络的非线性弹性起源于其非仿射变形。他们引入了仿射长度 R_{aff} ，它将大尺度上的类固体弹性变形与小尺度上的类液体非仿射变形分离开来。该仿射长度在拉伸下随着拉伸比 λ 的伸长而增大，

其中 $R_{\text{aff}} \sim \lambda^{3/2}$ ，在压缩下随着压缩而减小，其中 $R_{\text{aff}} \sim \lambda^{1/2}$ 。网络在 R_{aff} 尺度上的行为是拉伸或压缩单根链导致的（我们称之为仿射链）。仿射链在拉伸方向上拉伸，在有效管道中收缩。仿射链的波动决定了管道的直径 a ， a 的大小随网络变形而非仿射变化，其中 $a \sim \lambda^{1/2}$ 。Rubinstein 和 Panyukov 的模型给出了一个统一的幻象和缠结网络的变形图，并得到了一个与实验非常吻合的应力-应变曲线。

以上介绍的所有的形变模型都是强调的链的弹性以及连接弹性链之后形成的网络链的弹性，但是从本章 1.3 节中知道，许多橡胶在拉伸过程中是会发生拉伸诱导结晶（SIC）的，即以上讨论的诸多模型在自增强橡胶的实际拉伸中，只满足结晶前的一小段应变（注：Flory 考虑了 SIC 的影响，但认为熵的贡献占 90% 以上），而对于结晶后的，不仅仅是熵的影响的时候，近些年来随着同步辐射 X 射线在线研究的推进^[30-35, 59]，研究者们逐渐开始考虑结晶的影响^[13, 14, 60-69]。

Tosaka^[70]通过原位广角 X 射线衍射实验发现在整个拉伸过程中，各向同性的无定形弥散环始终存在于二维衍射图中，这一点说明了高度拉伸的分子链和随机卷曲的分子链共存的可能，另一方面形貌学上证实了在拉伸时，同时存在被拉伸于松弛的分子链，基于此，Tosaka 提出了两种链结构，有效弹性网络链和无效的弹性链，并对 1.4.1 小节里面的 James 和 Guth 的理论进行了修正，其中最重要的一步是假设了网络密度 ν_0 。Tosaka 同时指出，由于天然橡胶拉伸诱导结晶中的结晶起始应变与 ν_0 几乎无关^[59]以及发生结晶之后会发生应力松弛导致网络链的运动过于复杂，目前的表征手段并不足以描述真实的 SIC 之后的链运动行为。

Plagge 等人^[71]在 Flory 工作的基础上考虑了 SIC 的作用，发现 SIC 发生后熵的变化很大，并提出了结晶起始应变之后的理论模型。首先先贤们的实验证实了经典的熵弹性理论，即橡胶应力-应变曲线的起始模量随着温度的升高而升高，但是正如同 Tosaka 文章中的那样，结晶后应力会松弛，但是经典的橡胶理论并没有相应的转折，即理论曲线在结晶后会与实验曲线相偏离，高于实验曲线，基于此，Plagge 等人研究了应力松弛后的这部分曲线并不再单单讨论熵的贡献，他们的工作基于 Trabelsi (2003)^[72]、Albouy (2005)^[73]和 Rault (2006)^[74]的实验结果，充分利用微观结构信息如结晶度和晶粒尺寸等，计算出总自由能密度随着应变的关系并利用连续介质力学方法（continuum mechanical methods）将先贤们的力学数据得以重构。

1.5 橡胶双向拉伸研究进展

在薄膜的生产中，除了流延、挤出和注塑等加工方法之外，双向拉伸也是重要的加工方法和后处理方法，目的是使聚合物分子链在纵、横两个方向上进行取向，极大地提高了高分子材料的性能，如双向拉伸聚丙烯（BOPP）^[75]和双向拉

伸聚乙烯 (BOPE) [76]等薄膜相比于未进行双向拉伸的基膜材料聚丙烯 (PP) 和聚乙烯 (PE) 薄膜, 力学强度得到极大的提升, 双向拉伸聚乳酸 (BOPLA) [77] 在双向拉伸后光泽度也会显著提升, 显示屏幕中的光学补偿膜材料聚碳酸酯 (PC) [78]和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) [79]在双向拉伸后透光率得到提升。总而言之, 双向拉伸是聚合物加工的一种常见方法。然而大多数双向拉伸针的都是半晶聚合物薄膜, 橡胶双向拉伸的研究较少。

Oono 等人 [80]于 1973 年就对天然橡胶双向拉伸固定形变后的结晶动力学进行了研究, 通过改变纵横拉伸比, 发现 (010) 晶面甚至可以与样品平面方向平行; 随着双向拉伸比的增加, 结晶速率明显提升但是 Avrami 指数 n 却呈现出下降的趋势, 甚至在最大拉伸比处 $n < 1$ 。平衡结晶度同样随着拉伸比的增加减小, 最大拉伸比下小于 10%, 熔融的行为和单轴拉伸几乎无异。Huneau 等人 [81]发现天然橡胶在单轴、纵横不同和纵横相同 (等双轴) 三种状态下的晶粒尺寸相同, 晶胞参数相似, 但晶体的取向不同: 由于晶体在单轴加载条件下沿着拉伸方向高度取向, 因此在双轴加载条件下, 晶体沿拉伸方向 (最高拉伸比) 取向 (但具有更程度的取向), 在等双轴加载条件下, 晶体在拉伸平面上未取向, 即获得了各向同性的天然橡胶晶体。

陈晓伟等人 [82]结合自主研发的双向拉伸装置和同步辐射 X 射线散射技术, 在线研究了硫化的天然橡胶 (NR) 在室温双向拉伸中的 SIC 行为, 旨在探索橡胶在多维力场下结晶的边界条件。实验结果表明双向拉伸抑制了天然橡胶的 SIC。纵横拉伸比 (λ_x/λ_y) 起到决定性作用, 当 λ_x/λ_y 小于 1.6 的时候, 即使平面拉伸比很大也无法观察到结晶行为。这与前人提出的“在实际使用条件下多轴变形下 SIC 在天然橡胶中的自增强机制”截然相反。进一步量化分析发现链取向比构象熵的降低起着更为关键的作用。项目组成员利用 Maier-Saupe 方法, 通过量化分子链平行堆积的自由能贡献, 将分子链取向效应与构象熵减解耦合, 提出了对应的 SIC 理论模型, 有助于进一步完善流动场诱导结晶的通用模型。

1.6 本论文的研究内容和意义

橡胶是一种高分子材料, 典型的特点是高弹性和可逆形变, 橡胶科学也是高分子或大分子科学的一个重要分支。结合我国的实情, 轮胎是重要的战略物资, 天然橡胶是汽车和飞机轮胎材料的主要组成部分, 轮胎产品, 尤其是高端轮胎产品, 几乎全由天然橡胶组成, 我国天然橡胶资源匮乏, 仅两广和海南省种有橡胶树, 大量依赖于进口, 天然和合成橡胶及其复合体系的结构研究对于学术界和工业领域尤其是合成橡胶工业和轮胎制造业都具有重要价值。自从 1925 年 Katz 发现天然橡胶的拉伸诱导结晶行为以来, 应变诱导结晶行为一直被认为是橡胶的自

增加机制,使橡胶在高拉伸下具有很强的力学性能。随着高分子和分析科学等相关学科的成熟,近年来在橡胶等传统学科中形成了新的发展趋势。同步辐射 X 射线散射技术是本世纪最为炙手可热的表征方式之一,原位同步辐射广角 X 射线衍射 (SR-WAXD) 更是目前研究橡胶应变诱导结晶行为最有效的表征方法。橡胶材料的玻璃化转变温度很低,真实服役过程中往往需要经历这种低温苛刻的外界条件,但是迄今为止该研究领域几乎仍是空白。基于以上背景,本论文首先设计并制造了可以与同步辐射 X 射线联用的低温伸展流变仪,并利用其对自增强橡胶展开了一系列研究。作者主要开展了以下几方面的研究工作:

(1) 自主设计和研制了可与同步辐射 X 射线联用的低温伸展流变仪,可以实现低至 $-155\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行原位实验。

(2) 低温伸展流变仪与 SR-WAXD 相结合,对 NR 在 $-60\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行了原位表征,得到了不同应变和温度下的无定形取向、结晶起始点和结晶度演变的瞬态结构信息,将串并联模型首次引入到橡胶的 SIC 过程,为晶体网络的构建提供了数据支持。

(3) 低温伸展流变仪与 SR-WAXD 相结合,首次原位跟踪了硫化 IIR 在 $-60\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的微观结构演化,得到了应变-温度空间下的 IIR 在不同温度下的结晶度、取向的无定形比例和晶面的晶粒尺寸。详细比较了 IIR 与 NR 的差异,证明了在 IIR 体系中存在拉伸诱导晶体生长。

(4) 低温伸展流变仪与 SR-WAXD 相结合,首次原位跟踪了硫化 BR 在 $-90\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的微观结构演化。基于获得的微观结构信息和 Flory 和 Plagge 两种理论,重构了 BR 的力学响应。通过对 NR、BR 和 IIR 的比较,将之前提出的串并联网络模型进一步推广与普适。

(5) 基于 Tanaka、Amnuaypornsrri 和 Tosaka 对于天然橡胶中天然组分以及化学交联作用的研究,低温伸展流变仪与 SR-WAXD 相结合并在 $-60\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下原位拉伸-回复,对比了 NR、DPNR 以及 IR 三种聚异戊二烯橡胶,探索了蛋白质在 SIC 过程中的作用。

参考文献

- [1] Wang Z, Liu Y, Liu C, Yang J, Li L. Understanding structure-mechanics relationship of high density polyethylene based on stress induced lattice distortion[J]. *Polymer*, 2019, 160: 170-180.
- [2] Somani RH, Hsiao BS, Nogales A, Fruitwala H, Srinivas S, Tsou AH. Structure development during shear flow induced crystallization of i-PP: in situ wide-angle X-ray diffraction study[J]. *Macromolecules*, 2001, 34: 5902-5909.
- [3] Sun X, Li H, Wang J, Yan S. Shear-induced interfacial structure of isotactic polypropylene (iPP) in iPP/fiber composites[J]. *Macromolecules*, 2006, 39: 8720-8726.
- [4] Liu H, Huo H. Competitive growth of α - and β -crystals in isotactic polypropylene with versatile nucleating agents under shear flow[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2013, 291: 1913-1925.
- [5] Cooper SJ, Coogan M, Everall N, Priestnall I. A polarised μ -FTIR study on a model system for nylon 6 6: implications for the nylon Brill structure[J]. *Polymer*, 2001, 42: 10119-10132.
- [6] Vasanthan N, Murthy NS, Bray RG. Investigation of Brill transition in nylon 6 and nylon 6, 6 by infrared spectroscopy[J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 8433-8435.
- [7] Kanaya T, Polec IA, Fujiwara T, Inoue R, Nishida K, Matsuura T, Ogawa H, Ohta N. Precursor of shish-kebab above the melting temperature by microbeam X-ray scattering[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 3031-3036.
- [8] Shen B, Liang Y, Kornfield JA, Han CC. Mechanism for shish formation under shear flow: An interpretation from an in situ morphological study[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 1528-1542.
- [9] D'Haese M, Mykhaylyk OO, Van Puyvelde P. On the onset of oriented structures in flow-induced crystallization of polymers: a comparison of experimental techniques[J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 1783-1787.
- [10] Kumaraswamy G, Kornfield JA, Yeh F, Hsiao BS. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 3. Evidence for a kinetic pathway to nucleation[J]. *Macromolecules*, 2002, 35: 1762-1769.
- [11] Somani RH, Yang L, Hsiao BS, Sun T, Pogodina NV, Lustiger A. Shear-induced molecular orientation and crystallization in isotactic polypropylene: Effects of the deformation rate and strain[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 1244-1255.
- [12] Chen P, Zhao J, Lin Y, Chang J, Meng L, Wang D, Chen W, Chen L, Li L. In situ characterization of strain-induced crystallization of natural rubber by synchrotron radiation wide-angle X-ray diffraction: construction of a crystal network at low temperatures[J]. *Soft Matter*, 2019, 15: 734-743.

- [13] Che J, Burger C, Toki S, Rong L, Hsiao BS, Amnuaypornsi S, Sakdapipanich J. Crystal and crystallites structure of natural rubber and peroxide-vulcanized natural rubber by a two-dimensional wide-angle x-ray diffraction simulation method. II. Strain-induced crystallization versus temperature-induced crystallization[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 9712-9721.
- [14] Che J, Burger C, Toki S, Rong L, Hsiao BS, Amnuaypornsi S, Sakdapipanich J. Crystal and Crystallites Structure of Natural Rubber and Synthetic cis-1,4-Polyisoprene by a New Two Dimensional Wide Angle X-ray Diffraction Simulation Method. I. Strain-Induced Crystallization[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 4520-4528.
- [15] Chen P, Lin Y, Zhao J, Chang J, Chen X, Meng L, Wang D, Chen W. Strain-induced crystal growth and molecular orientation of poly(isobutylene-isoprene) rubber at low temperatures[J]. *Soft Matter*, 2019, 15: 4363-4370.
- [16] Chen P, Lin Y, Zhao J, Meng L, Wang D, Chen W, Li L. Reconstructing the mechanical response of polybutadiene rubber based on micro-structural evolution in strain-temperature space: entropic elasticity and strain-induced crystallization as the bridges[J]. *Soft Matter*, 2020, 16: 447-455.
- [17] Bhowmick A, Gent A. Effect of interfacial bonding on the self-adhesion of SBR and neoprene[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1984, 57: 216-226.
- [18] Katz J. Röntgenspektrographische Untersuchungen am gedehnten Kautschuk und ihre mögliche Bedeutung für das Problem der Dehnungseigenschaften dieser Substanz[J]. *Naturwissenschaften*, 1925, 13: 410-416.
- [19] Flory PJ. Thermodynamics of crystallization in high polymers .1. crystallization induced by stretching[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1947, 15: 397-408.
- [20] Flory PJ. Thermodynamics of crystallization in high polymers .2. simplified derivation of melting-point relationships[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1947, 15: 684-684.
- [21] Flory PJ. Thermodynamics of crystallization in high polymers .4. a theory of crystalline states and fusion in polymers, copolymers, and their mixtures with diluents[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1949, 17: 223-240.
- [22] Fox TG, Flory PJ, Marshall RE. Thermodynamics of crystallization in high polymers. vi. incipient crystallization in stretched vulcanized rubber[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1949, 17: 704-706.
- [23] 周韦明. 基于同步辐射衍射和成像技术原位研究天然橡胶复合体系的结构[D].合肥: 中国科学技术大学, 2015.
- [24] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1991.
- [25] Chenal J-M, Gauthier C, Chazeau L, Guy L, Bomal Y. Parameters governing strain induced

- crystallization in filled natural rubber[J]. *Polymer*, 2007, 48: 6893-6901.
- [26] Fukahori Y. Mechanism of the self-reinforcement of cross-linked NR generated through the strain-induced crystallization[J]. *Polymer*, 2010, 51: 1621-1631.
- [27] Harwood J, Payne A, Whittaker R. An investigation into the high temperature strength and reinforcement of natural rubber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1970, 14: 2183-2200.
- [28] Thomas A, Whittle J. Tensile rupture of rubber[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1970, 43: 222-228.
- [29] Gent A, Zhang LQ. Strain-induced crystallization and strength of elastomers. I. cis-1, 4-polybutadiene[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2001, 39: 811-817.
- [30] Toki S, Che J, Rong L, Hsiao BS, Amnuayporn Sri S, Nimpaiboon A, Sakdapipanich J. Entanglements and networks to strain-induced crystallization and stress-strain relations in natural rubber and synthetic polyisoprene at various temperatures[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 5238-5248.
- [31] Toki S, Hsiao BS, Amnuayporn Sri S, Sakdapipanich J. New insights into the relationship between network structure and strain-induced crystallization in un-vulcanized and vulcanized natural rubber by synchrotron X-ray diffraction[J]. *Polymer*, 2009, 50: 2142-2148.
- [32] Toki S, Fujimaki T, Okuyama M. Strain-induced crystallization of natural rubber as detected real-time by wide-angle X-ray diffraction technique[J]. *Polymer*, 2000, 41: 5423-5429.
- [33] Murakami S, Senoo K, Toki S, Kohjiya S. Structural development of natural rubber during uniaxial stretching by in situ wide angle X-ray diffraction using a synchrotron radiation[J]. *Polymer*, 2002, 43: 2117-2120.
- [34] Balzano L, Kukalyekar N, Rastogi S, Peters GWM, Chadwick JC. Crystallization and dissolution of flow-induced precursors[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100: 4.
- [35] Bahl K, Miyoshi T, Jana SC. Hybrid fillers of lignin and carbon black for lowering of viscoelastic loss in rubber compounds[J]. *Polymer*, 2014, 55: 3825-3835.
- [36] Meyer KH, Susich Gv, Valko E. Die elastischen eigenschaften der organischen hochpolymeren und ihre kinetische deutung[J]. *Kolloid-Zeitschrift*, 1932, 59: 208-216.
- [37] Kuhn W. Über die gestalt fadenförmiger moleküle in lösungen[J]. *Kolloid-Zeitschrift*, 1934, 68: 2-15.
- [38] Kuhn W. Molekülkonstellation und kristallitorientierung als ursachen kautschukähnlicher elastizität[J]. *Kolloid-Zeitschrift*, 1939, 87: 3-12.
- [39] Guth E, Mark H. Zur innermolekularen, Statistik, insbesondere bei Kettenmolekülen I[J]. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 1934, 65: 93-121.
- [40] Treloar L. The elasticity of a network of long-chain molecules. II[J]. *Transactions of the*

- Faraday Society, 1943, 39: 241-246.
- [41] James HM, Guth E. Theory of the elastic properties of rubber[J]. The Journal of Chemical Physics, 1943, 11: 455-481.
- [42] Flory PJ. Network structure and the elastic properties of vulcanized rubber[J]. Chemical Reviews, 1944, 35: 51-75.
- [43] Ikeda Y, Kato A, Kohjiya S, Nakajima Y. Rubber Science[M]. Germany: Springer Press, 2018.
- [44] Treloar LRG. The physics of rubber elasticity[M]. USA: Oxford University Press, 1975.
- [45] Meyer KH, Ferri C. Sur l'élasticité du caoutchouc[J]. Helvetica Chimica Acta, 1935, 18: 570-589.
- [46] Flory PJ. Principles of polymer chemistry[M]. USA: Cornell University Press, 1953.
- [47] Staverman A. Thermodynamics of polymers[J]. Handbuch der Physik, 1962, 13: 399-509.
- [48] Staverman A. Properties of phantom networks and real networks[J]. Polymer Networks, 1982: 73-101.
- [49] Heinrich G, Straube E, Helmig G. Rubber elasticity of polymer networks: Theories[J]. Polymer Physics, 1988: 33-87.
- [50] Flory PJ. Statistical thermodynamics of random networks[J]. Proceedings of the Royal Society of London A Mathematical and Physical Sciences, 1976, 351: 351-380.
- [51] James HM, Guth E. Theory of the increase in rigidity of rubber during cure[J]. The Journal of Chemical Physics, 1947, 15: 669-683.
- [52] Hermans J. Deformation and swelling of polymer networks containing comparatively long chains[J]. Transactions of the Faraday Society, 1947, 43: 591-600.
- [53] Flory PJ. Statistical mechanics of swelling of network structures[J]. The Journal of Chemical Physics, 1950, 18: 108-111.
- [54] Wall FT, Flory PJ. Statistical thermodynamics of rubber elasticity[J]. The Journal of Chemical Physics, 1951, 19: 1435-1439.
- [55] Wall FT. Statistical thermodynamics of rubber[J]. The Journal of Chemical Physics, 1942, 10: 132-134.
- [56] Deam R, Edwards SF. The theory of rubber elasticity[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1976, 280: 317-353.
- [57] Edwards S. The statistical mechanics of polymerized material[J]. Proceedings of the Physical Society, 1967, 92: 9.
- [58] Rubinstein M, Panyukov S. Nonaffine deformation and elasticity of polymer networks[J]. Macromolecules, 1997, 30: 8036-8044.
- [59] Tosaka M, Murakami S, Poompradub S, Kohjiya S, Ikeda Y, Toki S, Sics I, Hsiao BS.

- Orientation and crystallization of natural rubber network as revealed by WAXD using synchrotron radiation[J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 3299-3309.
- [60] Candau N, Laghmach R, Chazeau L, Chenal J-M, Gauthier C, Biben T, Munch E. Strain-induced crystallization of natural rubber and cross-link densities heterogeneities[J]. *Macromolecules*, 2014, 47: 5815-5824.
- [61] Brüning K, Schneider K, Roth SV, Heinrich G. Kinetics of strain-induced crystallization in natural rubber studied by WAXD: Dynamic and impact tensile experiments[J]. *Macromolecules*, 2012, 45: 7914-7919.
- [62] Fukahori Y. Mechanism of the self-reinforcement of cross-linked NR generated through the strain-induced crystallization[J]. *Polymer*, 2010, 51: 1621-1631.
- [63] Dargazany R, Khiem VN, Poshtan EA, Itskov M. Constitutive modeling of strain-induced crystallization in filled rubbers[J]. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 2014, 89: 022604.
- [64] Gros A, Tosaka M, Huneau B, Verron E, Poompradub S, Senoo K. Dominating factor of strain-induced crystallization in natural rubber[J]. *Polymer*, 2015, 76: 230-236.
- [65] Kroon M. A constitutive model for strain-crystallising rubber-like materials[J]. *Mechanics of Materials*, 2010, 42: 873-885.
- [66] Mistry SJ, Govindjee S. A micro-mechanically based continuum model for strain-induced crystallization in natural rubber[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2014, 51: 530-539.
- [67] Samaca Martinez JR, Le Cam JB, Balandraud X, Toussaint E, Caillard J. Mechanisms of deformation in crystallizable natural rubber. Part 1: Thermal characterization[J]. *Polymer*, 2013, 54: 2717-2726.
- [68] Samaca Martinez JR, Le Cam JB, Balandraud X, Toussaint E, Caillard J. Mechanisms of deformation in crystallizable natural rubber. Part 2: Quantitative calorimetric analysis[J]. *Polymer*, 2013, 54: 2727-2736.
- [69] Zhou W, Chen L, Lu J, Qi Z, Huang N, Li L, Huang W. Imaging the strain induced carbon black filler network structure breakage with nano X-ray tomography[J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 54500-54505.
- [70] Tosaka M. A route for the thermodynamic description of strain-induced crystallization in sulfur-cured natural rubber[J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 6166-6174.
- [71] Plagge J, Kluppel M. A theory relating crystal size, mechanical response, and degree of crystallization in strained natural rubber[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 3711-3721.
- [72] Trabelsi S, Albouy P-A, Rault J. Crystallization and melting processes in vulcanized stretched natural rubber[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 7624-7639.

- [73] Albouy P-A, Marchal J, Rault J. Chain orientation in natural rubber, Part I: The inverse yielding effect[J]. *The European Physical Journal E*, 2005, 17: 247-259.
- [74] Rault J, Marchal J, Judeinstein P, Albouy P. Stress-induced crystallization and reinforcement in filled natural rubbers: 2H NMR study[J]. *Macromolecules*, 2006, 39: 8356-8368.
- [75] Longo C, Savaris M, Zeni M, Brandalise RN, Grisa AMC. Degradation study of polypropylene (PP) and bioriented polypropylene (BOPP) in the environment[J]. *Materials Research*, 2011, 14: 442-448.
- [76] Breil J. Oriented film technology[J]. *Multilayer Flexible Packaging*, 2016: 153-172.
- [77] Jariyasakoolroj P, Tashiro K, Wang H, Yamamoto H, Chinsirikul W, Kerddonfag N, Chirachanchai S. Isotropically small crystalline lamellae induced by high biaxial-stretching rate as a key microstructure for super-tough polylactide film[J]. *Polymer*, 2015, 68: 234-245.
- [78] Wu S-T, Wu C-S. A biaxial film-compensated thin homogeneous cell for reflective liquid crystal display[J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 83: 4096-4100.
- [79] Wang Y, Cakmak M. Effect of biaxial stretching on mechanical properties and surface roughness of PMMA films[J]. *International Polymer Processing*, 1993, 8: 143-146.
- [80] Oono R, Miyasaka K, Ishikawa K. Crystallization kinetics of biaxially stretched natural rubber[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1973, 11: 1477-1488.
- [81] Beurrot S, Huneau B, Verron E. Strain-induced crystallization of natural rubber subjected to biaxial loading conditions as revealed by X-ray diffraction[J]. *Jerrams, S et Murphy, N, éditeurs: Constitutive Models for Rubber*, 2011, 7: 23-28.
- [82] Chen X, Meng L, Zhang W, Ye K, Xie C, Wang D, Chen W, Nan M, Wang S, Li L. Frustrating strain-induced crystallization of natural rubber with biaxial stretch[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, 11: 47535-47544.

第2章 基于同步辐射技术的原位低温拉伸装置

2.1 引言

橡胶是关系国计民生的重要材料。不论是与日常生活密切相关的汽车轮胎（轮胎外胎材料主要是天然橡胶或者天然橡胶与合成橡胶的混炼胶构成，这里合成橡胶多为异戊橡胶和顺丁橡胶以及丁苯橡胶等，内胎则为气密性较好的丁基橡胶构成），还是与国家战略紧密联系的大飞机轮胎及高空探测气球（橡胶类高空探测气球则为改性的天然橡胶）等，橡胶都发挥着十分重要的作用^[1, 2]。天然橡胶如此广泛的应用得益于其优异的服役特性，如高拉伸强度和抗裂纹扩展能力^[3, 4]。这些特性保证了天然橡胶即使是在一些特殊工况中使用也能保持良好的服役性能。这些优异特性很大程度上被归功于应变诱导结晶（Strain-Induced Crystallization, SIC）对橡胶产生的自增强效应^[5-9]，因而，近百年来人们对橡胶应变诱导结晶的原理以及其对宏观服役行为的真实贡献进行了深入研究，并建立了许多理论模型，例如 Flory 的熵减理论^[10]。然而，尽管已有诸多理论和模型尝试阐明应变诱导结晶的本质以及重构橡胶的力学行为，但理论预测与实验结果之间仍然存在着较大的差异（特别是在大应变区域），甚至于理论预测和计算机模拟可以对某些极端苛刻条件（如高速、低温等）下的结构演化行为进行预测和模拟但却找不到实验数据用以支撑^[11]。

何曼君^[12]老师的《高分子物理》书中写道，玻璃化转变温度（ T_g ）是橡胶使用的最低温度，亦是塑料使用的最高温度。那么对于大多数的橡胶来说，玻璃化转变温度都比较低。例如，天然橡胶玻璃化转变温度为 $-68\text{ }^\circ\text{C}$ ^[13]，顺丁橡胶为 $-110\text{ }^\circ\text{C}$ ^[14]，异戊橡胶为 $-68\text{ }^\circ\text{C}$ ，丁基橡胶为 $-66\text{ }^\circ\text{C}$ ^[15]，即低温下的温度空间是一个值得探索的区域。对于塑料来说，也会面临着低温苛刻的使用或者加工条件。但是，现有的文献报道，大多集中于室温或者高温下的研究，鲜有低温下高分子材料结构和性能的关系研究，给低温这一远离平衡态物理的研究带来了一个空白。通过调研我们发现，很大的原因是实验设备无法模拟实现低温苛刻条件。

高分子产品在真实服役过程中往往需要经历苛刻的外界条件，比如高冲击（高应变速率）和宽温域。如何捕捉高分子材料在真实服役环境下的内部结构演变规律对于我们了解不同高分子材料的优异性能和进一步指导相关工业产品的开发具有重要意义。结构信息表征方面，小角激光光散射、X 射线散射、红外光谱、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、原子力显微镜、光学显微镜等技术已经被研究工作者们广泛应用^[16]。其中，同步辐射 X 射线散射技术有着显著的优势。

首先, 它的穿透能力强, 可以透过不同厚度的样品, 其次时间分辨率从普通 X 射线光源的几个小时缩短到了毫秒级别, 为高分子材料的在线表征提供了可能, 同时由于同步辐射亮度高的特点, 对于橡胶这种结晶度较低的材料而言, 晶体信号强度能够得以提升; 最后小角 X 射线散射 (SAXS) 与宽角 X 射线衍射 (WAXD) 联用可同时检测 0.1 ~ 100 nm 尺度的结构信息, 正好与高分子薄膜拉伸时多尺度结构演化相吻合^[17]。因此, 利用 X 射线散射技术我们可以捕捉高分子材料的瞬时结构演变信息。

在本章工作中, 我们针对低温环境以及同步辐射 X 射线的联用性发明并制造了一台低温伸展流变仪, 结合课题组此前设计制造的高温伸展流变仪, 将高分子材料表征拓展到了更宽的温度范围。基于低温伸展流变仪和同步辐射 X 射线线站以及各种探测器, 我们搭建了一套完整的低温在线检测系统, 为后续研究高分子材料在低温苛刻条件下的结构演化行为提供了基础。

2.2 同步辐射原位装置

如第一章所述, 许多高分子能够结晶 (半晶高分子等) 或者在流动场下能够发生结晶, 而 X 射线正是晶体学的最佳表征工具, 同步辐射 X 射线的高亮度、高空间和高时间分辨特点, 使其成为现阶段高分子表征领域的重要实验手段, 同步辐射小角和广角 X 射线散 (衍) 射 (SR-SAXS/WAXD) 是研究高分子结晶和其他有序结构的重要工具, 二者的结合可以把检测尺度从 0.1 nm 拓展到 100 nm。高分子晶体、微相分离的嵌段共聚物、无机纳米材料和高分子复合材料等的结构都在这个尺度范围。随着同步辐射 X 射线在材料科学尤其是高分子科学中的发展, 原位研究高分子材料微观结构和宏观性能的关系逐渐成为可能, 同时原位研究也逐渐成为 21 世纪高分子材料表征的主流方向。

距离 1947 年 F. R. Elder 等人发现同步辐射光至今已经 70 余载^[18], 上世纪 60 年代美国建造了世界第一台专用光加速器, 激起了全世界建造同步辐射装置的浪潮。我国发展同步辐射光源起步较晚, 1990 年才建成第一台“北京正负电子对撞机”, 也就是第一代同步辐射光源——北京光源; 作者所在的“国家同步辐射实验室”(合肥光源) 是中国的第二代同步辐射光源; 中国已建成的最先进光源是“上海光源”, 它属于第三代同步辐射光源。据统计, 世界上的同步辐射装置有 40 ~ 50% 束线用于材料科学的研究, 现阶段同步辐射实验方法学几乎全部适用于材料学研究, 材料科学约占 2012 年北京光源和上海光源的申请课题总数的 23%^[19]。高分子材料因分子量大, 链结构复杂, 加上加工工艺差异导致相结构和有序度不同带来了微观结构的多样性, 所以随着同步辐射 X 射线原位研究手段的发展, 在线追踪高分子材料微观结构演化逐渐成为高分子材料加工的重要一

环^[20]。

美国纽约州立大学石溪分校的 Benjamin Hsiao 和 Benjamin Chu 课题组在本世纪初充分发挥了同步辐射 X 射线在 高分子加工领域的应用优势，将高分子材料的多重加工方式（如：拉伸、挤出、纺丝和剪切过程等）与同步辐射 X 射线联用，原位研究了多维外场（如力场和温度场）对高分子材料结晶和其他有序过程的作用，不仅推动了高分子材料在非平衡热力学过程中的基本理论研究，更是对高分子材料表征尤其是加工过程的原位表征起到了指导作用。图 2.1 为该课题组在布鲁克海文国家实验室（BNL）的国家同步辐射光源（NSLS）搭建的原位 SAXS/WAXD 检测装置，用以研究纤维材料在高温拉伸下的结构演化行为。纤维生产过程中很重要的一步是后拉伸处理，温度、力场的耦合作用对微观结构的影响可以通过原位 SAXS/WAXD 实验完美的呈现出来

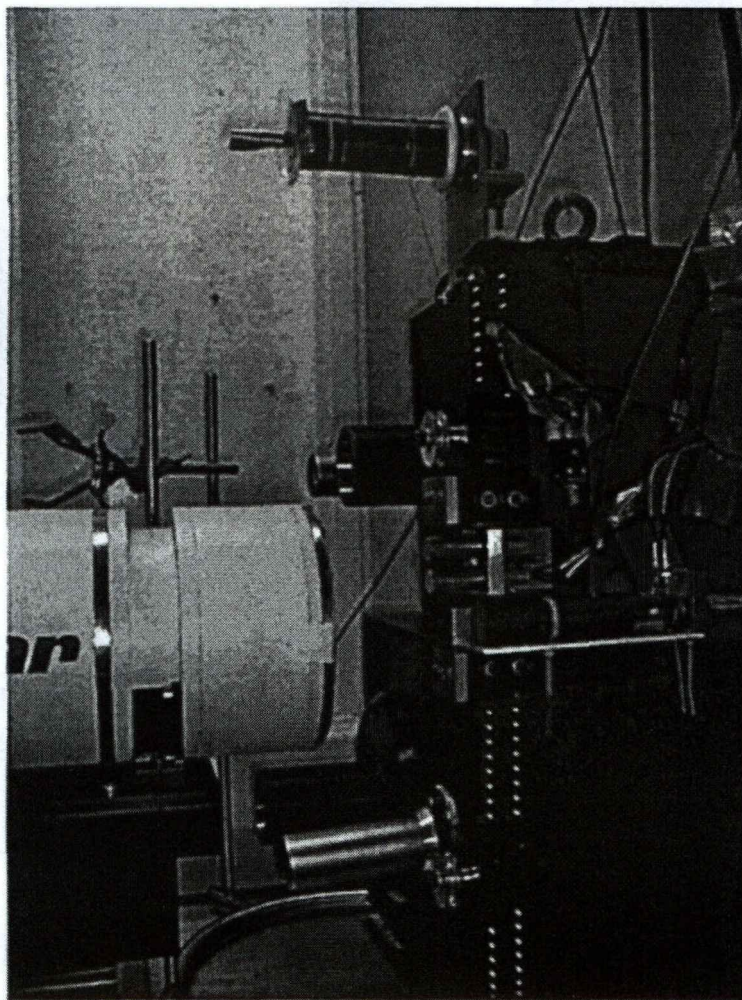


图 2.1 Benjamin Hsiao 和 Benjamin Chu 课题组在布鲁克海文国家实验室（BNL）的国家同步辐射光源（NSLS）搭建的原位 SAXS/WAXD 检测装置^[21]。

荷兰埃因霍芬理工大学的 Gerrit W. M. Peters 课题组依托欧洲光源，同样搭

建了许多同步辐射 X 射线原位装置，其中比较有名的是原位吹膜装置，如图 2.2 所示，该课题组将完整的实验室级的吹膜装置与欧洲光源 BM26 线站联用，实现了对高分子薄膜从原料到产品的结构演化追踪。这对实际工业生产具有重大意义，因为生产线中的任何一处材料结构都可以实时捕捉到。

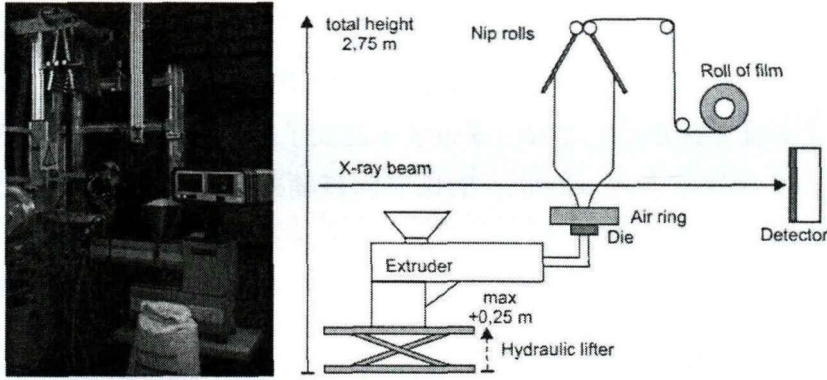


图 2.2 埃因霍芬理工大学的 Gerrit W. M. Peters 课题组在欧洲光源搭建的原位吹膜装置^[22]。

尽管在国内外原位实验已经逐渐成为表征主流，实验装置也在与时俱进，但是如上文提及的可以与同步辐射 X 射线相联用的原位装置仍然停留在起步阶段，主要原因可能是使用对象较少。目前报道的大多数非常温原位实验使用的都是实验室自研的原位装置。作者所在的李良彬课题组在设计 and 制造同步辐射原位装置中具有丰富的经验。图 2.3 为该课题组十年来研制的部分同步辐射原位装置，图中所有的装置均已经成功地在北京光源、合肥光源和上海光源以及实验室光源等 X 射线光源实现了微观结构与宏观性能的实时追踪。

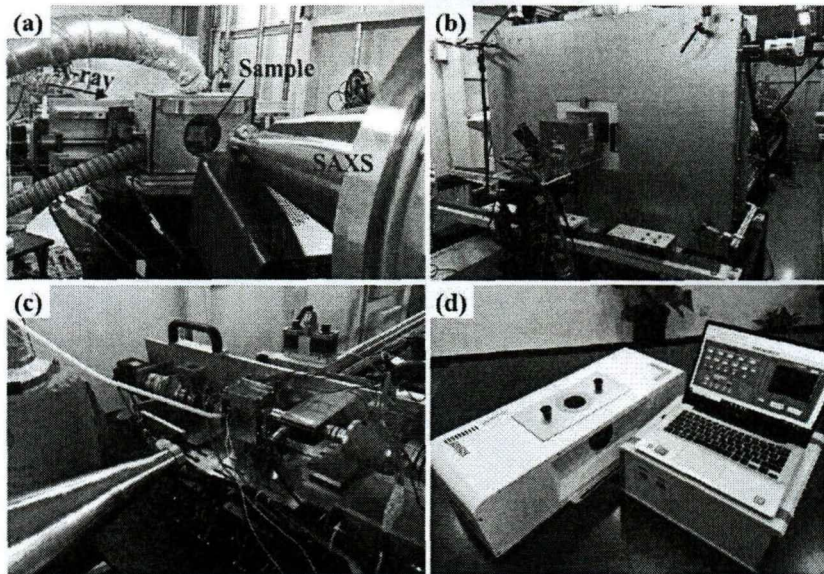


图 2.3 作者所在课题组设计的部分同步辐射原位装置：(a)单轴受限拉伸装置^[23]；(b)双轴拉伸装置^[24]；(c)高速伸展流变仪^[25]；(d)溶液环境拉伸装置^[26]。

2.3 低温拉伸实验的报道以及所使用的装置

如引言所写,橡胶在低温苛刻条件下的使用已经吸引了诸多科研工作者的目光,国内外的先贤们均已经有了初步的探索。这一小节将介绍现有的实验条件已经实验设备。

无论是在橡胶的拉伸诱导结晶(SIC)还是橡胶低温拉伸的探索,Toki等人^[27](Benjamin Hsiao 课题组)无疑是同步辐射 X 射线在线实验的先驱,他们对天然橡胶(NR)、异戊橡胶(IR)、丁基橡胶(IIR)和顺丁橡胶(BR)在 0 °C 进行了在线实验,发现即使在已经出现高度取向的衍射斑点的大应变下(> 600%),广角 X 射线衍射图上仍然有各向同性的弥散环,这意味着在拉伸后期体系中仍然具有大量未取向的无定形分子链。以天然橡胶为例,在拉伸断裂处约有 75%左右的未取向的无定形分子链,约 20%的取向晶体和约 5%的取向的无定形分子链,这一结果充分说明了体系内部网络在拉伸过程中起到了承力作用。这项工作使用的装置虽然未注明,但是后续的橡胶工作推断为 Instron 公司的拉伸机,低温氛围由腔体内部的液氮汽化构成。十年后 2013 年的另一项天然/合成聚异戊二烯橡胶的原位实验中^[28],该课题组进一步探索了-50 °C 和-25 °C 两个温度下的力学性能,结合常温和高温实验结果,对比了不同温度下的结晶起始应变,发现结晶起始应变会随着温度发生变化,而-25 °C 下拉伸最先发生 SIC。该文献中详细介绍了他们使用的仪器,是在 Instron 公司的拉伸机的基础上加以改造的,样品中心点位置恒定不变(注:这是同步辐射原位装置的最基本要求之一),低温环境的营造方式和之前相同。从 Toki 课题组的研究中我们可以看出,原位同步辐射 X 射线实验确实能解决许多科学问题,揭示或验证一些微观机制,但是在已经完全推广并广泛应用于科研之后的十年内,原位装置的研发并没有跟上其推广的脚步,限制了许多研究的进行。

同时期另一位日本京都大学教授 Tosaka 也对天然橡胶进行了大量原位研究,发现 SIC 的起始应变不会随着交联密度的变化而变化,这一结论对橡胶硫化乃至轮胎加工领域都有很好的指导意义。此外 Tosaka 教授致力于研究对聚二甲基硅氧烷(PDMS,硅橡胶)的研究^[29],硅橡胶的玻璃化转变温度往往低于-100 °C,静态结晶温度也在-60 °C 以下。Tosaka 在室温下将 PDMS 拉伸到不同应变后使用热台降到-100 °C,得到了 PDMS 的三种不同的相结构,后续的研究表明这三种不同的相对应于不同的螺旋结构。在这项工作中 Tosaka 使用的仪器为 Linkam 公司的拉伸热台 TST350,该装置搭配液氮制冷系统。Linkam 公司致力于研发可与光学平台联用的各种热台,TST350 也是将温度和力场耦合的拉伸热台,但是作者在实际使用中(这里指低温实验)发现有三个明显的不足:为了使得温度控

制均匀以及提高升降温速率，TST350 的样品空间很小，导致应变空间有限，对于断裂伸长率较高的橡胶类样品很难拉伸到较大应变；其次样品夹具为按压式夹具，对于一些低温下由于结晶导致的高模量样品难以很好的夹持，在拉伸过程中存在严重的打滑（样品从夹具处滑脱）现象；超低温原位实验（ -50°C 以下）由于样品腔体的不断变化（随着拉伸，对向两个夹具的间距不断增大），温度波动幅度较大。

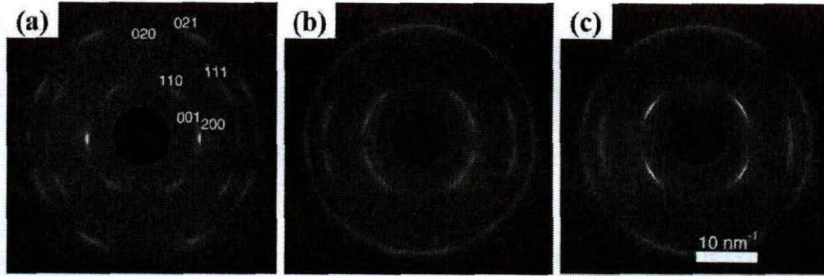


图 2.4 聚二甲基硅氧烷在低温力场下的三种相：(a) α 相；(b)中间相；(c) β 相。

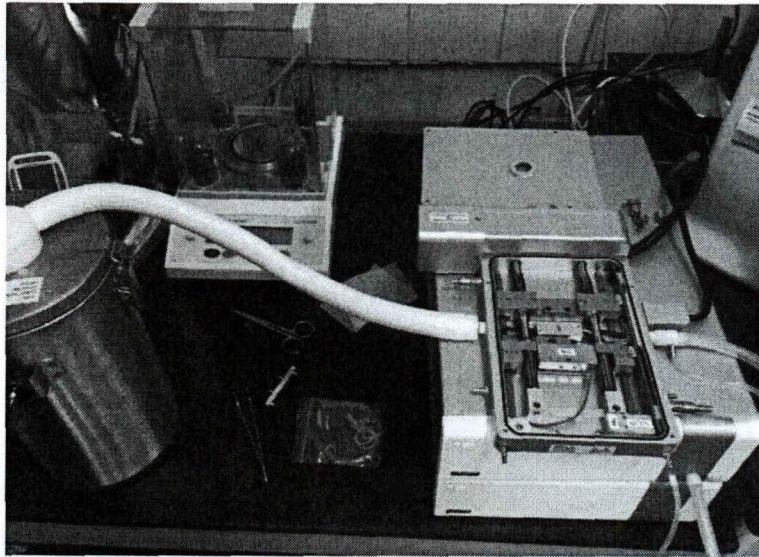


图 2.5 Linkam 公司的 TST350 拉伸热台。

除了这种可以与同步辐射 X 射线联用的低温原位装置，还有一些仅仅可以低温拉伸的仪器设备，如浙江大学的宋义虎等人^[30]早在 1999 年就对硅橡胶（低苯基硅橡胶，MPQ）进行了低温拉伸实验，发现在 -80°C 静态结晶完全后拉伸时硅橡胶的断裂强度最大但断裂伸长率最小，意味着硅橡胶的低温结晶造成了其弹性的下降。该实验使用的是 Instron 1196 型万能试验机，可以搭配液氮制冷系统。北京航空材料研究院的刘丽萍等人^[31]利用 Instron 3366 型万能试验机，测试了苯基硅橡胶在宽温域下的拉伸性能，结果表明，低温拉伸下，苯基硅橡胶由于低温体积收缩，拉伸强度和断裂伸长率会随温度的降低而增大；高温拉伸下，苯基硅

橡胶由于热效应和高温体积膨胀，拉伸强度和断裂伸长率会随温度发升高而降低。这两项工作在时间上与 Toki 的两项工作类似，表明如果不考虑与同步辐射 X 射线联用，市面上早已经有了低温拉伸设备并且已经商业化量产，满足不同客户的实验需求。

2.4 低温伸展流变仪

图 2.6 为作者在李良彬老师的指导下设计并制作的低温伸展流变仪，设计的三个指标为：①能拉伸；②能低温拉伸；③能与同步辐射 X 射线联用在线低温拉伸。下面将逐一进行说明。

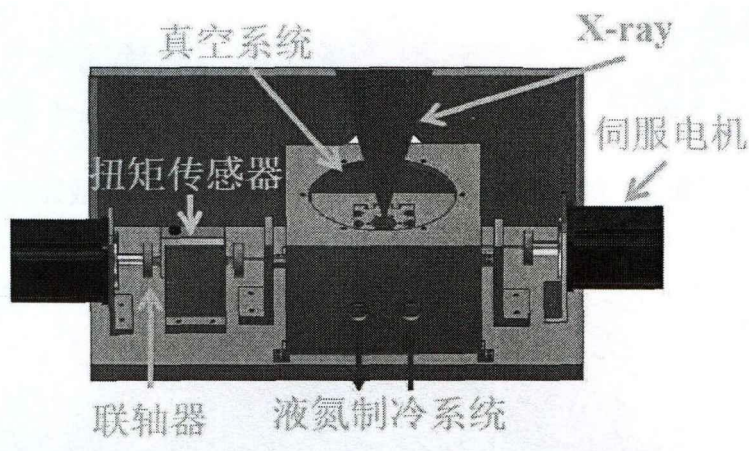


图 2.6 低温伸展流变仪。

2.4.1 指标①：能拉伸

大多数的单轴拉伸装置为对向两个夹具沿着直线导轨在电机的带动下沿相反的方向运动，对样品施加拉伸，基本形状和万能试验机相似，优点是方便计算应变，并且先前大多数理论计算和预测都是基于这种单轴拉伸模式；缺点为量程有限并且样品腔体较大（大腔体难以保证腔体内样品的温度均匀性），并且夹具处的样品始终受到与拉伸方向垂直方向上的限制。我们从商业化流变仪（Sentmanat extensional rheometer, SER）获得设计启发，通过伺服电机驱动两个对向旋转的辊夹具对样品施加拉伸，如图 2.7 所示。伺服电机采用安川公司的西格玛系列，配备减速机和运动控制器及 MPE720 控制系统，使两个电机能够同时、同转速工作。这种拉伸方式的优点为量程不受仪器尺寸的限制，样品可以以卷绕的方式无限拉长，同时样品腔（辊夹具间距）的尺寸始终固定，样品腔内部

温度均一可控，与拉伸方向垂直的方向上不受限，很好地弥补了前者万能试验机的缺点。当然这种拉伸机制也存在着一定缺点，比较明显的有两个问题：其一是样品打滑问题，作者曾多次以喷砂、滚花和胶粘的方式对辊夹具进行增大粗糙度处理，但是仍然有打滑的现象发生，尤其是样品卷绕后（第二圈之后），辊的表面处理将起不到任何作用；另一个缺点是样品卷绕后（第二圈之后），“辊”（辊加上已经卷绕的样品）的直径增加，这意味着在拉伸一圈后的应力和应变值需要重新计算，但是目前由于样品较薄（样品太厚在低温下不容易拉伸），这一问题可以小到忽略不计。

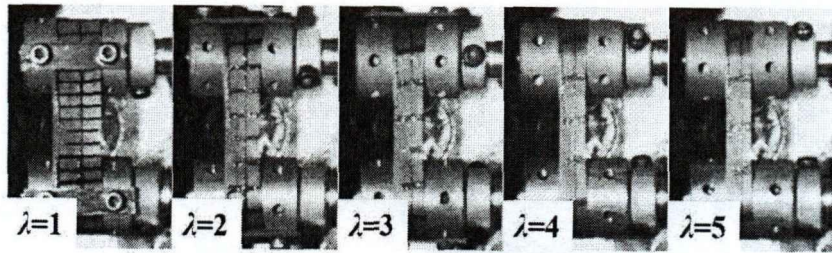


图 2.7 低温伸展流变仪的拉伸机制（样品为天然橡胶）。

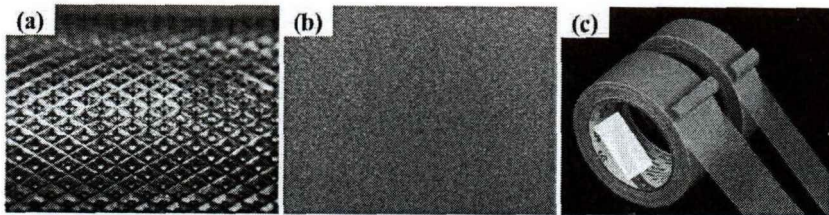


图 2.8 低温伸展流变仪的辊表面处理：(a)滚花；(b)喷砂；(c)布基胶带。

为了克服辊夹具表面和样品之间的打滑问题，作者做了三种辊表面处理，目的都是为了增加表面粗糙度，如图 2.8 所示。首先是辊表面的“打滑”现象，滚花和喷砂处理后，确实有很大提升，作者将组内原有的夹持夹片由不锈钢 304 换成了 65 号锰钢，使夹片具有弹性，能够抑制夹持处的“打滑”现象，布基胶带则是通过胶粘性增加粗糙度，但是在更低的温度下这种胶粘性则会失效，最终作者采用的是辊表面喷砂处理的方式来减少打滑。为了消除“打滑”的影响，作者采用 CCD 实时追踪的方法，真正计算每一帧的实时应变，这一方法借鉴了高速伸展流变仪（图 2.3c）的 CCD 拍摄系统，使得辊表面“打滑”问题得以解决。至于样品之间的打滑现象，作者采用在保证光通过的前提下增大辊径的方法，使得转满整个一圈对应的工程应变远大于 1000%。改进后的低温伸展流变仪应变速率范围为 $0.0025 \sim 30 \text{ s}^{-1}$ 。适用于不同的应变速率需求。

2.4.2 指标②：能低温拉伸

低温环境的营造从上一小节中可以总结出，绝大多数低温拉伸装置都采用液氮制冷的方式，同样在冷热台、核磁共振以及差示扫描量热仪的降温模块中都采用这种降温媒介。我们同样需要考虑三点：1) 如何快速、准确的降低到所需温度；2) 温度如何保持以及如何反馈；3) 如何避免由于温度和室温的差异带来的“结霜”问题。

液氮的温度为 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，使用液氮作为降温媒介显然在温度上能够满足绝大多数高分子材料的实验需求。无论是液氮的直接热接触还是液氮的汽化吸热，液氮的通入都会降低整个样品腔的温度。自增压液氮罐的使用能够很好的将液氮送进低温伸展流变仪中，如图 2.9a 所示。但是样品，尤其是高分子材料样品，不能直接与液氮接触，需要在样品腔外部重新设计液氮流道来通入液氮，同时金属加工的材料导热系数不宜过高，这里我们采用的材料为不锈钢 304，兼顾实验结束升温后水蒸气凝结带来的潮湿易锈环境。基于液氮使用的安全性，该流道和样品腔采用一体式加工设计，避免焊接可能带来的缝隙。作者采用有限元模拟的方法，拟室温为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，材料选择不锈钢 304，最终模拟显示样品腔内部温度最低可以到达 $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，这和我们最终的 $-155\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的结果相近，这一温度已经满足绝大多数高分子材料的使用环境温度。

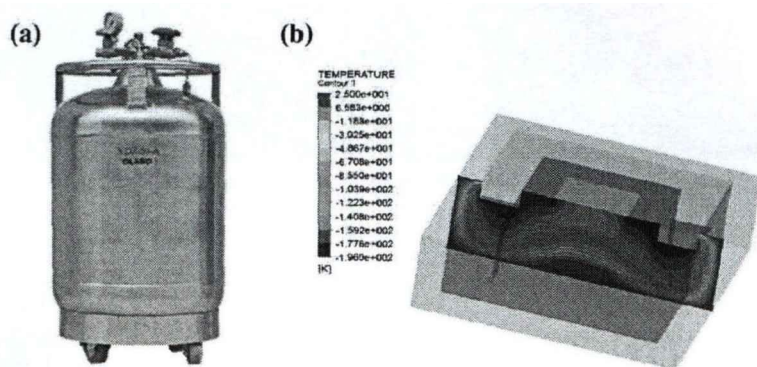


图 2.9 (a)50 L 实验室级自增压液氮罐；(b)一体式样品腔的有限元模拟。

针对低温温度的保持，看似液氮温度和室温($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)差别巨大，但是作者做了一个小实验，使用一次性纸杯盛半杯液氮，即使放在室温下仍然过了许久液氮才会汽化完全。对于温度反馈，流量电磁阀的使用可以很好的解决这一问题，目前市面上已经有了耐 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温的流量电磁阀，使温度反馈这一问题得以解决。

为了避免“结霜”问题，内部采用抽“真空”的方式，不断的将水蒸气带走，如图 2.6 所示。外部则采用外吹风的方式，将 X 射线窗口附近的水蒸气吹走，这

样可以有效避免窗口结霜给 X 射线散射结果带来的影响。

2.4.3 指标③：能与同步辐射 X 射线联用在线低温拉伸

X 射线窗口的设计要求入光口小而出光口大,整体如图 2.6 所示的锥形散射。窗口的材料借鉴组内其他同步辐射原位装置,采用聚酰亚胺材料(杜邦公司的 Kapton 系列薄膜)。由于真空层、一体式样品腔前后均需要入、出光窗口,薄膜不宜太厚,为了保温,窗口也不宜太薄,经过反复实验,这里采用厚度为 $50\ \mu\text{m}$ 的薄膜作为窗口使用。

2.5 小结

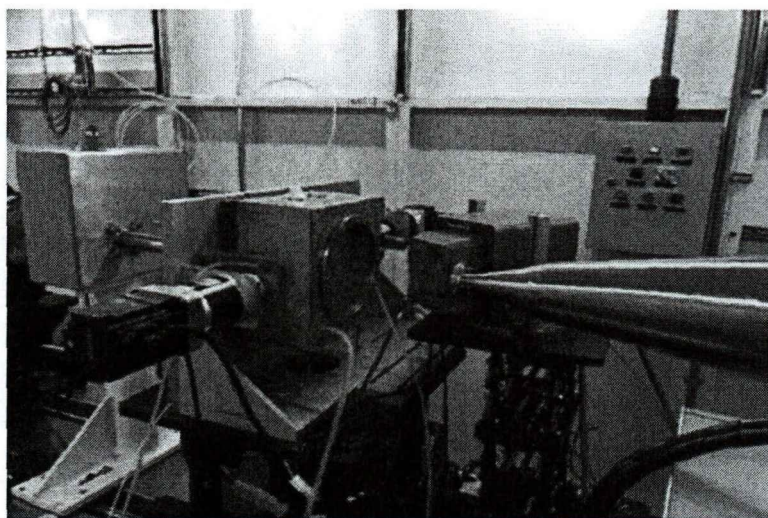


图 2.10 低温伸展流变仪与上海光源 16B 小角站联用。

图 2.10 为低温伸展流变仪与上海光源 16B 小角站联用的照片。本装置已申请和授权专利 2 项,项目团队采用本装置系统研究了天然橡胶、丁基橡胶和硅橡胶等材料的低温拉伸诱导结晶行为,相关工作已发表(ZL 201820097340.4; ZL 201810052796.3; *Soft Matter*, 2019, 15(21): 4363-4370; *Soft Matter*, 2020, 16(2): 447-455; *Soft Matter*, 2019, 15(4): 734-743; *Macromolecules*, 2018, 51(21): 8424-8434; *Macromolecules*, 2020, 53(2): 719-730)。

参考文献

- [1] Andreas KU, Rolf P, Gonzague R, F. HD, G. HE, F. JA. Controlled weather balloon ascents and descents for atmospheric research and climate monitoring[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 9: 929-938.
- [2] Harrison RG, Marlton GJ, Williams PD, Nicoll KA. Coordinated weather balloon solar radiation measurements during a solar eclipse[J]. Philosophical Transactions, 374: 20150221.
- [3] Huneau B. Strain-induced crystallization of natural rubber: a review of X-ray diffraction investigations[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2011, 84: 425-452.
- [4] Tosaka M. Strain-induced crystallization of crosslinked natural rubber as revealed by X-ray diffraction using synchrotron radiation[J]. Polymer journal, 2007, 39: 1207-1220.
- [5] Candau N, Laghmach R, Chazeau L, Chenal J-M, Gauthier C, Biben T, Munch E. Strain-induced crystallization of natural rubber and cross-link densities heterogeneities[J]. Macromolecules, 2014, 47: 5815-5824.
- [6] Brüning K, Schneider K, Roth SV, Heinrich G. Kinetics of strain-induced crystallization in natural rubber studied by WAXD: dynamic and impact tensile experiments[J]. Macromolecules, 2012, 45: 7914-7919.
- [7] Toki S, Fujimaki T, Okuyama M. Strain-induced crystallization of natural rubber as detected real-time by wide-angle X-ray diffraction technique[J]. Polymer, 2000, 41: 5423-5429.
- [8] Luch D, Yeh G. Morphology of strain-induced crystallization of natural rubber. I. Electron microscopy on uncrosslinked thin film[J]. Journal of Applied Physics, 1972, 43: 4326-4338.
- [9] Toki S, Hsiao BS, Amnuayporn Sri S, Sakdapipanich J. New insights into the relationship between network structure and strain-induced crystallization in un-vulcanized and vulcanized natural rubber by synchrotron X-ray diffraction[J]. Polymer, 2009, 50: 2142-2148.
- [10] Flory PJ. Thermodynamics of crystallization in high polymers. I. Crystallization induced by stretching[J]. The Journal of Chemical Physics, 1947, 15: 397-408.
- [11] Plagge J, Kluppel M. A theory relating crystal size, mechanical response, and degree of crystallization in strained natural rubber[J]. Macromolecules, 2018, 51: 3711-3721.
- [12] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1991.
- [13] Chen P, Zhao J, Lin Y, Chang J, Meng L, Wang D, Chen W, Chen L, Li L. In situ characterization of strain-induced crystallization of natural rubber by synchrotron radiation wide-angle X-ray diffraction: construction of a crystal network at low temperatures[J]. Soft Matter, 2019, 15: 734-743.
- [14] Chen P, Lin Y, Zhao J, Meng L, Wang D, Chen W, Li L. Reconstructing the mechanical response

- of polybutadiene rubber based on micro-structural evolution in strain-temperature space: entropic elasticity and strain-induced crystallization as the bridges[J]. *Soft Matter*, 2020, 16: 447-455.
- [15] Chen P, Lin Y, Zhao J, Chang J, Chen X, Meng L, Wang D, Chen W. Strain-induced crystal growth and molecular orientation of poly(isobutylene-isoprene) rubber at low temperatures[J]. *Soft Matter*, 2019, 15: 4363-4370.
- [16] 常家瑞. 典型弹性体材料在宽应变速率范围内的结构演化与力学行为[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- [17] Chen W, Liu D, Li L. Multiscale characterization of semicrystalline polymeric materials by synchrotron radiation X-ray and neutron scattering[J]. *Polymer Crystallization*, 2019, 2: 10043.
- [18] Elder F, Gurewitsch A, Langmuir R, Pollock H. Radiation from electrons in a synchrotron[J]. *Physical Review*, 1947, 71: 829.
- [19] 麦振洪. 同步辐射发展六十年[J]. *科学*, 2013, 65: 16-21.
- [20] 孟令蒲. 薄膜拉伸加工物理在线研究装备[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.
- [21] Ran S, Zong X, Fang D, Hsiao BS, Chu B, Phillips RA. Structural and morphological studies of isotactic polypropylene fibers during heat/draw deformation by in-situ synchrotron SAXS/WAXD[J]. *Macromolecules*, 34: 2569-2578.
- [22] Van Drongelen M, Cavallo D, Balzano L, Portale G, Vittorias I, Bras W, Alfonso GC, Peters GWM. Structure development of low-density polyethylenes during film blowing: a real-time wide-angle X-ray diffraction study[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299: 1494-1512.
- [23] Lin Y, Meng L, Wu L, Li X, Chen X, Zhang Q, Zhang R, Zhang W, Li L. A semi-quantitative deformation model for pore formation in isotactic polypropylene microporous membrane[J]. *Polymer*, 2015, 80: 214-227.
- [24] Chen X, Meng L, Zhang W, Ye K, Xie C, Wang D, Chen W, Nan M, Wang S, Li L. Frustrating strain-induced crystallization of natural rubber with biaxial stretch[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, 11: 47535-47544.
- [25] Chang J, Lin Y, Chen W, Tian F, Chen P, Zhao J, Li L. Structural origin for the strain rate dependence of mechanical response of fluoroelastomer F2314[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2019, 57: 607-620.
- [26] Li X, Cui K, Sun TL, Meng L, Yu C, Li L, Creton C, Kurokawa T, Gong JP. Mesoscale bicontinuous networks in self-healing hydrogels delay fatigue fracture[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2020.
- [27] Toki S, Hsiao BS. Nature of strain-induced structures in natural and synthetic rubbers under

stretching[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 5915-5917.

- [28] Toki S, Che J, Rong L, Hsiao BS, Amnuayporn Sri S, Nimpaiboon A, Sakdapipanich J. Entanglements and networks to strain-induced crystallization and stress-strain relations in natural rubber and synthetic polyisoprene at various temperatures[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 5238-5248.
- [29] Tosaka M, Noda M, Ito K, Senoo K, Aoyama K, Ohta N. Strain-and temperature-induced polymorphism of poly (dimethylsiloxane)[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2013, 291: 2719-2724.
- [30] 宋义虎, 刘江, 魏伯荣. 硅橡胶及其玻璃布复合体低温力学性能的研究[J]. 特种橡胶制品: 7-10.
- [31] 刘丽萍, 李利, 黄艳华, 苏正涛. 苯基硅橡胶的高低温拉伸性能研究[J]. 有机硅材料: 38-41.

第3章 天然橡胶在低温应变-温度空间下的结构演化

3.1 引言

天然橡胶 (natural rubber, NR) 作为一种天然高分子材料^[1], 具有抗拉强度高、抗裂性好、抗裂纹扩展等优点, 在橡胶加工中具有独特的地位^[2-7]。这些性能主要与 NR 的应变诱导结晶 (SIC) 行为有关^[8-13], 但其来源仍存在争议。与聚乙烯 (PE)^[14, 15]和等规聚丙烯 (*i*-PP)^[16-18]等常规半结晶高分子相比, NR 具有独特的结晶行为^[19-21]。例如, NR 微晶沿拉伸方向的长度 (~10 nm) 几乎与应变和温度无关^[3], NR 发生 SIC 的起始应变要比回复过程的消失应变大。此外, NR 微晶出现的起始应变几乎与应变速率无关, 这与经典的橡胶弹性理论^[22, 23]相矛盾。尽管在理解这些优异特性方面进行了大量的研究^[24, 25], 但仍然没有一个合适的理论去描述 NR 的 SIC 过程。

研究者们通过 X 射线散射^[4, 26-30]、红外光谱^[31]、双折射^[10]、电子显微镜^[12, 32]、膨胀计^[33]和应力松弛^[34, 35]等技术, 对高分子的流动场诱导结晶行为进行了几十年的研究。采用高时间分辨率和高通量的同步辐射 X 射线, 实现了对 NR 中 SIC 行为的认识突破, Toki 等人^[4, 26]是原位同步辐射广角 X 射线衍射 (SR-WAXD) 研究 NR 单轴拉伸过程中结构演化的先驱之一, 他们发现大应变下的 NR 由 i) 各向同性的无定形 (~75%), ii) 取向的无定形 (5%) 和 iii) 取向微晶组成^[4, 5, 36-39]。由于应变硬化区的结晶度随应变线性增加, 大多数研究者认为, 理论上 NR 微晶在大应变下的作用相当于一个个的物理交联点, 可以结合多条链并降低网络点之间的分子量^[36, 40]。SIC 被认为是 NR 自增强的主要因素, 然而, 即使在发现 NR 的 SIC 后几十年的研究中, 研究者们对 NR 增强机制的精确描述仍然缺乏^[2, 6, 24, 40-48]。

除 SIC 外, 温度对微晶的形成起着另一个重要的作用, 这导致不同温度下 NR 的力学性能存在显著差异^[49-52]。温度诱导结晶 (TIC) 是 NR 在静态条件下 (通常低于 10 °C^[53]) 结晶的常用方法。TIC 的动力学研究已经表明未拉伸的橡胶的最大结晶速率发生在约 -25 °C 下, 而在室温下不发生结晶^[41]。TIC 和 SIC 之间存在许多差异: 1) 热力学差异。TIC 总是发生在热力学平衡状态, 而 SIC 是一种典型的非平衡相变^[41, 54]; 2) 动力学差异。TIC 可能需要几十个小时或几天的时间才能观察到晶体, 而 SIC 过程可以在 50 ms 内观察到^[6, 9, 33, 53, 55]; 3) 晶体的取向。SIC 样品显示出微晶沿拉伸方向择优取向。然而, TIC 样品的晶体取向是各向同性的^[5, 10, 36, 40, 41, 56]; 4) 不同的晶胞参数。TIC 样品比 SIC 样品具有更

大的晶胞参数^[41]。尽管存在这些差异，TIC 和 SIC 在一定程度上具有相同的特征^[40,57]。基于 Flory 提出的熵减模型（ERM）^[23,58,59]，SIC 引起聚合物链的延伸导致熵的降低，相当于在结晶过程中引入更高的过冷度。结果表明，这两种效应在 NR 结晶过程中是相互耦合的。尽管对天然橡胶的 TIC 和 SIC 进行了大量的研究，但有关天然橡胶的 SIC 和 TIC 的系统研究报道有限，特别是在 0 °C 以下，这可能主要受到在线实验装置的限制。Toki 等人^[36,40,41]首次使用同步辐射 X 射线表征了 -25 °C 和 -50 °C 下 NR 的 SIC 过程。然而，不同温度下拉伸过程中的详细微观结构演变，特别是低于 0 °C 的应力-应变曲线，尚未有报道。无论是 NR 在 SIC 过程中的晶体结构，还是拉伸过程中不同温度下的结构演变过程，对于我们理解 NR 在应变-温度空间中的结晶增强机理都是至关重要的。

在这项工作中，我们首先设计了一个低温伸展流变仪（-155 ~ 25 °C），可以与 SR-WAXD 相结合。用原位 SR-WAXD 对硫化天然橡胶在 -60 ~ 25 °C 的不同温度下进行了表征，得到了不同温度下的无定形取向、结晶起始点和结晶度演变的瞬态微观结构信息，为晶体网络在应变-温度空间中的构建提供了数据支持。这种基于 NR 晶体的物理交联网络对于理解不同温度下 NR 的 SIC 过程有着重要的帮助。

3.2 实验部分

3.2.1 原料参数及样品制备

表 3.1 NR 样品的硫化配方和硫化时间

Sample code	NR-0
rubber, phr	100
stearic acid, phr	2
active ZnO, phr	5
sulfur, phr	2
CBS, phr	1.5
curing time, sec	874

本实验使用的原材料是从中国热带农业科学院采购的印尼 1 号胶。根据表 3.1 中列出的配方和硫化条件制备硫化 NR 样品。根据无转子流变仪（UR-2010，U-CAN Dynatex Inc.）测试的硫化曲线数据，将化合物在密闭容器中阴凉干燥 24 小时后，在 143 °C 下硫化 874 s。从薄片样品上切下带状样品。每个试样的尺寸

为 $35\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 。用差示扫描量热法 (DSC, Q2000, TA Inc.) 测定 NR 样品的玻璃化转变温度 (T_g) 为 $-68\text{ }^\circ\text{C}$ 。

3.2.2 实验仪器

为了研究天然橡胶的低温力学性能,我们设计并制造了一台低温伸展流变仪,如图 3.1 所示。该装置使用液氮冷却腔体温度,样品的最低温度可达到 $-155\text{ }^\circ\text{C}$,样品的端部用螺钉夹片固定在两个辊上。为了克服结霜问题,采用微型真空泵将腔内的水气抽走。在两台伺服电机的驱动下,两个辊反向同步旋转,得到相应的应变 ε 。在 $-60 \sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内,对样品施加恒定的应变率 $\dot{\varepsilon} = 0.0025\text{ s}^{-1}$ 。



图 3.1 自研的低温伸展流变仪与上海光源 16B 小角站联用。

本实验在上海光源 (SSRF) 的 BL16B 束线^[60]上进行,时间分辨率为 20 s ,对应的应变分辨为 0.05 。入射 X 射线波长为 $\lambda = 0.124\text{ nm}$ 。利用 Rayonix SX-165CCD 采集二维 SR-WAXD 衍射图。用氧化钇 (Y_2O_3) 测得样品与检测器的距离为 138.4 mm 。

3.2.3 数据分析方法

这里晶面的取向参数 (f) 使用的是 Hermans 取向参数^[61],由该晶面的二维 SR-WAXD 衍射图经过方位角积分后的半高宽 (FWHM) 计算获得^[62],公式为:

$$f = \frac{3 \overline{\cos^2 \theta} - 1}{2} \quad (3.1)$$

其中 θ 是参考方向 (拉伸方向) 和晶面法向之间的角度。

与大应变下 SR-WAXD 衍射图不同,在低应变下,由于结晶度较低,很难清晰地找到结晶起始图。用方位角积分在 $180 \pm 20\text{ }^\circ$ 范围内测量 SIC 的起始应变,

如图 3.2 所示。例如，在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，在 $\varepsilon = 1.00$ 处出现一个清晰的方位积分峰，该曲线对应的应变是 SIC 的起始应变。

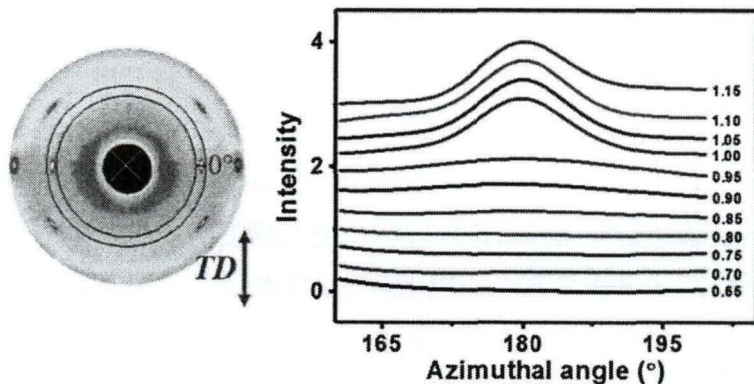


图 3.2 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下在赤道线方向上的方位角积分结果。

未取向的无定形和取向的无定形的比率可以通过赤道和子午线方向相同 q 值处固定小区域的衍射强度来评估^[37]，如图 3.3a 所示 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varepsilon = 1.5$)。图 3.3a 所示的两个圆具有相同的面积，并且这两个圆的强度分别被定义为 $I_a(\text{equator})$ 和 $I_a(\text{meridian})$ 。取向的无定形比例 (O_a) 定义如下：

$$O_a(\%) = \{ [I_a(\text{equator}) - I_a(\text{meridian})] / I_a(\text{equator}) \times 100\% \quad (3.2)$$

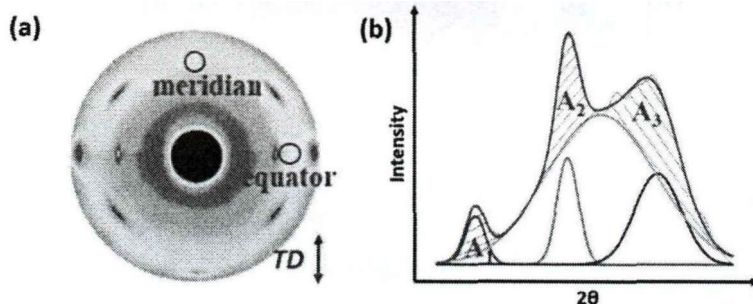


图 3.3 (a) NR 在大应变 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 应变为 1.5) 下的 SR-WAXD 衍射图；(b) 一维 SR-WAXD 积分曲线的多峰拟合。

结晶度 χ_c 可以通过图 3.3b 所示的一维积分分峰拟合计算获得。图中的三个阴影区域 A_1 , A_2 和 A_3 分别代表 (200), (201) 和 (120) 晶面的峰面积。结晶度计算公式为：

$$\chi_c(\%) = \frac{A_1 + A_2 + A_3}{A_{total}} \times 100 \quad (3.3)$$

其中 A_{total} 表示一维积分的总面积。

为了计算 (200), (120) 和 (002) 晶面晶粒尺寸的变化，从原始 SR-WAXD 衍射图中提取赤道上的强度分布，并用高斯函数拟合每个峰。在收集每个晶面的峰值位置 (2θ) 和半高宽 (β) 之后，利用 Scherrer 公式计算晶粒尺寸：

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\sqrt{\beta_{hkl}^2 - \beta_0^2 \cos\theta}} \quad (3.4)$$

其中 L_{hkl} 是垂直于 (hkl) 平面方向上的晶粒尺寸, λ 是波长, β_0 是仪器展宽因子。在本研究中, K 值为 0.89, β_0 值为 0.203° 。

3.3 实验结果

3.3.1 天然橡胶在不同温度下的力学性能

NR 在不同温度下的应力-应变曲线如图 3.4 所示。在不同温度下, 大应变下的拉伸行为和应力是不同的。如图 3.4 所示, 应变约为 2 时存在肩峰或平台, 应变的进一步增加导致应力的上升, 而这种上升的起始应变与温度相关: 温度越高, 应力上升的开始应变越大。同时, NR 的断裂伸长率 ε_{\max} 随温度的升高而先增大, 在 -40°C 时达到最大值 $\varepsilon_{\max} = \text{ca.}3.6$; 断裂强度也从最初的 10 MPa (25°C) 逐渐增大, 直至最终的 60 MPa (-60°C)。与高温区相比, -60°C 时应变有突变, 这种现象应归因于温度太低接近 T_g 。

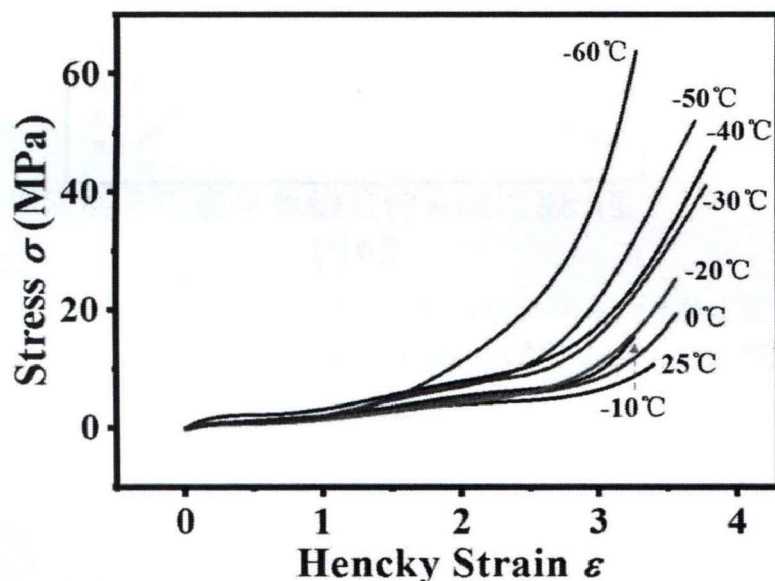


图 3.4 NR 在不同温度下的应力-应变曲线 (应力为工程应力)。

3.3.2 天然橡胶在 -40°C 下的单轴拉伸

图 3.5a 描绘了在 -40°C 下获得的应力-应变曲线以及对应的二维 SR-WAXD 衍射图。有趣的是, 在整个拉伸过程中, SR-WAXD 中仍然保留未取向的无定形信号。当 ε 增大到 1.0 时, 开始出现模糊的晶体衍射, 表明 SIC 的出现。应力-应

变曲线上的平台也从 $\varepsilon = 1.0$ 开始。这表明平台的出现可能与 SIC 有关。图 3.5b 为一维积分强度随应变的关系。四个特征衍射峰分别位于约 11.5° 、 14.3° 、 16.9° 和 19.0° 的 2θ 处^[26]。

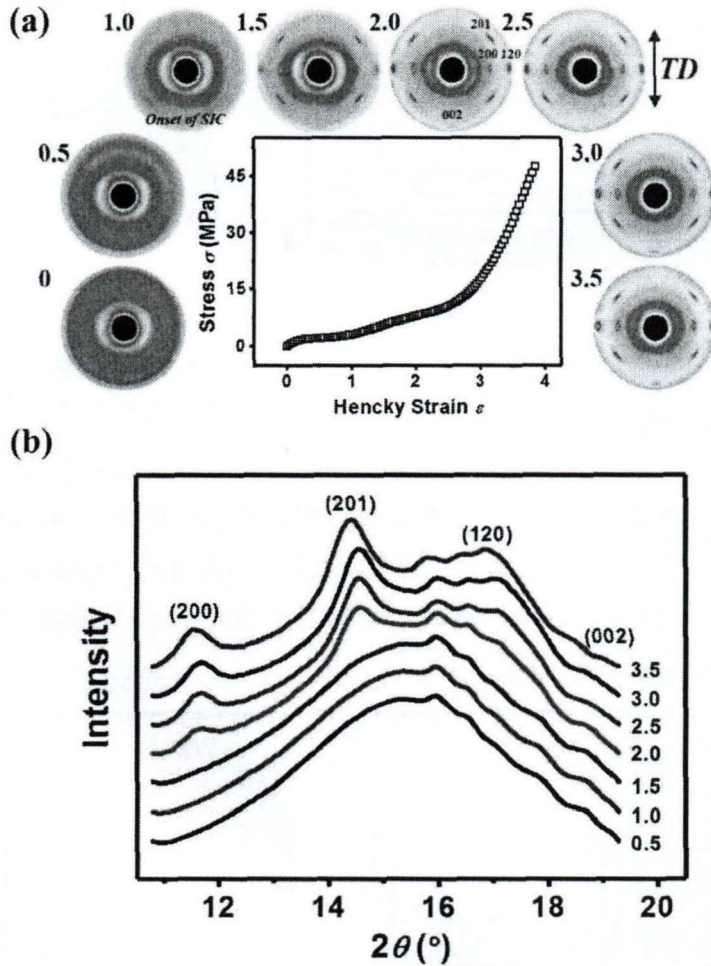


图 3.5 (a) -40°C 下拉伸的应力-应变曲线及其对应的二维 SR-WAXD 衍射图；衍射斑点归属于单斜晶系，其中 $a=1.25\text{ nm}$ ， $b=0.89\text{ nm}$ ， $c=0.81\text{ nm}$ ， $\beta=92^\circ$ ^[57]；(b) 一维 SR-WAXD 积分曲线随应变的变化图。

3.3.3 不同温度下的二维 SR-WAXD 衍射图

图 3.6 显示了在不同温度 ($-60\sim 25^\circ\text{C}$) 下拉伸过程中二维 SR-WAXD 衍射图的演变过程。未取向的无定形信号存在于所有的 SR-WAXD 衍射图中，这表明即使在最终断裂附近也存在大量的各向同性的无定形成分。这与其他半结晶聚合物如 PE 和 *i*-PP 不同^[14,63]。这些结果与之前报道的数据完全一致^[5,37]，表明大量无定形组分仍然没有取向。不同温度下的 SIC 起始应变值用图 3.6 中的蓝线表示，整体呈现着“C”字形的变化，即先随着温度的减少而降低，到达 $-30\sim -40^\circ\text{C}$

左右后进一步增加。

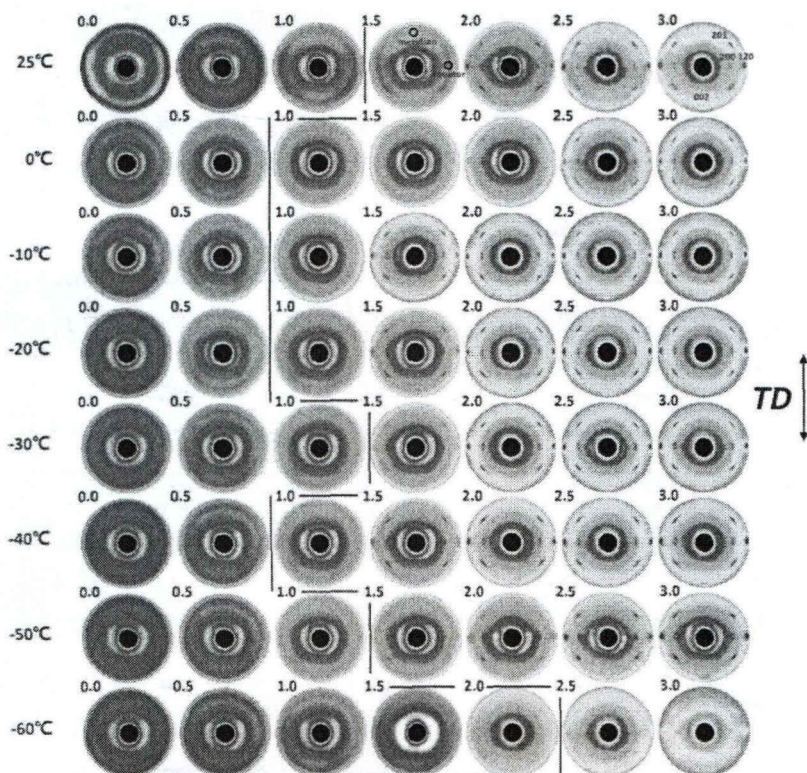


图 3.6 不同温度下的二维 SR-WAXD 衍射图。其中拉伸方向为垂直方向，如双箭头所示，对应的 Hencky strain 值 ϵ 显示在每个衍射图的左上角。

3.3.4 天然橡胶在不同温度单轴拉伸下的结构演变

NR 在不同温度拉伸过程中的详细结构演变如图 3.7 所示。由于之前报道的工作基本上都是基于室温拉伸结果^[7,26,37,64]，因此首先讨论了室温拉伸 NR 的分析结果（图 3.7a），并与文献报道的结果进行了比较。为了便于描述，将整个结构演化过程分为两个区域，即区域 I 和区域 II，这两个区域的分界线为结晶起始点。在 I 区 ($\epsilon < 1.3$)， O_a 几乎呈线性增加，约为 2.7%。在 II 区 ($\epsilon > 1.3$)，晶体信号开始出现， O_a 和 χ_c 几乎与应变成线性关系，断裂点处的值分别约为 4.7% 和 9%。在 0°C 时也发现类似的趋势（图 3.7b）， O_a 和 χ_c 的最终值分别为 9% 和 10%。

进一步降低温度导致 O_a 和 χ_c 的进一步增加，如图 3.7c (-10°C) 所示。与上述两种温度下 O_a 和 χ_c 的线性增加不同，-10°C 时的增加趋势并不相同。当应变 $\epsilon > 1.6$ 时， O_a 和 χ_c 的增长率开始显著降低。大应变区 ($\epsilon > 1.6$) 被定义为区域 III， O_a 和 χ_c 的最大值分别为 8% 和 11%，比上述温度都要大。在 -20°C 时的结构演化与高温区相似，但在最后一个区域（区域 IV， $\epsilon > 2.8$ ）中，结晶度几乎没有

变化(约12%),而 O_a 仍然增加。不可否认,两个相邻区域之间的临界应变在不同温度下可能有所不同。在 $-20\sim-40\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内共区分了四个区域(图3.7d-f)。

在 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $-60\text{ }^\circ\text{C}$ (图3.7g-h),当温度接近NR的玻璃化转变温度时,断裂点处的结晶度 χ_c 开始降低($-50\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $-60\text{ }^\circ\text{C}$ 分别约为6%和0.7%),但 O_a 却(分别约为16%和20%)远高于高温区。

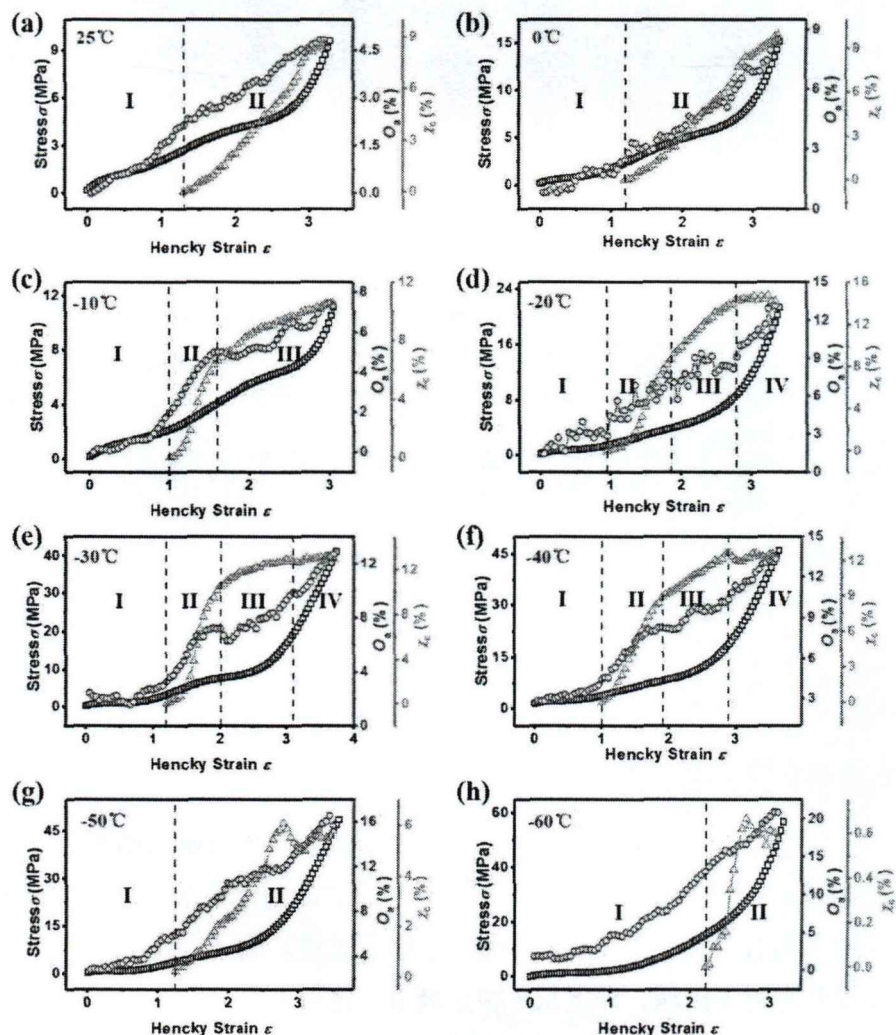


图3.7 不同温度下的工程应力(蓝色方框)、取向的无定形比例(紫色圆框)和结晶度(橙色三角框)随着Hencky strain的变化图。

根据温度对结晶度变化趋势的影响,结构演化行为可分为三个不同的温度区域:高温区I($25\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $0\text{ }^\circ\text{C}$)、中温区II($-10\sim-40\text{ }^\circ\text{C}$)和接近 T_g 的低温区III($-50\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $-60\text{ }^\circ\text{C}$)。在高温区,受低结晶度($\chi_c < 8\%$)的限制,NR 主要保持橡胶状态。在中温区,与其它两个区相比,最终的 χ_c 值最高,表明承力网络发生了转变,NR 在大应变下更像半结晶聚合物^[65, 66]。低温区具有最低的总结晶度(-

60 °C 下约为 0.6%)，但最大的极限 O_a (-60 °C 下约为 20%)，最大的结晶起始应变 ($\varepsilon=2.3$)，以及最小的断裂应变 (-60 °C 下约为 3.1)，在一定程度上，NR 在该区类似玻璃质材料。

3.4 讨论

高时间分辨同步辐射 X 射线散射与自研低温伸展流变仪相结合，可以追踪 NR 在不同温度下的结构演变行为。除了在室温下进行的已被广泛研究的研究外，还捕获了在低至-60 °C 的温度下拉伸时的瞬态结构。在本章中，讨论部分将讨论以下三点：i) NR 在应变-温度空间中的结构演化；ii) 非晶组分包括各向同性和取向的无定形部分在不同温度拉伸过程中的作用；iii) 晶粒尺寸和晶面间距在应变-温度空间中的变化。

3.4.1 天然橡胶在不同温度拉伸过程中的结构演化行为

NR 的结构演变一般可分为四个区域，如图 3.8 所示。区域 I 代表结晶出现之前的结构演变，在拉伸条件下分子链开始取向。在区域 II 中，SIC 发生，形成的晶体充当物理交联点。这些新的交联点与原来的化学交联点（硫化 NR 样品）具有相同的连接分子链的功能，并形成了网络。在第二区域中的这个网络被称为串联模型，在这些网络点（或网络链）之间几乎没有关系存在。这是由于相对较小的 χ_c (< 8%) 造成的，其中 NR 微晶不足以填满空间。高温区 I 和低温区 III 受低结晶度的限制，均以串联模式断裂，而中温区 II 的网络链在 $\chi_c > 8\%$ 时开始形成新的网络。当 χ_c 超过临界值（约 8%）时，网络链趋向于穿过多个晶体，其中串联模型将转变为并联模型。在并联模型中，两个相邻交联点（包括晶体）之间的较短链 (M_c 较小) 在进一步拉伸时先被拉伸承力。这将导致与之平行的长链的松弛，结果表明，在第三区域内， O_a 的增长率开始下降。拉伸回复实验中，当在 $\varepsilon = 1.5$ 时回复，NR 晶体可在 25 °C 和 -40 °C 下消失。然而，当在 $\varepsilon = 2.0$ 时回复，在 -40 °C 下应力急剧降低，NR 晶体在整个回复过程中不会消失，1964 年半结晶聚合物中首次提出了串联模型和并联模型来解释其粘弹性特性以及晶体与无定形之间的关系^[67]，之后的研究中聚合物纳米填充材料增强模型^[68, 69]和热塑性塑料的力学模型^[70]也考虑了这一串并联模型。在结构演化最后的第 IV 区，晶体网络的构建几乎完成，结晶度不再发生变化，承力单元为连接晶体的分子链。

两相邻区域间的临界应变随温度的变化而变化。图 3.9 总结了 NR 在应变-温度空间中的结构演化。结晶出现的起始应变（区域 I 和 II 的分界线）显示为 U 形，与之前关于硫化橡胶的报道结果一致^[36]，在 -60 °C 时观察到最大值约为

2.3, 这是由于此时接近 T_g 的原因导致。

区域 II (高温区和中温区) 的一个特点是结晶度随应变线性增加, 对应于上述串联网络模型, 这一区域中结晶度演化速率, 即结晶度随应变的增加速率, 在高温区是最低的。这与 NR 在静态条件下的结晶不同, 在静态条件下, 发现最快的生长速率发生在 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ (斜率在 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 时最陡)。区域 III 和 IV 仅存在于中温区 II, 其中并联网络模型开始构建, 同时, 该网络的形成和完善也使得中温区拥有最大的断裂伸长率。

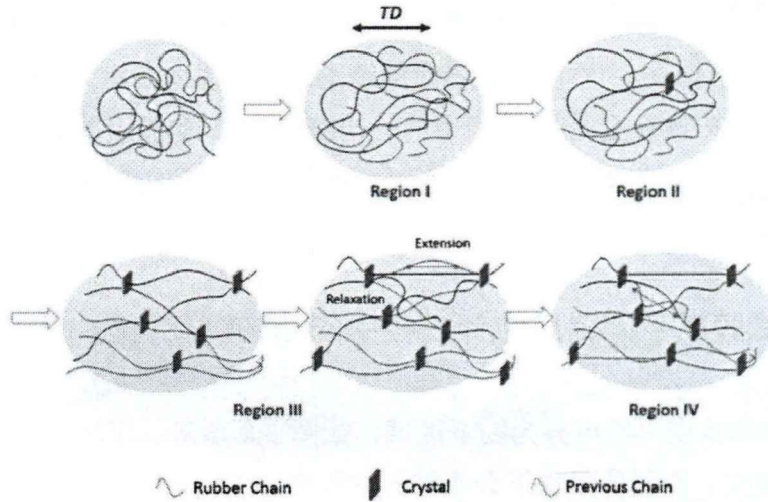


图 3.8 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 下 NR 拉伸过程的结构演化模型图。注: 化学交联点未画出。

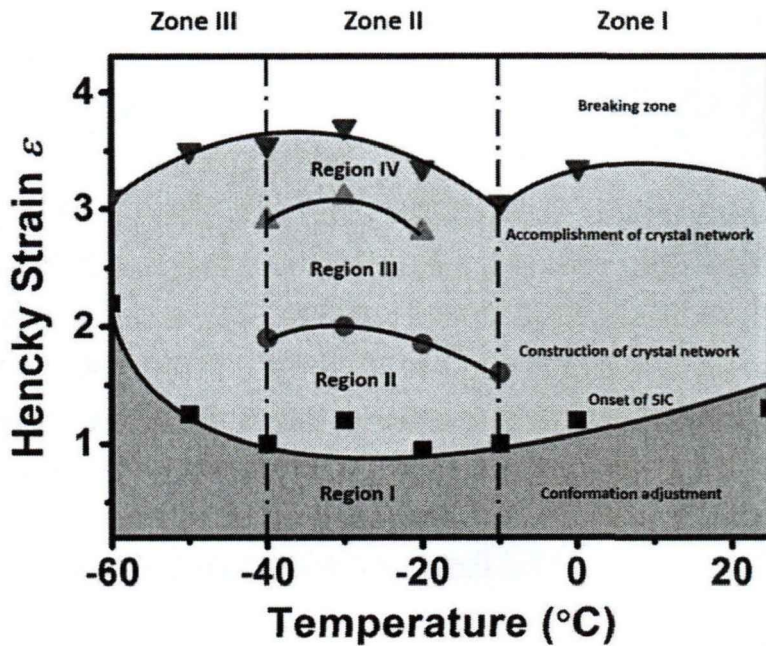


图 3.9 应变-温度空间下 NR 的结构演化相图。

3.4.2 无定形组分在天然橡胶网络构建过程中的作用

此前的研究表明,在室温下的整个拉伸过程中,大多数无定形成分(约 75%)仍然保持着各向同性^[5, 37]。为了进一步研究取向的无定形组分在不同温度下对 NR 结晶的影响,研究了在不同温度下结晶前取向无定形的比例变化,如图 3.10a 所示,随着温度的降低, ΔO_a 先略有下降 (2.16 \rightarrow 0.85%), 然后在 -30 °C 时达到最小值 (约 0.85%), 在 -60 °C 时, 它开始增大并达到最大值 (11.15%), 在这两个温度下的值相差一个数量级。根据经典橡胶弹性理论^[22, 23], NR 分子链在拉伸过程中会失去一部分构象熵。结果表明,在低温区 III, 分子链的运动能力明显降低, 容易形成短程有序结构。

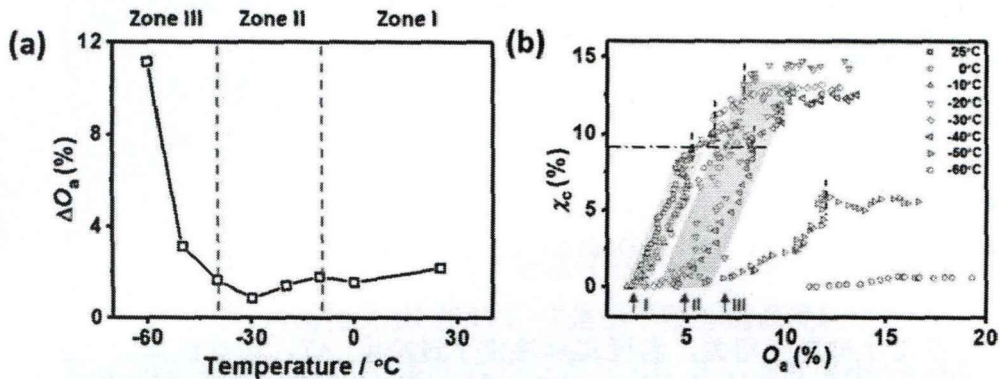


图 3.10 (a)不同温度下区域 I 中 O_a 的变化量; (b)不同温度下结晶度和无定形取向率的关系图。其中红色箭头标注的是不同的温度区域。

取向的无定形成分与晶体有着密切的关系。图 3.10b 显示了不同温度下的 χ_c 和 O_a 之间的关系。高温区 I 和中温区 II 的结晶度显著增加, 这表明取向的无定形组分转变为取向晶体组分。根据熵减模型理论 (ERM)^[23, 58, 59], 外部流场降低了局部链段熵, 降低了成核位垒, 实际上等于增加了体系的过冷度 ΔT 。因此, 在发生 SIC 之后, 结晶度随应变的增加而增加。在高温区 I 中没有观察到平台, 这表明大多数取向无定形组分 SIC 开始时转化成晶体。

然而, 与高温区的 O_a - χ_c 曲线不同, 中温区开始结晶的 O_a 显著增加(约 5%), 表明初始取向的非晶组分保持不变。此外, 当 O_a 超过临界值(如 -30 °C 时的 7.5%) 时, 可以清楚地观察到一个平台, 这实际上位于并联网已经构建完成的区域 IV 中。应变的进一步增加不会导致结晶度的增加, 而是导致取向的无定形成分的增加。这种取向的无定形成分不会结晶。Albouy^[71] 将此阶段称为“应变调节过程”, 其中聚合物链在取向微晶中的部分结合导致剩余熔融链部分松弛。

3.4.3 天然橡胶拉伸过程中晶粒尺寸和晶面间距的演变

图 3.11 示出了根据公式 (4) 计算的 (200), (120) 和 (002) 三个晶面的晶粒尺寸, 其中 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的数据由于结晶度过低难以拟合而未展示出。对于 (200) 晶面, 除了在 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (低温区 III) 观察到略微增加的趋势外, 晶粒尺寸 L_{200} 随着应变的增加而不断减小。在高温区和中温区中, L_{200} 在 NR 结晶开始时均大于 12 nm , 最小值约为 10 nm , 而 L_{120} 的初始值仅为 L_{200} 的三分之一, 在整个拉伸过程中几乎保持不变。 L_{002} 随着应变逐渐减少, 尤其是在中温区 ($10\sim 14\text{ nm}$) 中降低的幅度最大。

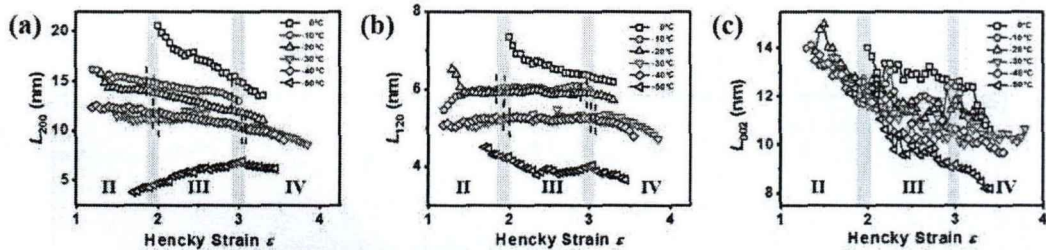


图 3.11 (a) (200) 晶面; (b) (120) 晶面; (c) (002) 晶面的晶粒尺寸随着应变的演化。

晶粒尺寸与温度相关, 温度实际决定了过冷度 ΔT 。根据经典的 Lauritzen-Hoffman 理论^[72-74], 较低的温度意味着较高的过冷度和较高的成核密度, 从而导致较小的晶粒尺寸。这表明温度对应变诱导结晶的形成, 特别是初始成核起着至关重要的作用, 导致不同温度下力学性能的显著差异。尽管晶粒尺寸随着连续拉伸而减小, 但总结晶度不可避免地增加。这个结果与 Tosaka 的数据非常一致^[26], 其中单位体积的持续减少与应力 (室温实验结果) 有关。

除了晶胞参数外, 反映微观结构演化的另一个重要因素是晶面间距。图 3.12 显示了不同温度下晶面间距随应变的变化。 d_{200} 和 d_{120} 均在拉伸下呈下降趋势, 而 d_{002} 则为增长的趋势。在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, d_{200} ($6.16\sim 6.13\text{ \AA}$) 和 d_{120} ($4.19\sim 4.17\text{ \AA}$) 随应变的增加而减小, d_{002} ($4.08\sim 4.12\text{ \AA}$) 随应变的增加而增大。在中温区, d_{200} 和 d_{120} 随应变先降低, 在大应变时保持不变, 而 d_{002} 随应变不断增加。

图 3.12b 所示的黑色虚线是 d_{120} 在 -20 、 -30 和 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的应变约为 2 时的转折点, 这同样也是区域 II/III 的分界线, 区域 III 意味着并联模型的构建。在上述并联模型中, 由于相邻两个晶体之间的一些分子链的松弛, 晶格间距的减小速度随着应变的增加而变慢。在区域 IV 中, d_{200} 和 d_{120} 几乎保持不变, 而 d_{002} 则不断增加, 这也证实了该区域的承受力的结构单元是晶体之间的分子链, 特别是沿着纤维轴方向的分子链。

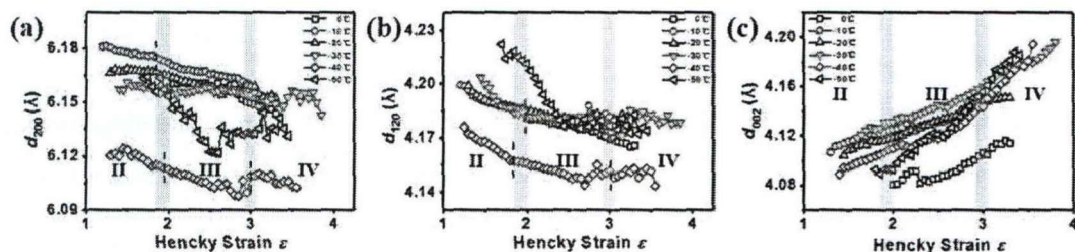


图 3.12 (a) (200) 晶面; (b) (120) 晶面; (c) (002) 晶面的晶面间距随着应变的演化。注: 绿色阴影区域为结构演化区的转折应变点。

3.5 小结

本章在应变-温度空间中详细构建了 NR 晶体物理交联网络的演化过程。根据在线实验结果, NR 在拉伸过程中的结构演变通常可分为四个区域: 区域 I-在形成晶体之前, 在拉伸下分子链开始取向; 区域 II-结晶发生, 但最大结晶度小于 8%; 区域 III-串联模型中 NR 链的排列; 区域 IV-并联模型中 NR 链的排列, 不再产生新的晶体。关于温度的影响, 可分为三个不同的温度区, 即高温区 I ($-10 \rightarrow 25 \text{ }^\circ\text{C}$)、中温区 II ($-40 \rightarrow -10 \text{ }^\circ\text{C}$) 和低温区 III ($-60 \rightarrow -40 \text{ }^\circ\text{C}$)。高温区 I 和低温区 III 缺少上述结构演化区 III 和 IV, 这是由于整体结晶度较低 ($< \text{ca.} 8\%$) 不足以形成并联网络所致。对于接近 T_g 的低温区 III, 其结晶度很小 ($< \text{ca.} 6\%$), 但取向的无定形比例随着应变的增加而不断增加, 这表明晶体是由取向的无定形组分转变而成。因此, 无论是在低温区还是在大应变 (III 区, $\chi_c > \text{ca.} 8\%$) 下, 取向的无定形保持不变, 没有进一步转变为晶体。NR 在应变-温度空间的结构演化行为, 阐明了应力和温度对 NR 结晶行为的耦合影响以及应力-应变曲线不同区域的产生原因。这不仅有助于对硫化天然橡胶网络形成的进一步理解, 而且有助于理解流动场诱导结晶的基本机理。

参考文献

- [1] Abbas M, Neubauer M, Slugovc C. Converting natural rubber waste into ring-opening metathesis polymers with oligo-1,4-cis-isoprene sidechains[J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9: 1763-1766.
- [2] Candau N, Laghmach R, Chazeau L, Chenal J-M, Gauthier C, Biben T, Munch E. Strain-induced crystallization of natural rubber and cross-link densities heterogeneities[J]. *Macromolecules*, 2014, 47: 5815-5824.
- [3] Plagge J, Kluppel M. A theory relating crystal size, mechanical response, and degree of crystallization in strained natural rubber[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 3711-3721.
- [4] Toki S, Fujimaki T, Okuyama M. Strain-induced crystallization of natural rubber as detected real-time by wide-angle X-ray diffraction technique[J]. *Polymer*, 2000, 41: 5423-5429.
- [5] Toki S, Hsiao BS, Amnuayporn Sri S, Sakdapipanich J. New insights into the relationship between network structure and strain-induced crystallization in un-vulcanized and vulcanized natural rubber by synchrotron X-ray diffraction[J]. *Polymer*, 2009, 50: 2142-2148.
- [6] Brüning K, Schneider K, Roth SV, Heinrich G. Kinetics of strain-induced crystallization in natural rubber studied by waxd: dynamic and impact tensile experiments[J]. *Macromolecules*, 2012, 45: 7914-7919.
- [7] Trabelsi S, Albouy PA, Rault J. Crystallization and melting processes in vulcanized stretched natural rubber[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 7624-7639.
- [8] Katz JR. Rontgen spectographic testings on expanded rubber and its possible relevance for the problem of the extension characteristics of this substance[J]. *Naturwissenschaften*, 1925, 13: 410-416.
- [9] Brüning K, Schneider K, Roth SV, Heinrich G. Kinetics of strain-induced crystallization in natural rubber: A diffusion-controlled rate law[J]. *Polymer*, 2015, 72: 52-58.
- [10] Tosaka M, Kohjiya S, Ikeda Y, Toki S, Hsiao BS. Molecular orientation and stress relaxation during strain-induced crystallization of vulcanized natural rubber[J]. *Polymer Journal*, 2010, 42: 474-481.
- [11] Chenal J-M, Chazeau L, Guy L, Bomal Y, Gauthier C. Molecular weight between physical entanglements in natural rubber: A critical parameter during strain-induced crystallization[J]. *Polymer*, 2007, 48: 1042-1046.
- [12] Luch D, Yeh GSY. Morphology of strain-induced crystallization of natural rubber .1. electron-microscopy on uncrosslinked thin-film[J]. *Journal of Applied Physics*, 1972, 43: 4326-4338.
- [13] Chenal JM, Chazeau L, Bomal Y, Gauthier C. New insights into the cold crystallization of filled

- natural rubber[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2007, 45: 955-962.
- [14] Lv F, Chen XW, Wan CX, Su FM, Ji YX, Lin YF, Li XY, Li LB. Deformation of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Precursor Fiber: Crystal Slip with or without Melting[J]. *Macromolecules*, 2017, 50: 6385-6395.
- [15] Baaijens FPT, Selen SHA, Baaijens HPW, Peters GWM, Meijer HEH. Viscoelastic flow past a confined cylinder of a low density polyethylene melt[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1997, 68: 173-203.
- [16] Ma L, Zhang J, Memon MA, Sun X, Li H, Yan S. Melt recrystallization behavior of carbon-coated melt-drawn oriented isotactic polypropylene thin films[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6: 7524-7532.
- [17] Mao Y, Zuo F, Keum JK, Hsiao BS, Thurman DW, Tsou AH. Crystallization Behavior of Isotactic Propylene-1-Hexene Random Copolymer Revealed by Time-Resolved SAXS/WAXD Techniques[J]. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2010, 48: 26-32.
- [18] Yuan S, Li Z, Kang J, Hong Y-l, Kamimura A, Otsubo A, Miyoshi T. Determination of Local Packing Structure of Mesomorphic Form of Isotactic Polypropylene by Solid-State NMR[J]. *Acs Macro Letters*, 2015, 4: 143-146.
- [19] Tosaka M. Strain-induced crystallization of crosslinked natural rubber as revealed by X-ray diffraction using synchrotron radiation[J]. *Polymer Journal*, 2007, 39: 1207-1220.
- [20] Huneau B. Strain-induced crystallization of natural rubber: a review of X-ray diffraction investigations[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2011, 84: 425-452.
- [21] Zhou W, Meng L, Lu J, Wang Z, Zhang W, Huang N, Chen L, Li L. Inducing uniform single-crystal like orientation in natural rubber with constrained uniaxial stretch[J]. *Soft Matter*, 2015, 11: 5044-5052.
- [22] Flory PJ. Thermodynamics of crystallization in high polymers. I. crystallization induced by stretching[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1947, 15: 397-408.
- [23] Fox TG, Flory PJ, Marshall RE. Thermodynamics of crystallization in high polymers. VI. incipient crystallization in stretched vulcanized rubber[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1949, 17: 704-706.
- [24] Fukahori Y. Mechanism of the self-reinforcement of cross-linked NR generated through the strain-induced crystallization[J]. *Polymer*, 2010, 51: 1621-1631.
- [25] Chen L, Zhou W, Lu J, Li J, Zhang W, Huang N, Wu L, Li L. Unveiling reinforcement and toughening mechanism of filler network in natural rubber with synchrotron radiation X-ray nano-computed tomography[J]. *Macromolecules*, 2015, 48: 7923-7928.

- [26] Tosaka M, Murakami S, Poompradub S, Kohjiya S, Ikeda Y, Toki S, Sics I, Hsiao BS. Orientation and crystallization of natural rubber network as revealed by WAXD using synchrotron radiation[J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 3299-3309.
- [27] Chen X, Zheng N, Wang Q, Liu L, Men Y. Effect of synthetic pathways on the phase transition and side-chain crystallization behavior of alkyl-substituted cellulose ethers[J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5: 4105-4114.
- [28] Merino DH, Slark AT, Colquhoun HM, Hayes W, Hamley IW. Thermo-responsive microphase separated supramolecular polyurethanes[J]. *Polymer Chemistry*, 2010, 1: 1263-1271.
- [29] Mehravar E, Iturrospe A, Arbe A, Asua JM, Leiza JR. Phase behavior of side-chain liquid-crystalline polymers containing biphenyl mesogens with different spacer lengths synthesized via miniemulsion polymerization[J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7: 4736-4750.
- [30] Mao Y, Burger C, Zuo F, Hsiao BS, Mehta A, Mitchell C, Tsou AH. Wide-Angle X-ray Scattering Study on Shear-Induced Crystallization of Propylene-1-Butylene Random Copolymer: Experiment and Diffraction Pattern Simulation[J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 558-565.
- [31] Siesler HW. Rheo-optical fourier-transform infrared-spectroscopy of polymers .10. strain-induced crystallization of sulfur-crosslinked natural-rubber during cyclic deformation[J]. *Applied Spectroscopy*, 1985, 39: 761-765.
- [32] Andrews EH. The influence of morphology on the mechanical properties of crystalline polymers[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1972, 31: 91-111.
- [33] Burfield DR. Comparative dsc studies of the crystallization of natural-rubber and its synthetic analogs[J]. *Polymer*, 1984, 25: 1823-1826.
- [34] Gent AN. Crystallization and the relaxation of stress in stretched natural rubber vulcanizates[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1954, 50: 521-533.
- [35] Imbernon L, Oikonomou EK, Norvez S, Leibler L. Chemically crosslinked yet reprocessable epoxidized natural rubber via thermo-activated disulfide rearrangements[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6: 4271-4278.
- [36] Toki S, Che J, Rong L, Hsiao BS, Amnuayporn Sri S, Nimpaiboon A, Sakdapipanich J. Entanglements and networks to strain-induced crystallization and stress-strain relations in natural rubber and synthetic polyisoprene at various temperatures[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 5238-5248.
- [37] Murakami S, Senoo K, Toki S, Kohjiya S. Structural development of natural rubber during uniaxial stretching by in situ wide angle X-ray diffraction using a synchrotron radiation[J]. *Polymer*, 2002, 43: 2117-2120.

- [38] Balzano L, Kukalyekar N, Rastogi S, Peters GWM, Chadwick JC. Crystallization and dissolution of flow-induced precursors[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100: 4.
- [39] Bahl K, Miyoshi T, Jana SC. Hybrid fillers of lignin and carbon black for lowering of viscoelastic loss in rubber compounds[J]. *Polymer*, 2014, 55: 3825-3835.
- [40] Che J, Burger C, Toki S, Rong L, Hsiao BS, Amnuayporn Sri S, Sakdapipanich J. Crystal and crystallites structure of natural rubber and synthetic cis-1,4-polyisoprene by a new two dimensional wide angle X-ray diffraction simulation method. I. strain-induced crystallization[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 4520-4528.
- [41] Che J, Burger C, Toki S, Rong L, Hsiao BS, Amnuayporn Sri S, Sakdapipanich J. Crystal and crystallites structure of natural rubber and peroxide-vulcanized natural rubber by a two-dimensional wide-angle X-ray diffraction simulation method. II. strain-induced crystallization versus temperature-induced crystallization[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 9712-9721.
- [42] Dargazany R, Khiem VN, Poshtan EA, Itskov M. Constitutive modeling of strain-induced crystallization in filled rubbers[J]. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 2014, 89: 022604.
- [43] Gros A, Tosaka M, Huneau B, Verron E, Poompradub S, Senoo K. Dominating factor of strain-induced crystallization in natural rubber[J]. *Polymer*, 2015, 76: 230-236.
- [44] Kroon M. A constitutive model for strain-crystallising Rubber-like materials[J]. *Mechanics of Materials*, 2010, 42: 873-885.
- [45] Mistry SJ, Govindjee S. A micro-mechanically based continuum model for strain-induced crystallization in natural rubber[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2014, 51: 530-539.
- [46] Samaca Martinez JR, Le Cam JB, Balandraud X, Toussaint E, Caillard J. Mechanisms of deformation in crystallizable natural rubber. Part 1: Thermal characterization[J]. *Polymer*, 2013, 54: 2717-2726.
- [47] Samaca Martinez JR, Le Cam JB, Balandraud X, Toussaint E, Caillard J. Mechanisms of deformation in crystallizable natural rubber. Part 2: Quantitative calorimetric analysis[J]. *Polymer*, 2013, 54: 2727-2736.
- [48] Zhou W, Chen L, Lu J, Qi Z, Huang N, Li L, Huang W. Imaging the strain induced carbon black filler network structure breakage with nano X-ray tomography[J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 54500-54505.
- [49] Candau N, Chazeau L, Chenal JM, Gauthier C, Munch E. A comparison of the abilities of natural rubber (NR) and synthetic polyisoprene cis-1,4 rubber (IR) to crystallize under strain at high strain rates[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 3472-81.
- [50] Candau N, Laghmach R, Chazeau L, Chenal J-M, Gauthier C, Biben T, Munch E. Influence of

- strain rate and temperature on the onset of strain induced crystallization in natural rubber[J]. *European Polymer Journal*, 2015, 64: 244-252.
- [51] Candau N, Laghmach R, Chazeau L, Chenal J-M, Gauthier C, Biben T, Munch E. Temperature dependence of strain-induced crystallization in natural rubber: On the presence of different crystallite populations[J]. *Polymer*, 2015, 60: 115-124.
- [52] Gent AN. Crystallization in natural rubber .4. temperature dependence[J]. *Journal of Polymer Science*, 1955, 18: 321-334.
- [53] Bekkedahl N, Wood LA. Crystallization of vulcanized rubber[J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1941, 33: 381-384.
- [54] Xie Z, Wei C, Guyomar D, Sebald G. Validity of Flory's model for describing equilibrium strain-induced crystallization (SIC) and thermal behavior in natural rubber[J]. *Polymer*, 2016, 103: 41-45.
- [55] Kim HG, Mandelke L. Crystallization kinetics of stretched natural rubber[J]. *Journal of Polymer Science Part A-2-Polymer Physics*, 1968, 6: 181-196.
- [56] Amnuayporn Sri S, Toki S, Hsiao BS, Sakdapipanich J. The effects of endlinking network and entanglement to stress-strain relation and strain-induced crystallization of un-vulcanized and vulcanized natural rubber[J]. *Polymer*, 2012, 53: 3325-3330.
- [57] Bunn CW. Molecular structure and rubber-like elasticity I. The crystal structures of beta gutta-percha, rubber and polychloroprene[J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 1942, 180: 0040-0066.
- [58] Flory PJ. Thermodynamics of crystallization in high polymers .2. simplified derivation of melting-point relationships[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1947, 15: 684-684.
- [59] Flory PJ. Thermodynamics of crystallization in high polymers .4. a theory of crystalline states and fusion in polymers, copolymers, and their mixtures with diluents[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1949, 17: 223-240.
- [60] Tian F, Li X-H, Wang Y-Z, Yang C-M, Zhou P, Lin J-Y, Zeng J-R, Hong C-X, Hua W-Q, Li X-Y, Miao X-R, Bian F-G, Wang J. Small angle X-ray scattering beamline at SSRF[J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2015, 26.
- [61] Hermans JJ, Hermans PH, Vermaas D, Weidinger A. Quantitative evaluation of orientation in cellulose fibres from the X-ray fibre diagram[J]. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society*, 1946, 65: 427-447.
- [62] Burger C, Hsiao BS, Chu B. Preferred orientation in polymer fiber scattering[J]. *Polymer Reviews*, 2010, 50: 91-111.
- [63] Lin Y, Li X, Meng L, Chen X, Lv F, Zhang Q, Zhang R, Li L. Structural evolution of hard-

- elastic isotactic polypropylene film during uniaxial tensile deformation: The effect of temperature[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 2690-2705.
- [64] Vieyres A, Pérez-Aparicio R, Albouy P-A, Sanseau O, Saalwächter K, Long DR, Sotta P. Sulfur-cured natural rubber elastomer networks: correlating cross-link density, chain orientation, and mechanical response by combined techniques[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 889-899.
- [65] Zhang R, Zhang Q, Ji Y, Su F, Meng L, Qi Z, Lin Y, Li X, Chen X, Lv F, Li L. Stretch-induced complexation reaction between poly(vinyl alcohol) and iodine: an in situ synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering study[J]. *Soft Matter*, 2018, 14: 2535-2546.
- [66] Wang Z, Ju J, Meng L, Tian N, Chang J, Yang H, Ji Y, Su F, Li L. Structural and morphological transitions in extension-induced crystallization of poly(1-butene) melt[J]. *Soft Matter*, 2017, 13: 3639-3648.
- [67] Takayanagi M, Minami S, Uemura S. Application of equivalent model method to dynamic rheo-optical properties of crystalline polymer[J]. *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium*, 1964: 113-122.
- [68] Favier V, Chanzy H, Cavaille JY. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers[J]. *Macromolecules*, 1995, 28: 6365-6367.
- [69] Kumar SK, Krishnamoorti R. Nanocomposites: Structure, Phase Behavior, and Properties[J]. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, Vol 12010: 37-58.
- [70] Woo EM, Su CC, Kuo JF, Seferis JC. Model with experimental evidences for the morphology of binary blends of a thermosetting polycyanate with thermoplastics[J]. *Macromolecules*, 1994, 27: 5291-5296.
- [71] Albouy P-A, Vieyres A, Pérez-Aparicio R, Sanséau O, Sotta P. The impact of strain-induced crystallization on strain during mechanical cycling of cross-linked natural rubber[J]. *Polymer*, 2014, 55: 4022-4031.
- [72] Hoffman JD, Lauritzen JI. Crystallization of bulk polymers with chain folding-theory of growth of lamellar spherulites[J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1961, A 65: 297-336.
- [73] Lauritzen JI, Hoffman JD. Extension of theory of growth of chain-folded polymer crystals to large undercoolings[J]. *Journal of Applied Physics*, 1973, 44: 4340-4352.
- [74] Hoffman JD, Miller RL. Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: Theory and experiment[J]. *Polymer*, 1997, 38: 3151-3212.

第4章 丁基橡胶在低温应变-温度空间下的结构演化

4.1 引言

聚异丁烯-异戊二烯橡胶(IIR, 丁基橡胶)是约97 wt%异丁烯和约3 wt%异戊二烯的线性无规共聚物^[1,2]。由于低不饱和度和大量侧甲基链的存在^[2-5], IIR具有许多非常优异的性能,即高气密性^[6]、优异的耐低温性^[7,8]和低透水性^[9,10],上述性能保证了IIR在内胎、瓶塞等领域的广泛应用^[11]。IIR作为一种合成橡胶,具有与天然橡胶(NR)相似的性能,如应变诱导结晶(SIC)现象^[12,13]。SIC被认为是合成橡胶和天然橡胶优良力学性能的主要原因^[14-16]。但与NR相比,IIR在0℃时表现出相当弱的力学性能(断裂伸长率仅为NR的一半^[15]),在室温下没有SIC的情况下,力学性能更差(约为NR的四分之一)。不同的SIC行为可能是IIR和NR之间显著不同的力学性能的根源。

另外,影响橡胶力学性能的另一个重要因素是分子链取向^[17-19]。由SIC形成的取向晶体和取向无定形分子链对橡胶的最终力学性能都有贡献^[15,20,21]。一些早期研究集中在分子链的取向上但是忽略了SIC对降低应力的影响^[22-24]。Toki等人^[13,15]利用同步辐射宽角X射线衍射(SR-WAXD)在线研究了单轴拉伸过程中NR和合成橡胶(包括IIR)在0℃下的结构演变行为,即使在断裂前,大多数无定形组分(IIR约62.3%,NR约77.8%^[15])仍未取向,这可能归因于网络点之间链长的分布较宽^[15,25]。因此,SIC和无定形链取向对于研究橡胶的力学性能起着至关重要的作用。

轮胎产品在低温条件下的应用非常广泛,如冬季和极地地区使用的汽车轮胎、高空飞行的飞机轮胎和月球车轮胎。除了外部施加的力(如单轴形变)之外,温度在晶体形成中起着另一个重要的作用。研究发现IIR的SIC发生在低温(<ca.0℃)下。这表明充分的过冷度 ΔT 是SIC形成的先决条件,聚合物链在SIC过程中的延伸导致熵的降低,基于熵减模型(ERM)^[26-28],拉伸等于过冷度的增加。然而,有关低温下IIR的SIC的研究报道较少。先前我们结合高时间分辨率的同步辐射X射线散射技术和自研的低温伸展流变仪,研究了NR在低温下的SIC过程^[29],一个重要发现是,NR在低温下的结晶度并不总是随应变的增加而增加,一些温度下在断裂前甚至保持不变。据此我们提出了一种新的模型——串并联模型,用以说明低温下SIC发生后基本承力单元的演化过程。

本实验采用低温伸展流变仪和SR-WAXD技术相结合的方法,原位跟踪了硫化IIR在-60~25℃不同温度下的微观结构演化,得到了应变-温度空间下的IIR

在不同温度下的结晶度 χ_c 、取向的无定形比例 O_a 和晶粒尺寸信息。详细比较了 IIR 与 NR 的差异，特别是拉伸引起的晶体生长，这一比较有助于在分子链尺度下揭示这两种橡胶宏观性能差异根源。

4.2 实验部分

4.2.1 原料参数及样品制备

表 4.1 IIR 样品的硫化配方和硫化时间

Sample code	IIR301
rubber, phr	100
stearic acid, phr	2
active ZnO, phr	4
sulfur, phr	1.5
TMTD, phr	1
MBT, phr	0.6
Naphthenic oil, phr	8
curing time, sec	1080

本实验 IIR 原料是从 Polysar 公司购买的。根据表 4.1 中列出的配方和硫化条件制备硫化 IIR 样品。根据流变仪 (UR-2010, U-CAN Dynatex Inc.) 测试的硫化曲线数据, 将混炼胶在密闭容器中阴凉干燥 24 小时后, 在 160 °C 下硫化 18 分钟。从薄片样品上切下带状样品。每个试样的尺寸为 35 mm × 10 mm × 0.5 mm。图 4.1 使用差示扫描量热仪 (DSC) 表征了样品的热力学性能。在加热过程中没有观察到放热峰, 这表明 IIR 在静态条件下不会发生结晶。

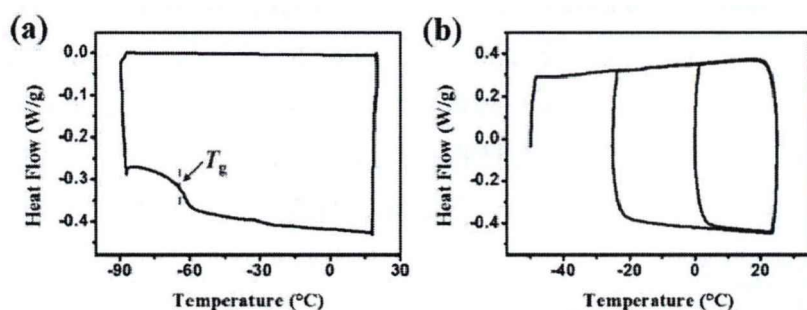


图 4.1 在 10 °C/min 升降温速率下获得的 IIR 样品的 DSC 曲线。(a) T_g 的测定; (b) 不同温度下等温 30min 测定的结果。

4.2.2 实验仪器

为了研究 IIR 在低温下的力学性能, 本实验使用了专门设计的低温伸展流变仪, 如图 4.2a 所示。拉伸断裂实验在上海光源 (SSRF) 的 BL16B 线站进行^[30-32], 入射 X 射线波长 $\lambda = 0.124 \text{ nm}$, 应变速率恒定为 0.0025 s^{-1} , 时间分辨率为 20 s, 使用 Rayonix SX-165 CCD 探测器采集二维 (2D) SR-WAXD 衍射图, 样品与探测器的距离为 138.4 mm。拉伸回复实验在 BL19U2 线站 ($\lambda = 0.103 \text{ nm}$) 进行, 应变速率恒定为 0.004 s^{-1} , SR-WAXD 采集周期为 15 s。

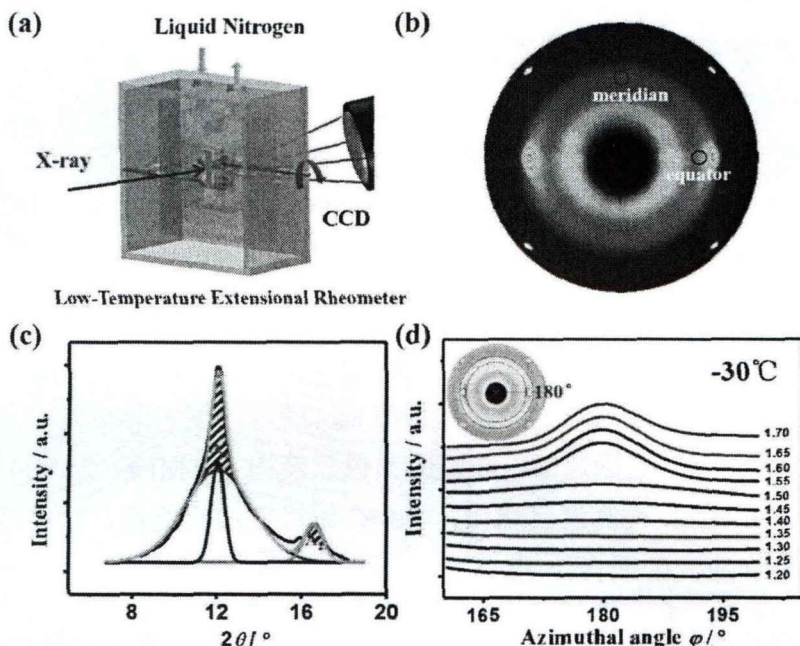


图 4.2 (a)自研的低温伸展流变仪与上海光源 16B 小角站联用; (b)大应变下发生结晶后 IIR 的 SR-WAXD 衍射图; (c)一维 SR-WAXD 积分后的分峰拟合; (d)-30°C 拉伸不同应变下的方位角积分。

4.2.3 数据分析方法

本章工作的数据处理方法与第三章类似, 结晶度的计算方法和结晶起始应变的判定方法如下:

①结晶度:

通过对 SR-WAXD 一维积分曲线的分峰拟合后, 分别定义 A_1 和 A_2 为 (110) 和 (113) 晶面的峰面积。结晶度 (χ_c) 定义如下:

$$\chi_c (\%) = \frac{A_1 + A_2}{A_{total}} \times 100 \quad (4.1)$$

其中 A_{total} 为一维积分曲线总面积。

②SIC 的起始应变:

与大应变下的 SR-WAXD 衍射图不同, 低应变下由于结晶度较低, 很难找到清晰的晶体信号。如图 4.2d 所示, SIC 的起始由 $180^\circ \pm 20^\circ$ 范围内的方位积分确定。方位积分的 2θ 范围为 $10^\circ \sim 14^\circ$ 。以 -30°C 拉伸结果为例, 在 $\epsilon = 1.55$ 时出现一个清晰的方位角积分峰, 该曲线对应的应变被定义为 SIC 的起始应变 (ϵ_{onset})。

4.3 实验结果

4.3.1 丁基橡胶在不同温度下的力学性能

IIR 在不同温度下的应力-应变曲线如图 4.3 所示。在室温下, IIR 的最大伸长率仅为 1.65, 低于其它温度的一半。考虑到室温下没有 SIC 发生, 由此可以看出 SIC 对 IIR 的自增强力学性能有一定的影响。对于应力-应变曲线的起始段 ($\epsilon < \text{ca.}1.0$), 整体应力较小 ($\sigma < 2 \text{ MPa}$), 不同温度之间没有显著差异。进一步增加应变会导致应力的上升, 而这种上升的开始与温度相关: 温度越高, 应力上升的起始应变越大。同时, IIR 的断裂伸长率 ϵ_{max} 随着温度的升高先增大, 在 0°C 达到最大值 (约 3.7) 之后递减, 断裂应力也从最初的 2 MPa (25°C) 逐渐增大到 43 MPa (-60°C)。与高温区相比, -60°C 时存在应力突增, 这种现象的产生应归因于温度和应变的耦合作用。

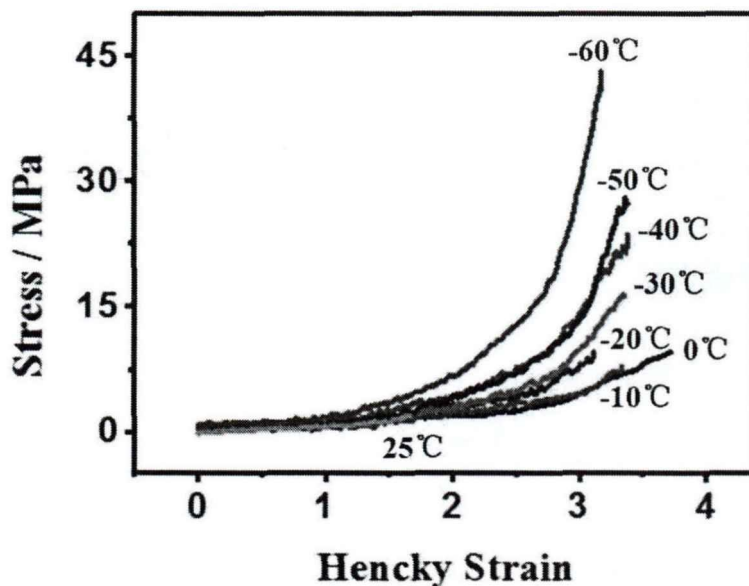


图 4.3 IIR 在不同温度下的应力-应变曲线 (应力为工程应力)。

4.3.2 丁基橡胶的原位单轴拉伸 SR-WAXD 研究

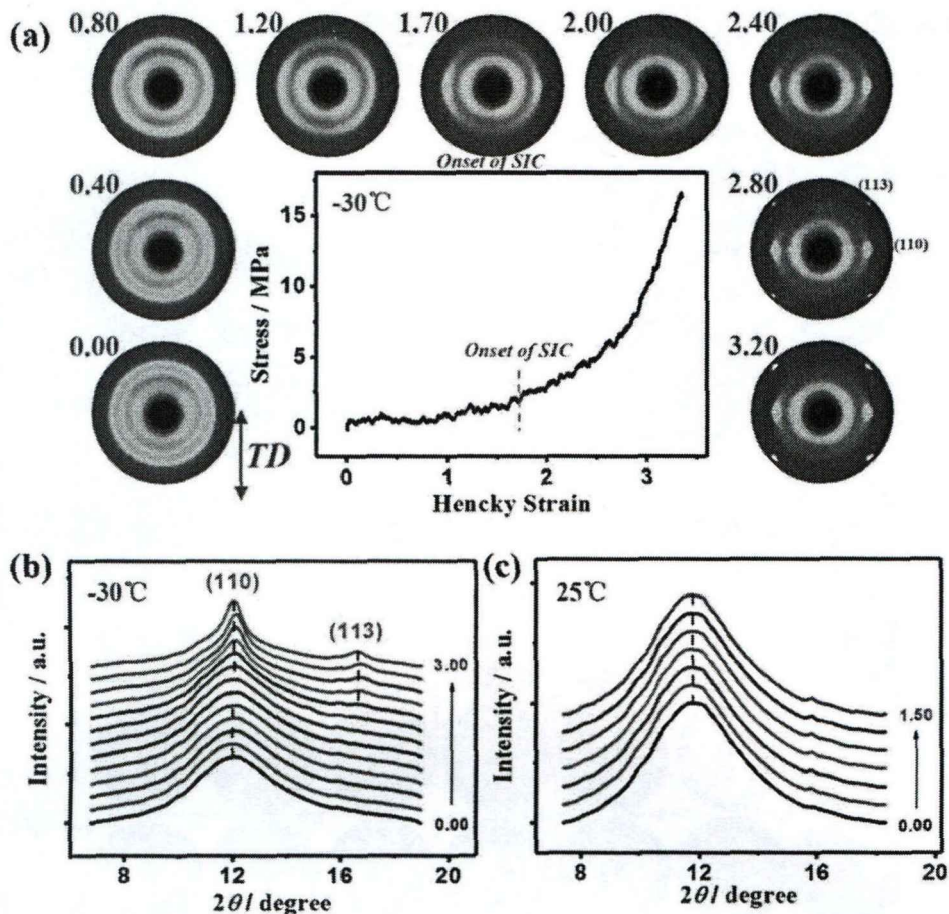


图 4.4 (a) IIR 在 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下拉伸的应力-应变曲线及其对应的二维 SR-WAXD 衍射图，拉伸方向为竖直方向；(b) $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 (c) $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下一维 SR-WAXD 积分曲线随应变的变化图。

图 4.4a 是 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的应力-应变曲线以及对应的二维 SR-WAXD 衍射图。各向同性无定形弥散环出现在初始阶段，在应变约为 1.20 之前变化不大。当应变增大到约 1.70 时，沿赤道方向出现明显的衍射点，这些衍射点对应于 IIR 的 (110) 晶面。这表明 SIC 的发生，(110) 晶面的方位积分 (SIC 的起始由方位积分决定^[29]) 也证实此时结晶的发生，与此同时，应力开始急剧增加。应变的进一步增加导致晶体衍射点强度的增强，表明晶体整体结晶度和取向度的增加。此外，在二维 SR-WAXD 衍射图上仍然存在各向同性的无定形弥散环，这一现象与先前报道的文献类似，整个拉伸过程中其中大多数无定形组分保持未取向^[15]。

图 4.4b 所示为 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，不同应变下的一维积分强度分布。在 $\varepsilon = 1.75$ 处，一维积分曲线开始出现两个衍射峰 ($2\theta = \text{ca.} 11.98^{\circ}$ 和 16.58°)，分别对应于 (110) 和 (113) 晶面，表明拉伸诱导的晶体出现 (注：(110) 面和无定形部分的峰位不

同)。如图 4.4c 所示的一维积分曲线直接证实了室温下没有 SIC 发生，因为在整个拉伸过程中，既没有观察到峰位移动，也没有观察到新的结晶峰的出现。

4.3.3 不同温度下的二维 SR-WAXD 衍射图

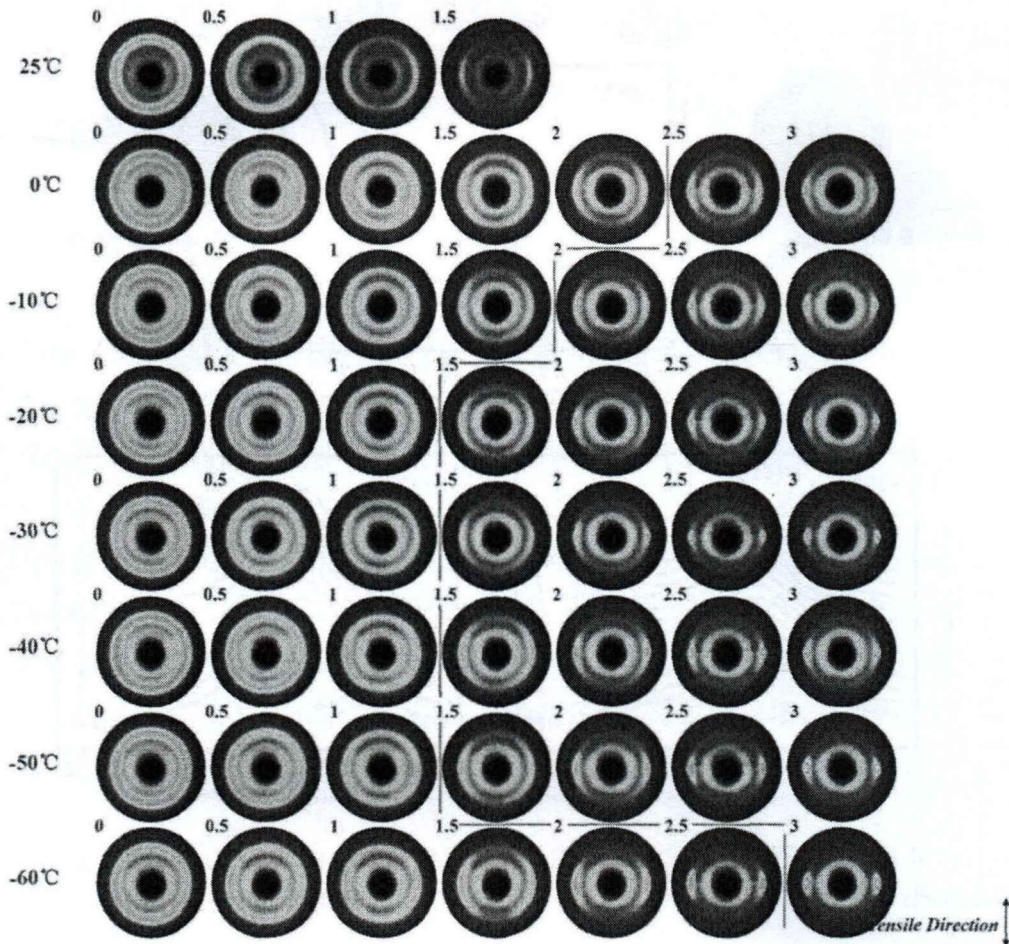


图 4.5 不同温度下的二维 SR-WAXD 衍射图。其中拉伸方向为垂直方向，如双箭头所示，对应的 Hencky strain 值 ϵ 显示在每个衍射图的左上角。

图 4.5 显示了在不同温度（ $-60 \sim 25^\circ\text{C}$ ）下拉伸过程中二维 SR-WAXD 衍射图的演化，橙色实线显示了不同温度下的结晶起始点，橙色线呈 C 形趋势，结晶起始应变随温度的升高先减小后增大，表明 IIR 的结晶起始应变易受温度的影响。 ϵ_{onset} 在 $-20 \sim -50^\circ\text{C}$ 的温度范围内约为 $1.5 \sim 2.0$ ，在 -60°C 时达到 2.5 以上的最大值。大应变下的 2D SR-WAXD 衍射图几乎相同，但在 -60°C 时只观测到较弱的晶体信号。

4.3.4 丁基橡胶在不同温度单轴拉伸下的结构演变

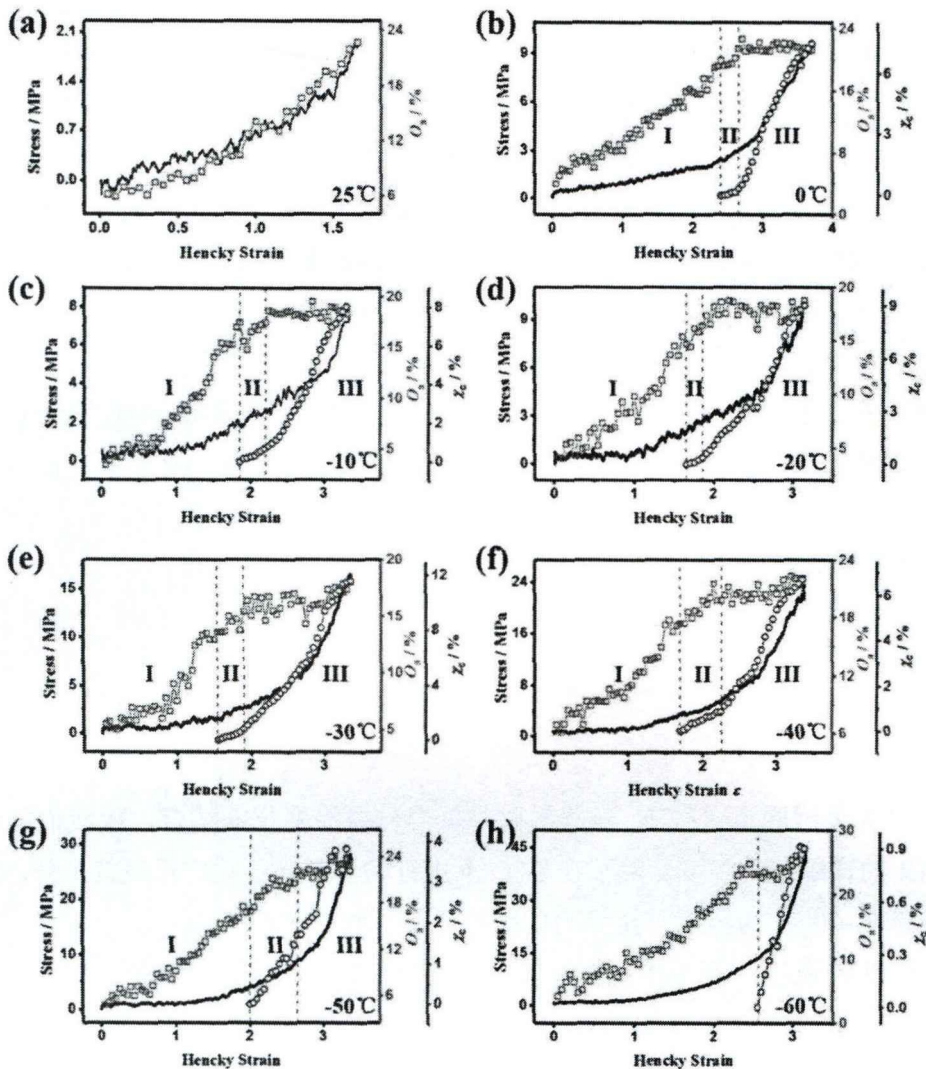


图 4.6 不同温度下的工程应力（黑色曲线）、取向的无定形比例（红色方框）和结晶度（蓝色圆框）随着 Hencky strain 的变化图。

图 4.6 总结了 IIR 的详细结构演变，包括在不同温度下单轴拉伸过程中的结晶度 χ_c 以及取向的无定形比例 O_a 。在 25 °C 下整个拉伸过程中没有观察到晶体信号，如图 4.6a 所示， O_a 持续增加，最大值约为 23%，其总体趋势几乎与应力-应变曲线一致。此外，断裂应变 (ca.1.65) 和断裂应力 (ca.2.0 MPa) 均低于其它低温下的数值。

如图 4.6b 所示，将温度降低到 0 °C 则会导致晶体的出现。根据 SIC 的起始应变和 O_a 曲线，结构演化过程大致可分为三个区域。由于 IIR 在较宽的温度范围内 (0 → -50 °C) 具有相似的结构演化过程，因此 -30 °C 的结果作为典型来加以分析。在 I 区，应力维持在 2.0 MPa 以下，但是 O_a 明显增大。当应变约 1.00

时 (O_a 约 8%), 应力-应变曲线的斜率变大, 表明更多的无定形分子链在外应力作用下倾向于取向。区域 I 和 II 的边界是 SIC 的开始 ($\varepsilon_{\text{onset}} = \text{ca.}1.55$)。应变硬化点位于 II 区, 这表明, 即使整体的结晶度很低 (约 0.8%), SIC 也可能影响承力单元。II 区 O_a 的增长率远低于 I 区, 这表明取向的无定形组分可能参与了新晶体的形成。最使我们感兴趣的是, 在区域 III 中, χ_c 迅速生长, 而 O_a 几乎保持不变 (约 16%)。在 $\varepsilon = 3.35$ 时, 断裂前的 χ_c 达到最大值约 11.5%。在该温度区域 ($0 \rightarrow -50^\circ\text{C}$), χ_c 和 O_a 的最大值分别出现在 -30°C ($\chi_{c,\text{max}} = 12\%$) 和 -50°C ($O_{a,\text{max}} = 24\%$)。不可否认, SIC 的起始应变 (区域 I 和 II 的边界) 和 O_a 平台出现的应变 (区域 II 和 III 的边界) 随温度的升高而变化, 然而该温度区域的总体趋势几乎相同。

在最低温度 (-60°C) 下的结果表明, IIR 具有最低的断裂结晶度 (约 0.9%), 最大的结晶起始应变 (约 2.55) 以及最大的断裂应力 (约 45 MPa)。如此低的结晶度不足以形成晶体网络, 因此, 承力单元是取向的无定形组分。这种现象的起因可以归因于 -60°C 接近 T_g (DSC 测定为 -66°C), 这导致了 IIR 链运动受限进而晶体无法生长^[33]。

4.4 讨论

高时间分辨同步辐射 X 射线散射与低温伸展流变仪的结合, 使我们能够捕捉到 IIR 的详细结构演变。除了在 0°C 下进行的测量 (已被广泛研究) 外, 还捕获了在低至 -60°C 的温度下拉伸时的瞬态结构。本章将讨论以下几个方面的内容: i) IIR 在应变-温度空间中的结构演变; ii) 应变诱导 IIR 晶体生长; 和 iii) IIR 在单轴拉伸过程中的承力网络演化。

4.4.1 丁基橡胶在不同温度拉伸过程中的结构演化行为

结合不同温度下的转折点, 图 4.7 总结了应变-温度空间中 IIR 的结构演化。列车温度空间包括三个区域, 即高温区 (I 区, $T > 0^\circ\text{C}$)、中温区 (II 区, $-50^\circ\text{C} \leq T \leq 0^\circ\text{C}$) 和接近 T_g 的低温区 (III 区, $T < -50^\circ\text{C}$)。在 I 区, 即使在断裂前的大应变 (约 1.50) 下也没有发现 IIR 晶体。在 II 区, SIC 出现在 $\varepsilon > 1.5$ 处。根据以往文献^[14], 新形成的晶体作为物理交联点来承力, 交联密度的增加可以避免应力集中的发生, SIC 的起始应变随温度的变化呈 U 形。当温度达到 T_g (低温区 III) 时, 由于分子链的运动能力降低, $\varepsilon_{\text{onset}}$ 在这个温度区 (在 -60°C 时约 2.55) 比任何其他温度 (II 区) 都大, 而结晶度最小 (在 -60°C 时约 0.9%)。尽管 SIC 在中温区和低温区都会发生, 但 O_a 的平台在大应变下仅在 $T \geq -50^\circ\text{C}$ 时形成。

同样, O_a 的平台和 SIC 的起始应变相似, 也表现为 U 形。如上所述, O_a 在 III 区几乎保持不变, 这表明 IIR 结晶度的增加与取向无定形分子链的减少即 O_a 的消耗达到一个平衡。

与天然橡胶 NR 在单轴拉伸过程中的结构演变相比较, 虽然 ϵ_{onset} 的 U 形趋势与 NR 相似, 但 IIR 的 ϵ_{onset} 远高于 NR, 而且 NR 的 SIC 甚至可以在高温下发生 (I 区, $T > 0^\circ\text{C}$), 在相同温度下拉伸时, IIR 的最终结晶度远小于 NR, 说明与 NR 相比 IIR 不易发生 SIC, 这可能会影响其力学性能, 特别是断裂伸长率。

链取向是影响材料力学性能的另一个重要因素, 取向的无定形比例 O_a 是天然橡胶和合成橡胶领域广泛接受的参数^[12, 13]。对于 IIR, 在中温区 II, O_a 平台出现在大应变 ($\epsilon > \text{ca.} 2.2$), 伴随着结晶度和晶粒尺寸的急剧增加。不同的是, 在整个拉伸过程中, NR 的 O_a 随应变不断增加而不会形成平台。

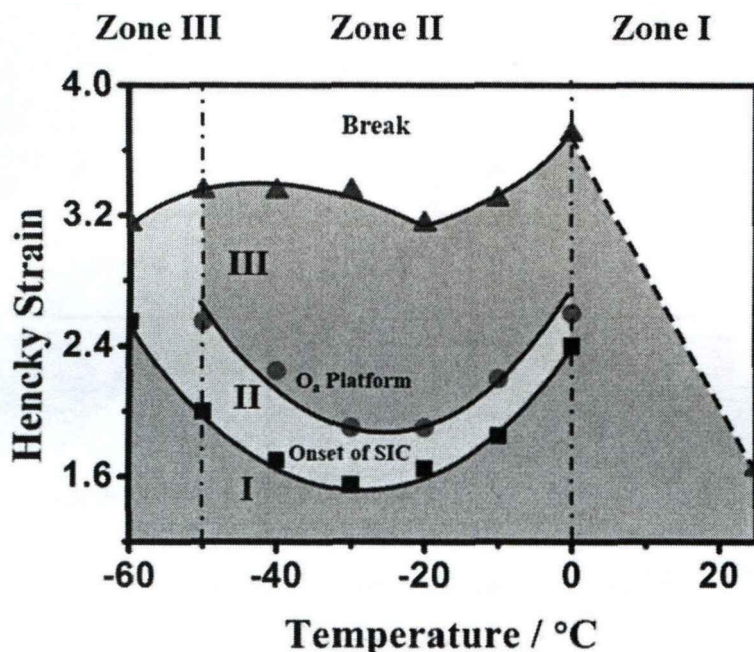


图 4.7 应变-温度空间下 IIR 的结构演化相图。

4.4.2 应变诱导丁基橡胶晶体生长

为了进一步阐明取向的无定形比例和晶体形成之间的关系, 图 4.8a 总结了 O_a 和 χ_c 以及它们在不同温度下的相关性。当 $\chi_c > 4\%$ 时, χ_c 在 II 区显著增加, 而 O_a 变化很小, 这就证实了取向无定形分子链是形成晶体的关键。此外, 垂直部分的 O_a 值 ($\chi_c > \text{ca.} 4\%$) 与温度高度相关, 在 -30°C 时最小值约为 16.5%。为了阐明 IIR 的结晶机理, II 区 (110) 和 (113) 两个晶面晶粒尺寸的演化如图 4.8b, c 所示。 L_{110} 显著增加, 尤其是在 $-10 \sim -30^\circ\text{C}$ 时, 观察到几乎两倍甚至三倍的增

加。例如，在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时， L_{110} 从 7 nm 增加到 18 nm 。这种明显的增加表明变形过程中晶体存在生长。同时，在 L_{113} 中观察到急剧增加，这与上述结果一致。此外，随着温度的升高，晶粒尺寸逐渐变大。Toki 等人^[34]发现网络桥（硫磺链）可能阻碍 NR 晶体结构的生长。图 4.8d 中展示了我们之前的工作^[29]，NR 的三个典型晶面中没有一个晶面的晶粒尺寸随应变具有增长趋势^[35, 36]。

目前的结果与其它半结晶聚合物在 FIC（流动诱导结晶）中有一些相似的特征。李良彬等人^[37]研究了等规聚丙烯在宽温度范围内的单轴拉伸变形机制，发现 L_{110} 的值在高温区随着温度的升高而增加。然而，不同于初始只有无定形的 IIR，在拉伸之前，在这些半晶聚合物样品中存在晶体，力学行为在屈服点后的上升与熔体再结晶过程有关。

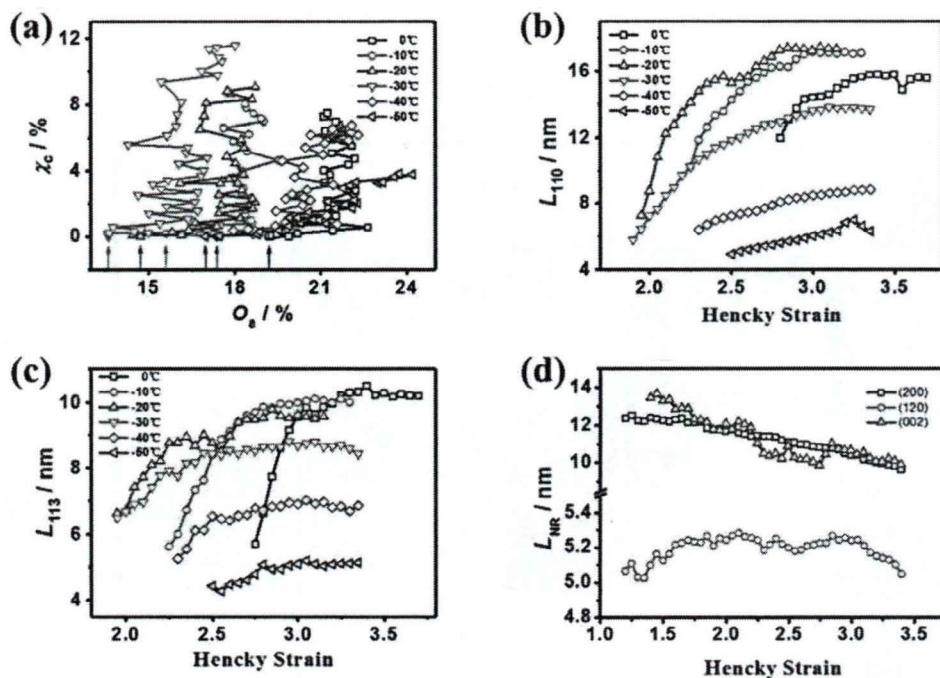


图 4.8 (a)不同温度下结晶度和无定形取向率的关系图；(b) (110) 晶面和(c) (113) 晶面的晶粒尺寸随着应变的演化；(d)NR 的三个特征晶面在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 拉伸下随应变的演化。

4.4.3 丁基橡胶在单轴拉伸下的承力网络演化

对于 NR，当拉伸温度较低时，NR 链的排列不仅可以是串联型（低应变区），也可以是并联型（高应变区，其中 $\chi_c > 8\%$ ^[29]）。在我们之前的工作中，基于聚合物-纳米复合体系中相似的概念提出了这种机制^[38-42]。这两个模型都能很好地描述 NR 在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 变形过程中基本承力单元的演变，如图 3.8 所示。

随着橡胶基体中晶体的生长和完善，相邻晶体之间的橡胶分子链可能会像 NR 一样由串联模型向并联模型转变，为了验证 IIR 中是否存在这种转变，我们

进行了原位拉伸回复实验。为了与之前的 NR 数据进行比较,这部分工作是在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行的,结果如图 4.9 所示。考虑到 SIC 的起始应变大于 NR 的起始应变,将回复应变设为 2.5。该值大于 NR 的中温区($-40\sim-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) NR 晶体网络结构的所有起始点(区域 II/III 的边界)^[29]。

所有 SR-WAXD 图形中均存在无定形晕,这一现象与 NR 相似^[29,43],但 NR 子午线方向的无定形信号强于 IIR。在 $\epsilon = 2.5$ 时回复后, IIR 晶体在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的应变为 0.78 时消失,这远小于 SIC 的起始应变(1.68)。实验结束时, IIR 样品几乎完全回复。这一结果与 NR 在高温区(I 区)的回复过程相似,但与在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的结果完全不同^[29]。对于 NR,并联模型形成后,晶体不会熔融消失,样品很难回复。在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的整个回复过程中, SR-WAXD 衍射图上始终存在着 IIR 晶体信号,因此我们分析,可能是由于 IIR 的最终结晶度不足以形成并联模型,导致回复过程晶体的熔化。

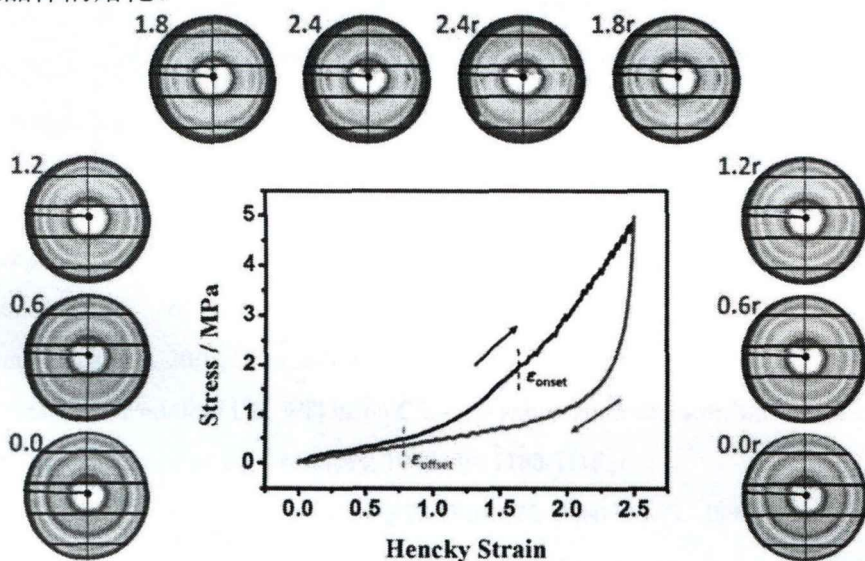


图 4.9 IIR 在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下拉伸-回复实验中的应力-应变曲线和二维 SR-WAXD 衍射图。拉伸方向为竖直方向,红色字母“r”表示回复过程。

4.5 小结

在特殊设计的低温伸展流变仪和 SR-WAXD 的帮助下,在低温($-60\rightarrow 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)下对拉伸过程中的 IIR 进行了原位表征。通过定量分析,在应变-温度空间中总结了 IIR 的结构演化。关于温度的影响,可以分为三个不同的温度区。在高温区 I ($T > 0\text{ }^{\circ}\text{C}$), IIR 未发生 SIC; 在中温区 II ($-50\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 0\text{ }^{\circ}\text{C}$), IIR 的 SIC 出现在 $\epsilon > 1.5$ 之后,由于取向无定形分子链的形成与 IIR 晶体生长的平衡, O_a 曲线在大应变下会形成一个平台。 L_{110} 和 L_{113} 晶粒尺寸的成倍增加证明了晶体的生长;

在接近 T_g 的低温区 III ($T < 50^\circ\text{C}$), 即使结晶度很小, 仍有 SIC 的存在。

与 NR 相比, IIR 表现出明显的差异: 1) 应变诱导晶体生长。IIR 晶粒尺寸的急剧增大趋势与 NR 完全相反; 2) 不同的承力网络演化。回复实验进一步揭示了 IIR 与 NR 之间不同的网络演化: IIR 的断裂结晶度较低 (小于 9%), 断裂时 IIR 的网络链保持串联, NR 的网络链则在结晶度大于 8% 时转化为并联模型 (注: 不同橡胶的临界值可能不同)。这表明结晶度在橡胶拉伸过程中起着至关重要的作用, 这些结果为了解橡胶 SIC 的来源提供了参考, 同时也为 IIR 在复杂和苛刻条件下的使用性能提供了有用的信息。

参考文献

- [1] Garratt S, Carr AG, Langstein G, Bochmann M. Isobutene polymerization and isobutene-isoprene copolymerization catalyzed by cationic zirconocene hydride complexes[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 4276-4287.
- [2] Yamashita S, Kodama K, Ikeda Y, Kohjiya S. Chemical modification of butyl rubber .1. synthesis and properties of poly(ethylene oxide)-grafted butyl rubber[J]. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 1993, 31: 2437-2444.
- [3] Kennedy JP, Davidson DL. Polyvinyl chloride-g-butyl rubber[J]. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 1976, 14: 153-157.
- [4] Frick EM, Hillmyer MA. Synthesis and characterization of polylactide-block-polyisoprene-block-polylactide triblock copolymers: new thermoplastic elastomers containing biodegradable segments[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2000, 21: 1317-1322.
- [5] White JL, Shaffer TD, Ruff CJ, Cross JP. Incorporation of isoprene in isobutylene/isoprene copolymers: NMR identification of branching in butyl rubber[J]. *Macromolecules*, 1995, 28: 3290-3300.
- [6] Liang YR, Lu YL, Wu YP, Ma Y, Zhang LQ. Pressure, the critical factor governing final microstructures of cured rubber/clay nanocomposites[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2005, 26: 926-931.
- [7] Gehman SD, Woodford DE, Wilkinson CS. Low temperature characteristics of elastomers[J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1947, 39: 1108-1115.
- [8] Zhou W, Meng L, Lu J, Wang Z, Zhang W, Huang N, Chen L, Li L. Inducing uniform single-crystal like orientation in natural rubber with constrained uniaxial stretch[J]. *Soft Matter*, 2015, 11: 5044-5052.
- [9] Jin JZ, Nguyen V, Gu WQ, Lu XY, Elliott BJ, Gin DL. Cross-linked lyotropic liquid crystal-butyl rubber composites: Promising "Breathable" barrier materials for chemical protection applications[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17: 224-226.
- [10] Cassidy PE, Aminabhavi TM, Thompson CM. Water permeation through elastomers and plastics[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1983, 56: 594-618.
- [11] Jablonowski TL, Faiman DT. Blends of butyl and epdm in inner tube applications[J]. *Journal of Elastomers and Plastics*, 1991, 23: 119-134.
- [12] Toki S, Hsiao BS. Nature of strain-induced structures in natural and synthetic rubbers under stretching[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 5915-5917.
- [13] Toki S, Sics I, Ran SF, Liu LZ, Hsiao BS, Murakami S, Tosaka M, Kohjiya S, Poompradub S,

- Ikeda Y, Tsou AH. Strain-induced molecular orientation and crystallization in natural and synthetic rubbers under uniaxial deformation by in-situ synchrotron X-ray study[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2004, 77: 317-335.
- [14] Toki S, Che J, Rong L, Hsiao BS, Amnuaypornsri S, Nimpaiboon A, Sakdapipanich J. Entanglements and networks to strain-induced crystallization and stress-strain relations in natural rubber and synthetic polyisoprene at various temperatures[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 5238-5248.
- [15] Toki S, Sics I, Hsiao BS, Murakami S, Tosaka M, Poompradub S, Kohjiya S, Ikeda Y. Structural developments in synthetic rubbers during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction[J]. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2004, 42: 956-964.
- [16] Gent AN. Crystallization and the relaxation of stress in stretched natural rubber vulcanizates[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1954, 50: 521-533.
- [17] Lu Y, Thompson G, Lyu D, Caton-Rose P, Coates P, Men Y. Orientation direction dependency of cavitation in pre-oriented isotactic polypropylene at large strains[J]. *Soft Matter*, 2018, 14.
- [18] Zuo F, Burger C, Chen X, Mao Y, Hsiao BS, Chen H, Marchand GR, Lai S-Y, Chiu D. An in Situ X-ray structural study of olefin block and random copolymers under uniaxial deformation[J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 1922-1929.
- [19] Zhang R, Zhang Q, Ji Y, Su F, Meng L, Qi Z, Lin Y, Li X, Chen X, Lv F, Li L. Stretch-induced complexation reaction between poly(vinyl alcohol) and iodine: an in situ synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering study[J]. *Soft Matter*, 2018, 14: 2535-2546.
- [20] Lin DC, Douglas JF, Horkay F. Development of minimal models of the elastic properties of flexible and stiff polymer networks with permanent and thermoreversible cross-links[J]. *Soft Matter*, 2010, 6: 3548-3561.
- [21] Liu J, Wu S, Tang Z, Lin T, Guo B, Huang G. New evidence disclosed for networking in natural rubber by dielectric relaxation spectroscopy[J]. *Soft Matter*, 2015, 11: 2290-2299.
- [22] Flory PJ. Thermodynamics of crystallization in high polymers .I. crystallization induced by stretching[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1947, 15: 397-408.
- [23] Treloar LRG. *The physics of rubber elasticity*[M]. USA: Oxford University Press, 1975.
- [24] Boyce MC, Arruda EM. Constitutive models of rubber elasticity: a review[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2000, 73: 504-523.
- [25] Toki S, Hsiao BS, Kohjiya S, Tosaka M, Tsou AH, Datta S. Synchrotron X-ray studies of vulcanized rubbers and thermoplastic elastomers[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2006, 79: 460-488.
- [26] Fox TG, Flory PJ, Marshall RE. Thermodynamics of crystallization in high polymers. VI.

- Incipient crystallization in stretched vulcanized rubber[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1949, 17: 704-706.
- [27] Flory PJ. Thermodynamics of crystallization in high polymers .2. simplified derivation of melting-point relationships[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1947, 15: 684-684.
- [28] Flory PJ. Thermodynamics of crystallization in high polymers .4. a theory of crystalline states and fusion in polymers, copolymers, and their mixtures with diluents[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1949, 17: 223-240.
- [29] Chen P, Zhao J, Lin Y, Chang J, Meng L, Wang D, Chen W, Chen L, Li L. In situ characterization of strain-induced crystallization of natural rubber by synchrotron radiation wide-angle X-ray diffraction: construction of a crystal network at low temperatures[J]. *Soft Matter*, 2019, 15: 734-743.
- [30] Tian F, Li X-H, Wang Y-Z, Yang C-M, Zhou P, Lin J-Y, Zeng J-R, Hong C-X, Hua W-Q, Li X-Y, Miao X-R, Bian F-G, Wang J. Small angle X-ray scattering beamline at SSRF[J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2015, 26.
- [31] Li L-B. In situ synchrotron radiation techniques: watching deformation-induced structural evolutions of polymers[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36: 1093-1102.
- [32] Chen W, Liu D, Li L. Multiscale characterization of semicrystalline polymeric materials by synchrotron radiation X-ray and neutron scattering[J]. *Polymer Crystallization*: 10043.
- [33] Che J, Burger C, Toki S, Rong L, Hsiao BS, Amnuayporn Sri S, Sakdapipanich J. Crystal and crystallites structure of natural rubber and peroxide-vulcanized natural rubber by a two-dimensional wide-angle X-ray diffraction simulation method. II. strain-induced crystallization versus temperature-induced crystallization[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 9712-9721.
- [34] Toki S, Sics I, Ran SF, Liu LZ, Hsiao BS, Murakami S, Senoo K, Kohjiya S. New insights into structural development in natural rubber during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction[J]. *Macromolecules*, 2002, 35: 6578-6584.
- [35] Tosaka M, Murakami S, Poompradub S, Kohjiya S, Ikeda Y, Toki S, Sics I, Hsiao BS. Orientation and crystallization of natural rubber network as revealed by WAXD using synchrotron radiation[J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 3299-3309.
- [36] Trabelsi S, Albouy PA, Rault J. Crystallization and melting processes in vulcanized stretched natural rubber[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 7624-7639.
- [37] Chen X, Lv F, Su F, Ji Y, Meng L, Wan C, Lin Y, Li X, Li L. Deformation mechanism of iPP under uniaxial stretching over a wide temperature range: An in-situ synchrotron radiation SAXS/WAXS study[J]. *Polymer*, 2017, 118: 12-21.
- [38] Kumar SK, Krishnamoorti R. Nanocomposites: Structure, phase behavior, and properties[J].

Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, Vol 12010: 37-58.

- [39] Ponnamma D, Guo Q, Krupa I, Al-Maadeed MASA, Varughese KT, Thomas S, Sadasivuni KK. Graphene and graphitic derivative filled polymer composites as potential sensors[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17: 3954-3981.
- [40] Jain S, Goossens JGP, Peters GWM, van Duin M, Lemstra PJ. Strong decrease in viscosity of nanoparticle-filled polymer melts through selective adsorption[J]. Soft Matter, 2008, 4: 1848-1854.
- [41] Bahl K, Miyoshi T, Jana SC. Hybrid fillers of lignin and carbon black for lowering of viscoelastic loss in rubber compounds[J]. Polymer, 2014, 55: 3825-3835.
- [42] Akcora P, Kumar SK, Moll J, Lewis S, Schadler LS, Li Y, Benicewicz BC, Sandy A, Narayanan S, Illavsky J, Thiyagarajan P, Colby RH, Douglas JF. "Gel-like" mechanical reinforcement in polymer nanocomposite melts[J]. Macromolecules, 2010, 43: 1003-1010.
- [43] Murakami S, Senoo K, Toki S, Kohjiya S. Structural development of natural rubber during uniaxial stretching by in situ wide angle X-ray diffraction using a synchrotron radiation[J]. Polymer, 2002, 43: 2117-2120.

第5章 顺丁橡胶在低温应变-温度空间下的结构演化

5.1 引言

聚丁二烯橡胶 (BR) 是由 1,3-丁二烯聚合得到的一种合成橡胶^[1], 由于没有侧基^[2], BR 分子链的柔性比大多数合成橡胶高^[3]. BR 具有诸多优异性能, 如较低的使用温度^[3,4], 良好的耐磨性^[5], 优异的抗老化性能^[6], 高断裂伸长率 (室温以下)^[7]以及高抗裂性^[6,8], 以上性能保证了 BR 在轮胎外胎、防水胶等领域的广泛应用^[3,9]. BR 是一种自增强橡胶 (室温以下), 在外部力场下能够发生应变诱导结晶 (SIC) 行为^[10,11]. SIC 被认为是合成橡胶和天然橡胶优异的力学性能和抗裂性的主要原因^[12,13]. 与天然橡胶 (NR) 相比, BR 不易发生 SIC^[7,10], BR 的机械强度为在 0 °C 时比 NR 低得多 (工程应力仅为同一应变下 NR 的一半^[7]). 室温下断裂伸长率更差 (NR 的四分之一), 与聚异丁烯-异戊二烯橡胶 (IIR) 的断裂伸长率相似^[14]. 不同的 SIC 行为可能是导致橡胶力学性能显著差异的原因所在。

自从 Katz 于 1925 年首次发现 NR 的 SIC 行为以来^[15], 许多实验方法和理论模型被用来研究橡胶的 SIC 行为^[16-19]. 通过将橡胶简化为一个单一的高斯链, 并考虑到拉伸过程中 SIC 的出现, Flory 提出了最著名的理论^[20,21], 这一理论成功地解决了结晶的温度依赖性. 然而, Flory 的理论只能处理结晶度较低的 NR 体系 (低应变区), 因为该理论假设成核对熵的贡献可以忽略不计. 最近, Plagge 等人^[22]提出了一种新的微观理论, 根据这一理论, SIC 导致熵的明显减少, 这与 Flory 的理论相矛盾. 然而, 尽管经过几十年的研究, 橡胶的力学响应仍然没有很好的理论性重构, 特别是在大应变区. 此外, 大多数理论处理都集中在天然橡胶上, 而其他合成橡胶的系统性研究则很少. 一个重要的限制是缺乏关于不同合成橡胶在应变-温度空间下微观结构演变的详细数据。

除 SIC 外, 温度对晶体的形成起着重要的作用, 特别是在低温区. 与其他合成橡胶 (异戊二烯橡胶 (IR)、丁基橡胶 (IIR)、丁苯橡胶 (SBR)) 相比, 由于分子结构的低空间位阻, BR 在低温 (低于 -30 °C) 下可能发生静态结晶^[23-28]. Saijo 和 Hashimoto 等人^[29]研究了低温下 BR 结晶过程中的晶体结构, 发现了规则层状晶体的存在. 虽然 BR 的半晶时间 $t_{1/2}$ 在 -50 °C 小于 5 分钟, 但总结晶度很低 (< 5%).

为了深入了解顺丁橡胶优良力学性能的来源, 原位研究已成为最有效的实验方法之一. 随着高通量同步辐射技术的应用和推广, 原位结构演化研究已经揭示

了许多微观机制^[30-35]。我们先前的原位研究发现, 室温下 NR 的 SIC 中晶体起到物理交联点的作用, 低温下 IIR 中也观察到应变诱导晶体生长^[11, 14]。考虑到 BR 在室温下不会出现 SIC, Toki 等人^[10]利用原位同步辐射 X 射线衍射(SR-WAXD)研究了 0 °C 时 BR 单轴拉伸过程中的结构演变, 发现 BR 的 SIC 与 NR 和其它合成橡胶非常相似, 与交联拓扑结构密切相关。

本章在应变-温度空间中获得了结晶度 χ_c 、取向的无定形比例 O_a 和沿特定晶面方向的晶粒尺寸 L_{hkl} 等瞬态结构信息。基于获得的微观结构信息和 Flory 和 Plagge 两种理论, 重构了 BR 的力学响应。通过对 NR、BR 和 IIR 的比较, 将之前提出的串并联网络模型进一步推广与普适^[11, 14, 36]。

5.2 实验部分

5.2.1 原料参数及样品制备

表 5.1 BR 样品的硫化配方

Recipe	phr
rubber	100
stearic acid	2
active ZnO	1
sulfur	1.5
TBBS	1
antioxidant RD	1

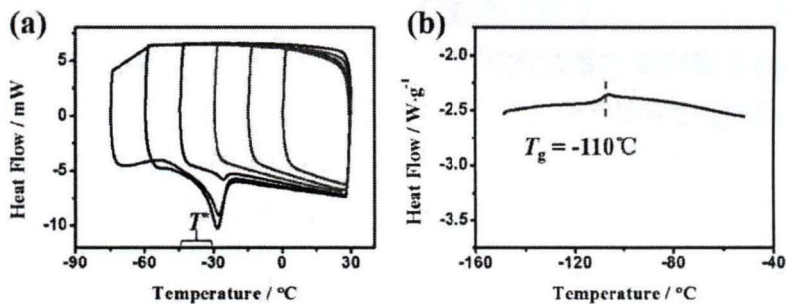


图 5.1 在 10 °C /min 升降温速率下获得的 BR 样品的 DSC 曲线。

本研究使用的 BR 样品是从 LANXESS 公司购买的 BUNA CB-24。根据表 5.1 中列出的配方制备硫化 BR 样品。根据无转子流变仪 (UR-2010, U-CAN

Dynatex Inc.)测试的硫化曲线数据,将化合物在密闭容器中阴凉干燥 24 小时后,在 160 °C 下硫化 1473 s。每个条形试样的尺寸裁为 35 mm × 10 mm × 0.5 mm。用差示扫描量热仪 (DSC) 对样品的热力学性能进行了表征,确定 BR 样品的玻璃化转变温度 (T_g) 为 -110 °C。DSC 结果 (图 5.1) 还表明温度诱导结晶 (TIC) 在等温过程中不变形存在。结晶温度定义为 T^* 。

5.2.2 实验仪器

为了跟踪 BR 在低温下的结构演变,采用了自研的低温伸展流变仪和同步辐射 X 射线散射技术相结合进行在线研究。该低温伸展流变仪的详细描述可以在我们以前的工作中找到^[11, 14]。整个实验在上海同步辐射装置 BL16B 上进行,应变速率恒定为 0.0025 s⁻¹。X 射线波长 $\lambda = 0.124$ nm。在 -90 ~ 25 °C 温度范围内进行了单轴拉伸断裂实验。为获得真应力-真应变曲线,在安徽省先进功能高分子薄膜工程实验室 (HD-B604-S 型万能试验机, 100 N 传感器) 进行了原位 CCD (试样横截面积实时记录) 力学试验。

5.2.3 连续介质力学方法重构应力-应变曲线

本章工作的后半部分将对实验得到的应力-应变曲线进行重构,在拟合得到总的自由能密度随拉伸比的变化曲线后,对该公式对拉伸比进行求导,即可得到重构后的应力-应变曲线。这将在 5.4 节详细讨论。

5.3 实验结果

5.3.1 顺丁橡胶在不同温度下的力学性能

图 5.2 显示了不同温度下 BR 的应力-应变曲线。在室温下, BR 的最大伸长率 ϵ_{\max} 仅为 1.4,是所有测量温度中最小的。在较低温度下, ϵ_{\max} 的明显增加归因于 SIC 的发生。在 0 °C 时, ϵ_{\max} 达到最大值 (约 4.8),随后持续下降。对于 $T > T^*$ (-15 和 -30 °C) 时的结果, ϵ_{\max} 几乎不变 (约 4.4)。断裂应力 σ_{\max} 从 13.5 MPa (0 °C) 急剧增加到 22.0 MPa (-30 °C),在 -45 °C (约 50.1 MPa) 时达到最大值。考虑到 $-45 < T^* < -30$ °C, BR 的宏观力学响应不是简单地由 SIC 决定的,而是 TIC 和 SIC 的耦合影响。在 $T < T^*$ 下的结果可以看出,拉伸强度明显提高。进一步降低温度会导致 BR 变得更脆,并且 ϵ_{\max} 变得低至约 1.7 (-90 °C), ϵ_{\max} 接近于室温下的结果。

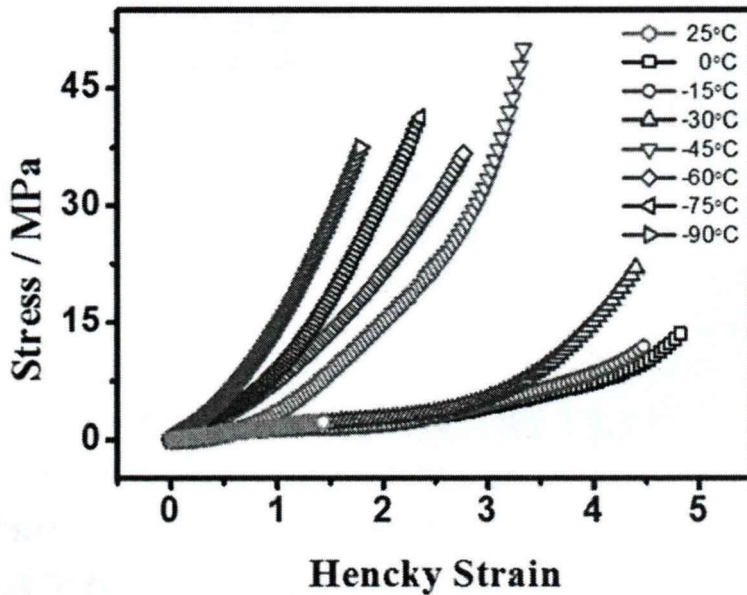


图 5.2 不同温度下 BR 的应力-应变曲线。

5.3.2 顺丁橡胶的原位单轴拉伸 SR-WAXD 研究

图 5.3 描绘了 25、-30 和 -75 °C 下的应力-应变曲线以及所选的二维 SR-WAXD 衍射图，作为数据分析的示例。室温下，拉伸后期可以看到沿着赤道方向有两个清晰的衍射弧（图 5.3a），其应力应变曲线几乎是线性的，表明室温拉伸下 BR 就像一个纯胡克弹性体。除了沿赤道方向的散射弧外，各向同性的弥散环甚至在断裂前仍出现在二维 SR-WAXD 衍射图上。这一结果与硫化天然橡胶和其他合成橡胶相似，在硫化天然橡胶和其他合成橡胶体系中，大多数无定形组分在断裂前保持未取向^[11, 14, 37]。

BR 在 -30 °C 下拉伸时出现 SIC，在大应变下观察到清晰的晶体衍射点（图 5.3b）。SIC 的起始应变为 1.0 左右，由方位积分确定^[11]。随着应变增大到 1.5 左右，沿赤道方向出现清晰的衍射点，这些衍射点分别代表了三个典型平面(020)，(021) 和 (110) 晶面。

如图 5.3c 所示，对于在 $T < T^*$ 下拉伸的 BR，例如 -75 °C，初始样品中有一些晶体。虽然拉伸前在弥散的无定形环中发现弱的晶体环，但是在低于 T_c （结晶温度）的温度下拉伸时的力学曲线的形状与其他半晶聚合物的屈服现象不同。与 -30 °C 相比，(021) 晶面在大应变下的强度比另外两个要弱得多，这表明 -75 °C 下二维 SR-WAXD 衍射图的整个演化过程可能也是 SIC 过程，下面的定量计算结果将清楚地说明这一点。

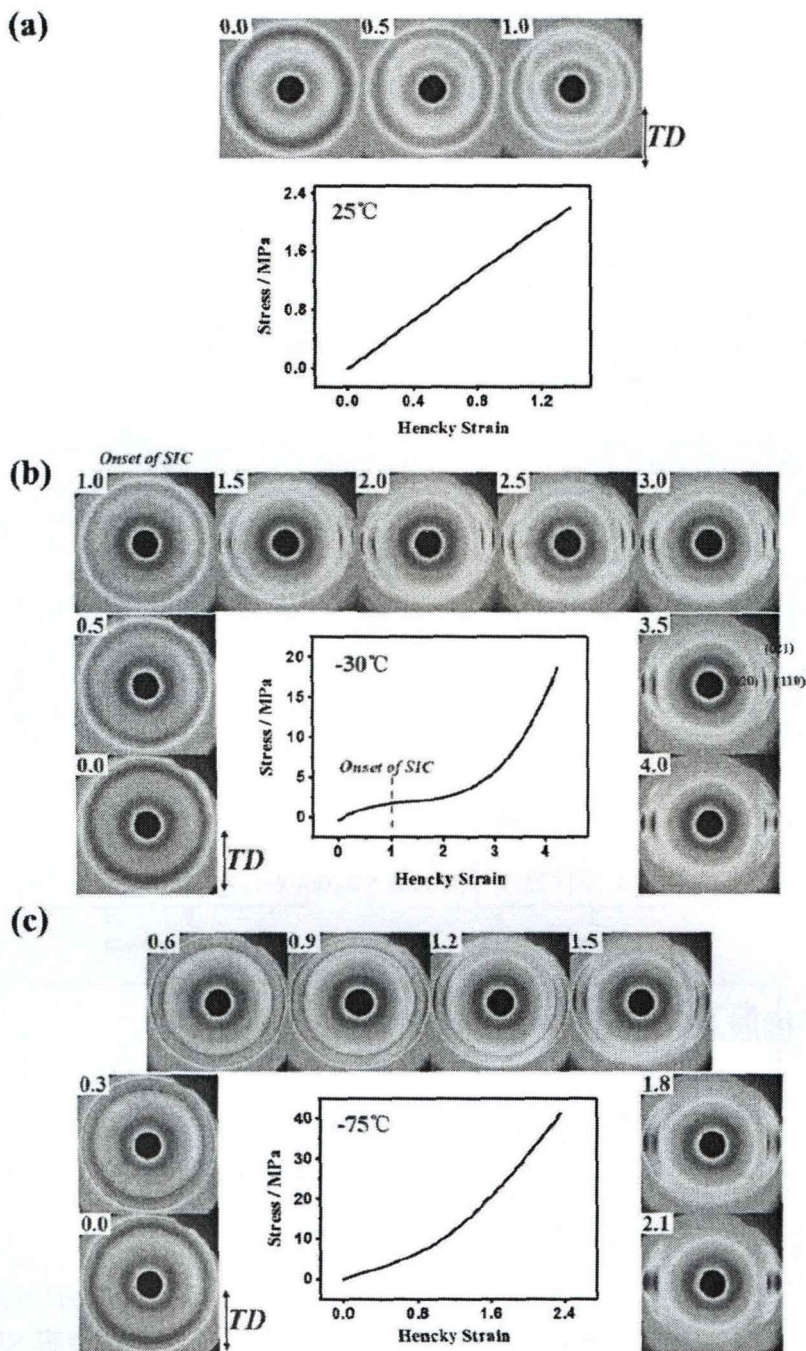


图 5.3 (a)25 °C, (b)-30 °C 和 (c)-75 °C 下单轴拉伸过程中的应力-应变曲线及其二维 SR-WAXD 衍射图, 拉伸方向为竖直方向。注: 二维 SR-WAXD 衍射图与图 5.4 的颜色条相同。

5.3.3 不同温度下的二维 SR-WAXD 衍射图

图 5.4 展示了在不同温度 (-90 ~ 25 °C) 下拉伸过程中的二维 SR-WAXD 衍射图的演变。不同温度下的 SIC 起始应变如图 5.4 中的红线所示 ($-30 \leq T \leq 0 \text{ } ^\circ\text{C}$, $T > T^*$), 随着温度从 0 °C 降到 -30 °C, ϵ_{onset} 也从 2.1 降到 1.0, 这表明 BR 的 ϵ_{onset}

具有温度依赖性。在相同应变下，随着温度的降低 ($-90 < T \leq 0\text{ }^{\circ}\text{C}$)，二维 SR-WAXD 衍射图上的衍射点变得更加清晰。

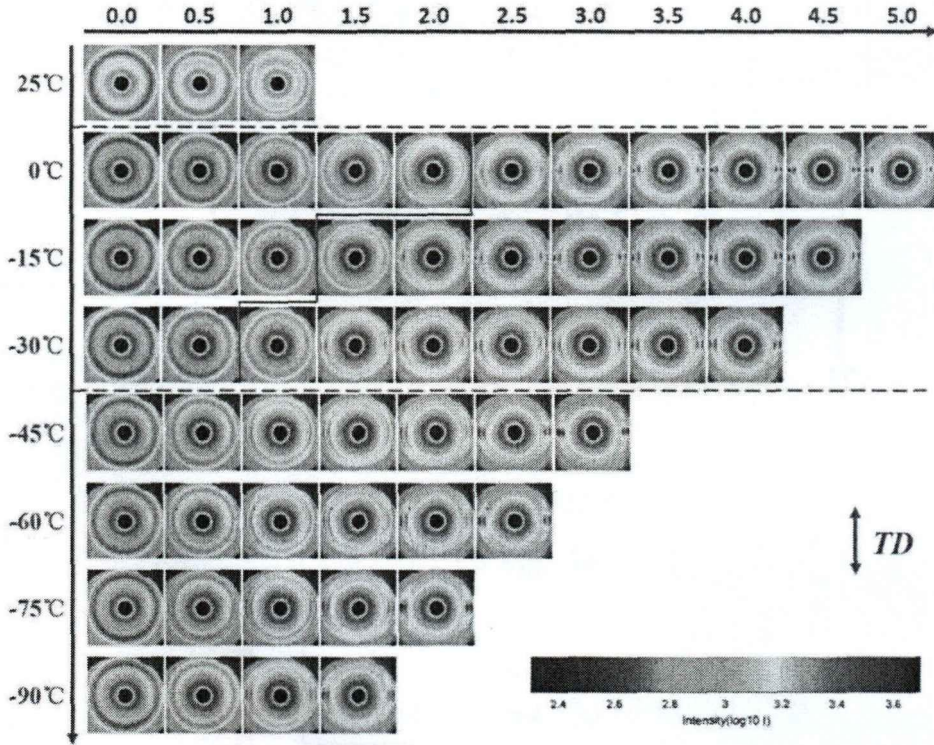


图 5.4 不同温度下的二维 SR-WAXD 衍射图。

5.3.4 顺丁橡胶在不同温度单轴拉伸下的结构演变

图 5.5 总结了在不同温度下绘制的量化的结构演化信息，例如取向的无定形比例 O_a 和结晶度 χ_c ，以及应力-应变曲线。在没有晶体的情况下， O_a 曲线的总体趋势和应力-应变曲线相似，都接近于直线，如图 5.5a 所示。25 $^{\circ}\text{C}$ 拉伸断裂前最大 O_a 值约为 16%。

当温度降到 -30 ~ 0 $^{\circ}\text{C}$ 时，拉伸前不存在晶体，但是拉伸后期会有 SIC 发生，根据 χ_c 曲线和 O_a 曲线可以将结构演化过程大致分为三个区域。由于在该温度范围内 BR 具有相似的结构演变过程，因此把 -30 $^{\circ}\text{C}$ 下的结果作为典型性分析（图 5.5d）。在 I 区，应力-应变曲线略有上升，应力维持在 2.0 MPa 以下， O_a 几乎呈线性上升，约为 7.4%。区域 I 和 II 的边界是 SIC 的开始（约 1.0）。在 II 区，衍射点开始出现在二维 SR-WAXD 图上，随着应变的增加， χ_c 急剧增加，达到约 8.6% ($\epsilon=1.7$)。该区域的应力增长缓慢，但 O_a 曲线的斜率变大，II 区结束时的 O_a 值约为 19.5%。 O_a 曲线增加变缓的转折点位于 $\epsilon=ca.1.7$ ，该应变为 II 区和 III 区的边界，III 区的 O_a 和 χ_c 曲线的极限值分别为 40.7% 和 18.0%。同时，应变硬化点也

位于该区域。比较这三种温度 (0, -15, -30 °C) 下的结果, 发现随着温度的降低, II 区的 ϵ_{onset} 和应变范围都减小。 O_a 和 χ_c 的最大值则随着温度的降低越来越大 (其中 -15 °C 和 -30 °C 的断裂伸长率相同)。

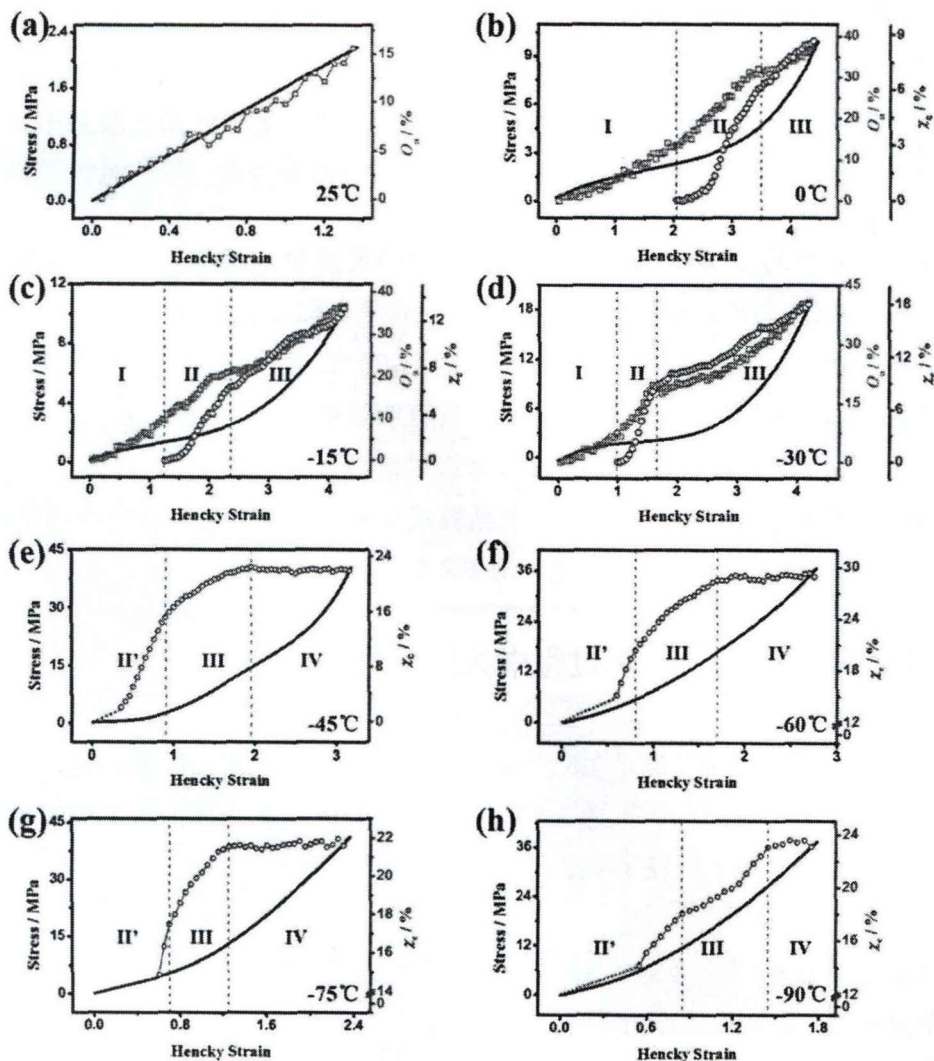


图 5.5 不同温度下的工程应力 (黑色曲线)、取向的无定形比例 (红色方框) 和结晶度 (蓝色圆框) 随着 Hencky strain 的变化图。

进一步降低温度至 -45 °C, 拉伸前出现 BR 晶体 ($T < T^*$), 以 -75 °C 下的结果为 (图 5.5g) $T < T^*$ 的典型进行分析。考虑到初始结晶度很低 (在 -45 °C 时最多为 3%), 且力学曲线更像是弹性变形, 整个拉伸过程仍被定义为 SIC 过程。蓝色曲线的起点是结晶度高到足以拟合峰值的应变, 为了避免误解, 添加了虚线 (此虚线没有数字意义) 表明初始就有结晶。区域 II' 用于区分 $-30 \leq T \leq 0$ °C 的结果 (虽然结构演化相似, 但是 $-30 \leq T \leq 0$ °C 时初始没有晶体存在), 在该区域中, 结晶速率比其他两个区域中的结晶速率最快。区域 II' 和区域 III ($\epsilon = 0.7$) 的边界与 $-30 \leq T \leq 0$ °C 的边界具有相同的物理意义。但是, -75 °C 下该边界的结晶度

(约 17.5%) 远高于 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的结晶度 (约 9.0%)。如果忽视结晶度以及力学信息的变化, III 区的结构演化与 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的结构演化相同。值得注意的是, 在 $\varepsilon = \text{ca.}1.3$ 之后, χ_c 几乎保持不变 (约 21.6%), 直至断裂, 该区域被定义为区域 IV。该温度范围内的两个边界应变与 $-30 \leq T \leq 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的结果一样, 也是随着温度的降低而减小。

5.4 讨论

高时间分辨同步辐射 X 射线散射与低温伸展流变仪相结合, 使我们能够捕捉到与应力-应变曲线对应的 BR 的详细结构演变。除了在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下进行的测量 (已被广泛研究) 之外, 首次捕捉到了在低至 $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下拉伸时的瞬态结构。与以往有关 NR 和 IIR 的报道不同, BR 具有明显的静态结晶行为, 而其他两种橡胶在 $T > T_g$ 时没有这种现象。讨论部分将讨论以下主题: i) BR 在应变-温度空间中的结构演化; ii) 整个拉伸过程中晶粒尺寸的演化; 以及 iii) 基于 Flory 理论和最近提出的理论 (Plagge 理论) 对 BR 的力学行为的重构。

5.4.1 橡胶在不同温度拉伸过程中的结构演化行为

根据图 5.5 总结的结果, BR 的结构演化一般可分为四个区域, 这一点与第三章天然橡胶的结果相似, 如图 3.8 所示。不同颜色的箭头显示了不同温度下的结构演化路径。区域 I 代表了 BR 晶体出现之前的结构演变, 在拉伸条件下, 分子链开始取向。

当温度降到 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下时, SIC 出现在 II 区。BR 晶体作为一个新的交联点连接多个分子链, 降低了缠结分子量。在这个区域 (区域 II/II'), 由于结晶度很低, 网络链保持串联。这种网络模型被称为串联模型, 在橡胶硫化过程中得到了广泛的应用^[24]。当 $-30 \leq T \leq 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, χ_c 上升到 $6 \sim 8\%$, 结晶速率随着应变的增加而降低。原来的网络链倾向于穿过多个晶体, 其中串联模型变成并联模型 (注: 串联/并联模型强调的是分子链之间的关系)。在并联模型中, 两个相邻交联点 (包括晶体) 之间的短网络链 (M_c 较小) 在进一步拉伸时首先延伸, 并作为主要的受力单元。这导致平行长链的松弛, 从而导致相应方向 O_a 曲线的斜率减小。从构建并联模型的那一刻起, BR 晶体就被平行的分子链连接起来形成晶体网络。试样在 $T < T^*$ 拉伸前存在 BR 晶体, 其结构演化过程与在 $-30 \leq T \leq 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的结果相似, 临界温度可能与结晶温度密切相关。III 区各曲线 (应力-应变曲线和 χ_c 曲线) 的变化趋势与高温区相似。但是, 在低于 T^* 的温度下, 结晶速率呈现出下降趋势, 直到 χ_c 值在断裂前保持几乎不变。完成晶体网络构建的区域称为区域 IV,

主要承载力单元是相邻 BR 晶体之间的延伸分子链。

BR 在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时的结构演变与 IIR 相似^[14], SIC 在较高温度下 ($T > 0\text{ }^{\circ}\text{C}$) 不发生, 断裂伸长率小于其它温度下的一半 ($-30 \leq T \leq 0\text{ }^{\circ}\text{C}$)。在整个拉伸过程中只发现分子链取向。这表明 SIC 是不同合成橡胶优异力学性能的原因。BR 在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下的结构演变过程及 χ_c 、 O_a 的变化趋势则与 NR 相似^[11]。两种橡胶在低温下均出现结晶饱和现象。这表明进一步的结晶受到抑制, 其原因是变形过程中排斥熵的增加^[22,38]。实验证据来自拉伸过程中晶粒尺寸的减小, 后面会有详细介绍。

结合不同温度下的转折点, 图 5.6 总结了 BR 在 T_g 以上应变-温度空间的结构演化。应变-温度空间由三个温度区组成, 即高温区 (I 区, $T > 0\text{ }^{\circ}\text{C}$)、 T^* 以上的中温区 (II 区, $-30\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 0\text{ }^{\circ}\text{C}$) 和 T^* 以下的低温区 (III 区, $T < -30\text{ }^{\circ}\text{C}$)。在 I 区, 甚至在断裂前也没有 SIC 出现。在中温区 II 出现了 SIC, 随着温度的升高, ϵ_{onset} 曲线和晶体网络开始形成的边界线均增大。在 III 区中, 在拉伸之前存在 BR 晶体, 在断裂之前, χ_c 将保持几乎恒定, 两条边界线的应变值也几乎相同。

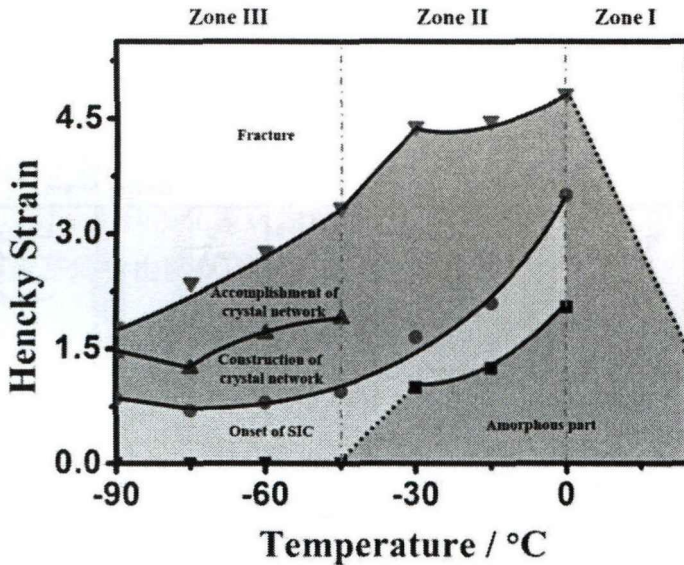


图 5.6 BR 在应变-温度空间下的结构演化相图。

5.4.2 顺丁橡胶拉伸过程中晶粒尺寸的演变

之前的研究发现, NR 中的晶粒尺寸随应变的增加而减小, 而 IIR 中的晶粒尺寸随应变的增加而增大^[11, 14]。在进一步阐明不同橡胶之间这种差异的根源之前, 有必要检查 BR 中晶粒尺寸的演变。图 5.7 计算了 (020) 和 (110) 晶面的晶粒尺寸 (L_{020} 和 L_{110}) 随应变的变化。在 $T > T^*$ 时, 图 5.7a 和图 5.7b 中的虚线

代表区域 II 和 III 的边界。由于 L_{020} 和 L_{110} 曲线在三种不同温度下的趋势相似，因此以 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的结果为例来说明结构演化过程。在 II 区，随着应变的增加， L_{020} 急剧下降到约 27 nm 。在 III 区，虽然 L_{020} 随应变而降低，但下降速率远低于 II 区。断裂处的 L_{020} 值约 16 nm 。与 L_{020} 相比， L_{110} 在区域 II 随应变增加而增加，而在边界处的速率降低到 0 (L_{110} 约 12 nm)。在区域 III， L_{110} 缓慢下降至 10 nm 左右。当 $T < T^*$ 时 (图 5.7c 和图 5.7d)， L_{020} 和 L_{110} 随应变的增加而不断减小。 L_{020} 和 L_{110} 具有相似的下落趋势，两个转折点与该结构演化区的分界线完全相同。这可能与不同的承力单元和力学模型有关。以 $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的结果为例，阐述了该区的结构演化。在 II 区， L_{020} 从 43 nm 急剧下降到 25 nm 。在这一区域之后， L_{020} 的下降速度减慢，在 III 区的末尾下降到 15 nm ，这可能是由于并联模型中的链松弛导致的，链松弛能够降低构象和取向熵^[11]。在 IV 区，根据曲线的趋势， L_{020} 将不再下降并保持约 15 nm ，晶体网络结构的构建完全。

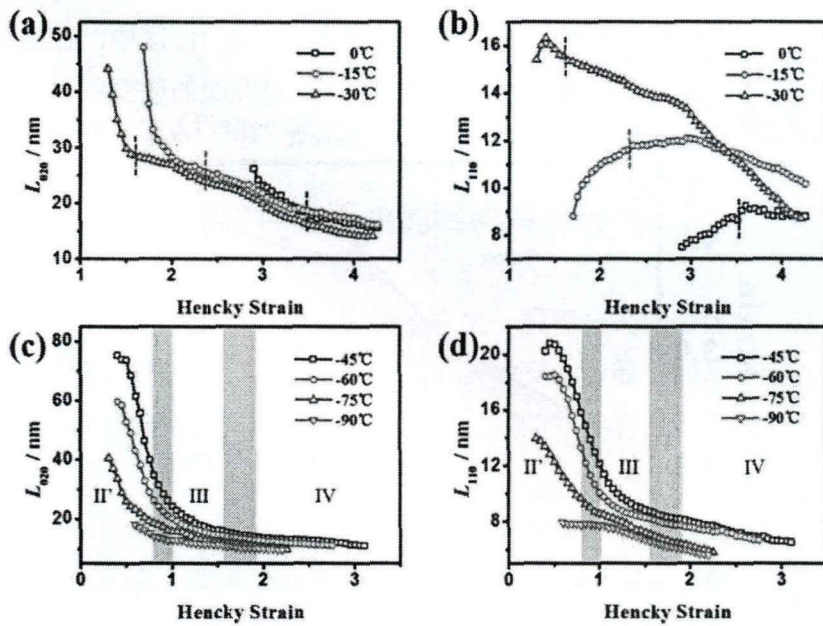


图 5.7 (a) (020) 晶面和(b) (110) 晶面的晶粒尺寸在中温区 II 中随应变的演化；(c) (020) 晶面和(d) (110) 晶面的晶粒尺寸在低温区 III 中随应变的演化。

晶粒尺寸与实验温度高度相关，实验温度实际上由过冷温度 ΔT 决定，温度越低，过冷程度越高，成核密度越大，晶粒尺寸越小。晶粒尺寸随拉伸而减小，但总体结晶度值没有减小的趋势。结果表明，串联模型和并联模型都能在一定程度上抑制晶体生长，这种结构演化模型已经在 NR 和 IIR 中提出^[11, 14]，目前 BR 的研究进一步推广了此前提出的串并联模型，证实了其普适性。

一些半晶聚合物的应力-应变曲线与 BR 相似，如聚乙烯醇 (PVA) 薄膜在水中的拉伸诱导结构演变^[39, 40]，水的存在可能破坏氢键并使玻璃化转变温度降低

(远低于 0 °C)。虽然晶体网络在拉伸之前已经存在, 但整个结构演化被认为是熔化重构过程而不是熔融再结晶, 但是 PVA 结晶度的持续下降也证实了 BR 和 PVA 之间的差异。

5.4.3 基于 Flory 理论重构顺丁橡胶的力学曲线

在接下来的讨论环节, 我们将重构 BR 在 SIC 之前的小应变下的力学响应。该方法等同于 Flory 理论, 该理论来源于经典的橡胶弹性理论, 忽略了链缠结^[20]。在这个理论中, 熵在整个拉伸过程中起着重要的作用 (>90%), 并且该理论在许多结果中已经得到验证^[41]。在恒定体积单轴伸长下, 橡胶弹性行为与真应力和拉伸比遵循以下关系: 其中拉伸比 $\lambda = l/l_0$, l_0 和 l 分别为样品初始长度和样品的伸长长度:

$$\sigma_{true} = RT\rho_r\psi n(\lambda^2 - \lambda^{-1}) \quad (5.1)$$

其中, n 为弹性链密度 (mol/g), R 为理想气体常数, ρ_r 为橡胶密度 (BR 为 1.93 g/cm³), 常数项 $RT\rho_r\psi n$ 为剪切模量 G , 因子 ψ 依赖于应变下交联位置的移动 (仿射模型)。Flory 理论中 $\psi = (f - 2) / f$, 其中 f 是网络功能性大小 (network functionality), 这里 f 一般取 4, ψ 则为 1/2。图 5.8a 为拟合曲线, 结合公式 5.1 拟合的 n 值为 123 mol/g。

当 $\lambda < \lambda_{onset}$ 时, 结构演化被认为是一个以熵主导的变形过程。网络的总自由能密度 $F(\lambda)$ 可由平均自由能 $\langle f \rangle$ 计算:

$$\langle f \rangle = \frac{k_B T}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right) \quad (5.2)$$

$$F(\lambda) = \nu_c \langle f \rangle \quad (5.3)$$

其中, $\nu_c = \rho_r / (M_0 n)$, Kuhn 链的摩尔质量 M_0 为 90.5 g/mol^[42]。在描述橡胶拉伸力学行为时, ν_c 足够表征橡胶样品的基本物理信息。换言之, 几乎所有商用橡胶的基本拉伸行为都是用 ν_c 来描述的, 不管它们的化学结构有什么不同^[43]。公式 5.2 虽然简单, 但足以描述通用橡胶材料的拉伸行为, 因此从热力学的观点看来, 它似乎是基于自然界的一个基本原理。

应力是使用连续介质力学方法从给定的自由能密度对拉伸比求导而来 (常数 $C = 1.75$ 用于万能试验机和伸展流变仪之间差异的系数)^[44]:

$$\sigma(\lambda) = \frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} C \quad (5.4)$$

不可否认, 使用伸展流变仪试样在拉伸过程中可能会发生打滑。为了确保两种应变转换 ($\epsilon \rightarrow \lambda$) 的精度, 我们做了在线 CCD 实验, 如图 5.9, 结果表明, 采用现有的低温拉伸流变仪, 夹具在变形过程中没有试样滑移 ($\lambda < 5.5$)。与传统

万能试验机不同的是，在垂直于拉伸方向试样将不会受限，但是这一不同在 $\lambda < 5.5$ 时差异并不大。

图 5.8b 显示了 BR 在 SIC 之前的小应变下重构力学响应的结果。虚线是原始实验数据，实线是重构的力学响应。在高温区 I（不发生 SIC），理论曲线与实验曲线吻合较好。然而，在 -15°C 和 0°C （II 区）时，只能很好地重构应力-应变曲线的初始部分 ($\lambda < \text{ca.}2.5$)。比较图 5.6 中的 ϵ_{onset} 后，偏离应变接近于 ϵ_{onset} 。NR 和 IIR 的先前实验数据也分别显示在图 5.8c 和图 5.8d 中。所有这些重构的力学响应在 $\lambda < \text{ca.}2.5$ 范围内都能很好地贴合，在这个初始区域，分子链熵的降低被认为是橡胶弹性的来源。然而在大应变区，计算得到的自由能估计与实际值有所偏离。

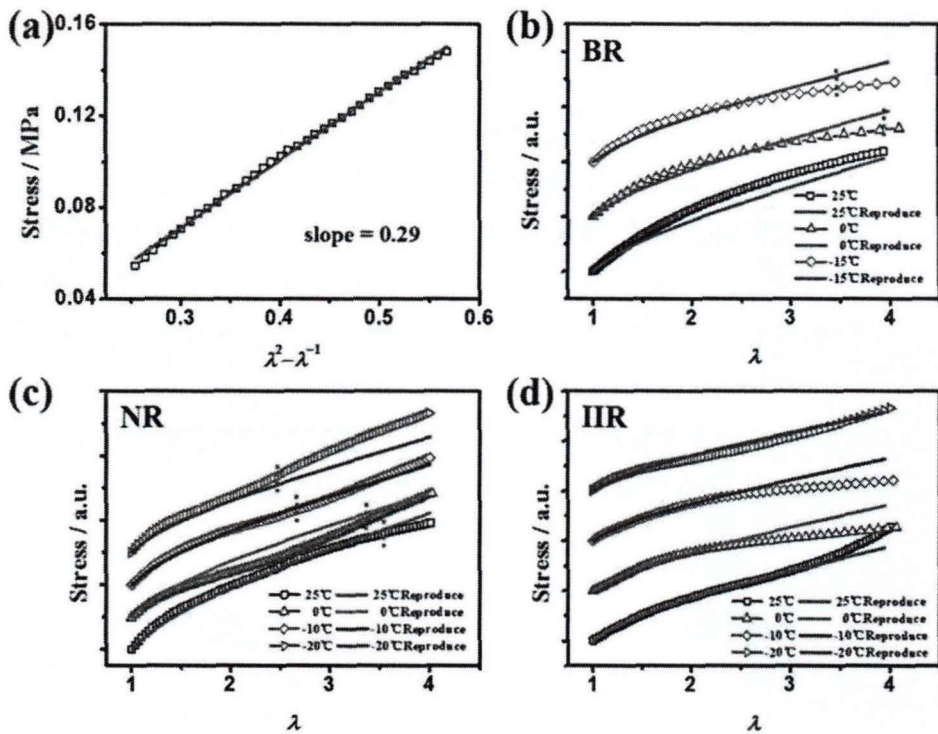


图 5.8 (a)弹性链密度 n 值的拟合；重构(b)BR, (c)NR 和(d)IIR 在 SIC 之前小应变下的应力-应变曲线。注：IIR 的结晶起始拉伸比大于 4.5。

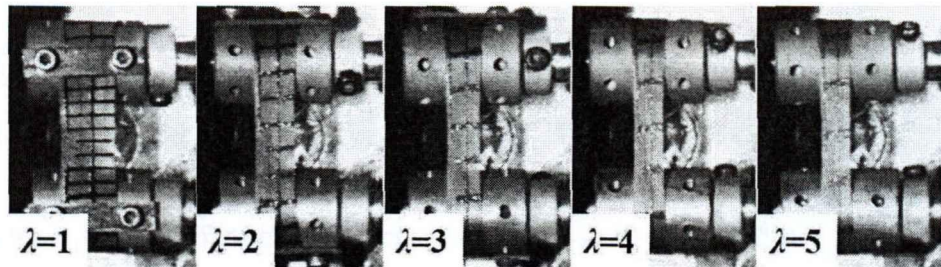


图 5.9 拉伸过程中的 CCD 照片。

5.4.4 基于 Plagge 理论重构顺丁橡胶的力学曲线（考虑 SIC）

拉伸诱导晶体的存在不仅改变了网络链的局部排列（从串联到并联），而且显著降低了网络链的熵。后者不同于 Flory 的理论，认为在 SIC 过程中发生的熵变可以忽略不计。Plagge 等人提出了一种能够定量描述拉伸 NR 中晶体形成的微观理论，它与温度和交联密度无关^[22]。混合有效熵定义如下：

$$\theta = h_f + \bar{s}_f T \quad (5.5)$$

$$\bar{s}_f = s_f + k_B \left(\eta^2 \kappa \gamma - \frac{3}{n} + \frac{3}{2\gamma n} \log \left(\frac{n\pi}{6} \right) \right) \quad (5.6)$$

$$I_1^* = n \left(\eta - \sqrt{\eta^2 + \frac{2\theta}{3k_B T}} \right)^2 \quad (5.7)$$

其中， θ 是结晶潜热， h_f 是混合焓， \bar{s}_f 是每个链段混合的有效熵。 θ 值可由第一应变不变量 $I_1^* = \lambda^{*2} + 2 / \lambda^*$ 对 T 作图得到， λ^* 表示 SIC 的起始拉伸比。这里，我们设置应变折减系数 $\eta = 1$ ^[22]。由于实验方法（低温伸展流变仪）与前人不同，图 5.10a 中所用 SIC 在 0 °C 下的起始拉伸比为 4.5^[45]。

测量晶体链数的连续性结晶度 ω 仍然未知。我们选择 SIC 起始拉伸比的值作为替代。

$$\omega^* = \frac{1}{3} \left(1 - \frac{(\sqrt{I_1} - \eta\sqrt{n})^2}{\eta^2 n + \frac{2\theta}{3k_B T} n} \right) \quad (5.8)$$

因此，平均自由能公式 5.2 可以修改为公式 5.9，其中 $\omega = \omega^*$ 。值得注意的是，这个函数已经包含了初始部分（ $\omega = 0$ ）。

$$\langle f \rangle = -\omega n \theta + k_B T \left(\frac{3}{2} \log \left(\frac{2n\pi}{3} \right) - s_f n \right) + \frac{3k_B T \left(\sqrt{\frac{nI_1}{3}} - \sqrt{3}\eta\omega n \right)^2}{2n(1-3\omega)} \quad (5.9)$$

根据公式 5.3、5.4 和 5.9，可以重构 BR 的最终应力-应变曲线。图 5.10b-d 重构了基于 Plagge 理论（后半部分，蓝线）和 Flory 理论（前半部分，红线及虚线）计算的不同橡胶的力学响应。对于 BR 而言（图 5.10b），Flory 理论在拉伸后期显然远高于实际值，特别是在 SIC 开始后，这种偏离归因于忽略了新晶体的形成

对上述整个体系熵的贡献。Plagge 的微观模型通过考虑成核引起的熵的减少很好地解决了这个问题，重构的应力-应变曲线与真实应力-应变曲线更为接近。这种重构方式也适用于 NR（图 5.10c）和 IIR（图 5.10d）。综上所述，晶体的存在和含量的增加会显著影响整个体系的自由能（主要是熵部分），而力学响应的理论处理恰恰需要考虑这一部分。

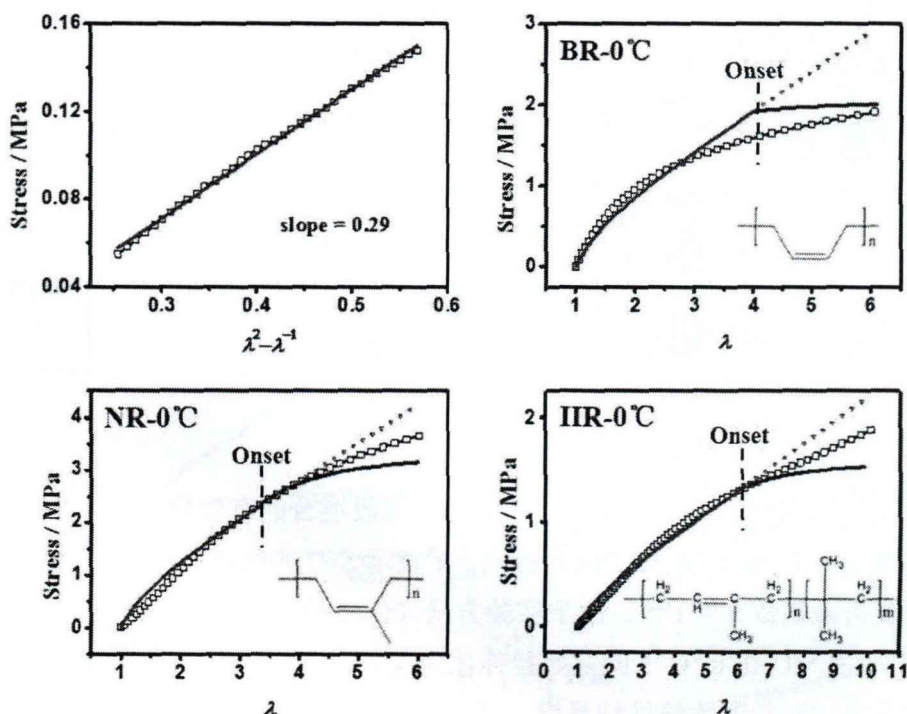


图 5.10 (a)不同温度下 BR 的结晶起始应变并转化为第一应变不变量 I_1^* ，红色实线由公式 5.6 拟合得到；重构(b)BR，(c)NR 和(d)IIR 在 SIC 之前小应变下的应力-应变曲线。

然而，即使是这样的修正理论，随着应变的进一步增加，也会低于实际应力。偏离的原因可能是：

(1) 微观-宏观的关系确立。在 Flory 和 Plagge 的理论中都基于仿射变形。最新的核磁共振 (NMR) 研究表明^[46-48]，橡胶网络的微观变形遵循非仿射管道模型，特别是在大应变区，管道直径与宏观外部变形成正比，整个橡胶体系的自由能并不是简单的高斯链的累积，而是需要考虑变形过程中网络的松弛；

(2) 网络的不均匀性。如图 5.5 所示，无定形部分的取向总是增加，但在断裂前仍低于 45%。这表明即使在高应变区也存在取向和未取向的 BR 分子链，这种现象与 NR 和 IIR 相似^[7]。用小角中子散射 (SANS) 和固体核磁共振实验证实了橡胶网络的不均匀性^[49]。但这种网络的不均匀性并没有在理论上得到充分的考虑。如果不考虑未松弛部分，计算出的自由能将被高估；

(3) 拉伸装置的不同。在大多数橡胶研究中使用的拉伸装置是万能试验机，

而在目前的研究中使用的是伸展流变仪，对比实验如图 5.11 所示，可以看出起始应变下的重构曲线与伸展流变仪贴合的更好。使用伸展流变仪时样品在垂直于拉伸方向的方向上不会受到两个夹具的限制^[50]，但也可能导致轻微的过度拉伸。这种流变仪的另一个明显优点是，样品腔大小不受拉伸比的限制，这确保了整个测量过程中的温度均匀性。由于这种固定辊间距的夹样方式，拉伸下的试样实际上随着应变的增加而减小。大应变区的影响更为显著，需要进一步修正。

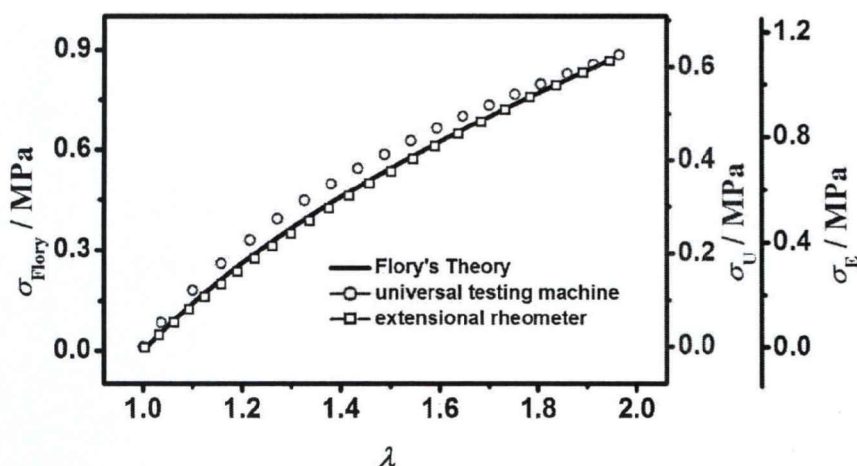


图 5.11 室温下两种拉伸方法的应力-应变曲线。蓝色方框表示伸展流变仪的应力-应变曲线，红色圆框表示万能试验机的应力-应变曲线，黑色实线表示基于 Flory 理论对 BR 室温下力学响应的重构。

5.5 小结

本章在自研的低温伸展流变仪和 SR-WAXD 的结合下，在低温(-90 → 25 °C)下对拉伸过程中的 BR 进行原位表征。通过定量分析，总结了 BR 在应变-温度空间下的结构演化。关于温度的影响，可以分为三个不同的温度区。在高温区 I ($T > 0\text{ }^{\circ}\text{C}$)，BR 不会发生 SIC。在中温区 II ($-45\text{ }^{\circ}\text{C} < T \leq 0\text{ }^{\circ}\text{C}$)，SIC 能够发生，并且在某一固定应变后结晶速率明显降低 ($\chi_c = 6 \sim 8\%$)。这个转折点意味着晶体网络构建的开始，网络的约束导致结晶速率的降低。在低温区 III ($T \leq -45\text{ }^{\circ}\text{C} < T^*$) 中，由于成核势垒较低， χ_c 比其他区的值更大。同样地，在这个温度区结晶速率也会降低，甚至在断裂前的大应变下结晶速率也会降到零，即 χ_c 保持不变，说明晶体网络构建完成。 L_{020} 和 L_{110} 的晶粒尺寸随应变的减小也证明了网络约束的存在。使用连续介质力学方法基于 Flory 理论和 Plagge 理论分别重构了 BR 的力学响应。在 SIC 发生之前，两条曲线（原始实验数据和重构数据）的高度重合证明了经典橡胶弹性理论（熵弹性理论）的有效性。温度越高，初始模量越大。然而，SIC 发生后模量下降（应力松弛），原始应力-应变曲线与重构的应力-应变曲线的

偏离应变小于 ϵ_{onset} , 说明应考虑 SIC 的影响。Plagge 的理论可以很好地解决这一问题, 并能够重构天然橡胶和合成橡胶的应力-应变曲线。然而, 这种修正理论忽略了网络松弛、网络不均匀性和样品夹具的影响, 从而低估了应变进一步增加时的应力。大应变区结构演化的实验信息, 特别是无定形部分 (如取向分布), 对于关联微观结构-宏观性能是有帮助的。

参考文献

- [1] Srivastava VK, Maiti M, Jasra RV. Synthesis and utilization of alternative chain transfer agent in cobalt catalyzed 1, 3-butadiene polymerization reaction to produce cis-polybutadiene rubber[J]. *European Polymer Journal*, 2011, 47: 2342-2350.
- [2] Casalini R, Ngai KL, Robertson CG, Roland CM. alpha- and beta-relaxations in neat and antiplasticized polybutadiene[J]. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2000, 38: 1841-1847.
- [3] De D, Panda PK, Roy M, Bhunia S. Reinforcing effect of reclaim rubber on natural rubber/polybutadiene rubber blends[J]. *Materials and Design*, 2013, 46: 142-150.
- [4] Kim M-S, Kim G-H, Chowdhury SR. Polybutadiene rubber/organoclay nanocomposites: Effect of organoclay with various modifier concentrations on the vulcanization behavior and mechanical properties[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2007, 47: 308-313.
- [5] Kim M-S, Kim D-W, Chowdhury SR, Kim G-H. Melt-compounded butadiene rubber nanocomposites with improved mechanical properties and abrasion resistance[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102: 2062-2066.
- [6] Hashim AS, Azahari B, Ikeda Y, Kohjiya S. The effect of bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfide on silica reinforcement of styrene-butadiene rubber[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1998, 71: 289-299.
- [7] Toki S, Sics I, Ran SF, Liu LZ, Hsiao BS, Murakami S, Tosaka M, Kohjiya S, Poompradub S, Ikeda Y, Tsou AH. Strain-induced molecular orientation and crystallization in natural and synthetic rubbers under uniaxial deformation by in-situ synchrotron X-ray study[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2004, 77: 317-335.
- [8] Gu Z, Song G, Liu W, Wang B, Li J. Preparation and properties of organo-montmorillonite/cis-1,4-polybutadiene rubber nanocomposites by solution intercalation[J]. *Applied Clay Science*, 2009, 45: 50-53.
- [9] Trovatti E, Lacerda TM, Carvalho AJ, Gandini A. Recycling tires? Reversible crosslinking of poly (butadiene)[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27: 2242-2245.
- [10] Toki S, Hsiao BS. Nature of strain-induced structures in natural and synthetic rubbers under stretching[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 5915-5917.
- [11] Chen P, Zhao J, Lin Y, Chang J, Meng L, Wang D, Chen W, Chen L, Li L. In situ characterization of strain-induced crystallization of natural rubber by synchrotron radiation wide-angle X-ray diffraction: construction of a crystal network at low temperatures[J]. *Soft Matter*, 2019, 15: 734-743.

- [12] Tosaka M, Kohjiya S, Ikeda Y, Toki S, Hsiao BS. Molecular orientation and stress relaxation during strain-induced crystallization of vulcanized natural rubber[J]. *Polymer Journal*, 2010, 42: 474-481.
- [13] Wu J, Huang G, Wang X, He X, Zheng J. Detecting different modes of molecular motion in polyisobutylene and chlorinated butyl rubber by using dielectric probes[J]. *Soft Matter*, 2011, 7: 9224-9230.
- [14] Chen P, Lin Y, Zhao J, Chang J, Chen X, Meng L, Wang D, Chen W. Strain-induced crystal growth and molecular orientation of poly(isobutylene-isoprene) rubber at low temperatures[J]. *Soft Matter*, 2019, 15: 4363-4370.
- [15] Katz JR. Rontgen spectrographic testings on expanded rubber and its possible relevance for the problem of the extension characteristics of this substance[J]. *Naturwissenschaften*, 1925, 13: 410-416.
- [16] Zhou W, Meng L, Lu J, Wang Z, Zhang W, Huang N, Chen L, Li L. Inducing uniform single-crystal like orientation in natural rubber with constrained uniaxial stretch[J]. *Soft Matter*, 2015, 11: 5044-5052.
- [17] Cesari M, Perego G, Zazzetta A, Gargani L. Two-stage nature of crystallization in stretched cis-1, 4-polybutadiene networks[J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1980, 181: 1143-1157.
- [18] Decandia F, Romano G. Melting behavior of cis-polybutadiene crystallized under stress[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1989, 38: 249-256.
- [19] Nie Y, Gao H, Wu Y, Hu W. Thermodynamics of strain-induced crystallization of random copolymers[J]. *Soft Matter*, 2014, 10: 343-347.
- [20] Flory PJ. *Principles of polymer chemistry*[M]. USA: Cornell University Press, 1953.
- [21] Flory PJ. Thermodynamics of crystallization in high polymers .1. crystallization induced by stretching[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1947, 15: 397-408.
- [22] Plagge J, Kluppel M. A theory relating crystal size, mechanical response, and degree of crystallization in strained natural rubber[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 3711-3721.
- [23] Liu J, Wu S, Tang Z, Lin T, Guo B, Huang G. New evidence disclosed for networking in natural rubber by dielectric relaxation spectroscopy[J]. *Soft Matter*, 2015, 11: 2290-2299.
- [24] Toki S, Che J, Rong L, Hsiao BS, Amnuayporn Sri S, Nimpaiboon A, Sakdapipanich J. Entanglements and networks to strain-induced crystallization and stress-strain relations in natural rubber and synthetic polyisoprene at various temperatures[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 5238-5248.
- [25] Flory PJ. Effects of molecular structure on physical properties of butyl rubber[J]. *Rubber*

- Chemistry and Technology, 1946, 19: 552-598.
- [26] Vukov R. Halogenation of butyl rubber-A model compound approach[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1984, 57: 275-283.
- [27] Wang Y, Zhang H, Wu Y, Yang J, Zhang L. Structure and properties of strain-induced crystallization rubber-clay nanocomposites by co-coagulating the rubber latex and clay aqueous suspension[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96: 318-323.
- [28] Beu KE, Reynolds WB, Fryling CF, McMurry HL. X-ray studies of low-temperature polybutadiene and butadiene-styrene copolymers[J]. Journal of Polymer Science, 1948, 3: 465-480.
- [29] Saijo K, Zhu Y-P, Hashimoto T, Wasiak A, Brzostowski N. Oriented crystallization of crosslinked cis-1,4-polybutadiene rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105: 137-157.
- [30] Li L-B. In situ synchrotron radiation techniques: watching deformation-induced structural evolutions of polymers[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2018, 36: 1093-1102.
- [31] Chen W, Liu D, Li L. Multiscale characterization of semicrystalline polymeric materials by synchrotron radiation X-ray and neutron scattering[J]. Polymer Crystallization: 10043.
- [32] Tosaka M, Murakami S, Poompradub S, Kohjiya S, Ikeda Y, Toki S, Sics I, Hsiao BS. Orientation and crystallization of natural rubber network as revealed by WAXD using synchrotron radiation[J]. Macromolecules, 2004, 37: 3299-3309.
- [33] Lu Y, Thompson G, Lyu D, Caton-Rose P, Coates P, Men Y. Orientation direction dependency of cavitation in pre-oriented isotactic polypropylene at large strains[J]. Soft Matter, 2018, 14.
- [34] Balzano L, Kukalyekar N, Rastogi S, Peters GWM, Chadwick JC. Crystallization and dissolution of flow-induced precursors[J]. Physical Review Letters, 2008, 100: 4.
- [35] Mao Y, Li X, Burger C, Hsiao BS, Tsou AH. 2D WAXS/SAXS study on isotactic propylene-1-butylene random copolymer subjected to uniaxial stretching: The influence of temperature[J]. Polymer, 2013, 54: 1432-1439.
- [36] Kumar SK, Krishnamoorti R. Nanocomposites: Structure, Phase Behavior, and Properties[J]. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, Vol 12010: 37-58.
- [37] Murakami S, Senoo K, Toki S, Kohjiya S. Structural development of natural rubber during uniaxial stretching by in situ wide angle X-ray diffraction using a synchrotron radiation[J]. Polymer, 2002, 43: 2117-2120.
- [38] Trabelsi S, Albouy PA, Rault J. Crystallization and melting processes in vulcanized stretched natural rubber[J]. Macromolecules, 2003, 36: 7624-7639.
- [39] Zhang R, Zhang Q, Ji Y, Su F, Meng L, Qi Z, Lin Y, Li X, Chen X, Lv F, Li L. Stretch-induced

- complexation reaction between poly(vinyl alcohol) and iodine: an in situ synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering study[J]. *Soft Matter*, 2018, 14: 2535-2546.
- [40] Zhang Q, Zhang R, Meng L, Ji Y, Su F, Lin Y, Li X, Chen X, Lv F, Li L. Stretch-induced structural evolution of poly (vinyl alcohol) film in water at different temperatures: An in-situ synchrotron radiation small-and wide-angle X-ray scattering study[J]. *Polymer*, 2018, 142: 233-243.
- [41] Rubinstein M, Colby RH. *Polymer physics*[M]. USA: Oxford university press, 2003.
- [42] Fetters L, Lohse D, Colby R. Chain dimensions and entanglement spacings[J]. *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2007: 447-454.
- [43] Ikeda Y, Kato A, Kohjiya S, Nakajima Y. *Rubber Science*[M]. Germany: Springer, 2018.
- [44] Holzapfel GA. *Nonlinear solid mechanics: a continuum approach for engineering science*[J]. *Meccanica*, 2002, 37: 489-490.
- [45] Toki S, Sics I, Hsiao BS, Murakami S, Tosaka M, Poompradub S, Kohjiya S, Ikeda Y. Structural developments in synthetic rubbers during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction[J]. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2004, 42: 956-964.
- [46] Ott M, Perez-Aparicio R, Schneider H, Sotta P, Saalwachter K. Microscopic study of chain deformation and orientation in uniaxially strained polymer networks: NMR results versus different network models[J]. *Macromolecules*, 2014, 47: 7597-7611.
- [47] Naurnova A, Carolina Agudelo D, Villar MA, Vega DA, Lopez Valentin J, Saalwachter K. Microscopic state of polymer network chains upon swelling and deformation[J]. *Macromolecules*, 2019, 52: 5042-5053.
- [48] Perez-Aparicio R, Schiewek M, Lopez Valentin J, Schneider H, Long DR, Saphiannikova M, Sotta P, Saalwachter K, Ott M. Local chain deformation and overstrain in reinforced elastomers: An NMR study[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 5549-5560.
- [49] Imae T, Kanaya T, Furusaka M, Torikai N. *Inhomogeneous structure and dynamics of condensed soft matter*[M]. Japan: John Wiley & Sons Inc, 2011.
- [50] Meissner J. Development of a universal extensional rheometer for uniaxial extension of polymer melts[J]. *Transactions of the Society of Rheology*, 1972, 16: 405-420.

第 6 章 蛋白质在天然橡胶拉伸诱导结晶中的作用

6.1 引言

世界上 95% 以上的天然橡胶 (NR) 品种为 *Hevea brasiliensis*^[1], 天然橡胶树割下来的橡胶主要成分为顺式-1,4-聚异戊二烯, 胶树的出胶率非常高并且这种天然的橡胶拥有许多优异的性能, 例如高拉伸性能、抗裂纹扩展性能和最小热量积聚, 通常优于合成聚异戊二烯橡胶 (IR)。众所周知, 即使 IR 中含有顺式-1,4 构型的异戊二烯单元 (目前使用 Ti / Al 催化体系可以高达 98% 以上的顺式含量), 但是和 NR 相比, 其力学性能差了许多^[2], 换言之, 合成橡胶依旧有很长的路线要走。轮胎产品时重要的战略物资, 无论民用还是军需都必不可少, 而轮胎的主要材料就是橡胶。受地理条件的限制, 我国适宜生产天然橡胶的地方仅有海南和两广地区, 难以满足国内对于橡胶的需求, 而高端的轮胎, 如全钢子午线轮胎, 外胎材料几乎全部由天然橡胶组成, 性能低一级的共混橡胶轮胎中, 天然橡胶的含量也在 50% 以上^[3], 对我国的合成橡胶工业也是一种挑战。结构决定性能, 虽然 NR 与 IR 的力学性能差异是由其化学组成的差异引起的, 但 NR 中含有约 6% w/w 的非胶成分, 主要是蛋白质和磷脂, 而 IR 没有。蛋白质和磷脂在天然橡胶性能增强方面的确切作用尚不清楚, 这是本章研究的目的, 旨在探索天然组分对天然橡胶优异力学性能的贡献。

Tanaka 等人^[4]曾报道, NR 中的一条线性分子链包含 ω 末端, 两个反式-1,4-异戊二烯单元, 1000 ~ 3000 个顺式-1,4-聚异戊二烯单元以及 α 末端。其中 α 末端由一个或二个磷酸基与磷脂连接^[5,6], 这里磷脂的作用是连接橡胶分子链^[7]; 另一方面, 假定 NR 中橡胶分子的 ω 末端是一个与官能团连接的修饰的二甲基烯丙基单元, 它可以与蛋白质通过分子间氢键结合形成交联^[8]。上述 NR 中的线性橡胶链和天然网络的结构如图 6.1 所示。图中的非胶组分 (包含蛋白质和磷脂) 被认为是通过与链两端的橡胶链相互作用形成网络点的主要成分。这些具有极性官能团的非胶组分与橡胶链不相容。Tanaka 的另一项工作研究了蛋白质和磷脂对未硫化天然橡胶拉伸强度的影响^[9]。NR 中蛋白质的去除对拉伸强度没有影响, 但增加了断裂应变。通过酯交换作用分解网络点, 使 NR 的拉伸强度降低到很低的水平, 低到与 IR 相当。他们认为酯交换过程分解了磷脂和磷酸基团的酯键网络点, 从而使 NR 网络变为异戊二烯的线性链^[9]。

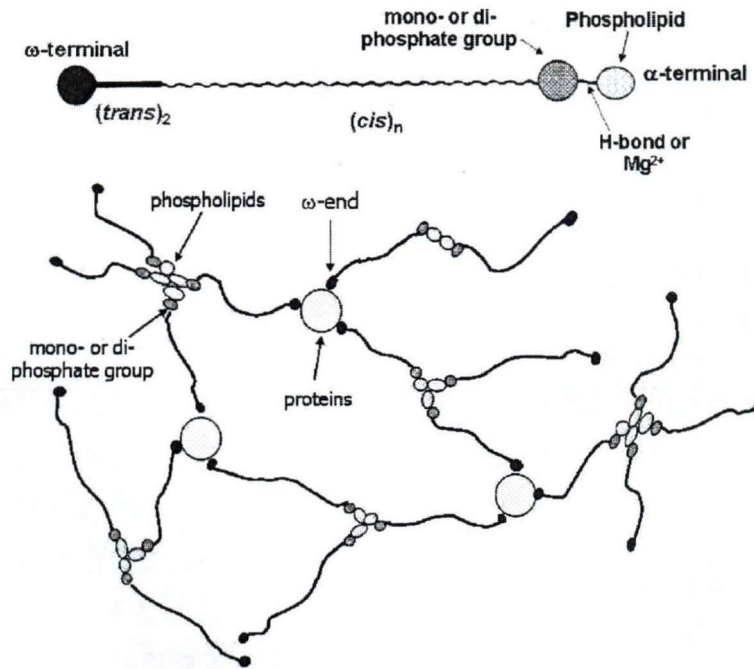


图 6.1 Tanaka 等人绘制的 NR 中线性橡胶链和天然网络的结构^[10]。

虽然许多工作研究了蛋白质和磷脂对 NR 拉伸强度的影响,但对其与应变诱导结晶 (SIC) 的关系却鲜有报道。应变诱导结晶机理被认为是 NR 优异的拉伸强度和良好的抗裂性的主要原因,这一点在第一章和第三章都有写到。研究者们通过 X 射线散射^[11-16]、红外光谱^[17]、双折射^[18]、电子显微镜^[19,20]、膨胀计^[21]和应力松弛^[22,23]等技术,对聚合物的 SIC 进行了几十年的研究。采用高时间分辨率和高通量的同步辐射 X 射线,实现了对 NR 中 SIC 的认识突破。Amnuayporn Sri 等人^[10]使用未硫化的 NR 并逐步脱去天然组分,利用原位同步辐射广角 X 射线衍射技术 (SR-WAXD) 研究了未硫化天然橡胶变形过程中分子链取向和应变诱导结晶行为,以及蛋白质和磷脂在天然橡胶中的作用。在证明天然组分对天然网络的交联作用之后使用硫化的天然橡胶进行了验证。Tosaka 作为同步辐射 X 射线原位研究天然橡胶应变诱导结晶行为的先驱之一^[12],同样报道了室温下天然橡胶微观结构的演化过程,他设计了不同的交联密度的样品,结果发现不同样品在室温下拉伸诱导结晶的起始应变相一致,意味着交联密度的改变并不会使 SIC 提前或者滞后。

本章利用自行设计的低温伸展流变仪结合同步辐射 X 射线技术,在低温 ($-60 \sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下使用原位 SR-WAXD 对硫化天然橡胶、脱蛋白天然橡胶 (DPNR) 以及人工合成的异戊橡胶 (IR),得到了不同应变和温度下的无定形取向、结晶起始点和结晶度演变的瞬态结构信息,并测试了各种橡胶在低温下的拉伸回复性能,进一步理解了天然橡胶优异性能的来源以及天然组分在聚异戊二烯橡胶中的

作用，同时也为合成橡胶工业针对提升聚异戊二烯橡胶的改进提供帮助。

6.2 实验部分

6.2.1 原料参数及样品制备

表 6.1 IIR 样品的硫化配方和硫化时间

Sample code	NR	DPNR	IR
rubber, phr	100	100	100
stearic acid, phr	2	2	2
active ZnO, phr	5	5	5
sulfur, phr	2	2	2
CBS, phr	1.5	1.5	1.5
curing time, sec	874	874	657

本实验使用的天然橡胶是从中国热带农业科学院采购的印尼 1 号胶，脱蛋白天然橡胶由中国热带农业科学院农产品加工研究所制得，异戊橡胶为日本瑞翁公司的 IR2200 橡胶。根据表 6.1 中列出的配方和硫化条件制备三种硫化橡胶样品。根据无转子流变仪 (UR-2010, U-CAN Dynatex Inc.) 测试的硫化曲线数据，将化合物在密闭容器中阴凉干燥 24 小时后，在 143 °C 下硫化。从薄片样品上切下带状样品。每个试样的尺寸为 35 mm × 10 mm × 0.5 mm。用差示扫描量热法 (DSC, Q2000, TA Inc.) 测定 NR 样品的玻璃化转变温度 (T_g) 为 -68 °C。

6.2.2 实验仪器

本实验采用实验室自研的低温伸展流变仪，这在以前的报道中以及介绍。采用拉伸回复的方式在上海光源 (SSRF) 进行，三种橡胶拉伸温度均为 -60 ~ 25 °C。其中天然橡胶的原位拉伸回复实验在 BL19U2 进行，X 射线波长 $\lambda_{\text{BL19U2}} = 0.103$ nm，使用 Pilatus 1M 探测器采集 SR-WAXD 信号，样品与检测器的距离为 180.5 mm，采集周期为 15 s。应变速率为 0.004 s^{-1} ，回复应变为 1.5 (Hencky Strain)。脱蛋白天然橡胶和异戊橡胶在 BL16B 进行，X 射线波长 $\lambda_{\text{BL16B}} = 0.124$ nm，使用 Pilatus 2M 探测器采集 SR-WAXD 信号，样品与检测器的距离为 233.7 mm，采集周期为 20 s。应变速率为 0.0025 s^{-1} ，回复应变由于 SIC 发生应变相比 NR 较大设置为 1.7。

6.3 数据处理方法

这里数据处理方法和第三章相似。主要参数为取向的无定形比例 O_a 与结晶度 χ_c ，细节参考第三章内容。

6.4 结果与讨论

6.4.1 三种聚异戊二烯橡胶的弹性链密度

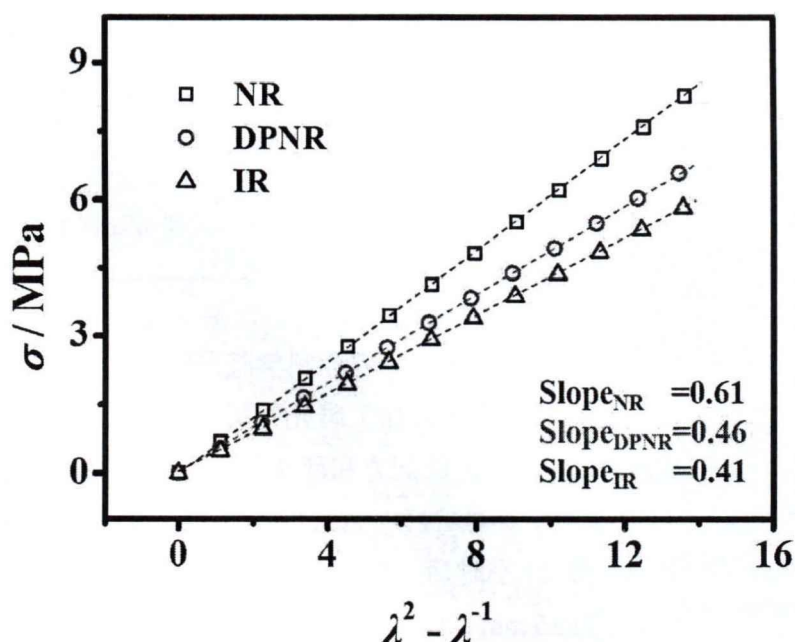


图 6.2 三种聚异戊二烯橡胶弹性链密度 n 值的拟合。

在第五章，基于 Flory 理论的拟合中，我们对橡胶的弹性链密度 n 值做了拟合。在恒定体积单轴伸长下，橡胶弹性行为与真应力和拉伸比遵循以下关系：其中拉伸比 $\lambda = l/l_0$ ， l_0 和 l 分别为样品初始长度和样品的伸长长度：

$$\sigma_{true} = RT\rho_r\psi n(\lambda^2 - \lambda^{-1}) \quad (5.1)$$

其中， n 为弹性链密度 (mol/g)， R 为理想气体常数， ρ_r 为橡胶密度 (NR 为 0.92 g/cm³，这里三种橡胶均取相同的 ρ_r 值)，常数项 $RT\rho_r\psi n$ 为剪切模量 G ，因子 ψ 依赖于应变下交联位置的移动 (仿射模型)。Flory 理论中 $\psi = (f-2)/f$ ，其中 f 是网络功能性大小 (network functionality)，这里 f 一般取 4， ψ 则为 1/2。拟合结果如图 6.2 所示。 $n_{NR} = 529$ mol/g， $n_{DPNR} = 399$ mol/g， $n_{IR} = 356$ mol/g。这个数值和网络密度有关，意味着在相同的硫化条件下，DPNR 与 IR 的网络密度明显小于

NR。这与 Amnuaypornsi 等人的结论相似^[10]，即天然组分（蛋白质与磷脂）扮演的作用类似于网络交联点（图 6.1），并且单纯脱去蛋白质的 DPNR 并没有失去磷脂，所以网络密度又比 IR 高。

6.4.2 三种聚异戊二烯橡胶的应力-应变曲线及 2D SR-WAXD 衍射图

图 6.3 为室温下和-20 °C 下三种聚异戊二烯橡胶的应力-应变曲线。在室温下，三种橡胶在拉伸-回复过程中都能够完全回复，但是初始模量三种橡胶却存在着许多差异。在转为工程应变之后，计算得室温下，NR 的模量约为 2.0 MPa，DPNR 约为 1.7 MPa，IR 约为 1.0 MPa。在应变为 1.5 时，应力值 $\sigma_{NR} = 2.1$ MPa， $\sigma_{DPNR} = 1.6$ MPa， $\sigma_{IR} = 1.2$ MPa。在-20 °C 下，NR 的模量约为 2.4 MPa，DPNR 约为 1.7 MPa，IR 约为 1.2 MPa。在应变为 1.5 时，应力值 $\sigma_{NR} = 2.4$ MPa， $\sigma_{DPNR} = 1.3$ MPa， $\sigma_{IR} = 1.2$ MPa。同时，可以注意到，此温度下三种橡胶只有 NR 可以完全回复，而 DPNR 和 IR 则不能完全回复，分别在应变为 0.6 和 0.8 处应力降为 0。

无论是模量的大小以及同应变下的拉伸强度大小，还是低温下的回复性能，都可以说明，脱去蛋白质的 DPNR 与人工合成本身不含天然组分的 IR，力学性能都不如天然橡胶 NR，这也是本章的研究目的。

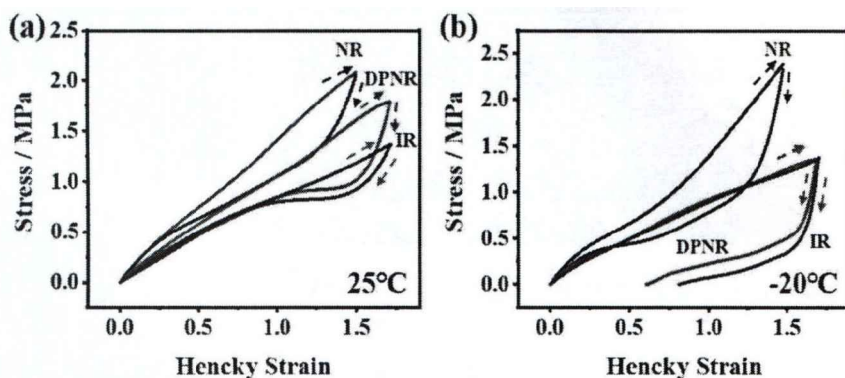


图 6.3 (a)25 °C 和(b)-20 °C 下三种聚异戊二烯橡胶的应力-应变曲线。

图 6.4 为室温下和-20 °C 下三种聚异戊二烯橡胶随着拉伸-回复过程中的 2D SR-WAXD 衍射图。室温下，在整个拉伸-回复的过程都可以明显地看到弥散环存在于每幅衍射图中，意味着无论是 NR、DPNR 还是 IR，各向同性的无定形都存在于整个拉伸-回复过程，这与我们之前的工作相一致，这里我们并没有像第三章那样画出 SIC 的起始应变，这一数据将在后面的量化分析中给出。-20 °C 下，NR 的 2D SR-WAXD 衍射图的演化过程与室温下的无异，但是 DPNR 和 IR 由于不能完全回复，这里只给出了应变为 1.0 时的 2D SR-WAXD 衍射图。这里需要

强调的是，即使是回复过程，1.0 处的晶体衍射斑点相比于拉伸过程中的 1.0（假设已经发生 SIC）更加清晰，甚至比拉伸 1.5 处的晶体信号还要明显，这里可以推测 DPNR 和 IR 的晶体信号在回复过程中不易消失，基于我们第三章的分析结果，这种现象可能与承力网络有关。

此外，三种橡胶在拉伸-回复过程中均可以看到弥散环一直存在于所有的 2D SR-WAXD 衍射图中，这意味着三种橡胶均存在着网络的不均匀性，这种网络不均匀性在第三至五章中均有提到，验证了此前小角中子散射和核磁的相关实验。

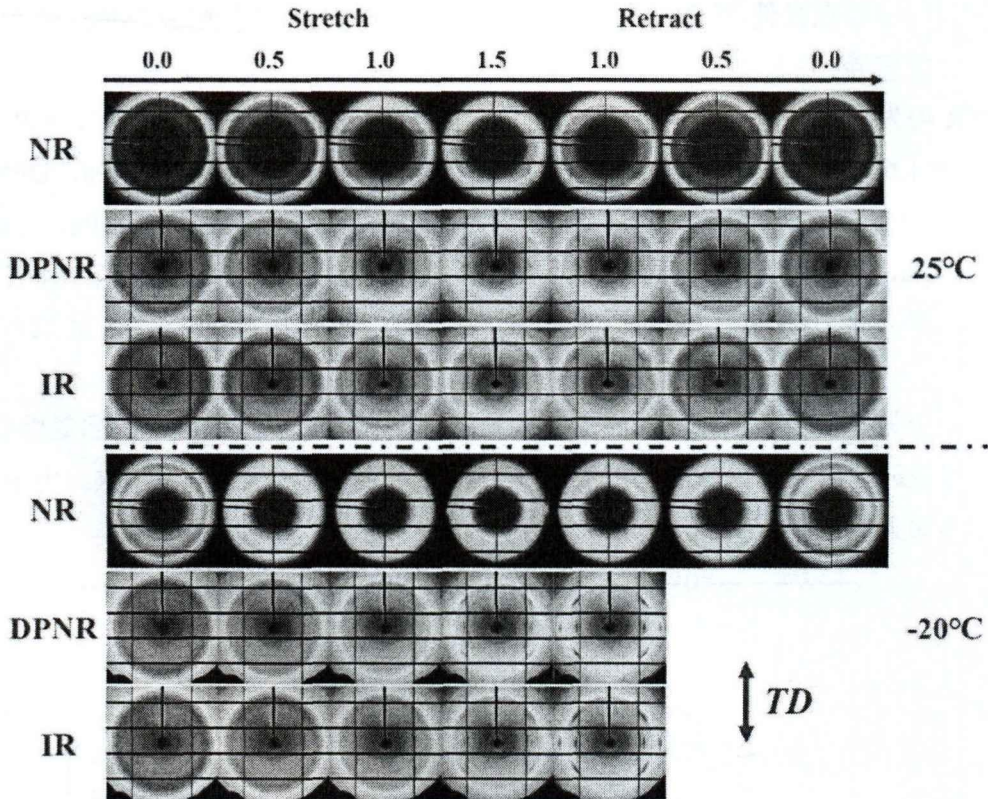


图 6.4 25 °C 和 -20 °C 下三种聚异戊二烯橡胶随着拉伸-回复过程中的 2D SR-WAXD 衍射图。

6.4.3 三种聚异戊二烯橡胶在不同温度单轴拉伸下的结构演变

图 6.5 总结了室温和 -20 °C 下三种聚异戊二烯橡胶随拉伸-回复过程中的微观结构信息。室温下，天然橡胶（图 6.5a）发生 SIC 的起始应变为 1.32，整个拉伸过程中 O_a 与结晶度 χ_c 均几乎线性增加。拉伸到 $\epsilon = 1.50$ 时，应力值为 2.1 MPa，取向的无定形比例为 2.5%，结晶度为 1.3%；回复时，应力很一段很明显的下降，这也是构成磁滞回线现象的关键， O_a 曲线几乎与之前的重合，但是结晶度却有一小段明显的上升，于 $\epsilon = 1.44$ 处到达结晶度最大值 1.4%，此后结晶度几乎呈线性

下降,但下降速率明显缓于拉伸过程,于 $\varepsilon = 1.02$ 时晶体完全消失。DPNR(图6.5c)的 O_a 曲线与NR的相似,呈现线性,但是结晶度则在SIC发生(应变1.30)后有一小段增长后迅速提升, $\varepsilon = 1.50$ 时, $O_a = 2.5\%$, $\chi_c = 0.2\%$, $\varepsilon = 1.70$ 时,应力为1.8 MPa, $O_a = 3.2\%$, $\chi_c = 2.0\%$;回复时,结晶度也有一小段上升,于应变1.65~1.60时为最大值~2.5%,晶体消失的应变为0.85。IR(图6.5e)的 O_a 曲线也与NR以及DPNR的相似,呈现线性,结晶度变化趋势与DPNR相似,SIC起始应变为1.35,应变1.50时, $O_a = 4.3\%$, $\chi_c = 0.3\%$, $\varepsilon = 1.70$ 时,应力为1.4 MPa, $O_a = 5.6\%$, $\chi_c = 2.8\%$;回复时,结晶度则迅速上升,于应变1.60处为最大值4.9%,远远高于拉伸最大应变处的结晶度,晶体于应变0.70处完全消失。

-20°C下,NR(图6.5b)发生SIC的起始应变明显提前,并且在拉伸到 $\varepsilon = 1.50$ 时, $O_a = 5.4\%$, $\chi_c = 4.2\%$,远高于室温下的结果;回复时,结晶度于 $\varepsilon = 1.38$ 时达到最大值5.2%,晶体在 $\varepsilon = 0.3$ 时消失。DPNR(图6.5d)在拉伸时 O_a 曲线依旧呈现线性增加,晶体在 $\varepsilon = 1.1$ 时出现, $\varepsilon = 1.50$ 时, $O_a = 5.7\%$, $\chi_c = 1.5\%$, $\varepsilon = 1.70$ 时,应力为1.4 MPa, $O_a = 5.9\%$, $\chi_c = 2.7\%$;回复时, O_a 曲线几乎与拉伸过程重合,但是结晶度的上升趋势一直持续到 $\varepsilon = 1.00$,此时 $\chi_c = 3.9\%$,由于不能完全回复,这里(-20°C)和后面IR均不讨论晶体消失的应变。IR(图6.5f)在拉伸时 O_a 曲线并不表现出线性的趋势,而是在 $\varepsilon = 0.55$ 左右出现转折, $\varepsilon = 0.55$ 之后斜率增大。 $\varepsilon = 1.50$ 时, $O_a = 7.7\%$, $\chi_c = 3.5\%$, $\varepsilon = 1.70$ 时,应力为1.4 MPa, $O_a = 8.4\%$, $\chi_c = 10.3\%$;回复时,结晶度上升至 $\varepsilon = 1.60$ 之后几乎保持不变,但是 O_a 曲线依旧呈现几乎线性下降的趋势并与拉伸过程保持基本一致。

对比同一种橡胶,低温下结晶度上升的值相比高温下要多很多,这一现象Toki^[11]和Tosaka^[24]等人此前均报道过,认为结晶度的增加是由于应力下降导致分子链松弛,松弛的分子链合并结晶导致结晶度的增加,这种结晶方式与静态结晶相似,并且与温度相关,温度越低,回复后增加的结晶度越大。

在拉伸过程中,DPNR和IR在拉伸到相同的应变($\varepsilon = 1.50$)时,无论在高温还是低温下,结晶度均小于NR,这一结果也说明了SIC是影响橡胶宏观力学性能的重要因素。值得注意的是,在 $\varepsilon = 1.70$ 时,IR的结晶度比DPNR要高,但图6.3给出的力学曲线却是DPNR的力学性能更好,这说明结晶固然可以提升力学性能但是晶体在里面扮演的作用却不容忽视,基于我们之前的工作^[25-27],在结晶初期,晶体扮演的是网络交联点的作用,同样会减小 M_c ,而交联的束缚使得结晶变得不易,这也是拉伸后期交联网络会变为并联网络的原因,而IR除了硫磺交联,体系内并没有其他天然组分,所以这种束缚作用相对较小,这也是发生SIC后结晶度上升较快的原因。同样,也正是这种束缚作用,使得NR能够完全回复,而-20°C下IR的残余应变最大。

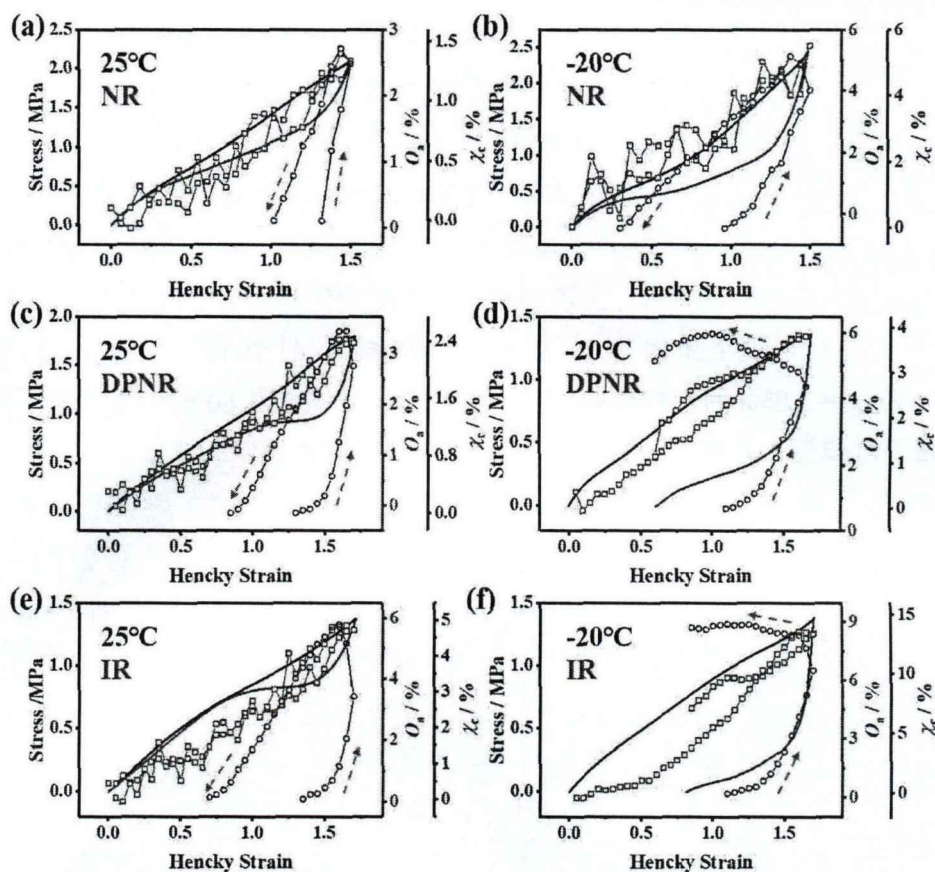


图 6.5 不同温度下（室温下 ace 和 -20 °C 下 bdf）的工程应力（拉伸上部黑色，回复下部绿色）、取向的无定形比例（红色方框）和结晶度（蓝色圆框）随着 Hencky strain 的变化图。

6.4.4 天然组分对结晶起始应变的影响

上一小节探讨了天然组分的作用，起到了连接聚异戊二烯分子链的作用，类似于交联点的作用。这一部分将进一步探讨天然组分对结晶的影响。图 6.6 给出了三种聚异戊二烯橡胶 SIC 起始应变 (ϵ_{onset}) 随着温度的变化。在高温下 (0 ~ 25 °C)，三种聚异戊二烯橡胶的 ϵ_{onset} 区别不大，但是随着温度的降低，这种区别逐渐变得明显。室温下三种橡胶 ϵ_{onset} 的相似也证明了 Tosaka 的结论。但是在较低的温度下，三种橡胶的 ϵ_{onset} 却差异较大，意味着天然组分的存在还会直接影响到结晶，即失去天然组分（这里只讨论蛋白质的影响）后的橡胶网络松弛时间更长，对应变更敏感，而这种影响在低温下表现的更加明显。另一方面，在橡胶的温度诱导结晶 (TIC) 的研究中^[28]就已经发现，NR 在低温下可以结晶，而合成的 IR 却不可以。比较有趣的是，TIC 的研究中，最快结晶温度为 -25 °C，这一数值恰好落在图 6.6 的绿色区域内，意味着最先发生 SIC 的温度与之相同，这也从侧面证实了我们的推测，天然组分确实对结晶影响，只是这种影响是通过蛋

白质连接分子链进而增大了交联密度所带来的。

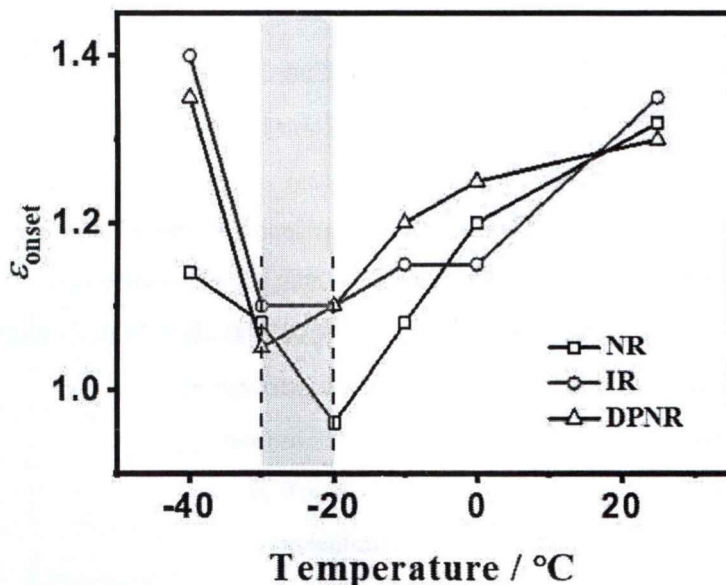


图 6.6 三种聚异戊二烯橡胶在不同温度下发生 SIC 的起始应变。

6.5 小结

在特殊设计的低温伸展流变仪和 SR-WAXD 的帮助下,在低温(-60 → 25 °C)下对拉伸-回复过程中的 NR、DPNR 和 IR 进行了原位表征。通过定量分析,发现 DPNR 和 IR 在相同应变下结晶度远低于 NR,三种橡胶在回复时,结晶度均有提升,这是由于分子链松弛进而聚集结晶导致,同时 DPNR 和 IR 的低温回复能力也不及 NR。蛋白质所扮演的作用类似于交联点,连接着聚异戊二烯分子链;把所有温度下 SIC 发生的起始应变汇总后发现,在没有蛋白质的存在后,分子链松弛时间变长,低温下会变得更长, ϵ_{onset} 对应变的变化更加敏感。

参考文献

- [1] Rao PS, Saraswathyamma C, Sethuraj M. Studies on the relationship between yield and meteorological parameters of para rubber tree (*Hevea brasiliensis*)[J]. *Agricultural and Forest Meteorology*, 1998, 90: 235-245.
- [2] Tosaka M. A route for the thermodynamic description of strain-induced crystallization in sulfur-cured natural rubber[J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 6166-6174.
- [3] 中国科技网. 稀土异戊橡胶在轮胎领域应用取得突破[J]. *炼油与化工*: 49-49.
- [4] Tanaka Y, Kawahara S, Tangpakdee J. Structural characterization of natural rubber[J]. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1997, 50: 6-11.
- [5] Tarachiwin L, Sakdapipanich J, Ute K, Kitayama T, Bamba T, Fukusaki E-i, Kobayashi A, Tanaka Y. Structural characterization of α -terminal group of natural rubber. 1. Decomposition of branch-points by lipase and phosphatase treatments[J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 1851-1857.
- [6] Tarachiwin L, Sakdapipanich J, Ute K, Kitayama T, Tanaka Y. Structural characterization of α -terminal group of natural rubber. 2. Decomposition of branch-points by phospholipase and chemical treatments[J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 1858-1863.
- [7] Tarachiwin L, Tanaka Y, Sakdapipanich J. Structure and origin of long-chain branching and gel in natural rubber[J]. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2005, 58: 115-122.
- [8] Mekkiengkrai D, Sakdapipanich JT, Tanaka Y. Structural characterization of terminal groups in natural rubber: Origin of nitrogenous groups[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2006, 79: 366-379.
- [9] Kawahara S, Isono Y, Kakubo T, Tanaka Y, Aik-Hwee E. Crystallization behavior and strength of natural rubber isolated from different hevea clone[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2000, 73: 39-46.
- [10] Amnuaypornsi S, Sakdapipanich J, Toki S, Hsiao BS, Ichikawa N, Tanaka Y. Strain-induced crystallization of natural rubber: effect of proteins and phospholipids[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2008, 81: 753-766.
- [11] Toki S, Fujimaki T, Okuyama M. Strain-induced crystallization of natural rubber as detected real-time by wide-angle X-ray diffraction technique[J]. *Polymer*, 2000, 41: 5423-5429.
- [12] Tosaka M, Murakami S, Poompradub S, Kohjiya S, Ikeda Y, Toki S, Sics I, Hsiao BS. Orientation and crystallization of natural rubber network as revealed by WAXD using synchrotron radiation[J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 3299-3309.
- [13] Chen X, Zheng N, Wang Q, Liu L, Men Y. Effect of synthetic pathways on the phase transition

- and side-chain crystallization behavior of alkyl-substituted cellulose ethers[J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5: 4105-4114.
- [14] Merino DH, Slark AT, Colquhoun HM, Hayes W, Hamley IW. Thermo-responsive microphase separated supramolecular polyurethanes[J]. *Polymer Chemistry*, 2010, 1: 1263-1271.
- [15] Mehravar E, Iturraspe A, Arbe A, Asua JM, Leiza JR. Phase behavior of side-chain liquid-crystalline polymers containing biphenyl mesogens with different spacer lengths synthesized via miniemulsion polymerization[J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7: 4736-4750.
- [16] Mao Y, Burger C, Zuo F, Hsiao BS, Mehta A, Mitchell C, Tsou AH. Wide-angle X-ray scattering study on shear-induced crystallization of propylene-1-butylene random copolymer: experiment and diffraction pattern simulation[J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 558-565.
- [17] Siesler HW. Rheo-optical fourier-transform infrared-spectroscopy of polymers .10. strain-induced crystallization of sulfur-crosslinked natural-rubber during cyclic deformation[J]. *Applied Spectroscopy*, 1985, 39: 761-765.
- [18] Tosaka M, Kohjiya S, Ikeda Y, Toki S, Hsiao BS. Molecular orientation and stress relaxation during strain-induced crystallization of vulcanized natural rubber[J]. *Polymer Journal*, 2010, 42: 474-481.
- [19] Andrews EH. The influence of morphology on the mechanical properties of crystalline polymers[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1972, 31: 91-111.
- [20] Luch D, Yeh GSY. Morphology of strain-induced crystallization of natural rubber .1. electron-microscopy on uncrosslinked thin-film[J]. *Journal of Applied Physics*, 1972, 43: 4326-4338.
- [21] Burfield DR. Comparative dsc studies of the crystallization of natural-rubber and its synthetic analogs[J]. *Polymer*, 1984, 25: 1823-1826.
- [22] Gent AN. Crystallization and the relaxation of stress in stretched natural rubber vulcanizates[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1954, 50: 521-533.
- [23] Imbernon L, Oikonomou EK, Norvez S, Leibler L. Chemically crosslinked yet reprocessable epoxidized natural rubber via thermo-activated disulfide rearrangements[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6: 4271-4278.
- [24] Poompradub S, Tosaka M, Kohjiya S, Ikeda Y, Toki S, Sics I, Hsiao BS. Mechanism of strain-induced crystallization in filled and unfilled natural rubber vulcanizates[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97: 103529.
- [25] Chen P, Zhao J, Lin Y, Chang J, Meng L, Wang D, Chen W, Chen L, Li L. In situ characterization of strain-induced crystallization of natural rubber by synchrotron radiation wide-angle X-ray diffraction: construction of a crystal network at low temperatures[J]. *Soft Matter*, 2019, 15: 734-743.

- [26] Chen P, Lin Y, Zhao J, Meng L, Wang D, Chen W, Li L. Reconstructing the mechanical response of polybutadiene rubber based on micro-structural evolution in strain-temperature space: entropic elasticity and strain-induced crystallization as the bridges[J]. *Soft Matter*, 2020, 16: 447-455.
- [27] Chen P, Lin Y, Zhao J, Chang J, Chen X, Meng L, Wang D, Chen W. Strain-induced crystal growth and molecular orientation of poly(isobutylene-isoprene) rubber at low temperatures[J]. *Soft Matter*, 2019, 15: 4363-4370.
- [28] Che J, Burger C, Toki S, Rong L, Hsiao BS, Amnuayporn Sri S, Sakdapipanich J. Crystal and crystallites structure of natural rubber and peroxide-vulcanized natural rubber by a two-dimensional wide-angle X-ray diffraction simulation method. ii. strain-induced crystallization versus temperature-induced crystallization[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 9712-9721.

第7章 总结与展望

橡胶是构成轮胎的主要材料,轮胎外胎主要由天然橡胶、天然橡胶与顺丁橡胶的共混胶、天然橡胶与异戊橡胶的共混胶以及其他橡胶组成,轮胎的外胎则有气密性较好的丁基橡胶组成。多数橡胶的玻璃化转变温度很低,即橡胶使用的最低温度很低,意味着橡胶能够在低温苛刻条件下服役,例如极寒地区的汽车轮胎和万米高空上的飞机轮胎以及探空气球等。但是迄今为止却鲜有研究橡胶低温苛刻环境下服役的工作,其中原因可能是模拟低温环境的困难和实验设备的匮乏。同步辐射 X 射线具有高亮度、高时间和空间分辨等优点,非常适合于在线研究,这种在线手段能够将 0.1~100 nm 尺度的微观结构信息实时追踪,与宏观性能密切联系起来。基于此,作者设计并制造了可与同步辐射 X 射线联用的低温伸展流变仪,希望利用此方法学揭示低温-力场耦合下橡胶材料的结构演化过程,真正为加工和低温使用性能提供了理论指导,并对合成橡胶界做出贡献。利用此低温伸展流变仪本论文做了以下原位研究:

(1) 采用同步辐射广角 X 射线衍射 (SR-WAXD) 原位检测技术,系统研究了天然橡胶 (NR) 在 -60~25 °C 下的应变诱导结晶行为 (SIC)。在应变-温度空间下绘制了 NR 的结构演化相图,其中根据 SR-WAXD 定量化结果定义了四个区域。SIC 刚刚发生时,晶体的作为是类似于物理交联点,连接着橡胶分子链,即串联模型。结晶度的进一步增加 (>8%) 导致在一条分子链可能穿过多个晶体,串联模型过渡到并联模型并逐步构建晶体网络。

(2) 采用 SR-WAXD 原位检测技术,系统研究了聚异丁烯-异戊二烯橡胶 (IIR) 在低温区 (-60~25 °C) 的应变诱导结晶行为。在应变-温度空间中,定义了三个不同的温度区,总结了 IIR 的详细结构演化。取向的无定形比例 O_a 随应变的增加单调增加,但在大应变下会形成一个平台,说明新产生的取向分子链和晶体生长消耗的取向分子链达到一定平衡。同时 (110) 和 (113) 晶面晶粒尺寸的显著增加也证明了存在应变诱导 IIR 晶体生长。此外,回复实验表面由于极限结晶度较低 (< ca.9%), IIR 的网络链在整个拉伸过程均为串联模型。

(3) 采用 SR-WAXD 原位检测技术,系统研究了顺丁橡胶 (BR) 在 -90~25 °C 下的应变诱导结晶行为。根据 SIC 是否发生以及静态结晶温度,可以划分出三个温度区域。在应变-温度空间中总结了详细的结构演化。根据微观结构演化信息,基于 Flory 和 Plagge 的理论,重构了 BR、IIR 和 NR 的宏观力学响应。讨论了重构的应力-应变曲线与实验曲线不吻合的原因,特别是在大应变区,这主要归因于微观-宏观连接方式还未完善以及网络的不均匀性。

(4) 采用 SR-WAXD 原位检测技术,系统研究了拉伸-回复过程中的 NR、

DPNR 和 IR 在 $-60 \sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的应变诱导结晶行为。通过定量分析,发现蛋白质所扮演的作用类似于交联点,连接着聚异戊二烯分子链;把所有温度下 SIC 发生的起始应变汇总后发现,在没有蛋白质的存在后,分子链松弛时间变长,低温下会变得 longer, ϵ_{onset} 对应变的变化更加敏感。

基于本论文的研究工作及个人的认知,后续工作和研究方向做如下展望:

(1) 目前研究的橡胶材料均未添加填料,而轮胎橡胶实际使用中往往会添加炭黑、白炭黑等填料,含填料橡胶在拉伸-回复过程有许多有趣的并且尚未明确机制的现象,如马林斯效应 (Mullins Effect) 和佩恩效应 (Payne Effect),这两种效应在低温苛刻条件下的研究尚未报道。

(2) 双向拉伸是高分子的加工方式之一,橡胶的双向拉伸的原位表征,尤其是低温下的原位表征目前较少,这也是探空气球进入万米高空后的真实服役环境,作者已设计并制造了宽温域二维伸展流变仪,希望接下来在橡胶的低温双拉工作有所突破。

(3) 本论文的主要工作都是基于同步辐射 X 射线原位实验进行的,X 射线是晶体学表征中最有效的手段之一,但是橡胶分子链在整个拉伸过程中往往更多的处于无定形状态,核磁共振是研究分子链构象的有效手段,中子散射则可以给出链段尺度的结构信息,多种检测方式耦合起来将会给出更加全面的微观结构信息。

致 谢

本论文及相关研究工作是在导师李良彬研究员的悉心指导下完成的。硕博连读的五年学习生涯中，李老师在学业上给予了我教育和指导，在生活中给予了我关心和帮助。在论文的选题，实验和数据分析以及论文的定稿等各个环节，李老师都倾注了大量的心血。李老师渊博的知识、严谨的治学态度、敏锐的数据洞察力和谦逊温和的人格魅力，都令我收益良多，成为我一生取之不竭的财富。在此谨向李老师表示最诚挚的敬意和感谢！

感谢陈威老师对我数据分析和论文写作的指导，我发表的每篇文章都有陈老师的辛劳和汗水，对此表示感谢！感谢北京化工大学张立群老师和华南理工大学郭宝春老师在橡胶样品制备中的悉心指导和帮助！感谢孟令蒲老师、张前磊博士后和南明见工程师对我设计和加工实验装置的帮助！感谢林元菲博士后、陈晓伟博士和吕飞博士对我数据处理和分析的帮助！感谢王道亮老师和詹玉华老师对课题组的管理和学生生活的关心！

感谢唐孝良、田富成和许廷雨，我们亲如兄弟，一起拼搏进取的五年我永远不会忘记！尽管大家的课题不同，但是从你们的课题中学习到了不少新知识，拓宽了我的知识面。五年来，无论是科研还是生活中难免会遇到挫折，你们的每一句鼓励，每一次帮助我都会铭记心中。毕业后大家可能各奔东西，但是毕业不是离别，便利的交通和通讯依旧会把我们紧紧凝聚在一起。

感谢国家同步辐射实验室、上海光源 16B 线站和上海光源 19U 线站对我实验的支持。感谢边风刚老师、周平老师、滑文强老师、李娜老师、刘广峰老师、田丰老师和林金友老师等线站工作人员对我原位实验的指导和帮助！感谢国家自然科学基金（51790503、51633009、51973207 和 51903091）对实验经费的支持。

感谢课题组毕业的师兄师姐：周韦明、杨俊生、王震、苏凤梅、纪又新、李薛宇、杨浩然、卢杰、李静、鞠见竹、张瑞、魏升慧、崔鲲鹏、吕艳坤、赵景云等以及在读的学生：万彩霞、陈鑫、安敏芳、叶克、冯盛尧、Obaid、Claud、余瑞、赵浩远、张文文、严琦、赵楠敬、夏智杰、李亚慧、吴同、张孟楠、杨二杰、褚朝阳、聂翠、曾鋈、陈军根等，很荣幸能和你们一起学习生活，在此向你们对我的帮助和支持表示感谢。

在我的求学之路上，最需要感谢的是我的父亲和母亲，感谢你们在我求学路上一贯的支持和理解，你们是我不断前进的动力和保障。只争朝夕，不负韶华！我将继续攀登。

最后，由衷的感谢在百忙之中抽出时间审阅本论文的专家老师。由于本人的

学识和写作水平有限，在本文的写作中难免有错漏，恳请各位老师赐教和批评指正！

陈品章

2020年5月

于中国科学技术大学

在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

已发表论文:

- [1] **Chen Pinzhang**, Zhao Jingyun, Lin Yuanfei, et al. *In situ characterization of strain-induced crystallization of natural rubber by synchrotron radiation wide-angle X-ray diffraction: construction of a crystal network at low temperatures*. **Soft Matter**, 2019, 15.4: 734-743.
- [2] **Chen Pinzhang**, Lin Yuanfei, Zhao Jingyun, et al. *Strain-induced crystal growth and molecular orientation of poly (isobutylene-isoprene) rubber at low temperatures*. **Soft Matter**, 2019, 15.21: 4363-4370.
- [3] **Chen Pinzhang**, Lin Yuanfei, Zhao Jingyun, et al. *Reconstructing the mechanical response of polybutadiene rubber based on micro-structural evolution in strain-temperature space: entropic elasticity and strain-induced crystallization as the bridges*. **Soft Matter**, 2020, 16.2: 447-455.
- [4] **Chen Pinzhang**, Zhao Haoyuan, Xia Zhijie, et al. *Structural evolution of LLDPE-LMW/HMW blend during uniaxial deformation as revealed by in-situ synchrotron radiation X-ray scattering*. **Chinese Journal of Polymer Science**, 2020.
- [5] Zhao Jingyun, **Chen Pinzhang**, Lin Yuanfei, et al. *Stretch-induced crystallization and phase transitions of poly (dimethylsiloxane) at low temperatures: An in situ synchrotron radiation wide-angle X-ray scattering study*. **Macromolecules**, 2018, 51.21: 8424-8434.
- [6] Zhao Jingyun, **Chen Pinzhang**, Lin Yuanfei, et al. *Stretch-Induced Intermediate Structures and Crystallization of Poly (dimethylsiloxane): The Effect of Filler Content*. **Macromolecules**, 2020, 53.2: 719-730.
- [7] Chen Liang, Song Lixian, Li Jing, **Chen Pinzhang**, et al. *From the volume-filling effect to the stress-bearing network: The reinforcement mechanisms of carbon black filler in natural rubber*. **Macromolecular Materials and Engineering**, 2016, 301.11: 1390-1401.
- [8] Song Lixian, Wang Zhen, Tang Xiaoliang, Chen Liang, **Chen Pinzhang**, et al. *Visualizing the toughening mechanism of nanofiller with 3D X-ray nano-CT: stress-induced phase separation of silica nanofiller and silicone polymer double networks*. **Macromolecules**, 2017, 50.18: 7249-7257.
- [9] Chen Liang, Zhou Weiming, Su Fengmei, Zhang Wenhua, **Chen Pinzhang**, et al.

Filler-induced heterogeneous distribution of stretch-induced crystallization in natural rubber: An in-situ synchrotron-radiation micro-focused scanning X-ray diffraction study. **Polymer**, 2017, 115: 217-223.

- [10] Li Lifu, Ji Youxin, Zhang Qianlei, Zhao Haoyuan, Sarmad Ali, **Chen Pinzhang**, et al. *Structural evolution and phase transition of uniaxially stretched poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) films as revealed by in situ synchrotron radiation small and wide-angle X-ray scattering.* **CrystEngComm**, 2019, 21.1: 118-127.

会议论文:

- [1] **陈品章**;张前磊;常家瑞;赵景云;苏凤梅;纪又新;孟令蒲;李良彬;. "超低温下应变诱导聚甲基乙硅氧烷结晶." **中国化学会 2017 全国高分子学术论文报告会**, 2017.
- [2] 张前磊;**陈品章**;常家瑞;赵景云;苏凤梅;纪又新;孟令蒲;李良彬;. "同步辐射原位研究苛刻条件下高分子材料的结构演化." **中国化学会 2017 全国高分子学术论文报告会**, 2017.
- [3] 张前磊;张瑞;**陈品章**;常家瑞;赵景云;苏凤梅;纪又新;孟令蒲;李良彬;. "同步辐射同步辐射小角及宽角 X 射线散射技术原位研究聚乙烯醇薄膜水中溶胀过程." **中国化学会 2017 全国高分子学术论文报告会**, 2017.
- [4] 纪又新;张前磊;张瑞;李立夫;Sarmad Ali;**陈品章**;苏凤梅;李良彬;. "同步辐射技术原位在线研究吹膜加工过程." **中国化学会 2017 全国高分子学术论文报告会**, 2017.

专利:

- [1] 李良彬, **陈品章**, 张前磊, 林元菲, 孟令蒲;. 低温伸展流变仪 **ZL201820097340.4** (实用新型专利, 已授权)
- [2] 李良彬, **陈品章**, 陈威, 孟令蒲;. 宽温域二维伸展流变仪、高分子薄膜性能检测装置 **ZL201920848196.8** (实用新型专利, 已授权)
- [3] 李良彬, **陈品章**, 张前磊, 林元菲, 孟令蒲;. 低温伸展流变仪及高分子薄膜低温性能测试的方法 **ZL201810052796.3** (发明专利, 公开实质审查中)
- [4] 李良彬, **陈品章**, 陈威, 孟令蒲;. 宽温域二维伸展流变仪、高分子薄膜性能检测装置及方法 **ZL201910484844.0** (发明专利, 公开实质审查中)
- [5] 李良彬, 杨皓然, 鞠见竹, **陈品章**, 孟令蒲;. 一种旋转剪切装置 **ZL201920273269.5** (实用新型专利, 已授权)

- [6] 李良彬, 张前磊, 安敏芳, 陈品章, 孟令蒲;. 一种蒸气伸展流变仪
ZL201920244969.1 (实用新型专利, 已授权)
- [7] 李良彬, 杨皓然, 鞠见竹, 陈品章, 孟令蒲;. 一种旋转剪切装置
ZL201910160448.2 (发明专利, 公开实质审查中)
- [8] 李良彬, 张前磊, 安敏芳, 陈品章, 孟令蒲;. 一种蒸气伸展流变仪
ZL201910141342.8 (发明专利, 公开实质审查中)