

中国科学技术大学  
博士学位论文



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

作者姓名：周韦明  
学科专业：同步辐射及其应用  
导师姓名：李良彬 研究员  
完成时间：二〇一五年五月二十日



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



***In-situ* studying the structure  
for natural rubber composites  
with synchrotron radiation  
diffraction and imaging  
technology**

Author's Name: Weiming Zhou  
Speciality: Synchrotron radiation and application  
Supervisor: Prof. Liangbin Li  
Finished time: May. 20<sup>th</sup>, 2015

## 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: 周韦明

签字日期: 2015.06.03

## 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: 周韦明

导师签名: 李良彬

签字日期: 2015.06.03

签字日期: 2015.6.3

## 摘要

天然橡胶及其复合体系的结构研究对于学术界和工业领域都具有重要价值。虽然高分子材料流动场诱导结晶的理论、天然橡胶结晶自增强机理和粒子填充橡胶体系的结构已经被广泛研究,但是目前仍然没有获得理解流动场诱导结晶、自增强机理和建立结构与性能关系所需要的结构信息。天然橡胶制品在使用过程中经常受到外场的作用,使其发生应变诱导结晶。经典的流动场诱导结晶理论(熵减模型)只考虑了流动场对初态自由能的影响而假设终态是不变的;经典的天然橡胶结晶自增强机理认为应变诱导的晶体在天然橡胶本体中扮演着物理填充和化学交联的作用,增强了橡胶的模量和韧性,忽略了橡胶在拉伸过程中缺口周围的微观结构对抑制缺口扩张的影响;天然橡胶在使用过程中需要添加炭黑等纳米粒子以实现补强的作用,目前大量的研究工作集中于炭黑对性能的影响而缺乏大空间范围高分辨的真实三维填料在橡胶基体中的三维分布,因此无法定量的给出其增强机理。

基于以上背景,本论文工作设计了不同的拉伸条件来实现晶体在拉伸过程中获得不同的取向形态,研究了不同取向终态对流动场诱导结晶的影响;采用了显微红外技术和微聚焦 X 射线扫描技术研究了天然橡胶体系结晶自增强(增韧)机理;通过采用 X 射线成像技术分析拉伸过程中炭黑凝聚体网络结构的变化以及和力学性能之间的对应关系。主要研究内容及结果如下:

(1) 经典的流动场诱导结晶的理论中只考虑了流动场对熔体初态的影响而假设终态是保持不变的。为了证明终态中晶体的取向也会对流动场诱导结晶产生影响,我们采用同步辐射宽角 X 射线衍射研究了天然橡胶在单轴自由拉伸和单轴受限拉伸过程中天然橡胶的结构演化。发现在单轴自由拉伸过程中应变诱导的晶体呈现出单轴取向特征,而单轴受限拉伸过程中应变诱导的晶体呈现出类似于单晶取向的特征且晶体的  $c$  轴和  $a$  轴分别沿着拉伸方向和受限方向。显示流动场诱导结晶过程中的终态随着我们外场参数的变化是会发生变化的。通过分子动力学软件 Materials Studio 计算了当受限方向分别沿着  $a$  和  $b$  轴时晶体自由能的增加  $\Delta G_{cf}$ , 发现受限方向沿着  $b$  轴时的自由能增加要比沿着  $a$  轴的自由能增加  $\Delta G_{cf}$  大  $0.086\text{kJ/mol}$ 。定量的证明了受限拉伸诱导的晶体  $a$  轴应该沿着受限方向时晶体更加的稳定,同时表面在拉伸流动场诱导结晶中需要考虑终态的自由能对整体驱动力的影响。通过将



不同终态的自由能耦合入经典的流动场诱导结晶理论中, 定量的解释了我们的实验现象。

(2) 通过采用显微红外的拼接技术获得了天然橡胶在拉伸过程中缺口周围的结晶度分布。发现随着距离缺口尖端尺寸的增加其结晶度并不是单调下降的, 而是呈现出一维震荡形式下降, 在二维的结晶度分布中表现为缺口周围存在着结晶度高低起伏的层级结构。结合结晶度和模量的对应关系, 可以认为在拉伸过程中缺口周围存在着软硬交替的层级结构。基于剪滞模型, 得出形成的这种层级结构可以显著的降低缺口周围的应力集中和消耗能量, 增强了天然橡胶的韧性。

(3) 通过采用微聚焦 X 射线扫描技术, 获得了天然橡胶在不同应变下缺口周围的结晶度分布。结果显示天然在拉伸过程中随着距离缺口尖端尺寸的增加, 结晶度在一维上面表现出震荡形式的下降。二维的结晶度分布表面拉伸过程中缺口周围存在着结晶度高低起伏的双网络结构, 结合结晶度和模量的对应关系, 发现缺口周围存在着软硬交替的双网络模型。理论分析显示生成的双网络结构可以将应力可以在更大区域范围内传递并耗散掉, 显著增强材料的韧性; 定量计算表面相对于结晶度均匀分布的体系, 双网络结构可以使的材料断裂能在应变 5.5 时呈现出三个量级的形式增强。结合前人的研究工作, 得出天然橡胶在拉伸过程中分子水平的构象变化、纳米尺度的片晶和微米尺度的双网络结构构成自发响应的多尺度的层级结构, 使得橡胶具有优异的韧性。

(4) 采用同步辐射三维 X 射线成像技术, 获得了含炭黑填充的天然橡胶在拉伸前和拉伸后炭黑凝聚体在天然橡胶基体中的三维分布。发现炭黑凝聚体在天然橡胶基体中是不均匀分布的, 同时炭黑凝聚体的不均匀分布会诱导纳米空隙的生成, 进而造成应力集中和降低材料的力学性能。统计分析发现在拉伸前指定尺寸的凝聚体含量(相邻凝聚体之间的间距)随着尺寸(间距)的增加呈现出下降的趋势; 在应变 3 时这个下降过程中伴随着震荡, 表面出拉伸使得凝聚体发生破坏; 同时发现相邻凝聚体之间的间距在应变 3 时存在这最合适的间距, 表面拉伸使得网络更加的均匀。通过双网络模型发现拉伸诱导的炭黑网络破坏会降低其对复合体系力学性能的贡献, 这是 Payne 效应的一个直接证据。

**关键词:** 同步辐射, 天然橡胶, 流动场诱导结晶, 双网络, 炭黑

## ABSTRACT

The structure of rubber composites is very important for academic research as well as the industrial manufacture. Though the theory of flow-induced crystallization, the self-enhancement mechanism and structure for filled rubber composites have been widely researched, the detailed structural information for rubber composites are still unresolved yet, which are the key information in understanding the flow-induced crystallization, self-enhancement mechanism and the relation between structure and properties. The stretching or compression is always occurs during the service life of rubber production, resulting in the flow-induced crystallization (FIC). The most widely recognized mechanism for FIC is the entropic reduction model (ERM), which involves the effect of the flow on entropic reduction of melt only without changing the free energy of final crystal. The classic self-enhancement mechanism for natural rubber proposes that these lamellae generated by strain-induced crystallization act as the role of in-situ hard fillers embedded in soft amorphous matrix and physical cross-link, increasing the Young's moduli and fracture toughness, but ignore the local structure generated by stain-induced crystallization around the crack tip; inorganic nanofillers like carbon black (CB), silica and  $\text{CaCO}_3$  are almost inevitably added in commercial rubber products, where filler network provides an important contribution to the mechanical performance of rubber composites. Recent studies focus on the influence of properties, but ignore the structural information of fillers, which may be the essential information in building theoretical enhancement models.

In this thesis, uniaxial free stretch (FS) and constrained stretch (CS) are used to acquire the different orientation of final crystal induced by strain, in order to study the influence of different final crystal orientation on the flow-induced crystallization. To study the toughening mechanism of natural rubber with the aid of in-situ infrared microspectroscopy imaging (FTIRI) and synchrotron radiation micro-beam scanning X-ray diffraction (SR- $\mu$ SXRD). Through studying the fillers network change during the stretch process to analyze the relation between structural information of fillers and mechanical properties with the aid of synchrotron radiation full field transmission X-rays microscopy (TXM). The main researches work and conclusions are introduced as follows:

(1) The classical ERM only involves the effect of the strain on entropic reduction of polymer melt only without changing the free energy of final crystal. Aiming to demonstrate the effect of final crystal deformation on FIC, stretch-induced crystallization of a cross-linked natural rubber is studied with *in-situ* synchrotron radiation wide angle X-ray diffraction (WAXD) measurements, during which both FS and CS are imposed on to obtain the structure evolution during the stretch process. It is found that strain induced crystals during the FS show uniaxial orientation, while poly-crystals possessing single-crystal like orientation is found during the CS of natural rubber, whilst the c-axis and a-axis align in the stretch direction (SD) and constrained direction (CD), respectively. Indicating the final crystal during the FIC can be change with the external field parameters. With the aid of molecular dynamic software Materials Studio 6.0, we calculated the free energy increased  $\Delta G_{cf}$  when the CD along *a*- and *b*-axis, found that the  $\Delta G_{cf}$  for CD along *b*-axis is about 0.086 kJ/mol larger than that along *a*-axis, indicating that a lower free energy increased  $\Delta G_{cf}$  and favoring for nucleation is achieved when CD along *a*-axis. Through coupling the final free energy of crystal into the classic ERM, our experimental results can be quantities understood.

(2) The 2D crystallinity distributions around crack tip for stretched natural rubber are obtained through FTIRI with mapping technology for different strains. Finding the crystallinity show a decay trend with the distance away from the crack tip increasing coupled with weak oscillation of crystallinity superposed on the decay trend. The 2D crystallinity distributions around crack tip show there exists a hierarchical structure composing of regions with high and low crystallinity, respectively. As high crystallinity corresponds to high modulus and vice versa, it represents a soft-hard hierarchical structure. Based on the shear lag model, the hierarchical structure can avoid the stress concentration and dissipate energy, significantly enhance the ability of crack resistance.

(3) With the aid of SR- $\mu$ SXRD, the crystallinity distribution around the crack for stretched natural rubber is obtained. Results indicating that the crystallinity show a decay trend with increasing distance from the crack tip, coupled with weak oscillation of crystallinity superposed on the decay trend. 2D crystallinity distributions around crack tip show there exist a deformed double network structure composing of regions

with high and low crystallinity, respectively. As high crystallinity corresponds to high modulus and vice versa, it represents a soft-hard double network structure. Theoretical analysis indicates the soft-hard double network structure can avoid the stress concentration and enhance the ability of crack resistance. The fracture energy enhancement factor obtained by utilizing the double network model indicates a theoretical enhancement of toughness by 3 orders at the strain of 5.5. This work proposed that upon stretching the micro-scale double network structures concomitant with conformation at molecular level and crystallization in nano-scale spontaneously developed in natural rubber construct multi-scale hierarchical structure, which accounts for the remarkable mechanical performance.

(4) The three-dimensional (3D) distributions of CB at the strain of 0 and 3 are obtained with the aid of in-situ full field TXM, and found the 3D dispersion of CB aggregates in rubber matrix is not homogeneous with some spots filled by highly concentrated aggregates. Furthermore, coincidence of large aggregates and large pores concomitant with inhomogeneous 3D dispersion of nano pores in the rubber matrix indicates that CB aggregates lead to stress concentration due to the exist of large pores. Statistical analysis shows that the frequency of similar-sized aggregates (inter-aggregates distance) decreases with the increase of aggregate size (inter-aggregates distance) monotonously without strain. While an oscillation of the frequency-size plot is induced by strain 3 on top of the damping trend, which is interpreted as stretch-induced breakage of CB aggregates. Under strain of 3, a most suitable inter-aggregate distance exists after stretched to strain 3, indicating the fillers network becomes homogeneous after stretch to strain 3. Based on the double-network mode, we found that stretch-induced breakage of CB aggregates depress the contribution of CB network to the mechanical property of rubber composite parallel and perpendicular to the stretching direction. The experimental results directly prove the structural origin of Payne effect.

**Key words:** Synchrotron radiation, Natural rubber, Flow-induced crystallization, Double network, Carbon black



## 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	<b>1</b>
1.1 流动场诱导高分子结晶机理.....	1
1.1.1 研究背景 .....	1
1.1.2 流动场诱导高分子结晶的机理.....	2
1.2 天然橡胶的结晶自增强机理.....	3
1.3 复合材料增强机理.....	5
1.3.1 纤维增强复合材料的增强机理.....	5
1.3.2 层级结构复合材料增强机理.....	7
1.3.3 双网络结构材料增强机理.....	9
1.4 纳米粒子补强橡胶体系的机理.....	11
1.4.1 纳米粒子填充对橡胶体系性能的影响.....	11
1.4.1 纳米粒子填充对橡胶体系性能的影响机理.....	11
1.5 聚合物的取向形态.....	13
1.6 研究结构与性能的方法.....	14
1.6.1. 常规离线研究方法 .....	14
1.6.2 原位在线检测技术 .....	14
1.7.本论文的研究内容和创新点.....	21
参考文献.....	23
<b>第二章 受限拉伸天然橡胶形成类似单晶取向</b> .....	<b>31</b>
2.1 引言.....	31
2.2 实验部分.....	33
2.2.1 原料 .....	33
2.2.2 仪器设备 .....	33
2.2.3 实验过程 .....	35
2.3 实验结果.....	36
2.3.1 不同拉伸模式下天然橡胶的结构演化.....	36
2.3.2 衍射强度和旋转角之间的对应关系.....	40
2.4 讨论.....	42
2.5 结论.....	46
参考文献.....	46

<b>第三章 层级结构增强天然橡胶</b> .....	<b>53</b>
3.1 引言 .....	53
3.2 实验部分 .....	54
3.2.1 原料 .....	54
3.2.2 仪器设备 .....	55
3.2.3 实验过程 .....	56
3.3 实验结果 .....	57
3.3.1 双折射研究缺口周围的微观结构 .....	57
3.3.2 天然橡胶拉伸过程中结晶度的变化 .....	60
3.3.3 显微红外研究缺口周围的结晶度分布 .....	62
3.4 讨论 .....	65
3.5 结论 .....	67
参考文献 .....	67
<b>第四章 双网络协同的层级结构增强天然橡胶</b> .....	<b>73</b>
4.1 引言 .....	73
4.2 实验部分 .....	74
4.2.1 原料 .....	74
4.2.2 仪器设备 .....	74
4.2.3 实验过程 .....	75
4.3 实验数据处理与计算方法 .....	76
4.3.1 弱信号下结晶度的计算 .....	76
4.3.2 结晶度数据转化成 2D 的结晶度分布图 .....	78
4.4 实验结果 .....	78
4.4.1 天然橡胶拉伸过程中结晶度的变化 .....	78
4.4.2 缺口周围的结晶度分布 .....	79
4.4.3 不同应变下的晶粒尺度 .....	82
4.4.5 不同应变下的网格尺寸 .....	83
4.4.6 双网络的力学参数 .....	85
4.5 讨论 .....	85
4.6 结论 .....	89
参考文献 .....	89
<b>第五章 应变诱导的炭黑网络破坏对结构性能关系</b> .....	<b>93</b>

5.1 引言.....	93
5.2 实验部分.....	94
5.2.1 原料.....	94
5.2.2 仪器设备.....	95
5.2.3 实验过程.....	96
5.4 实验结果.....	97
5.5 讨论.....	102
5.6 结论.....	103
参考文献.....	103
<b>结论与展望.....</b>	<b>107</b>
<b>在读期间发表的学术论文与取得的研究成果.....</b>	<b>109</b>
<b>致谢.....</b>	<b>111</b>





## 第一章 绪论

天然橡胶(natural rubber, NR)是一种以顺式聚异戊二烯(体积分数 91%~94%)为主要成分的天然高分子材料,其余为蛋白质、脂肪酸、灰分、糖类等非橡胶物质。具有高弹性、高模量、高阻隔性、高绝缘性和优异的弹性回复率等优点,广泛使用在我们的日常生活、工农业生产和国防领域中,例如汽车轮胎、橡胶手套、器官和减震装置等。

人类对天然橡胶的需求随着经济的发展呈现出增加的趋势。但天然橡胶的种植区域一般集中在东南亚,其产量无法满足我们的需求,因此和天然橡胶主成分的分子式相同的合成橡胶就被工业界研发出来了。尽管合成橡胶和天然橡胶的分子式相同,其力学性能始终无法和天然橡胶相媲美,其原因可能是存在着部分的反式异戊二烯,从而影响了其应变诱导结晶的能力,最终对制品的力学性能产生影响。

随着新兴行业的发展(如高速列车、飞机等),对天然橡胶制品提出了更多的要求比如高的模量、高抑制缺口扩张能力、低的透气性和导电性等。纳米填料如炭黑等、白炭黑等可以显著增加的模量、电导率和降低发生应变诱导结晶的临界应变,因此广泛的被用于添加入天然橡胶中,以实现对其相关性能的增强。不同拉伸方式如单轴自由拉伸、恒幅宽拉伸和双向拉伸可以诱导形成应变诱导的晶体呈现出不同的取向状态,造成橡胶体系中内部结构产生差异并最终影响橡胶制品的力学性能、气密性和节点性能等。

本章主要阐述了高分子材料流动场诱导结晶机理;天然橡胶结晶自增强机理;纤维、层级结构和双网络组成的复合材料增强机理;纳米粒子补强橡胶材料机理、聚合物的取向形态和研究高分子复合材料的相关技术手段等。

### 1.1 流动场诱导高分子结晶机理

#### 1.1.1 研究背景

流动场诱导高分子生成有序结构如结晶等既是高分子物理的基本问题,也是指导高分子材料加工的重要知识。在高分子材料的加工以及后期制品服役过程中,如挤出、单向和双向拉伸、纺丝、冲击和压缩等,广泛存在着流

流动场诱导高分子结晶现象。流动场可以引起高分子熔体分子链的伸直和取向<sup>[1-4]</sup>，造成构象熵的降低，从而影响其结晶动力学、取向形态和形貌等，造成制品的最终力学性能发生变化。与静态条件下结晶相对比，流动场可以显著的加速其结晶动力学<sup>[5-8]</sup>，诱导晶体形貌从球晶向串晶(shish-kebab)<sup>[9-23]</sup>和力学性能非常优异的伸直链晶体转变<sup>[24-26]</sup>，同时不同的流动场也会诱导高分子形成不同的晶形如聚丙烯的 $\alpha$ 、 $\beta$ 和 $\gamma$ 晶等<sup>[27-29]</sup>。

总结过去几十年研究得到的试验结果，可以将影响流动场诱导高分子结晶机理的因素分为二类：一是聚合物分子参数对流动场诱导结晶的影响；二是外加流动场参数对流动场诱导结晶的影响。

### 1.1.2 流动场诱导高分子结晶的机理

针对流动场诱导高分子结晶这一科学问题，学术界从实验和理论方面都做了大量工作，早在1925年，Katz教授发现天然橡胶可以拉伸诱导结晶<sup>[30]</sup>，随后Flory教授在1947年提出了熵减模型(entropic reduction model, ERM)<sup>[31-34]</sup>，用于解释高分子材料的拉伸诱导结晶。随后Hsiao教授<sup>[23, 27, 35-37]</sup>、Kornfield教授<sup>[11, 15, 38]</sup>、Ryan教授<sup>[13, 14, 20, 21]</sup>等通过采用同步辐射X射线衍射从实验上面进一步的研究了流动场诱导高分子结晶的机理。本小节将主要从理论上描述流动场诱导结晶的熵减模型机理。

在熵减模型中，其核心思想是认为分子链在流动场中会沿着拉伸方向伸直和取向，导致构象熵的降低，进而降低成核能垒和提高结晶驱动力(图1.1)。高分子的起始结晶温度 $T_m$ 可以通过下述公式计算获得：

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_m^0} - \frac{R}{h_f} \varphi(\alpha) \quad (1.1)$$

其中 $T_m^0$ 为高分子熔体静态时的结晶温度； $h_f$ 为结晶时的焓变；R为气体常数；

$\alpha$ 为拉伸比； $\varphi(\alpha)$ 可以通过下述公式计算获得：

$$\varphi(\alpha) \cong \left(\frac{6}{\pi}\right)^{0.5} \left(\frac{\alpha}{n^{0.5}}\right) - 0.5 \frac{\alpha^2}{n} \quad (1.2)$$

其中 $n$ 为聚合物的统计链段数。

定义构象熵的损失  $\Delta S_{def} = -R\varphi(\alpha)$ ，则公式(1)可以转化为：

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_m^0} + \frac{\Delta S_{def}}{h_f} \quad (1.3)$$

随后 Krigbaum-Roe<sup>[39]</sup>和 Hong-Yeh<sup>[40, 41]</sup>等人继续从理论上研究了高分子材料的流动场诱导高分子结晶的机理，并得出了相似的结论。其不同机理的主要的差异体现在构象熵的损失  $\Delta S_{def}$  的计算上面，即：

$$\Delta S_{def} = -\frac{kN}{2} \left( \alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3 \right) \text{ (Krigbaum-Roe)} \quad (1.4)$$

$$\Delta S_{def} = -\frac{kN}{2} \left[ \left( \frac{24m}{\pi} \right)^{0.5} (\alpha - 1) \right] \text{ (Hong-Yeh)} \quad (1.5)$$

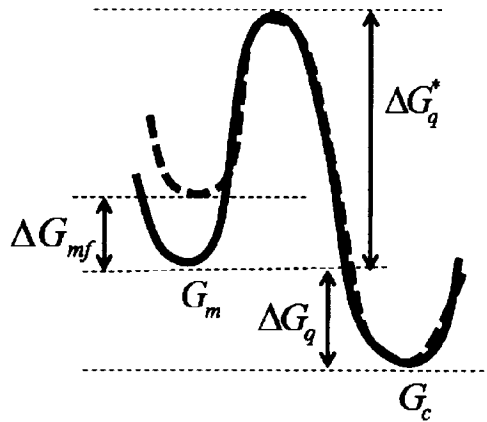


图1.1. 熵减模型示意图。G 是不同状态的能量，其中下标m和c分别代表熔体和晶体； $\Delta G_{mf}$  是拉伸作用对熔体自由能的增加； $\Delta G_q$  是静态下的结晶驱动力； $\Delta G_q^*$  是临界成核能垒。流动场的引入会提高初态的能量，假设终态的自由能保持不变。这样流动场的引入显著的增加结晶驱动力和降低成核能垒，提高成核结晶速度。

## 1.2 天然橡胶的结晶自增强机理

自从 1925 年 Katz 发现天然橡胶在拉伸过程中会发生结晶之后<sup>[30]</sup>，学术界对其进行了大量的研究。发现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，显示出天然橡胶本体的模量在超出临界应变之后会显著的增加，这个特征称为橡胶的结晶自增强。结晶自增强产生的原因是天然橡胶在拉伸场作用下，当拉伸应变超过临界值时会发生应变诱导结晶

(SIC),且结晶度随着拉伸比的增大而增大<sup>[42-45]</sup>。此时应变诱导的晶体在橡胶本体中扮演着物理填充和交联点的作用,显著的增加橡胶的模量和强度。

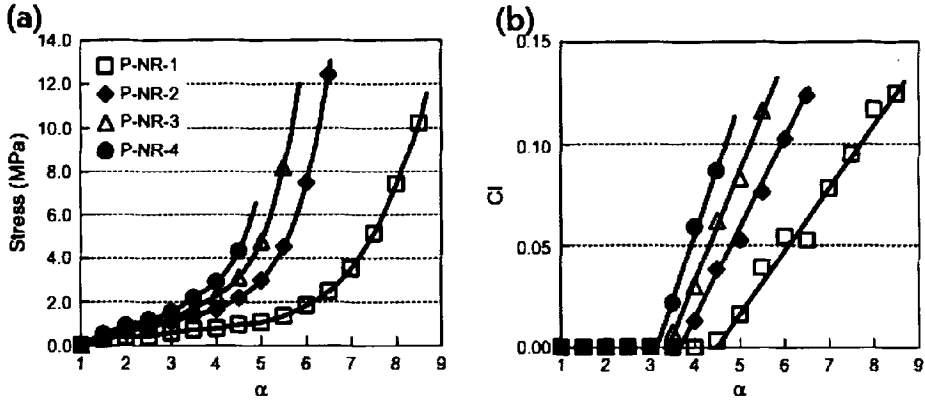


图 1.2. 过氧化物硫化的天然橡胶在拉伸过程中应力-拉伸比曲线(a)和结晶度-拉伸比曲线(b)<sup>[45]</sup>。

J.-B.LeCam 等人采用扫描电镜研究了天然橡胶在拉伸过程中的缺口扩张机理,缺口周围或者是连接着缺口两侧存在着韧带 (ligaments) 结构,表明韧带结构可以明显的抑制缺口的扩张<sup>[46]</sup>。分析发现这些韧带是含有大量的应变诱导的晶体,使得其模量增加,抑制了缺口的扩张。J.Rault 和 Bertrand Huneau 等人通过采用宽角 X 射线衍射(WAXD)研究了缺口周围的结晶度分布,发现结晶度随着距离缺口尖端的距离增加而呈现出下降的趋势<sup>[47, 48]</sup>。Marden 等人采用高速 CCD 研究含缺口的天然橡胶在拉伸过程中缺口扩张速度的变化,发现当应变大于 3.8 时缺口扩张速度显著下降甚至停止(图 1.3)。X 射线发现此时橡胶本体开始发生应变诱导结晶,应变诱导的模量较高的晶体和天然橡胶本体中的无定形区域耦合形成了软硬交替的类似于贝壳等的层级结构。理论分析发现与应变诱导的晶体包围的缺口扩张耗散能量有关的弹性能则随着拉伸应变显著增加,表面缺口尖端周围的层级结构可以将应力传递的更远以及消耗更多的能量来抑制扩张,显著的增加了橡胶的韧性<sup>[49]</sup>。

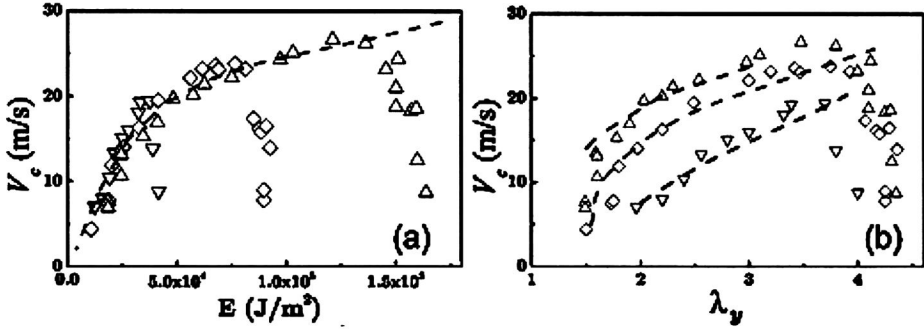


图 1.3. 缺口扩张速度和储存的弹性模量  $E$  之间的关系(a)和缺口扩张速度随着拉伸比之间的对应关系(b)<sup>[49]</sup>。

### 1.3 复合材料增强机理

#### 1.3.1 纤维增强复合材料的增强机理

高分子材料在使用过程中通常会添加少量的纤维等,用于提高材料的力学性能等。其增强机理归属于纤维在加入过程中和基体紧密接触,此时模量较高的纤维在外场下承担大部分的应力,避免基体在拉伸过程中的断裂,从而显著的增加复合材料的模量和强度。目前普遍采用的定量计算纤维增强复合材料体系的模量的模型一般有并联和串联两种模量<sup>[50]</sup>,如图 1.4 所示。

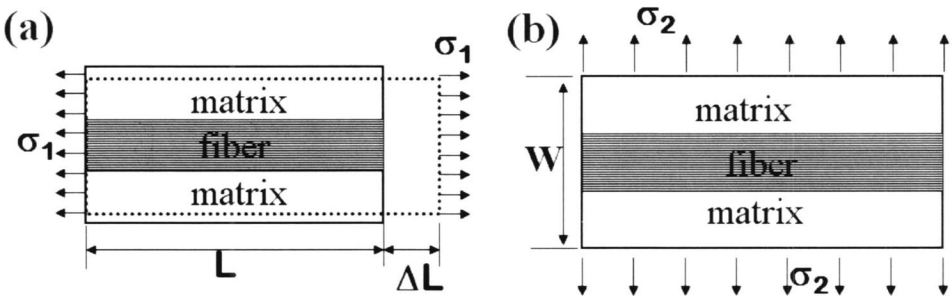


图 1.4. 纤维填充复合材料体系在模量计算过程中采用的不同模型示意图:(a)并联模型, (b)串联模型<sup>[50]</sup>。

##### 1) 并联模型

通过图 1.4 可以知道在并联模型中纤维和基体承担的应变是相同的,因此外场施加给复合材料的应力等于纤维和基体所承受的应力之和,即

$$\sigma_1 = \sigma_m + \sigma_f \quad (1.6)$$

式中  $\sigma_m$  和  $\sigma_f$  分别是基体和纤维承受的应力，当用模量和应变表示时则有

$$E_1 \varepsilon A = (1 - V_f) E_m \varepsilon + V_f E_f \varepsilon \quad (1.7)$$

式中  $E_1$ 、 $E_m$  和  $E_f$  分别是复合材料、基体和纤维的模量， $\varepsilon$  是复合材料在外场下的应变， $V_f$  是纤维的体积含量， $A$  是复合材料的截面积。将此公式简化得到复合材料的模量和基体模量、纤维模量以及纤维体积之间的关系，即

$$E_1 = (1 - V_f) E_m + V_f E_f \quad (1.8)$$

## 2) 串联模型

通过图 1.4 可以知道在串联模型中纤维和基体所承担的应力是相同的，因此复合材料在外场下的应变是纤维和基体所发生的应变之和，即

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_m + \varepsilon_f \quad (1.9)$$

式中  $\varepsilon_m$  和  $\varepsilon_f$  分别是基体和纤维的应变，当用模量和应力表示时则有

$$\frac{\sigma}{E_2} = (1 - V_f) \frac{\sigma}{E_m} + V_f \frac{\sigma}{E_f} \quad (1.10)$$

式中  $E_2$ 、 $E_f$  和  $E_m$  分别是复合材料、纤维和基体的模量， $\sigma$  是外场施加的应力， $V_f$  是纤维的体积百分数。将此公式简化得到复合材料的模量和基体模量、纤维模量以及纤维体积之间的关系，即

$$\frac{1}{E_2} = \frac{1 - V_f}{E_m} + \frac{V_f}{E_f} \quad (1.11)$$

在实际使用环境中，纤维的方向并不是严格的沿着外场应力或者是垂直于外场应力方向，因此其模量是介于并联模型和串联模型计算的结果中间，即

$$E_c = \lambda_f E_f + (1 - \lambda_f) E_m \quad (1.12)$$

其中  $\lambda_f$  是纤维沿着拉伸方向的比例，其模量的表示可以图 1.5 来描述。

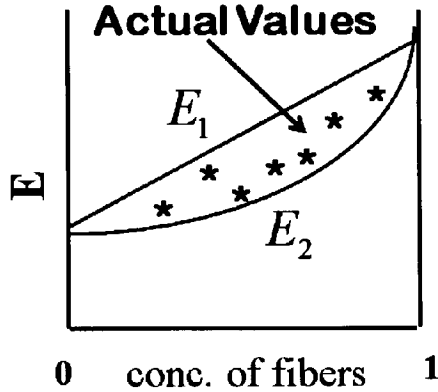


图 1.5. 纤维增强复合材料中复合材料的模量随纤维含量之间的对应关系。其中红色箭头所指区域表示的是真实复合体系的模量。

### 1.3.2 层级结构复合材料增强机理

贝壳，骨骼和蜘蛛丝等自然生物材料一般是由有无机盐(体积分数 95%~99%，一般是碳酸钙)和有机胶原质(体积分数 1%~5%)组成，具有相当好的物理机械性能、自修复能力和抑制缺口扩张能力，且这些优良的性能远远超出人类合成的材料<sup>[51]</sup>。其原因是自然生物材料被大自然从分子到纳米、微米尺度上面进行优化重排，形成了具有多尺度的层级结构(hierarchical structures)。尽管不同的生物材料的微结构存在着差异，但是其主要的结构是类似的(图 1.6 所示)，即无机盐组成纳米尺度的薄片和纳米尺度的有机胶原质形成纳米尺度的周期性结构<sup>[51-59]</sup>。下面将通过剪滞模型具体分析形成的这种纳米尺度的层级结构对复合材料的增强机理。



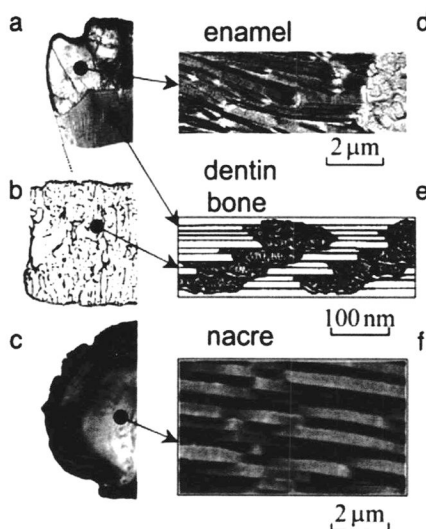


图 1.6. 牙釉质，牙质骨和贝壳等生物材料的微观结构图。可以看出这些材料一般是无机盐组成纳米尺度的薄片和纳米尺度的有机胶原质组成<sup>[51]</sup>。

层级结构中由硬质组分形成的纳米薄片在外场下拉伸时，外加的应力会通过纳米薄片和蛋白质连接区域的剪切力传递到邻近区域(图 1.7(a)和(b))<sup>[51]</sup>，这样避免了材料的应力集中和增强了材料的韧性。假设韧性材料(蛋白质)的剪切模量为  $\tau_y$  且小于其余硬质矿物质的粘结力  $\tau_i$ ，此时复合材料能够承担的最大应力( $\sigma_c$ )可以通过片状的体积( $V_p$ )，片状材料的长径比( $s$ )，片状材料的拉伸强度( $\sigma_p$ )和蛋白质基体的强度( $\sigma_m$ )计算得到<sup>[7]</sup>，且服从下面的公式：

$$\sigma_c = \alpha V_p \sigma_p + (1 - V_p) \sigma_m, \quad (1.13)$$

其中系数  $\alpha$  是和  $s$ 、 $\tau_y$  和  $\sigma_p$  有关。

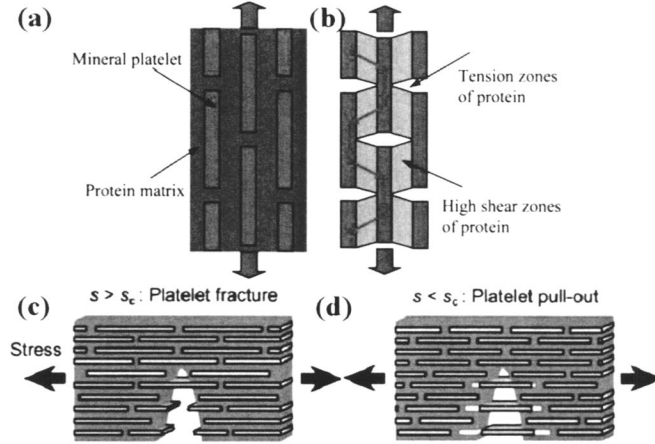
层级结构组成的生物材料在拉伸作用下的断裂模式是和片状材料的长径比( $s$ )有关，当长径比大于某一临界值时( $s > s_c(c)$ )，复合材料的断裂模式是由片状材料断裂造成(图 1.4(c))，此时系数  $\alpha$  可以用下述公式来获得：

$$\alpha = 1 - \frac{\sigma_p}{2\tau_y s}. \quad (1.14)$$

而当长径比小于某一临界值时( $s < s_c(c)$ )，复合材料的断裂模式是由柔性基体的屈服造成(图 1.4(d))，例如片状基体的滑移和柔性基体的失效等。此时系数  $\alpha$  可以用下述公式来获得：

$$\alpha = \frac{\sigma_p}{2\tau_y s} \quad (1.15)$$

在上述公式中界面的粘接力  $\tau_i$  比较弱时 ( $\tau_y > \tau_i$ ), 需要用  $\tau_i$  替换公式中的  $\tau_y$ 。



**图 1.7.** (a)生物材料内部有纳米尺度的硬质材料薄片和有机胶原质组成的层级结构示意图<sup>[51]</sup>; (b)生物材料在外加载荷过程中应力传递示意图和层级结构<sup>[51]</sup>; 在  $s > s_c$ (c)和  $s < s_c$ (d)两种情况下的断裂示意图<sup>[59]</sup>。其中在图(b)中的外加应力(粗红色箭头)可以通过剪切力(细红色箭头)传递到相邻的硬质材料中, 避免了硬质材料的应力集中<sup>[51]</sup>。

### 1.3.3 双网络结构材料增强机理

另外一种新的制备复合材料的方法是形成双网络结构(double-network structure, DN), 如纳米粒子填充高分子复合材料中高分子基体网络和纳米粒子之间通过弱的范式力形成的填料网络组成的双网络结构<sup>[60,61]</sup>; 水凝胶中弱的共价键网络和强的离子键网络组成的双网络结构<sup>[62-66]</sup>等。形成的双网络结构具有优异的力学强度, 拉伸回复率和抑制缺口扩张能力等, 本小节将描述双网络结构对复合材料的增强机理<sup>[67]</sup>。

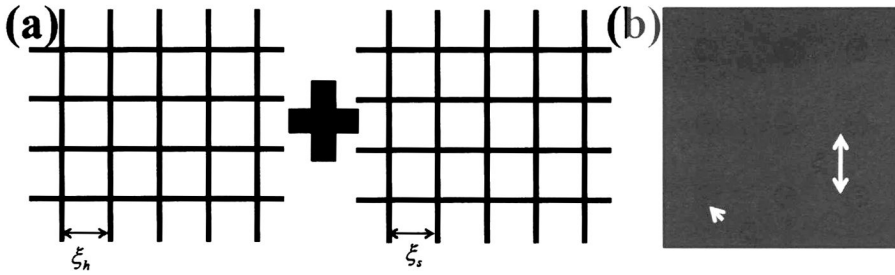


图 1.8. (a)双网络结构示意图。其中  $h$  和  $s$  分别代表模量较高和较低的网络；(b)纳米粒子填充橡胶体系中双网络结构示意图，其中红色圆形代表纳米粒子。

假设双网络是有软和硬两种不可压缩且各向同性的网络独立组成(soft and hard network)，分别标记成  $s$  和  $h$ ，其中网络的尺寸分别是  $\zeta_s$  和  $\zeta_h$ ，如图 1.8(a)所示。此时双网络结构的断裂能增强系数  $\lambda$  可以描述成

$$\lambda \sim \phi_s \frac{\zeta}{a_h} \frac{\mu_h}{\mu_s} \quad (\text{等应力假设}) \quad (1.16)$$

或

$$\lambda \sim \phi_h \frac{\zeta}{a_h} \quad (\text{等应变假设})。 \quad (1.17)$$

其中  $\phi_i$  代表不同组分的体积分数， $a_h$  为缺口扩张临界 Griffith 孔隙大小， $\mu_i$  为不同组分的模量， $\zeta$  为软硬网络网络参数的最大值。

有上述公式 1.13 和 1.14 可以知道，双网络的存在可以显著的增强材料的韧性。通过分析发现其断裂能增强系数  $\lambda$  和前置系数  $\zeta/a_h$  以及模量系数  $\mu_h/\mu_s$  有关。前置系数  $\zeta/a_h$  代表双网络结构可以将应力在更大的范围内传递并耗散，避免了应力集中；模量系数  $\mu_h/\mu_s$  表示软的网络存储断裂能的能力。

纳米粒子填充橡胶复合材料中同样可以认为内部存在着双网络结构，此时双网络是由基体本省的化学交联网络和填料之间通过弱范式力组成的弱的共价键网络(图 1.8(b))。假设尺寸大小为  $\zeta_h$  的纳米粒子均匀分布在基体内部，高分子基体的力学性能表现出弹性特征，此时在外场下材料的失效形式表现为基体的破裂。此时相对于基体而言，断裂能增强系数  $\lambda$  可以表示为

$$\lambda \sim \phi_h \frac{\zeta}{a_s} \frac{\mu_h}{\mu_s} \quad (\text{等应力假设}) \quad (1.18)$$

或者

$$\lambda \sim \phi_n \frac{\zeta}{a_n} \text{ (等应变假设)}. \quad (1.19)$$

由上述公式 1.15 和 1.16 可以知道当添加纳米填料时，填料网络可以显著的增强粒子填充橡胶体系材料体系的断裂能。

## 1.4 纳米粒子补强橡胶体系的机理

### 1.4.1 纳米粒子填充对橡胶体系性能的影响

尽管橡胶具有高弹性、高的回复率等优势，其模量较低(~1 MPa)的缺点限制了其在工农业生产中的应用。1904 年，S.C.mote 发现炭黑的加入可以使得橡胶的拉伸强度达到 28.7 MPa，随后学术界进行了大量的研究发现纳米粒子的加入可以显著的增强其相关性能如力学性能、导电性能等，并建立了相关的唯象模型<sup>[68, 69]</sup>。如京都大学 Toki 教授研究发现随着炭黑含量的增加，其电导率会出现一个阈值，超过此阈值是电导率随着组分含量的增加而基本不变<sup>[70, 71]</sup>。法国 S. Thuillier 教授通过采用扫描电镜、流变仪和力学性能测试发现随着炭黑含量的增加，弹性模量、拉伸强度和磁滞效应得到显著增加<sup>[72]</sup>。法国 J. Rault 教授采用同步辐射 X 射线衍射(WAXD)和核磁共振(NMR)研究发现炭黑等组分的加入会显著降低天然橡胶发生应变诱导结晶的临界值。前人的研究表面纳米粒子的加入会显著改变材料的相关性能<sup>[73, 74]</sup>。同时粒子填充橡胶体系的独有现象如Payne效应<sup>[75-77]</sup>和Mullins效应<sup>[78]</sup>，也是和填料颗粒凝聚体在剪切和往复拉伸场下的破坏与重新团聚有关。

### 1.4.1 纳米粒子填充对橡胶体系性能的影响机理

炭黑填料网络对橡胶体系性能增强自从其被发现之后就被学术界和工业界广泛研究。对填料网络的补强机理，不同的研究人员通过各自的实验得到不同的结果并作出相应的解释。目前主要研究结果如下：

1). 弱键和强键学说<sup>[79]</sup>：Parkinson 和 Blanchard 通过分析一系列不同型号的炭黑补强橡胶体系的力学性能参数得出以下结论：具有高的表面活性的填料才具有高的补强效果。他们认为炭黑和橡胶界面存在着作用力不同的键结合结构，即强的化学键和弱的物理结合键。橡胶的应力软化现象(Mullins

effect)是由弱的物理结合键的断裂构成,此时在应力作用下部分炭黑与橡胶基体之间发生脱落,降低了其对复合体系力学性能的贡献。

2). VTG 模型<sup>[80]</sup>:在 VTG 模型中,复合材料的模量是由有种种不同组分贡献的即粘弹性的橡胶基体和通过范式力组成的非线性的凝聚体网络。在循环形变过程中,凝聚体之间的相互作用力会发生破坏与恢复,此时分子链与填料之间和滑移和凝聚体之间网络的破坏会显著的耗散能量。

3). 双网络模型<sup>[81]</sup>:该模型主要认为在粒子填充橡胶体系中,填料粒子之间通过弱的范式力连接形成的填料网络和橡胶本体组成的化学交联网络一起构建了双网络结构(double network, DN),形成的双网络结构可以显著的增强材料相关性能如模量和缺口断裂性能等。

4). 橡胶大分子的链滑动学说<sup>[82-84]</sup>:该理论的核心思想是橡胶分子链能够在炭黑表面发生滑动,由此半定量的解释了补强理论。炭黑粒子表面有着许多活性不同的羧基等基团,使得其与橡胶分子链之间存在着多种不同的结合能量,如弱的范式力以及少量的化学吸附等。吸附的分子链在外场作用下会滑动和伸长。

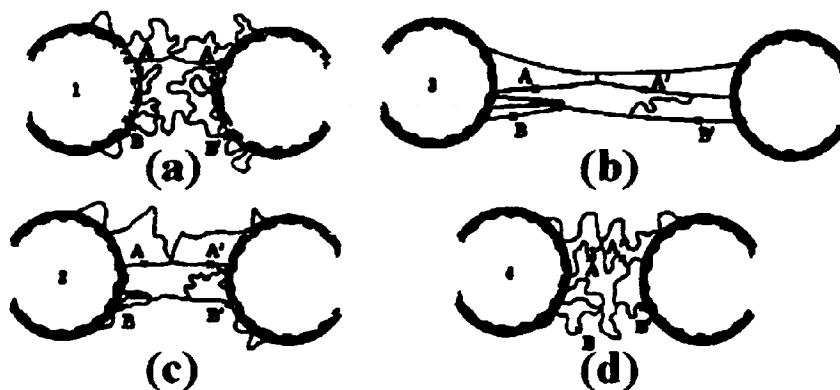


图 1.9. 橡胶大分子滑动学说补强机理的模型示意图: (a)未发生应变; (b)小应变拉伸; (c)大应变拉伸; (d)回复状态<sup>[80]</sup>。

## 1.5 聚合物的取向形态

当线型高分子链充分伸直时,其长度可以达到分子链宽度方向的成百上千倍,这种几何的不对称性,使其在外场下很容易沿着外场力的方向发生择优排列,这就是取向。高分子材料的取向包括分子链、链段和片晶等。

对于未取向的高分子材料而言,其链段或者分子链在高分子材料基体中呈现出各向同性分布的特征,因此其力学性能同样呈现出各向同性的特征。对取向的高分子材料,当外场作用力沿着分子链或者链段方向时,此时外场作用力主要由分子链或者链段中的共价键承担;而当外场作用力垂直于分子链或者链段时,外场作用力主要由范式力承担,因此材料表现出各向异性的特征<sup>[80]</sup>。

取向的高分子材料一般可以分为两类即单轴取向和双轴取向。单轴取向主要是高分子链沿着某一方向严格规整排列;双轴取向又称为平面取向,表现为分子链在整个平面上无规排列,而在第三个方向(通常是厚度方向)上严格规整排列<sup>[88]</sup>。单轴取向最显著的例子是超高分子量聚乙烯纤维(UHMWPE)。一般在纤维制备过程中,从挤出机口模中出来的冻胶原丝已经有部分取向了,随后后续的牵引拉伸使得取向度进一步得到的拉伸<sup>[85, 86]</sup>。高分子材料薄膜样品在单轴拉伸过程中会发生单轴拉伸取向(图 1.17),此时分子链沿着拉伸方向规整排列,诱导材料沿着拉伸方向力学性能显著增强,但是在垂直于拉伸方向性能确呈现出下降的趋势<sup>[87]</sup>。因此一般使用的薄膜样品如锂电池隔膜,包装膜等都是呈现出双轴取向(平面取向)的特点。

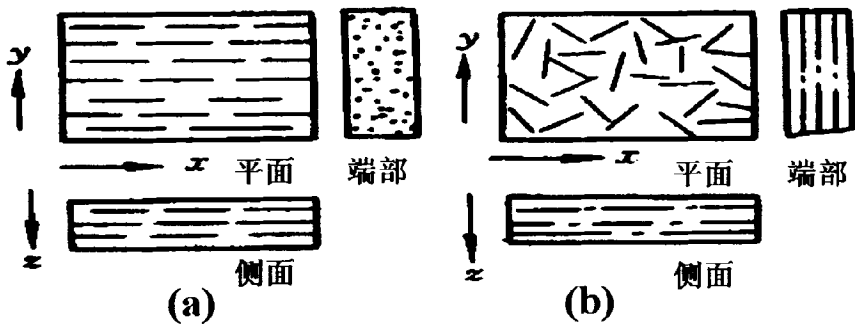


图 1.8. 单轴取向(a)和双轴取向(b)薄膜分子链排列示意图<sup>[88]</sup>。

## 1.6 研究结构与性能的方法

高分子材料的微观结构可以直接影响材料物理和化学性能。本小节主要介绍常规离线研究结构与性能的方法<sup>[28]</sup>和最近发展的原位在线研究结构与性能关系的方法。

### 1.6.1. 常规离线研究方法

1) 力学性能测试: 高分子材料的力学性能主要指材料的屈服和断裂强度、杨氏模量以及断裂伸长率等。试验方法有很多种, 如拉伸和压缩、剪切、应力松弛和蠕变等。静态力学性能测试一般采用静态万能材料试验机, 获得材料在拉伸(压缩)过程中的应力应变曲线, 同时也可以采用 CCD 原位观察样品在拉伸过程中宽度变化, 获得样品的真实应力应变曲线。基于应力应变数据获得材料的强度、模量和断裂伸长率等力学参数。

2) 结晶度测定: 结晶度用来表示高分子材料中结晶区域所占的百分比, 通常由体积百分数或者质量百分数来表示。测定结晶度的方法有 X 射线衍射法、差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)、红外吸收光谱法等。

3) 微观结构的测定: 微观结构包括材料的聚集态结构和填料网络的结构。聚集态结构指高分子链在三维空间中的几何排列, 包括非晶态和晶态结构、取向结构等。填料网络的结构是指填料颗粒或者是团聚体在材料本体中的三维空间分布。目前研究微观结构一般有以下方法: 空间分辨为微米左右的光学显微镜(OM)、纳米级分辨的扫描和透射电子显微镜(SEM/TEM)、适合于和外场连用的小角 X 射线散射和宽角 X 射线衍射(研究尺度从埃到百纳米左右)等。

### 1.6.2 原位在线检测技术

上小节介绍的测定微观结构、结晶度和力学性能的离线研究方法一般是相互独立的。然而, 研究高分子材料的结构与性能关系最直接的方法是把两者结合起来, 原位在线检测材料在外场作用下的结构演化与相应的性能变化, 通过理论将两则耦合起来, 建立起结构与性能之间的关系。例如, 通过 X 射线散射技术或者显微红外成像技术原位获得材料在拉伸过程中的结构

变化,结合拉伸过程中的应力应变曲线,建立起材料外场下结构变化与性能的关系。

### 1) 红外光谱技术

红外光谱(IR)是研究波长为 0.7-1000  $\mu\text{m}$  的红外光与样品的相互作用,它是表征高分子材料的物理性质与化学结构的一种重要常规检测工具。通常来说红外光谱分为三个部分:即近红外、中红外和远红外区。我们日常研究中广泛使用的是中红外光谱(波长范围 2.5~25  $\mu\text{m}$ ),主要反映了物质吸收光子能量后分子振动能级之间的跃迁。目前中红外吸收光谱可以获得高分子材料的化学结构、立构规整性、非晶态和晶态、构象和取向信息等<sup>[90]</sup>。

IR 定量表征材料内部微观结构的含量如构象有序程度和结晶度等参数是通过 Lamber-Beer(LB)定律获得的,该定律主要通过下述公式计算得到:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = ab \quad (1.20)$$

其中  $A$  为吸收度,  $I_0$  和  $I$  分别代表入射和穿透样品之后红外光的强度,  $a$  为吸收系数,  $b$  为样品的厚度。

目前商用的傅里叶光谱仪具有光通量高、信噪比高、波数精度高及快速扫描等特点,能快速观察随着时间增加高分子材料内部微观结构变化,结合力学温度等参数,建立起结构与性能的演化关系。

随着科学技术的发展,显微红外成像技术获得了快速发展(图 1.9 所示),其一般是有红外光谱仪和显微镜耦合连用组成。与常规红外光谱相比,显微红外成像技术主要添加了光学显微镜和面阵探测器(focal plane array, FPA)。面阵探测器是由几千个独立的探测点组成,排列成一个矩阵面,每个探测点同时采集对应实空间位置的红外光谱,结合显微镜获得的照片,获取特定空间区域高空间分辨的结构分布信息<sup>[91]</sup>。国家同步辐射实验室(NSRL)红外与远红外线站采用的 FPA 是由 64×64 个点阵单元组成,采集范围是 250×250  $\mu\text{m}^2$ ,而显微镜对应的采集视野大小是 300×300  $\mu\text{m}^2$ 。



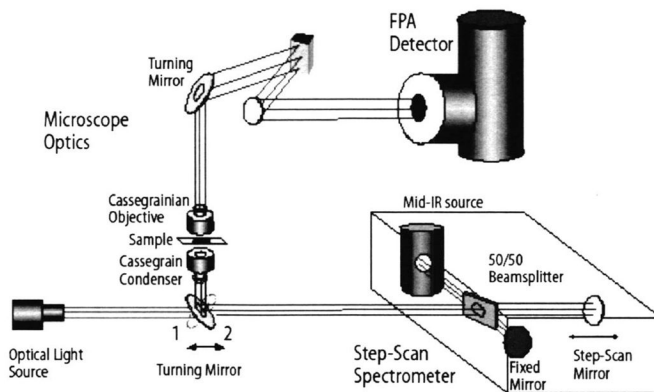


图 1.9. 显微红外光谱仪结构示意图<sup>[91]</sup>。

显微红外成像技术在较短时间（合肥光源红外站在  $4\text{ cm}^{-1}$  和 128 扫描次数的条件下单组数据采集时间是 3.5 min）内可以同时获取数千个红外吸收谱图，具有微米级别的空间分辨率，通过分析对应区域的红外峰的强度分布，就可以获得对应空间区域高空间分辨的结构分布信息。同时由于数据采集时间短，这样就可以获得在外场下内部结构随着时间的演化如结晶和取向度的变化等。

图 1.10 是利用显微红外成像技术原位研究等规聚丙烯(iPP)在等温结晶过程中球晶边缘构象有序的变化实例<sup>[92]</sup>。其中  $1303\text{ cm}^{-1}$  代表着晶体吸收峰，而  $998\text{ cm}^{-1}$  代表着构象有序的吸收峰。如图 1.10A 所示，一系列的光学显微镜照片显示了在温度为  $142\text{ }^{\circ}\text{C}$  下 iPP 球晶的生长动力学过程。通过分析  $1303$  与  $998\text{ cm}^{-1}$  的空间分布发现在熔体区域， $998\text{ cm}^{-1}$  的强度明显的低于晶体区域的吸收强度，且熔体区域的吸收强度保持不变。将  $998\text{ cm}^{-1}$  特征峰的强度分布与对应的显微镜中球晶的边界对比发现， $998\text{ cm}^{-1}$  在球晶边界之外还是存在着弱的信号，而在远离球晶区域强度为 0，显示出其对晶体生长前段非常敏感。 $1303\text{ cm}^{-1}$  的信号只在显微镜中球晶区域出现，这与前人使用常规 FTIR 所研究等规聚丙烯的熔体结晶的结果一致。结合  $998\text{ cm}^{-1}$  和  $1303\text{ cm}^{-1}$  的强度分布发现，球晶在生长过程中球晶边缘存在着部分的构象有序。

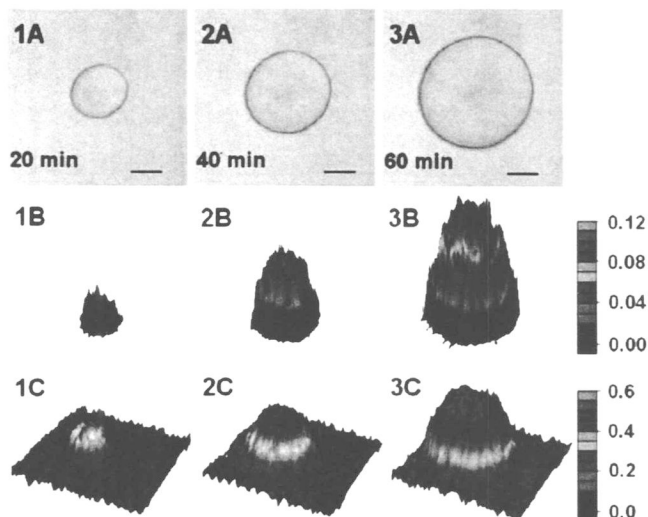


图 1.10 (A)单个球晶生长过程的原位显微镜照片；(B)和(C)与之相对应的不同代表不同构象有序程度的构象峰强度的空间分布图。其中(B)代表  $1303\text{ cm}^{-1}$  谱带，(C)代表  $998\text{ cm}^{-1}$  谱带。1-3 对应在  $142\text{ }^{\circ}\text{C}$  等温结晶过程中几个不同的时间点。图中长度标尺为  $50\mu\text{m}$ <sup>[92]</sup>。

## 2) X 射线衍射技术

当 X 射线入射到具有周期为  $d$  且和 X 射线波长具有相同数量级的原子面时，X 射线在周期性的结构中会发生衍射。假设入射的 X 射线与原子面之间的夹角为  $\theta$ ，从图 1.11 可以知道入射 X 射线与周期为  $d$  的原子面发生衍射的条件是相邻的 X 射线衍射的光程差等于入射 X 射线波长的整数倍<sup>[93]</sup>，即

$$2d \sin \theta = n\lambda, n=1, 2, 3, \dots \quad (1.21)$$

这就是著名的布拉格公式(Bragg)，其中  $d$  为原子面的间距（晶面间距）； $2\theta$  为衍射角， $\lambda$  为入射 X 射线的波长。

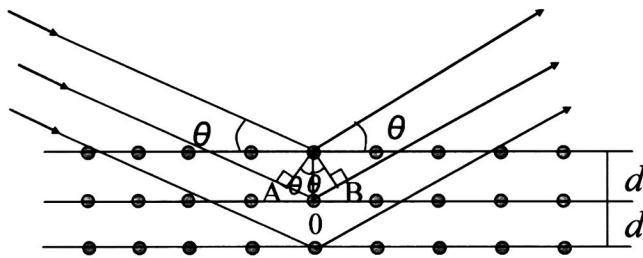


图 1.11. X 射线在具有周期为  $d$  的原子面发生散射的示意图。

X 射线衍射技术一般分为小角 X 射线散射(small angle X-rays scattering, SAXS)和宽角 X 射线衍射技术(wide angle X-rays diffraction, WAXD)。虽然两

者都是以 X 光作为光源,但是两者在仪器、实验原理和应用范围上面存在着较大差异。小角 X 射线散射的散射角 $\theta$ 一般小于 $2^\circ$ ,测量的尺度在几十到几百纳米,而宽角 X 射线衍射的衍射角 $\theta$ 一般较大,测量的尺度在埃到纳米左右。小角 X 射线散射是由于体系电子密度不均匀造成的,此时散射光的强度、散射角和体系不同组分的尺寸、形状和含量密切相关,因此小角 X 射线散射一般用于测试聚合物中的几十到百纳米左右的空间结构如孔隙的尺寸和分布、熔体和溶液结晶过程中的 shish 和片晶等。宽角 X 射线衍射由于 $\theta$ 角较大,其一般表征的是高分子材料的晶体结构等。

高分子材料一般并不是完全结晶的,表现为由晶区和非晶区“两相”组成。通过采用高斯函数拟合的方法,分别得到不同晶面衍射峰的峰面积(area),峰位(position)和半峰宽(peak width at half height wide)。此时结晶度(crystallinity index, CI)可以通过下述公式进行计算:

$$CI = \frac{\sum_{crystal} 2\pi \int \sin \phi d\phi \int I(s) ds}{\sum_{total} 2\pi \int \sin \phi d\phi \int I(s) s^2 ds} \quad (1.22)$$

其中  $I(s)$  是不同晶面衍射峰的衍射强度分布;  $s = 2(\sin \theta / \lambda)$  是倒易空间中的倒易矢量,  $\lambda$  是 X 射线的波长,  $2\theta$  是散射角,  $\phi$  是拉伸方向和不同晶面散射矢量之间的夹角。

根据高斯函数拟合曲线获得的对应晶面的峰位参数,通过布拉格公式可以计算出不同晶面的晶面间距,这样可以计算出晶体在外场下晶格参数的变化。通过 Scherrer 公式拟合得到不同晶面的峰位和半峰宽数据,可以计算出晶粒沿着不同晶面的晶粒尺寸参数<sup>[94]</sup>, 公式为:

$$L_{hkl} = k\lambda / (\beta \cos \theta), \quad (1.23)$$

其中  $L_{hkl}$  为沿着  $hkl$  晶面的晶粒尺寸;  $k$  为 Scherrer 形状因子;  $\theta$  为衍射角;  $\beta$  为高斯拟合得到的衍射峰半高宽(计算中用弧度表示)。在 X 射线波长为 1.24 埃时,晶粒尺寸的计算公式可以描述成:

$$L_{hkl} = 3.326 / (\beta \cos \theta) \text{ nm} \quad (1.24)$$

图 1.12(a)是我在拉伸天然橡胶过程中某一时刻的 2 维宽角 X 射线衍射图(2D-WAXD),图中可看到主要有 5 个衍射弧,对应着不同的衍射角,而且图中看出衍射弧在方位角上面并不是均匀分布的,显示出天然橡胶拉伸诱导的晶体呈现出取向的特征,(b)图是通过 Fit2D 软件由 2D 衍射图转化的

对应一维积分曲线图以及通过高斯拟合得到的不同衍射峰。在图(a)和(b)中可以看到存在着 5 个衍射峰，分别对应的是天然橡胶晶体的 200、201、120、002 和 202 晶面。在波长为 1.24 埃，对应的  $2\theta$  值为  $11.51^\circ$ 、 $14.32^\circ$ 、 $16.93^\circ$ 、 $19.0^\circ$  和  $20.8^\circ$ <sup>[95]</sup>。

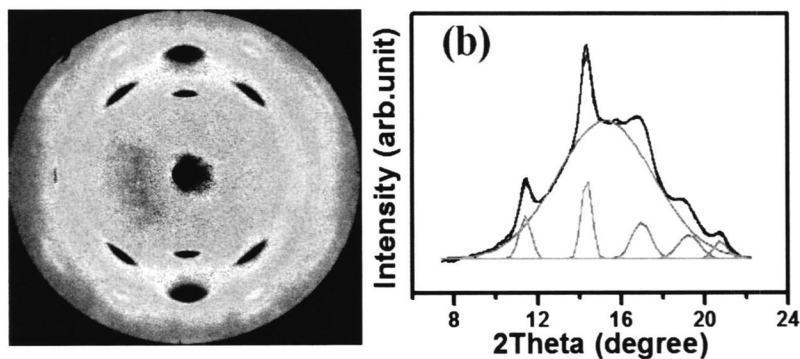


图 1.12.(a)天然橡胶拉伸过程中的二维宽角衍射图；(b)对应的一维积分曲线图。

最近一二十年来，随着同步辐射 X 射线光源、X 射线聚焦技术和探测器技术的快速发展，微聚焦 X 射线衍射方法(micro-beam X-rays diffraction)逐渐成熟并广泛的应用学术科研领域中。目前上海光源的微聚焦线站(BL15U)的光斑已经可以实现亚微米的尺度，其工作原理如下图 1.14 所示。线站中微聚焦 X 射线的光斑位置和显微镜的焦点位置保持在同一点，此时当采用光学显微镜(optical microscope)获得指定位置之后，通过步进电机切换至 Mar 165CCD 探测器，曝光之后就可以获得显微镜所指区域的 X 射线衍射图案。

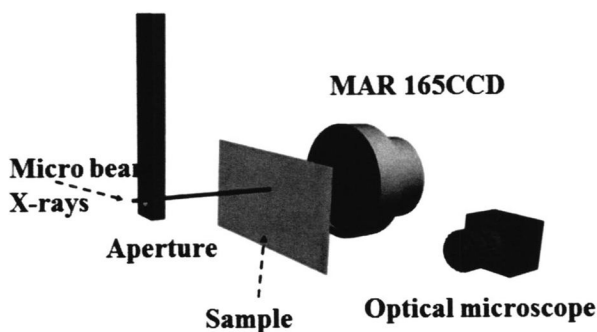
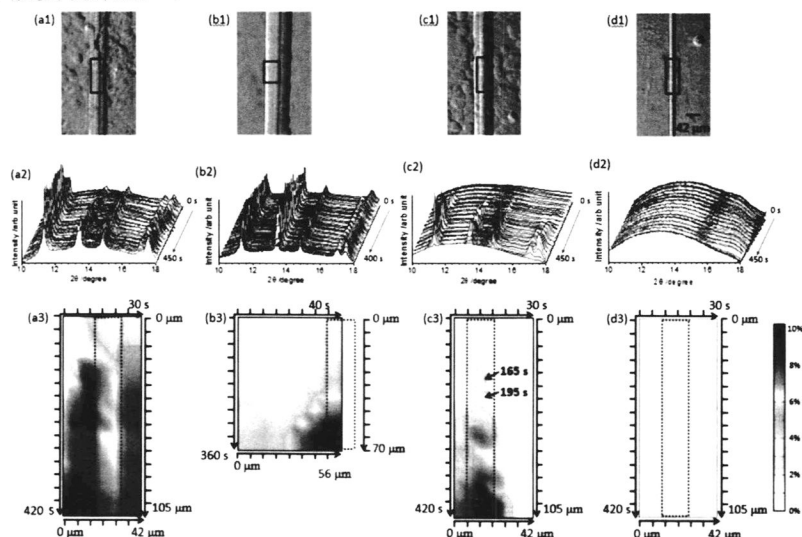


图 1.14 上海光源微聚焦线站工作原理图。

图 1.15 是微聚焦 X 射线衍射技术在高分子领域的一个应用。通过采用拉伸玻璃纤维(glass fiber)的方式给 iPP 施加一个剪切力，观察 iPP 熔体在剪

切之后等温结晶过程中的预有序行为。采用光斑大小为  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  的微聚焦 X 射线扫描纤维周围不同区域以获得高空间的 2D 结晶度分布。实验发现流动场在低温下( $160^\circ\text{C}$ )诱导产生结晶度大致在  $(0.6 \pm 0.3)\%$  的预有序,而在高温下( $180^\circ\text{C}$ )流动场诱导的预有序是非晶结构,在降至低温之后需要经过诱导期才能实现结晶<sup>[7]</sup>。



**图 1.15** 玻璃纤维拉伸 iPP 诱导生成预有序对的示意图, 其中(a1-d1)分别是在  $160^\circ\text{C}$ 、 $170^\circ\text{C}$ 、 $175^\circ\text{C}$ 和  $180^\circ\text{C}$ 拉伸之后降至  $138^\circ\text{C}$ 等温结晶 10 min 的显微镜照片, 对应的一维衍射曲线(a2-d2)和 2D 的结晶度分布图(a3-d3)<sup>[7]</sup>。

### 3) X 射线显微成像技术

X 射线显微成像技术(transmission X-rays microscope, TXM)的基本原理是当 X 射线穿过样品时, 其和样品之间发生相互作用, 造成 X 射线的振幅和相位发生变化, 获得材料在某一固定角度时厚度方向上面材料结构信息信号叠加的投影图, 随后通过旋转得到不同角度的二维投影图, 并通过三维重构获得材料不同组分在三维空间分布。三维 X 射线成像技术又称为计算机辅助断层扫描技术 (Computed Tomography, 简称 nano-CT), 其基本原理如图 1.16 所示<sup>[96, 97]</sup>。目前国内主要的三维成像站有北京光源硬 X 射线成像站、合肥光源软 X 射线显微成像站、上海光源 X 射线成像及生物医学应用光束线站(BL13W1)和软 X 射线谱学显微光束线站(BL08U)。

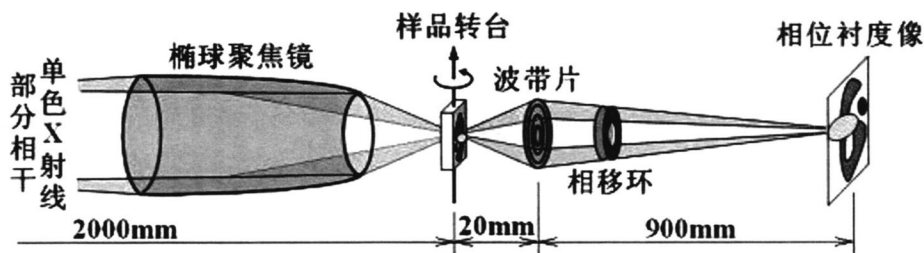


图 1.16 北京光源硬 X 射线成像站三维成像显微技术原理示意图<sup>[97]</sup>。

图 1.17 是采用同步辐射 X 射线成像技术获得的聚乙烯颗粒中二氧化硅包埋的铬催化剂在聚乙烯基体中的片层图(slice)。其中明亮的部分是二氧化硅，灰色的部分是聚乙烯基体而黑色部分是孔隙(void)。催化剂在聚乙烯基体中并不是均匀分布的，且在催化生成聚乙烯过程中催化剂周围存在着部分的孔隙<sup>[98]</sup>。

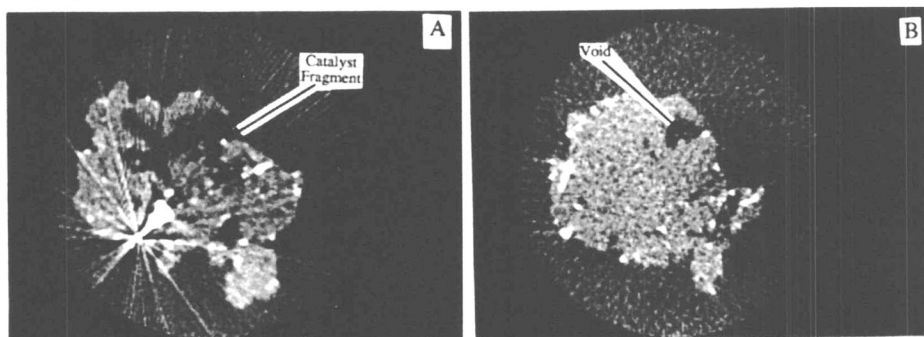


图 1.17 硬 X 射线成像技术获得的聚乙烯颗粒的片层图<sup>[98]</sup>。

## 1.7. 本论文的研究内容和创新点

1) 经典的流动场诱导结晶的理论中只考虑到流动场对熔体初态的影响并假设终态是保持不变的。通过采用同步辐射宽角 X 射线衍射技术(SR-WAXD)研究了天然橡胶在单轴自由拉伸和单轴受限拉伸过程中的结构演化。发现天然橡胶在单轴自由拉伸过程中应变诱导的晶体呈现出单轴取向的特征，而单轴受限拉伸过程中应变诱导的晶体呈现出类似于单晶取向的特征且晶体的  $c$  轴和  $a$  轴分别沿着拉伸方向和受限方向。表面在流动场诱导结晶过程中的终态随着我们外场参数的变化是会发生变化的。通过分子动力学软件 Materials Studio 计算了当受限方向分别沿着  $a$  和  $b$  轴时晶体自由能的增

加,发现在拉伸比是 3.3 时受限方向沿着  $b$  轴时的自由能增加要比沿着  $a$  轴的自由能增加大 0.086 kJ/mol。定量的证明了受限拉伸诱导的晶体  $a$  轴沿着受限方向时晶体更加的稳定,同时表面在拉伸流动场诱导结晶中需要考虑终态自由能对整体成核结晶驱动力的影响。通过将不同终态的自由能耦合入经典的流动场诱导结晶理论中,定量的解释了我们的实验现象。我们的实验同时表面受限拉伸是制备具有多晶结构且类似于单晶取向的功能性材料的有效方法。

2) 通过采用自制的微型拉伸装置和显微红外成像的拼接(mapping)技术获得了橡胶在拉伸过程中不同应变下缺口尖端附近的结晶强度分布。结果显示在拉伸过程中随着距离缺口尖端(crack tip)尺寸的增加,结晶度呈现出震荡形式的下降,整个二维上面显示缺口周围存在着结晶度高低起伏的周期性结构。结合结晶度和模量的对应关系,表面橡胶在拉伸过程中缺口周围形成了软硬交替的层级结构。形成的这种层级结构可以显著的将应力传递的更远,避免应力集中和增强材料的韧性。

3) 通过采用自制的微型拉伸装置和微聚焦 X 射线扫描技术,获得了缺口尖端附近在不同应变下真实的结晶度分布。结果显示橡胶在拉伸过程中随着距离缺口尖端尺寸的增加,结晶度在一维上面表现出震荡形式的下降。二维的结晶度分布表面天然橡胶在拉伸过程中缺口周围存在着结晶度高低起伏的双网络结构,结合结晶和模量的对应关系,发现缺口周围存在着软硬交替的双网络模型。理论分析显示双网络模型可以将应力可以在更大区域范围内传递并耗散掉,显著增强材料的韧性;定量计算表面相对于结晶度均匀分布的体系,双网络结构可以使材料的断裂能在应变 5.5 时呈现出三个量级的形式增强。这一工作揭示天然橡胶自增强源于小应变下分子尺度的构象变化、纳米尺度的片晶和微米尺度双网络结构构成的多尺度层级结构的协同效应。

4) 采用三维 X 射线成像技术,获得了含炭黑填充的天然橡胶在拉伸前和拉伸后炭黑凝聚体的三维分布。三维重构结果显示炭黑在橡胶基体中是不均匀分布的,炭黑凝聚体的尺寸主要分布在 200-400nm 区间,且呈现出不均匀分布的特征。3 维上面炭黑凝聚体的不均匀分布会诱导纳米空隙的生成,进而造成应力集中和降低材料的力学性能。统计分析发现在拉伸前指定尺寸的凝聚体含量(相邻凝聚体之间的间距)随着尺寸(间距)的增加呈现出下降的趋势;在应变 3 时这个下降过程中伴随着震荡,显示出拉伸使得凝聚体发生破坏;同时发现相邻凝聚体之间的间距在应变 3 时存在这最合适的间距,表面拉伸使得网络更加的均匀结合双网络模型,发现炭黑网络的破坏会降低其对

复合体系力学性能的贡献,这是 Payne 效应的一个直接证据。我们的工作同时显示成像技术非常适合于研究静态和拉伸条件下填料网络的结构与性能关系。

## 参考文献

- [1]. Tosaka, M., Senoo, K., Kohjiya, S., etc. Crystallization of stretched network chains in cross-linked natural rubber[J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, 101 (8): 084909.
- [2]. Tian, N., Zhou, W., Cui, K., etc. Extension Flow Induced Crystallization of Poly(ethylene oxide)[J]. *Macromolecules*, 2011, 44 (19): 7704-7712.
- [3]. Yan, T., Zhao, B., Cong, Y., etc. Critical Strain for Shish-Kebab Formation[J]. *Macromolecules*, 2009, 43 (2): 602-605.
- [4]. Nie, Y., Gao, H., Wu, Y., etc. Thermodynamics of strain-induced crystallization of random copolymers[J]. *Soft matter*, 2013, 10 (2): 343-347.
- [5]. Yu, F., Zhang, H., Wang, Z., etc. Overshoots in Stress and Free Energy Change during the Flow-Induced Crystallization of Polymeric Melt in Shear Flow[J]. *Chin. J. Polym. Sci.*, 2010, 28 (4): 657-666.
- [6]. Ma, Z., Balzano, L., van Erp, T., etc. Short-Term Flow Induced Crystallization in Isotactic Polypropylene: How Short Is Short?[J]. *Macromolecules*, 2013, 46 (23): 9249-9258.
- [7]. Su, F., Zhou, W., Li, X., etc. Flow-Induced Precursors of Isotactic Polypropylene: An in Situ Time and Space Resolved Study with Synchrotron Radiation Scanning X-ray Microdiffraction[J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (13): 4408-4416.
- [8]. Hayashi, Y., Matsuba, G., Zhao, Y. F., etc. Precursor of shish-kebab in isotactic polystyrene under shear flow[J]. *Polymer*, 2009, 50 (9): 2095-2103.
- [9]. Kanaya, T., Polec, I. A., Fujiwara, T., etc. Precursor of Shish-Kebab above the Melting Temperature by Microbeam X-ray Scattering[J]. *Macromolecules*, 2013, 46 (8): 3031-3036.
- [10]. Sharma, L., Ogino, Y., Kanaya, T., etc. Semi-continuous shear flow investigation into medium and high molecular weight polyhydroxybutyrate blends[J]. *Polym Polym Compos*, 2007, 15 (2): 161-165.
- [11]. Shen, B., Liang, Y. R., Kornfield, J. A., etc. Mechanism for Shish Formation under Shear Flow: An Interpretation from an in Situ Morphological Study[J]. *Macromolecules*, 2013, 46 (4): 1528-1542.



- [12]. D'Haese, M., Mykhaylyk, O. O., Van Puyvelde, P. On the Onset of Oriented Structures in Flow-Induced Crystallization of Polymers: A Comparison of Experimental Techniques[J]. *Macromolecules*, 2011, 44 (7): 1783-1787.
- [13]. Heeley, E. L., Fernyhough, C. M., Graham, R. S., etc. Shear-induced crystallization in blends of model linear and long-chain branched hydrogenated polybutadienes[J]. *Macromolecules*, 2006, 39 (15): 5058-5071.
- [14]. Mykhaylyk, O. O., Chambon, P., Graham, R. S., etc. The specific work of flow as a criterion for orientation in polymer crystallization[J]. *Macromolecules*, 2008, 41 (6): 1901-1904.
- [15]. Kumaraswamy, G., Issaian, A. M., Kornfield, J. A. Shear-Enhanced Crystallization in Isotactic Polypropylene. 1. Correspondence between in Situ Rheo-Optics and ex Situ Structure Determination[J]. *Macromolecules*, 1999, 32 (22): 7537-7547.
- [16]. Kumaraswamy, G., Kornfield, J. A., Yeh, F., etc. Shear-Enhanced Crystallization in Isotactic Polypropylene. 3. Evidence for a Kinetic Pathway to Nucleation[J]. *Macromolecules*, 2002, 35 (5): 1762-1769.
- [17]. Azzurri, F., Alfonso, G. C. Lifetime of shear-induced crystal nucleation precursors[J]. *Macromolecules*, 2005, 38 (5): 1723-1728.
- [18]. Matsuba, G., Ito, C., Zhao, Y. F., etc. In situ small-angle X-ray and neutron scattering measurements on a blend of deuterated and hydrogenated polyethylenes during uniaxial drawing[J]. *Polym. J.*, 2013, 45 (3): 293-299.
- [19]. Andrews, E. H. Crystalline Morphology in Thin Films of Natural Rubber .2. Crystallization under Strain[J]. *Proc. R. Soc. Lond. A-Math. Phys. Sci.*, 1964, 277 (1370): 562-570.
- [20]. Mykhaylyk, O. O., Chambon, P., Impradice, C., etc. Control of Structural Morphology in Shear-Induced Crystallization of Polymers[J]. *Macromolecules*, 2010, 43 (5): 2389-2405.
- [21]. Yang, Y., Xu, J. T., Du, B. Y., etc. Morphological change of asymmetric oxyethylene/oxybutylene block copolymers induced by montmorillonite[J]. *J. Chem. Phys.*, 2008, 128 (15): 154902.
- [22]. Keum, J. K., Zuo, F., Hsiao, B. S. Formation and Stability of Shear-Induced Shish-Kebab Structure in Highly Entangled Melts of UHMWPE/HDPE Blends[J]. *Macromolecules*, 2008, 41 (13): 4766-4776.

- [23]. Somani, R. H., Yang, L., Hsiao, B. S., etc. Shear-Induced Molecular Orientation and Crystallization in Isotactic Polypropylene: Effects of the Deformation Rate and Strain[J]. *Macromolecules*, 2005, 38 (4): 1244-1255.
- [24]. Yeh, G. S. Y. Strain-induced crystallization II. Subsequent fibrillar-to-lamellar transformation[J]. *Polym. Eng. Sci.*, 1976, 16 (3): 145-151.
- [25]. Alam, M. M., Osaka, H., Asano, T. Biaxial orientation mechanism of drawn natural rubber. III. Determination of the orientation function from wide-angle x-ray diffraction pattern[J]. *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics*, 2008, 47 (2): 317-337.
- [26]. Sharma, L., Ogino, Y., Kanaya, T., etc. Fiber formation in medium and ultra-high-molecular-weight polyhydroxybutyrate blends under shear flow[J]. *Macromol. Mater. Eng.*, 2004, 289 (12): 1068-1073.
- [27]. Somani, R. H., Hsiao, B. S., Nogales, A., etc. Structure development during shear flow induced crystallization of i-PP: In situ wide-angle X-ray diffraction study[J]. *Macromolecules*, 2001, 34 (17): 5902-5909.
- [28]. Sun, X., Li, H., Wang, J., etc. Shear-induced interfacial structure of isotactic polypropylene (iPP) in iPP/fiber composites[J]. *Macromolecules*, 2006, 39 (25): 8720-8726.
- [29]. Liu, H., Huo, H. Competitive growth of alpha- and beta-crystals in isotactic polypropylene with versatile nucleating agents under shear flow[J]. *Colloid Polym Sci*, 2013, 291 (8): 1913-1925.
- [30]. Katz, J. R. Röntgenspektrographische Untersuchungen am gedehnten Kautschuk und ihre mögliche Bedeutung für das Problem der Dehnungseigenschaften dieser Substanz[J]. *Naturwissenschaften*, 1925, 13 (19): 410-416.
- [31]. Flory, P. J. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers.1. Crystallization Induced by Stretching[J]. *J. Chem. Phys.*, 1947, 15 (6): 397-408.
- [32]. Flory, P. J. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers .2. Simplified Derivation of Melting-Point Relationships[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1947, 15 (9): 684-684.
- [33]. Flory, P. J. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers .4. A Theory of Crystalline States and Fusion in Polymers, Copolymers, and Their Mixtures with Diluents[J]. *J. Chem. Phys.*, 1949, 17 (3): 223-240.
- [34]. Fox, T. G., Flory, P. J., Marshall, R. E. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers.6. Incipient Crystallization in Stretched Vulcanized Rubber[J]. *J. Chem. Phys.*, 1949, 17 (8): 704-706.

- [35]. Schultz, J. M., Hsiao, B. S., Samon, J. M. Structural development during the early stages of polymer melt spinning by in-situ synchrotron X-ray techniques[J]. *Polymer*, 2000, 41 (25): 8887-8895.
- [36]. Mao, Y., Burger, C., Li, X., etc. Time-Resolved Synchrotron X-ray Scattering Study on Propylene-1-Butylene Random Copolymer Subjected to Uniaxial Stretching at High Temperatures[J]. *Macromolecules*, 2011, 45 (2): 951-961.
- [37]. Mao, Y., Li, X., Burger, C., etc. Structure Development during Stretching and Heating of Isotactic Propylene-1-Butylene Random Copolymer: From Unit Cells to Lamellae[J]. *Macromolecules*, 2012, 45 (17): 7061-7071.
- [38]. Kimata, S., Sakurai, T., Nozue, Y., etc. Molecular Basis of the Shish-Kebab Morphology in Polymer Crystallization[J]. *Science*, 2007, 316 (5827): 1014-1017.
- [39]. Krigbaum, W. R., Roe, R. J. Diffraction Study of Crystallite Orientation in Stretched Polychloroprene Vulcanizate[J]. *J Polym Sci Part A*, 1964, 2 (10P): 4391-&.
- [40]. Yeh, G. S. Y. Strain-induced crystallization I. Limiting extents of strain-induced nuclei[J]. *Polym. Eng. Sci.*, 1976, 16 (3): 138-144.
- [41]. Yeh, G. S. Y., Hong, K. Z. Strain-induced crystallization, Part III: Theory[J]. *Polym. Eng. Sci.*, 1979, 19 (6): 395-400.
- [42]. Toki, S., Sics, I., Ran, S. F., etc. New insights into structural development in natural rubber during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction[J]. *Macromolecules*, 2002, 35 (17): 6578-6584.
- [43]. Tosaka, M., Murakami, S., Poompradub, S., etc. Orientation and Crystallization of Natural Rubber Network As Revealed by WAXD Using Synchrotron Radiation[J]. *Macromolecules*, 2004, 37 (9): 3299-3309.
- [44]. Kohjiya, S., Tosaka, M., Furutani, M., etc. Role of stearic acid in the strain-induced crystallization of crosslinked natural rubber and synthetic cis-1,4-polyisoprene[J]. *Polymer*, 2007, 48 (13): 3801-3808.
- [45]. Ikeda, Y., Yasuda, Y., Hijikata, K., etc. Comparative study on strain-induced crystallization behavior of peroxide cross-linked and sulfur cross-linked natural rubber[J]. *Macromolecules*, 2008, 41 (15): 5876-5884.
- [46]. Le Cam, J. B., Toussaint, E. The Mechanism of Fatigue Crack Growth in Rubbers under Severe Loading: the Effect of Stress-Induced Crystallization[J]. *Macromolecules*, 2010, 43 (10): 4708-4714.

- [47]. Rublon, P., Huneau, B., Saintier, N., etc. In situ synchrotron wide-angle X-ray diffraction investigation of fatigue cracks in natural rubber[J]. *J. Synchrotron Rad.*, 2013, 20 105-109.
- [48]. Trabelsi, S., Albouy, P. A., Rault, J. Stress-Induced Crystallization around a Crack Tip in Natural Rubber[J]. *Macromolecules*, 2002, 35 (27): 10054-10061.
- [49]. Zhang, H. P., Niemczura, J., Dennis, G., etc. Toughening effect of strain-induced crystallites in natural rubber[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102 (24): 245503.
- [50]. G.P.Sendeckyj. *Composite Materials*[M]. New York: Academic Press, 1974.
- [51]. Gao, H., Ji, B., Jäger, I. L., etc. Materials become insensitive to flaws at nanoscale: Lessons from nature[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2003, 100 (10): 5597-5600.
- [52]. Jackson, A. P., Vincent, J. F. V., Turner, R. M. The Mechanical Design of Nacre[J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series B. Biological Sciences*, 1988, 234 (1277): 415-440.
- [53]. Rensberger, J. M., Watabe, M. Fine structure of bone in dinosaurs, birds and mammals[J]. *Nature*, 2000, 406 (6796): 619-622.
- [54]. Tang, Z., Kotov, N. A., Magonov, S., etc. Nanostructured artificial nacre[J]. *Nat. Mater.*, 2003, 2 (6): 413-418.
- [55]. Wells, W. A. Small minerals make strong bones[J]. *The Journal of Cell Biology*, 2003, 161 (4): 668.
- [56]. Buehler, M. J. Nature designs tough collagen: Explaining the nanostructure of collagen fibrils[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103 (33): 12285-12290.
- [57]. Peterlik, H., Roschger, P., Klaushofer, K., etc. From brittle to ductile fracture of bone[J]. *Nat. Mater.*, 2006, 5 (1): 52-55.
- [58]. Fratzl, P., Weinkamer, R. Nature's hierarchical materials[J]. *Progress in Materials Science*, 2007, 52 (8): 1263-1334.
- [59]. Bonderer, L. J., Studart, A. R., Gauckler, L. J. Bioinspired Design and Assembly of Platelet Reinforced Polymer Films[J]. *Science*, 2008, 319 (5866): 1069-1073.
- [60]. Hamed, G. R., Park, B. H. The Mechanism of Carbon Black Reinforcement of SBR and NR Vulcanizates[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1999, 72 (5): 946-959.
- [61]. Hamed, G. R., Huang, M. Y. Tensile and Tear Behavior of Anisotropic Double Networks of a Black-Filled Natural Rubber Vulcanizate[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1998, 71 (5): 846-860.[62]. Haraguchi, K., Takehisa, T. Nanocomposite

Hydrogels: A Unique Organic-Inorganic Network Structure with Extraordinary Mechanical, Optical, and Swelling/De-swelling Properties[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14 (16): 1120-1124.

[63]. Gong, J. P., Katsuyama, Y., Kurokawa, T., etc. Double-Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength[J]. *Adv. Mater.*, 2003, 15 (14): 1155-1158.

[64]. Tanaka, Y. A local damage model for anomalous high toughness of double-network gels[J]. *EPL (Europhysics Letters)*, 2007, 78 (5): 56005.

[65]. Sun, J.-Y., Zhao, X., Illeperuma, W. R., etc. Highly stretchable and tough hydrogels[J]. *Nature*, 2012, 489 (7414): 133-136.

[66]. Gong, J. P. Materials both Tough and Soft[J]. *Science*, 2014, 344 (6180): 161-162.

[67]. Okumura, K. Toughness of double elastic networks[J]. *EPL* 2004, 67 (3): 470-476.

[68]. Heinrich, G., Klüppel, M. Recent advances in the theory of filler networking in elastomers. In *Filled Elastomers Drug Delivery Systems*, Springer: 2002; 1-44.

[69]. Bindu, P., Thomas, S. Viscoelastic Behavior and Reinforcement Mechanism in Rubber Nanocomposites in the Vicinity of Spherical Nanoparticles[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2013, 117 (41): 12632-12648.

[70]. Kohjiya, S., Katoh, A., Shimanuki, J., etc. Nano-structural observation of carbon black dispersion in natural rubber matrix by three-dimensional transmission electron microscopy[J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40 (9-10): 2553-2555.

[71]. Ikeda, Y., Kohjiya, S., Katoh, A., etc. Visualisation of carbon black networks in rubbery matrix by skeletonisation of 3D-TEM image[J]. *Polymer*, 2006, 47 (10): 3298-301.

[72]. Omnes, B., Thuillier, S., Pilvin, P., etc. Effective properties of carbon black filled natural rubber: Experiments and modeling[J]. *Compos Part a-Appl S*, 2008, 39 (7): 1141-1149.

[73]. Trabelsi, S., Albouy, P. A., Rault, J. Crystallization and Melting Processes in Vulcanized Stretched Natural Rubber[J]. *Macromolecules*, 2003, 36 (20): 7624-7639.

[74]. Rault, J., Marchal, J., Judeinstein, P., etc. Stress-Induced Crystallization and Reinforcement in Filled Natural Rubbers:  $^2\text{H}$  NMR Study[J]. *Macromolecules*, 2006, 39 (24): 8356-8368.

[75]. Payne, A. R. A note on the existence of a yield point in the dynamic modulus of loaded vulcanizates[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1960, 3 (7): 127-127.

[76]. Payne, A. R. The dynamic properties of carbon black loaded natural rubber vulcanizates. Part II[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1962, 6 (21): 368-372.

- [77]. Payne, A. R. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1962, 6 (19): 57-63.
- [78]. Mullins, L. Softening of Rubber by Deformation[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1969, 42 (1): 339-362.
- [79]. Blanchard, A. F., Parkinson, D. Breakage of Carbon-Rubber Networks by Applied Stress[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1952, 44 (4): 799-812.
- [80]. Van de Walle A, Tricot C, Gerspacher M (1994) Paper No 10, ACS Rubber Division Meeting, Pittsburgh, Pennsylvania.
- [81]. Reichert, W. F., Goritz, D., Duschl, E. J. The Double Network, a Model Describing Filled Elastomers[J]. Polymer, 1993, 34 (6): 1216-1221.
- [82]. Boonstra, B. B. S. T., Dannenberg, E. M. Electrical Conductivity of Rubber Carbon Black Vulcanizates[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1954, 46 (1): 218-227.
- [83]. Boonstra, B. B., Cochrane, H., Dannenberg, E. M. Reinforcement of Silicone-Rubber by Particulate Silica[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1976, 29 (1): 29-39.
- [84]. Dannenberg, E. M. Filler Choices in the Rubber Industry - the Incumbents and Some New Candidates[J]. Elastomerics, 1981, 113 (12): 30-&.
- [85]. Hoogsteen, W., Pennings, A. J., Tenbrinke, G. Saxs Experiments on Gel-Spun Polyethylene Fibers[J]. Colloid and Polymer Science, 1990, 268 (3): 245-255.
- [86]. Tian, Y., Zhu, C. Z., Gong, J. H., etc. Lamellae break induced formation of shish-kebab during hot stretching of ultra-high molecular weight polyethylene precursor fibers investigated by in situ small angle X-ray scattering[J]. Polymer, 2014, 55 (16): 4299-4306.
- [87]. Jeol, S., Fenouillot, F., Rousseau, A., etc. Drastic modification of the dispersion state of submicron silica during biaxial deformation of poly(ethylene terephthalate)[J]. Macromolecules, 2007, 40 (9): 3229-3237.
- [88]. Rizzo, P., Albuñia, A. R. Syndiotactic Polystyrene Films: Orientation and Structural Changes Upon Biaxial Drawing[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2011, 212 (13): 1419-1426.
- [89]. 张美珍, 柳百坚, 谷晓昱. 聚合物研究方法[M]. 北京: 国轻工业出版社, 2008.
- [90]. 翁诗甫, 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [91]. Bhargava, R., Wang, S. Q., Koenig, J. L. FTIR microspectroscopy of polymeric systems[J]. Adv Polym Sci, 2003, 163 137-191.
- [92]. Cong, Y., Hong, Z., Qi, Z., etc. Conformational Ordering in Growing Spherulites of Isotactic Polypropylene[J]. Macromolecules, 2010, 43 (23): 9859-9864.

- [93]. 张美珍, 柳百坚, 谷晓昱. 晶态聚合物结构和 X 射线衍射[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [94]. Scherrer, P. Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen[J]. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1918, 2 96-100.
- [95]. Che, J., Burger, C., Toki, S., etc. 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 (11): 4520-4528.
- [96]. 徐彭寿, 潘国庆. 同步辐射应用基础[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2009.
- [97]. Zhu, P. P., Wang, J. Y., Yuan, Q. X., etc. Computed tomography algorithm based on diffraction-enhanced imaging setup[J]. Appl. Phys. Lett., 2005, 87 (26): 264101.
- [98]. Conner, W. C., Webb, S. W., Spanne, P., etc. Use of x-ray microscopy and synchrotron microtomography to characterize polyethylene polymerization particles[J]. Macromolecules, 1990, 23 (22): 4742-4747.

## 第二章 受限拉伸天然橡胶形成类似单晶取向

### 2.1 引言

流动场诱导高分子结晶(Flow-induced crystallization, FIC)对学术界和工业生产而言是一个非平衡的问题,这主要是由于流动场在制品的加工过程(挤出和注塑过程等)以及后期的服役期中是广泛存在的(天然橡胶的拉伸和压缩等)<sup>[1-7]</sup>。外场的施加可以显著的增加成核速度<sup>[8-10]</sup>,诱导高分子晶体的形貌从静态的球晶向串晶(shish-kebab)转变<sup>[11,12]</sup>以及诱导形成新的晶形<sup>[13-16]</sup>,这将显著的影响高分子材料的加工过程以及制品的最终性能。流动场诱导结晶一般是由于分子链在外场下伸直和取向造成的<sup>[17-20]</sup>。学术界广泛接受的用于解释流动场诱导成核速度增加的机理是熵减模型(entropic reduction model, ERM)<sup>[20-24]</sup>。在熵减模型中,流动场会诱导高分子链发生伸直取向,降低了初态的构象熵,提高了初态的能量和增加了成核结晶的驱动力。在外场下结晶的热力学驱动力是  $\Delta G = \Delta G_q + \Delta G_{mf}$ , 其中  $\Delta G_q$  是静态条件下的结晶驱动力,  $\Delta G_{mf} = -T\Delta S_{mf}$  是流动场造成高分子熔体初态能量的增加,  $T$  和  $\Delta S_{mf}$  分别是温度和拉伸造成的熵减。熵减模型的核心是流动场造成初态能量的增加而假设终态晶核的自由能保持不变。由于流动场诱导结晶的整个过程包含熔体向晶体的相转变过程,其驱动力应该包含热力学和由相转变过程中的动力学,其中动力学是和晶体的形貌<sup>[25-29]</sup>、晶型<sup>[30-33]</sup>以及取向形态密切相关<sup>[34-38]</sup>。

前人研究流动场诱导结晶中大量报道了诱导形成取向的 shish<sup>[27-29]</sup>和新的晶型<sup>[39-41]</sup>,然而这些发现只有最近在解释流动场诱导结晶中被考虑进去。终态中点核向 shish 的转变<sup>[42-48]</sup>以及新的晶型<sup>[39-41]</sup>显示终态晶核的自由能也会影响流动场诱导结晶。因此我们引入一个新的描述终态晶核能量增加参数  $\Delta G_{cf}$  来描述结晶时的驱动力,此时结晶驱动力为

$$\Delta G = \Delta G_q + \Delta G_{mf} + \Delta G_{cf}。$$



即使终态的晶型和形貌相同，施加应力同样会造成晶体发生弹性形变<sup>[49-51]</sup>而导致终态晶核能量的增加<sup>[52]</sup>，最终会降低成核速度。晶体在外加应力作用下会发生弹性形变，此时能量的增加可以表述成 $\Delta G_{cf} = \frac{1}{2E} \sigma^2$ ，其中 $E$ 和 $\sigma$ 分别是晶体的模量和所受到的应力<sup>[52]</sup>。在这种情况下， $\Delta G_{mf}$ 和 $\Delta G_{cf}$ 在成核过程中分别扮演着不同的作用，即 $\Delta G_{mf}$ 促进成核而 $\Delta G_{cf}$ 抑制成核。由于晶体本身呈现出各向异性的特征<sup>[53-55]</sup>，在不同方向施加相同的应力会导致不同的自由能增加。应力施加到模量最大的方向是热力学最稳定的状态，此时通过公式计算得到的 $\Delta G_{cf}$ 最小。然而目前仍然没有实验证据证明晶体的取向会对流动场诱导结晶产生影响，这可能是有下面两个原因造成的。一是晶体的模量远大于熔体<sup>[56-59]</sup>，此时需要很大的应力使得晶体不同晶面发生不同程度的形变；二是分子链方向的具有最大的模量<sup>[53-55]</sup>。在单轴拉伸或者是伸展流变过程中，晶体的链轴方向一般是沿着拉伸方向，这主要是由于拉伸诱导的分子链的伸直取向( $\Delta G_{mf}$ )而不是晶体自由能 $\Delta G_{cf}$ 造成的<sup>[58-61]</sup>。因此即使在流动场诱导结晶中晶核不同方向承担的应力不同，实验上面也是很难却分出来的。对交联聚合物施加双向拉伸可能是解决这个问题的最好方法。此时主应力方向沿着拉伸方向或者是晶体的 $c$ -轴，第二大应力方向施加在晶体的 $ab$ 面或者是 $hk0$ 方向上，这样交联网络受到的双向应力可以确保晶格在流动场拉伸中不同晶面方向产生不同的应变。

本章节的主要内容是：为了研究晶体的变形(取向)对流动场诱导结晶过程中成核的影响，采用了自制的恒幅宽拉伸装置<sup>[22]</sup>和同步辐射宽角 X 射线衍射技术获得了天然橡胶在单轴自由拉伸和单轴受限拉伸过程中晶体取向形态的变化。实验发现天然橡胶在单轴自由过程中应变诱导的晶体呈现出单轴取向的特点；而在单轴受限拉伸过程应变诱导的晶体呈现出类似于单晶取向的特点，其中 $c$ -轴沿着拉伸方向(stretch direction, SD)而 $a$ -轴沿着受限方向(constrained direction, CD)。分子动力学模拟计算显示当受限方向沿着 $a$ -轴或者是 200 晶面时应变诱导晶体的自由能的增加 $\Delta G_{cf}$ 最小并促进成核。

我们的实验结果表明晶体的变形取向在成核过程中确实是扮演着重要的作用，同时也显示受限拉伸是制备功能材料在三维方向晶体取向有序的一种重要方法。

## 2.2 实验部分

### 2.2.1 原料

天然橡胶原料是印尼 1 号烟片胶，从中国热带农科院购买，表格 1 是天然橡胶的制备配方和硫化时间。天然橡胶原料经双辊开炼机于  $55\pm 5^\circ\text{C}$  开炼 2min，随后添加除硫磺之外的添加剂开炼 2 min 之后再添加硫磺加入继续开炼 1min，待所有组分加入之后继续开炼 5 min。开炼之后的样品置于平板硫化机下面  $143^\circ\text{C}$  和 15 MPa 下热压 9 min 以获得厚度是 1 mm 的橡胶薄片。随后将样条切割成矩形状以有利于开展同步辐射实验。在单轴受限拉伸和单轴自由拉伸时样品的宽度和夹头之间的间距分别是  $30\times 31\text{ mm}^2$  和  $18\times 13.5\text{ mm}^2$ 。

**Table 1.** Recipes and cure conditions of vulcanized natural rubber

ingredients	Loading level (phr <sup>a</sup> )
natural rubber	100
stearic acid	2
ZnO	1
accelerator TT <sup>b</sup>	0.2
accelerator DTDM <sup>c</sup>	0.5
accelerator DM <sup>d</sup>	0.5
sulfur	1.5
curing time <sup>e</sup> (min)	9

<sup>a</sup> Parts by weight per hundred parts rubber (phr). <sup>b</sup> Tetramethylthiuram disulfide. <sup>c</sup> 4, 4'-Dithiodimorpholine. <sup>d</sup> N-Cyclohexyl-2-benzothiazolyl sulfenamide. <sup>e</sup> cure temperature was  $143^\circ\text{C}$ .

### 2.2.2 仪器设备

1). 同步辐射宽角二维 X 射线衍射(SR-WAXD)

SR-WAXD 实验是在上海光源小角 X 散射线站(BL16B)进行的。实验时 X 射线能量是 10 keV，二维 X 射线衍射数据通过 MAR 165CCD 探测器采集得到，衍射数据通过软件 FIT2D 处理。

## 2). 自制恒幅宽拉伸装置

图 2.1(a)是自制的恒幅宽拉伸装置示意图。通过伺服电机驱动两侧夹头运动实现对材料的拉伸，同时在横向(transverse direction, TD)上面剪叉类似的夹头可以保持样品在拉伸过程中宽度不变。图 2.1(b)和(c)分别是单轴受限拉伸和单轴自由拉伸的示意图，其中在单轴受限拉伸过程中样品沿着受限方向的宽度保持不变，而在单轴自由拉伸过程中，样品的宽度在拉伸过程中会显著降低。

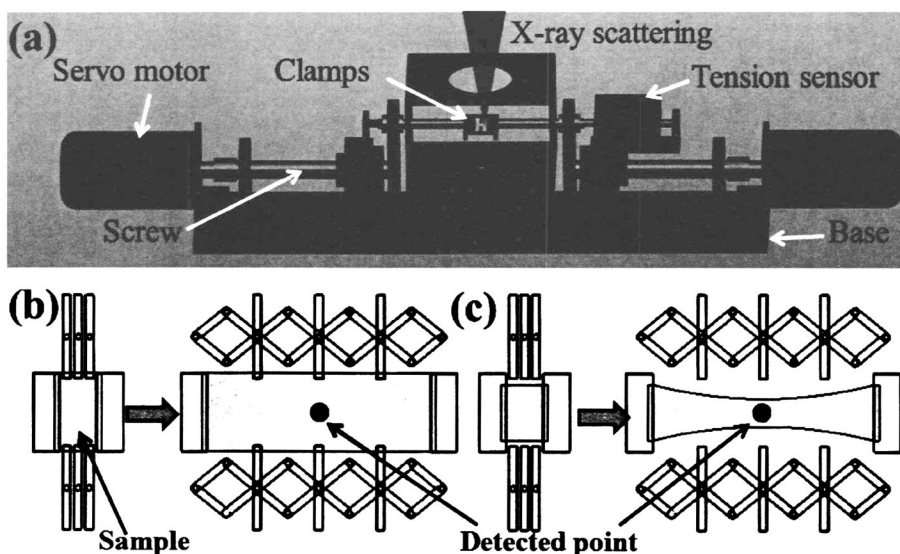


图 2.1. (a) 自制恒幅宽拉伸装置的三维示意图；单轴受限拉伸(b)和单轴自由拉伸(c)过程示意图。其中(b)和(c)中黄色区域代表天然橡胶薄片，黄色中间部分的黑色圆圈代表探测点。探测点选择在样品中间可以避免样品不均匀拉伸时对实验的影响。

## 3). 自制可以旋转角度的恒幅宽拉伸装置

图 2.2(a)和(b)分别是自制的可以旋转角度的 mini 受限拉伸装置和与上海光源小角站联用时的实物图。图中在拉伸之前样品所在的平面与入射 X 射线垂直，此时定义旋转角为  $\psi=0^\circ$ ，旋转轴可以是拉伸方向或者受限方向。

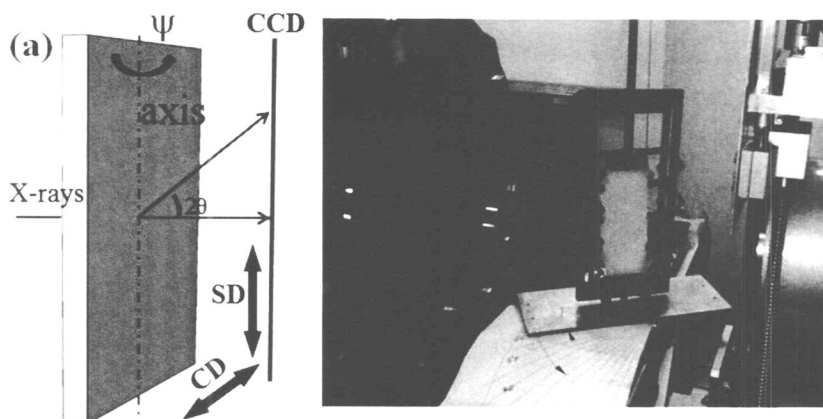


图 2.2. 可以旋转角度的 mini 恒幅宽拉伸装置示意图(a)以及在上海光源线站连用时实物照片(b)。其中样品可以围绕着转轴进行旋转, 转轴可以是拉伸方向或者是受限方向。

#### 4). 分子模拟材料设计软件 Materials Studio 6.0 (Accelrys Inc.)

### 2.2.3 实验过程

#### 1). 单轴自由拉伸和单轴受限拉伸过程中天然橡胶应变诱导结晶的结构演化

天然橡胶薄片状样品固定在自制的恒幅宽拉伸装置中, 随后将拉伸装置置于 BL16B 线站的样品台上面。采用 Mar 165CCD 探测器原位采集天然橡胶样品在单轴自由拉伸和单轴受限拉伸过程中的应变诱导结晶的动力学现象。为了降低薄膜拉伸不均匀对实验结果的影响, 实验时采用的探测器处于样品的正中间。薄膜拉伸时拉伸速度是 0.06 mm/min, 探测器数据采集时间是 15 s, 探测器读取数据以及清除之前的记录需要 5 s(单个衍射图案的采集周期是 20 s), 这样在拉伸过程中就可以获得足够的衍射数据来分析其结构演化过程。试验过程中采用六硼化镧(LaB6)标定圆心和样品到探测器之间的距离。

#### 2). 拉伸比 4 时不同旋转角度的晶体衍射图案

天然橡胶薄片状样品固定在自制的可以旋转角度的恒幅宽拉伸装置中并预设拉伸比 4, 随后将拉伸装置置于 BL16B 线站的样品台上面, 采用 MAR 165CCD 探测器原位采集天然橡胶样品天然橡胶在不同转轴和旋转角时衍射图案的变化。微型拉伸装置以拉伸方向和受限方向分别作为转轴进行旋转。在拉伸方向作为转轴时, 旋转角前 30° 每 5° 采集一组数据, 30-72.5° 每隔 2.5° 采集一组衍射数据; 而受限方向作为转轴进行旋转时, 在 0-70°

范围内每隔  $5^\circ$  采集一组衍射数据。探测器采集时间是 15 s，探测器读取数据以及清除之前的记录需要 5 s(单个衍射图案的采集周期是 20 s)。

### 3). 晶格在外场下自由能的增加

晶格在外场下自由能的增加是通过 Materials Studio 6.0 软件中的 Forcite 模块几何优化 task 计算得到的。几何优化过程中主要的参数是 PCFF 力场(The polymer consistent forcefield)，智能算法(smart algorithm)和超精细质量(ultra-fine quality)。计算过程中采用有 216 个 segments 组成的超胞( $3\times 3\times 3$ )，迭代 10000 次来提高计算的精度。天然橡胶晶体的晶胞结构见图 2.3。

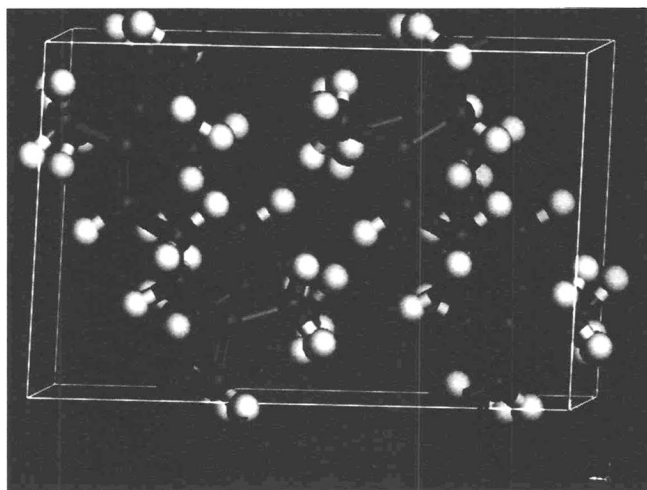


图 2.3. 天然橡胶晶体晶胞结构示意图。其中每个晶胞是由 8 个  $C_5H_8$  单元组成。

## 2.3 实验结果

### 2.3.1 不同拉伸模式下天然橡胶的结构演化

图 2.4 是天然橡胶在受限拉伸过程中样品在某一时刻的照片，从图 2.4 中可以发现天然橡胶薄片在拉伸过程中由于受到横向夹头的限制宽度保持不变，样品只沿着拉伸方向和厚度方向变形。同时可以明显的观察到样品在横向夹头内部和两侧夹头之间的样品近似于呈现出均匀形变。

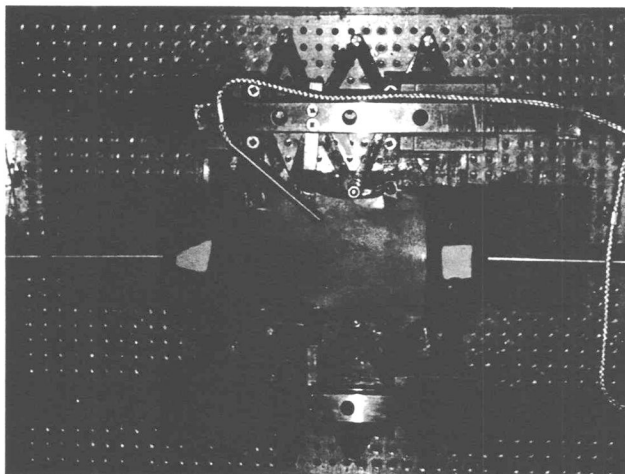


图 2.4. 天然橡胶在受限拉伸过程中的照片。

图 2.5 是天然橡胶在单轴自由拉伸(free stretching, FS)和单轴受限拉伸(constraint stretching, CS)过程中工程应力-拉伸比曲线。发现在同样的拉伸比下,受限拉伸的应力大于自由拉伸情况下的应力,且单轴受限拉伸的断裂应变小于单轴自由拉伸。在单轴受限拉伸过程中,由于宽度的受限,此时形变主要发生在厚度方向上,因此所需要的拉伸应力较大。基于橡胶的熵弹性理论,大的应力会造成大的构象熵的损失<sup>[63]</sup>。

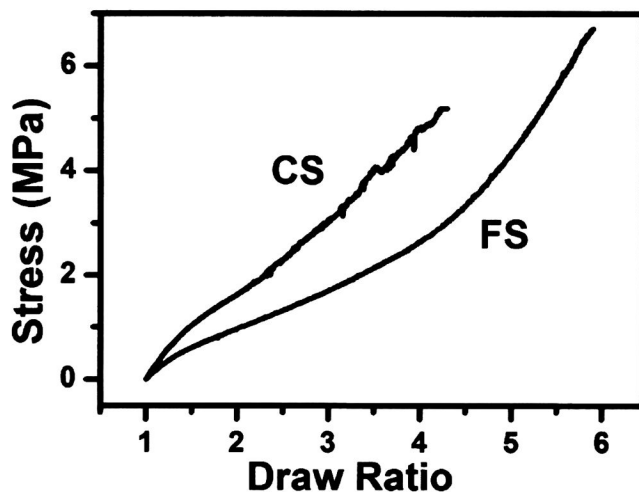


图 2.5. 天然橡胶在单轴自由拉伸和受限拉伸过程应力和拉伸比之间的关系。

图 2.6 是天然橡胶在单轴受限拉伸和单轴自由拉伸过程中不同拉伸比下的 2D-WAXD 图案。从图 2.6 中可以看出橡胶在单轴受限拉伸时发生应变诱

导结晶的临界拉伸比是 2.65，小于单轴自由拉伸时的 2.85，进一步的证明横向的限制会诱导大的构象熵的降低并促进结晶。尽管受限方向和拉伸方向垂直且晶体中分子链的方向沿着拉伸方向，应变诱导生成的晶体的 200、201、120 和 002 晶面在衍射图中很容易被观察到(图 2.6 中红色文字标记出来)，同时衍射图案显示出晶体呈现出沿着拉伸方向取向的特征。通过比较图 2.6(a)和(b)，发现在两者不同的拉伸方式下不同晶面的衍射强度有显著的区别，在自由拉伸情况下 120 晶面的衍射强度显著的强于 200 晶面，而受限拉伸中 120 晶面的衍射强度显著的弱于 200 晶面。这种显著的强度对比显示在受限拉伸情况下应变诱导的晶体在形状或者取向上面与自由拉伸时应变诱导的晶体不同，这将在后面进行详细的分析。

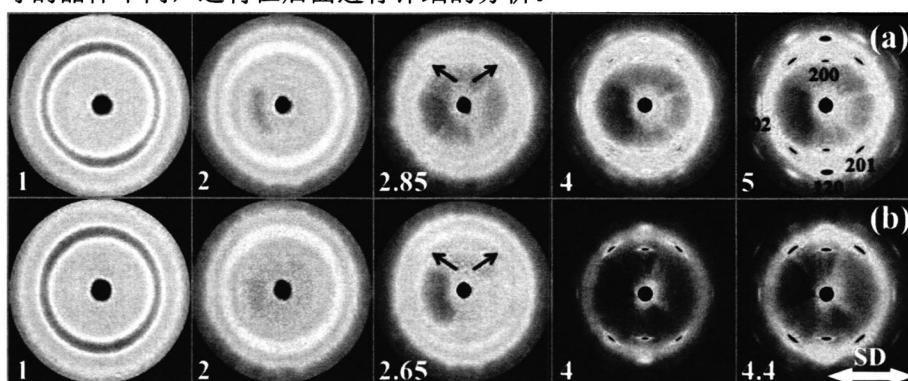


图 2.6. 在单轴自由拉伸(a)和单轴受限拉伸(b)天然橡胶过程中不同拉伸比下的 2D-WAXD 图案。左下标中白色数字代表拉伸比，右上角的红色文字标记了天然橡胶在拉伸过程中的 200、201、120 和 002 晶面，白色箭头代表拉伸方向。晶体衍射图案中黑色箭头显示橡胶在单轴受限拉伸和单轴自由拉伸情况下发生应变诱导结晶的临界拉伸比分别是 2.65 和 2.85。

图 2.7(a)和(b)是天然橡胶在单轴自由拉伸和单轴受限拉伸过程中 1D 衍射曲线的变化。发现在单轴自由拉伸过程中，天然橡胶随着拉伸比的增加体系明显的发生了应变诱导结晶，其晶体的 200、201、120 和 002 晶面都可以显著地观察到且强度呈现出随着拉伸比的增加而增加的趋势。而在受限拉伸过程中，只有 200 和 201 晶面可以显著地观察到，120 和 002 晶面的强度偏弱，半定量的和 2D 衍射图所述结果相同，但是不利用定量分析。为了定量分析 200 和 120 晶面相对强度的变化，我们采用了 mask 处理，以进一步放大 200 和 120 晶面的相对衍射强度(图 2.7(c)和(d)所示)。此时 mask 时的积分的方位角比较小且能足够覆盖 200 和 120 晶面沿着拉伸方向取向时对应的衍

射弧。在图 2.7(c)中可以明显的看出自由拉伸时 120 晶面的相对衍射强度大于 200 晶面，而在受限拉伸时 120 晶面的相对衍射弱于 200 晶面，证明了前面 2D-WAXD 图案得到的结论。

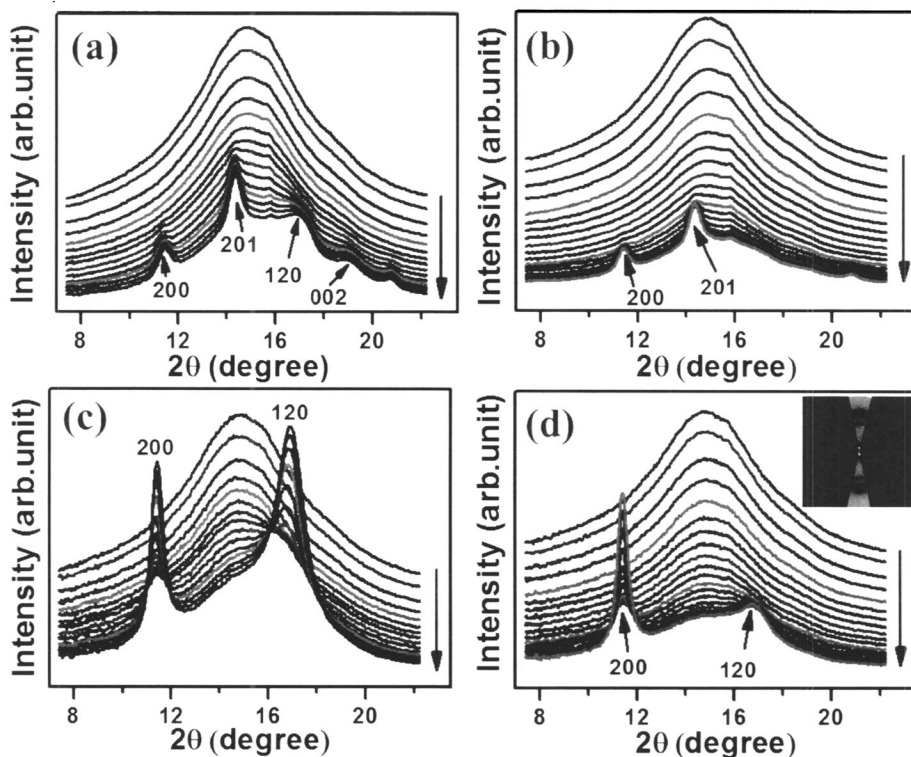


图 2.7. 单轴自由拉伸(a)和单轴受限拉伸(b)过程中一维散射曲线的变化,以及采用 mask 放大之后的单轴自由拉伸(c)和单轴受限拉伸(d)过程中一维散射曲线的变化。图(d)中的 2D-WAXD 衍射图案标记了图(c)和(d)中数据积分采用的 mask 方法。

图 2.8(a)是经过 mask 处理之后定量计算得到的 120 和 200 面相对衍射强度的比值  $I_{120}/I_{200}$ 。在单轴自由拉伸过程中,开始发生结晶时相对比值为 0.21 且随着拉伸比的增加呈现出增加的趋势,在达到 2.0 时发生断裂;然而在单轴受限拉伸过程中,在开始发生应变诱导结晶时这个强度比值很小并近似于 0 且随着拉伸比的增加而增加,在达到 0.26 时发生断裂。对比发现相同拉伸比下自由拉伸时相对强度的比值比受限拉伸大 1 个量级。受限拉伸情况下弱的 120 晶面衍射强度可能是有晶体的特殊取向、结晶度、晶粒尺寸以及晶体长径比造成的,为了证明其是由于特殊取向造成的,下面将受限排除其他因素的干扰。图 2.8(b)是在自由拉伸和受限拉伸过程中结晶度演化曲线。发现受限拉伸的临界应变低于自由拉伸,这与前面提到的实验结果比较吻



合。同时发现在拉伸过程中受限拉伸时的结晶度显著的大于自由拉伸，这显示宽度方向上的受限会促进结晶度的增加。即使考虑到在受限拉伸时晶体可能发生特殊的取向，此时受限拉伸时的结晶度仍然大于自由拉伸时的结晶度，这就排除了结晶度造成弱的 120 晶面的衍射强度偏低的可能性。图 2.8(c) 和(d)分别是基于衍射峰半高宽<sup>[64]</sup>获得的晶粒沿着 200 和 120 晶面的晶粒尺寸。发现在受限拉伸时晶粒沿着 200 和 120 方向的尺寸都显著的大于自由拉伸。且晶粒尺寸沿着 200 和 120 方向尺寸的比值在两种拉伸模式下近似是相同的，显示在受限拉伸和自由拉伸时应变诱导的晶体的长径比(aspect ratio)是接近的。结合上述结果，排除了弱的 120 面的相对衍射强度是有晶粒尺寸和长径比造成的可能性。

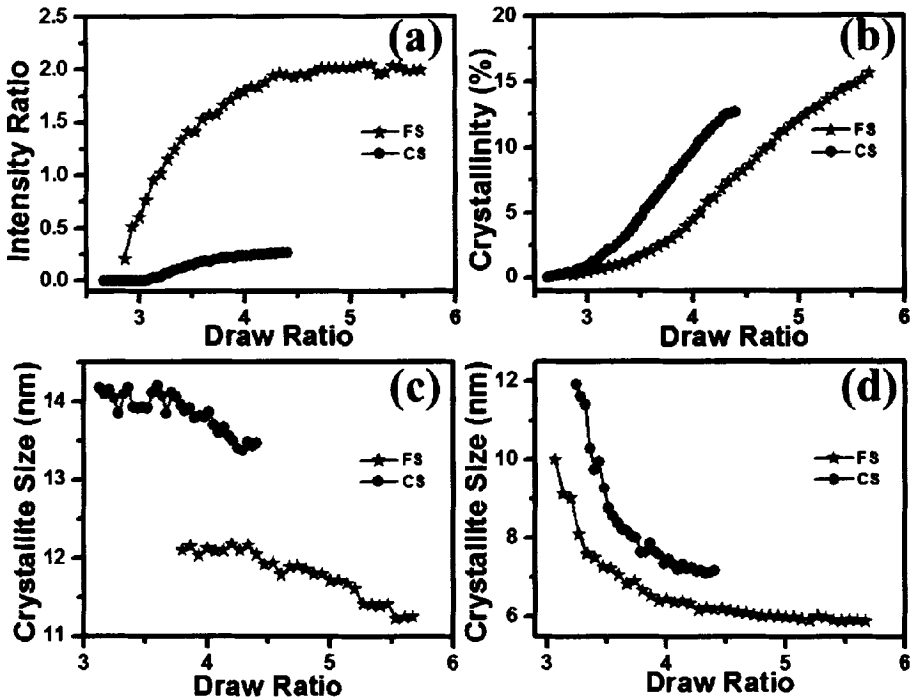


图 2.8. 单轴自由拉伸和单轴受限拉伸时 120 和 200 晶面相对衍射强度的比值  $I_{120}/I_{200}$  (a), 结晶度(b), 晶粒尺寸沿着 200 (c)和 120 (d) 晶面与拉伸比之间的对应关系。

### 2.3.2 衍射强度和旋转角之间的对应关系

上节中排除了结晶度、晶粒尺寸和长径比造成弱的 120 晶面衍射强度弱的可能性，因此推测在受限拉伸时晶体的特殊取向是造成弱的  $I_{120}/I_{200}$  比值的原因。本节将重点描述通过旋转样品的方式来证明弱的 120 晶面的衍射强

度是由晶体的特殊取向造成的。图 2.9(a)和(b)是利用前人介绍的方法<sup>[18,65]</sup>扣除空气背地和无定形区域信号之后获得的转轴分别为拉伸方向和受限方向时不同旋转角对应的晶体衍射信号。在旋转角 $\psi=0^\circ$ 时,发现 120 晶面的相对衍射强度较弱,而 200 晶面的衍射相对很强,这和图 2.6(b)中观察到的结果相同。当转轴为拉伸方向时(图 2.8(a)),随着旋转角 $\psi$ 的增加,200 晶面的相对强度下降而 120 晶面的相对强度呈现出增加的趋势。然而在转轴是受限方向时,200 晶面的衍射强度在整个旋转过程中强度一直很强,未呈现出衰减的趋势。结合图 2.9(a)和(b),证明了受限拉伸应变诱导的晶体其  $a$  轴沿着受限方向。图 2.9(c)是转轴是拉伸方向时定量的不同旋转角的 120 和 200 晶面相对衍射强度的比值  $I_{120}/I_{200}$ ,发现这个相对强度的比值在我们设定的最大旋转角  $\psi=72.5^\circ$  范围内呈现出增加的趋势。这进一步的证明应变诱导晶体的 120 晶面平行与  $ab$  平面或者是 $(hk0)$ 方向远离受限方向而 200 晶面沿着受限方向。为了排除厚度对实验的影响,我们在图 2.9(d)中给出了对应的 200 晶面与无定形的相对衍射强度的比值  $I_{200}/I_{\text{amorphous}}$  和 120 晶面与无定形的相对衍射强度的比值  $I_{120}/I_{\text{amorphous}}$  与旋转角 $\psi$ 的对应关系。 $I_{200}/I_{\text{amorphous}}$  值在旋转角 $\psi=10^\circ$ 时出现一个最大值,这也证明晶体的  $a$ -轴沿着受限方向,角度的差异主要是由于橡胶的晶体属于单斜晶系且 $\beta=92^\circ$ <sup>[66]</sup>(天然橡胶的晶格参数见图 2.10),基于上述实验结果可以得出如下实验结果:即受限拉伸时应变诱导的晶体呈现出类似于单晶取向的特征且  $c$ -和  $a$ -轴分别沿着拉伸方向和受限方向,尽管应变诱导的晶体呈现出多晶(polycrystals)的特征。

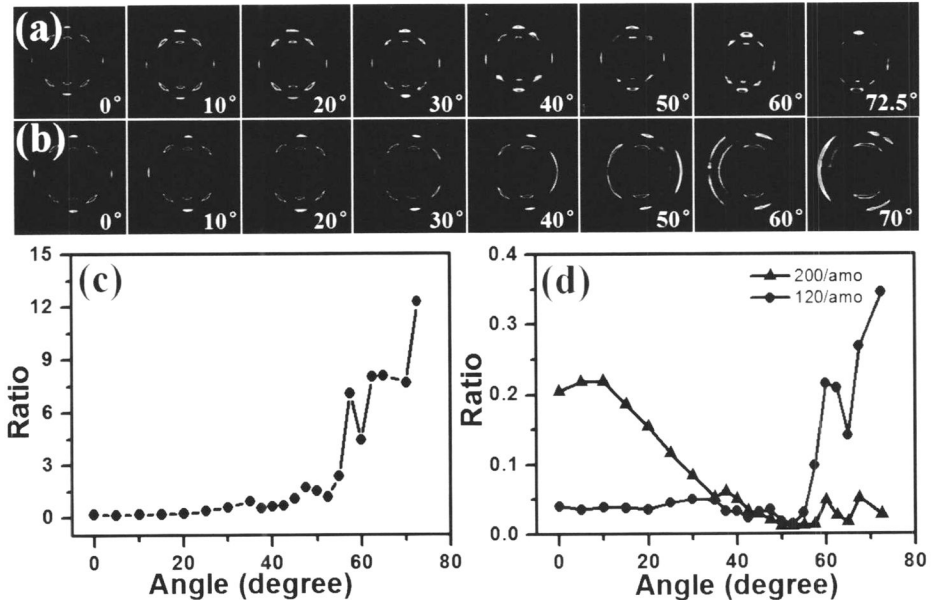


图 2.9. 在转轴分别是拉伸方向(a)和受限方向(b)时得到的不同角度旋转时的晶体衍射图案, 其中左下标白色文字是旋转角; (c): 转轴是拉伸方向时 120 和 200 晶面相对衍射强度的比值  $I_{120}/I_{200}$  和旋转角 $\psi$ 之间的关系; (d): 转轴是拉伸方向时 120 晶面和无定形之间衍射强度的比值  $I_{120}/I_{amorphous}$  以及 200 晶面和无定形之间衍射强度的比值  $I_{200}/I_{amorphous}$  和旋转角 $\psi$ 之间的对应关系。

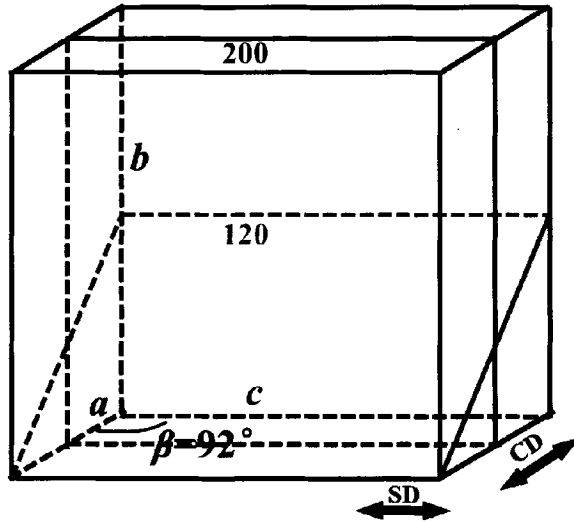
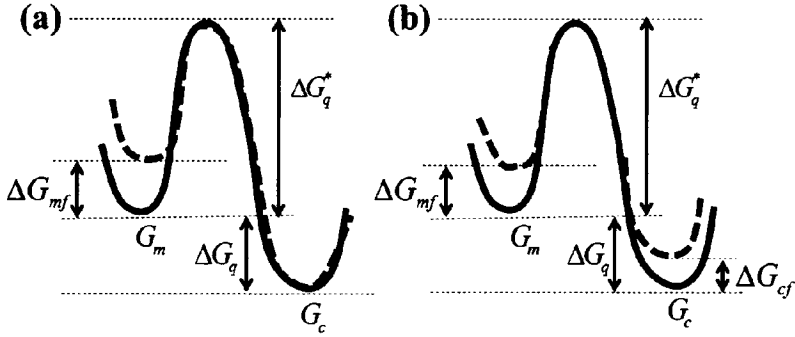


图 2.10. 天然橡胶在受限拉伸情况下应变诱导晶体的晶格示意图。蓝色和绿色的虚线分别是 200 和 120 面。天然橡胶应变诱导的晶体具有  $P21/a$  空间点群结构且晶格常数  $a=1.246 \text{ nm}$ ,  $b=0.889 \text{ nm}$ ,  $c=0.81 \text{ nm}$ ,  $\alpha=\gamma=90^\circ$  和  $\beta=92^\circ$ 。

## 2.4 讨论

什么决定了天然橡胶在受限拉伸情况下应变诱导的晶体由单轴取向向类似于单晶取向转变? 由于天然橡胶在拉伸过程中分子链已经沿着拉伸方向伸直取向, 因此应变诱导的晶体  $c$ -轴方向沿着拉伸方向, 换句话说,  $a$ -轴沿着受限方向是其在  $hk0$  晶面中择优选择造成的。我们将在受限拉伸情况下晶体的这种特殊取向归属于热力学控制造成的。图 2.11(a)描述了经典熵减模型中静态和拉伸条件下结晶过程中自由能的变化。在经典的熵减模型中。流动场会造成熔体初态自由能的变化而假设终态晶体的自由能是和静态条件下晶体的自由能相同, 这样形成大的结晶驱动力、低的成核能垒和高的成核速度。在我们的工作中, 受限拉伸下应变诱导的晶体的形貌和晶形与静态下生成的晶体晶型是相同的, 但是晶体沿着受限方向的取向会造成不同的自

由能增加  $\Delta G_{cf}$ 。由于应力会造成晶体的自由能增加，晶体沿着应力造成自由能最小增加的方向会诱导最快的成核速度。基于此我们可以推测晶体模量最高的方向应该是沿着拉伸方向，而第二高的方向沿着受限方向。前人的研究结论显示晶体沿着  $a$ -、 $b$ -和  $c$ -轴的模量分别是 9.04、8.44 和 13.3 GPa<sup>[53]</sup>，半定量的证明了晶体在受限拉伸过程中呈现出类似于单晶取向的原因。



**图2.11.** 静态(蓝色实线)以及拉伸(红色虚线)情况下结晶过程中能量变化的示意图。(a) 经典的熵减模型(ERM)只考虑了流动场对初态熔体构象熵的影响而假设终态的自由能保持不变。(b) 考虑了终态成核过程中受限拉伸诱导晶体不同取向形态对自由能影响的修正的熵减模型。 $G$ 是指定状态下的自由能,下表 $m$ 和 $c$ 分别代表熔体和晶体。 $\Delta G_q$ 是静态条件下结晶的热力学驱动力,  $\Delta G_q^*$ 是成核能垒,  $\Delta G_{mf}$ 是流动场造成熔体初态自由能的增加,  $\Delta G_{cf}$ 是晶核取向造成晶核自由能的增加。

为了定量分析实验结果,我们采用了分子动力学模拟来计算当受限方向分别沿着  $a$ -和  $b$ -轴时晶体自由能的增加  $\Delta G_{cf}$ 。通过布拉格公式计算得到了 200、120 和 002 晶面的间距,并计算得到了晶粒沿着不同方向时的晶格参数。通过对比静态条件下的晶格常数,计算得到了不同拉伸比下晶格沿着  $a$ -、 $b$ -和  $c$ -轴的应变(图 2.12(a)所示)。发现在拉伸比 3.3 时 CS 和 FS 条件下生成的晶体的晶格参数都比静态条件下的晶格常数要大,这和人报道的实验结果比较吻合<sup>[17,55]</sup>。同时发现随着拉伸比的增加,在单轴受限拉伸和自由拉伸中晶体沿着  $a$ -和  $b$ -轴方向的应变呈现出下降的趋势然而沿着  $c$ -轴方向的应变呈现出增加的趋势。与此同时,随着宽度方向受限,晶体的形变显著的下降。在拉伸比 3.3 时发现晶体的应变沿着  $a$ -、 $b$ -和  $c$ -轴在受限拉伸时分为 0.29%、0.73%和 0.99%,而在自由拉伸时分别是 1.02%、0.80%和

1.61%。低应变对应着低  $\Delta G_{cf}$ ，因此受限拉伸下发生应变诱导结晶的临界拉伸比低于自由拉伸的临界拉伸比。

橡胶应变诱导结晶的驱动力可以描述成  $\Delta G = \Delta G_q + \Delta G_{mf} + \Delta G_{cf}$ 。假设同样的成核驱动力  $\Delta G$ ，晶体的小应变对应着小的  $\Delta G_{cf}$ ，意味着需要较小的  $\Delta G_{mf} = -T\Delta S_{mf}$  或者是小的拉伸比  $\alpha$  ( $\Delta S_{mf}$  可以通过公式  $\Delta S_{mf} = -\nu k(\alpha^2 + 2/\alpha - 3)/2$  计算得到，其中  $\nu$ 、 $\alpha$  和  $k$  分别是交联密度、拉伸比和 Boltzmann 常数<sup>[67]</sup>)。为了进一步的证明受限方向沿着  $a$ -轴相对于沿着  $b$ -轴是具有更低的  $\Delta G_{cf}$ ，我们通过分子动力学模拟计算了天然橡胶晶体在不同拉伸比下  $\Delta G_{cf}$  的变化(图 2.12(b))。当受限方向沿着  $a$ -轴时模拟过程中的晶格参数采用的是实验数据即  $a_{a-axis}$ 、 $b_{a-axis}$  和  $c_{a-axis}$ ，其中下标  $a$ -axis

代表着受限方向沿着  $a$ -轴；通过假设相同的应力施加在晶体中，计算得到了受限方向沿着  $b$ -轴时晶体沿着不同方向的晶格参数，分别是

$$a_{b-axis} = a_0 \left[ \frac{E_b}{E_a} \left( \frac{b_{a-axis}}{b_0} - 1 \right) + 1 \right], \quad b_{b-axis} = b_0 \left[ \frac{E_a}{E_b} \left( \frac{a_{a-axis}}{a_0} - 1 \right) + 1 \right] \text{ 和 } c_{b-axis} = c_{a-axis}。$$

其中  $a_0$  和  $b_0$  分别是天然橡胶晶体在静态下沿着  $a$ -轴和  $b$ -轴方向的参数， $E_a$  和  $E_b$  分别是晶体沿着  $a$ -轴和  $b$ -轴方向的模量。计算发现在拉伸比 3.3 时，

受限方向沿着  $b$ -轴时其  $\Delta G_{cf}$  比受限方向沿着  $a$ -轴时大 0.086 kJ/mol，证明了受限方向沿着  $a$ -轴时其成核过程中  $\Delta G_{cf}$  的增加更加的小。基于经典的熵

减模型，构象熵的损失  $\Delta S_{mf}$  可以描述成  $\Delta S_{mf} = \Delta H \left( \frac{1}{T_m(\alpha_i)} - \frac{1}{T_m(1)} \right)$ ，设定

$\Delta H = 13.92$  kJ/mol， $T_m(1) = 256$  K， $T_m(\alpha_i) = 298$  K<sup>[21]</sup>，计算得到

$\Delta G_{mf} = -T_m(\alpha_i)\Delta S_{mf} = 2.283$  kJ/mol。显示在受限拉伸过程中晶体的  $a$ -和  $b$ -轴分别沿着受限方向时  $\Delta G_{cf}$  的差值只有  $\Delta G_{mf}$  的 3.77%，但是这个微小的差

异可以诱导晶核形成不同的取向形态。分子动力学计算定量的解释了在受限拉伸过程中 200 面的特殊取向机理以及提供了在流动场诱导结晶中应变诱导的晶体沿着不同方向应变具有微小差异的直接证据。

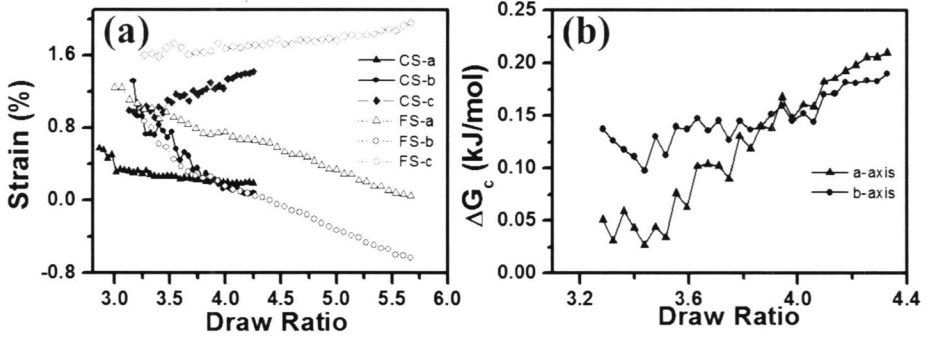


图 2.12. (a) 晶格在受限拉伸和自由拉伸是沿着  $a$ -、 $b$ - 和  $c$ -轴的应变, (b) 当受限方向沿着  $a$ -和  $b$ -轴 时晶体中单个链段(polymer segment)自由能的增加和拉伸比之间的对应关系。

上述的实验结果和理论分析显示了将终态的自由能耦合入流动场诱导结晶中的重要性, 此时流动场诱导结晶的驱动力可以描述成  $\Delta G = \Delta G_q + \Delta G_{mf} + \Delta G_{cf}$ 。经典的熵减模型只考虑了流动场诱导的分子链拉伸和取向而假设终态晶体的自由能保持不变, 基于经典的橡胶弹性理论<sup>[63]</sup>或者是 Doi-Edwards<sup>[68]</sup>等高分子动力学理论计算得到拉伸过程中构象熵的降低并得到了熔体初态自由能的增加  $\Delta G_{mf}$ 。这里我们引入一个新的参数  $\Delta G_{cf}$  来描述拉伸过程中终态晶体自由能的变化并分析了其可能造成  $\Delta G_{cf}$  产生差异的原因。流动场诱导形成的折叠链片晶、fringe-micellar 以及 shish 点核等不同的形貌因具有不同的表面自由能; 不同的晶型具有不同的体自由能。即使晶型和形貌相同, 应力诱导的变形会增加晶体内能增加, 这将抑制成核结晶的发生。由于晶体本身的各向异性, 同样的应力施加到晶体的不同方向时也会造成终态自由能的变化。所有的这些参数都将影响结晶动力学例如成核速度等。外场的应力造成成核过程中不同晶面方向应变微小的差异并诱导形成特殊的取向。基于这条线, 可以得到流动场诱导结晶的本质并不全是应变诱导结晶, 即应变主要导致熔体构象熵的降低并影响  $\Delta G_{mf}$ , 应力而不是应变控制了晶体的形变。

受限拉伸过程中诱导形成的类似于单晶取向的特征显示出晶体在三维方向上面呈现出协调一致的特征。如果晶体的  $a$  和  $c$  轴方向固定, 那么  $b$  轴方向同样也是固定的。这意味着多晶样品可以形成类似于单晶取向的特征, 这将使得材料显示出特殊的力学性能、光电性能以及其他性能等。我们的工作同样显示出受限拉伸时制备包含规整排列的多晶样品的功能材料的有效方法。

## 2.5 结论

原位宽角 X 射线衍射显示受限拉伸天然橡胶形成的多晶材料具有类似于单晶取向的特征, 其中  $c$ -和  $a$ -轴方向分别沿着拉伸方向和受限方向。通过带入应力诱导的晶核自由能的变化  $\Delta G_f$ , 定量的解释了晶体具有特殊取向的原因。分子动力学模拟显示受限方向沿着  $a$ -轴时晶体的自由能增加  $\Delta G_f$  最低, 这将有利于成核结晶的发生。我们的实验数据和分析显示流动场诱导结晶的本质并不全是应变诱导结晶, 即应变主要导致熔体构象熵的降低并影响  $\Delta G_{mf}$ , 应力而不是应变控制了晶体的形变。同时显示在研究流动场诱导结晶中终态自由能的变化耦合入结晶驱动力中。

## 参考文献

- [1]. Schultz, J. M., Hsiao, B. S., Samon, J. M. Structural development during the early stages of polymer melt spinning by in-situ synchrotron X-ray techniques[J]. Polymer, 2000, 41 (25): 8887-8895.
- [2]. van Drongelen, M., Cavallo, D., Balzano, L., etc. Structure Development of Low-Density Polyethylenes During Film Blowing: A Real-Time Wide-Angle X-ray Diffraction Study[J]. Macromol. Mater. Eng., 2014, 299 (12): 1494-1512.
- [3]. Zhang, M., Zha, L., Gao, H., etc. How polydispersity of network polymers influences strain-induced crystal nucleation in a rubber[J]. Chin. J. Polym. Sci. , 2014, 32 (9): 1218-1223.
- [4]. Zhou, W., Li, X., Lu, J., etc. Toughening mystery of natural rubber deciphered by double network incorporating hierarchical structures[J]. Sci. Rep., 2014, 4 7502.

- [5]. Carretero-Gonzalez, J., Ezquerro, T. A., Amnuaypornsi, S., etc. Molecular dynamics of natural rubber as revealed by dielectric spectroscopy: The role of natural cross-linking[J]. *Soft Matter*, 2010, 6 (15): 3636-3642.
- [6]. Liu, J., Wu, S., Tang, Z., etc. Disclosed New Evidence for Networking in Natural Rubber by Dielectric Relaxation Spectroscopy[J]. *Soft Matter*, 2015.
- [7]. Zhao, B., Tian, N., Liu, Y., etc. Strain-induced crystallization of natural rubber with high strain rates[J]. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2012, 50 (23): 1630-1637.
- [8]. Yu, F., Zhang, H., Wang, Z., etc. Overshoots in Stress and Free Energy Change during the Flow-Induced Crystallization of Polymeric Melt in Shear Flow[J]. *Chin. J. Polym. Sci.*, 2010, 28 (4): 657-666.
- [9]. Su, F., Zhou, W., Li, X., etc. Flow-Induced Precursors of Isotactic Polypropylene: An in Situ Time and Space Resolved Study with Synchrotron Radiation Scanning X-ray Microdiffraction[J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (13): 4408-4416.
- [10]. Byelov, D., Panine, P., Remerie, K., etc. Crystallization under shear in isotactic polypropylene containing nucleators[J]. *Polymer*, 2008, 49 (13-14): 3076-3083.
- [11]. Shen, B., Liang, Y. R., Kornfield, J. A., etc. Mechanism for Shish Formation under Shear Flow: An Interpretation from an in Situ Morphological Study[J]. *Macromolecules*, 2013, 46 (4): 1528-1542.
- [12]. Somani, R. H., Yang, L., Hsiao, B. S., etc. Shear-Induced Molecular Orientation and Crystallization in Isotactic Polypropylene: Effects of the Deformation Rate and Strain[J]. *Macromolecules*, 2005, 38 (4): 1244-1255.
- [13]. Liu, H., Huo, H. Competitive growth of alpha- and beta-crystals in isotactic polypropylene with versatile nucleating agents under shear flow[J]. *Colloid Polym Sci*, 2013, 291 (8): 1913-1925.
- [14]. van Erp, T. B., Balzano, L., Peters, G. W. M. Oriented Gamma Phase in Isotactic Polypropylene Homopolymer[J]. *ACS Macro Lett.*, 2012, 1 (5): 618-622.
- [15]. Luo, B., Li, H., Zhang, Y., etc. Wall Slip Effect on Shear-Induced Crystallization Behavior of Isotactic Polypropylene Containing  $\beta$ -Nucleating Agent[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, 53 (34): 13513-13521.
- [16]. Mao, Y., Burger, C., Li, X., etc. Time-Resolved Synchrotron X-ray Scattering Study on Propylene-1-Butylene Random Copolymer Subjected to Uniaxial Stretching at High Temperatures[J]. *Macromolecules*, 2011, 45 (2): 951-961.



- [17]. Tosaka, M., Murakami, S., Poompradub, S., etc. Orientation and crystallization of natural rubber network as revealed by WAXD using synchrotron radiation[J]. *Macromolecules*, 2004, 37 (9): 3299-3309.
- [18]. Tosaka, M., Senoo, K., Kohjiya, S., etc. Crystallization of stretched network chains in cross-linked natural rubber[J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, 101 (8): 084909.
- [19]. Yan, T., Zhao, B., Cong, Y., etc. Critical Strain for Shish-Kebab Formation[J]. *Macromolecules*, 2009, 43 (2): 602-605.
- [20]. Flory, P. J. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers.I. Crystallization Induced by Stretching[J]. *J. Chem. Phys.*, 1947, 15 (6): 397-408.
- [21]. Fox, T. G., Flory, P. J., Marshall, R. E. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers.VI. Incipient Crystallization in Stretched Vulcanized Rubber[J]. *J. Chem. Phys.*, 1949, 17 (8): 704-706.
- [22]. Yeh, G. S. Y. Strain-induced crystallization I. Limiting extents of strain-induced nuclei[J]. *Polym. Eng. Sci.*, 1976, 16 (3): 138-144.
- [23]. Yeh, G. S. Y., Hong, K. Z. Strain-induced crystallization, Part III: Theory[J]. *Polym. Eng. Sci.*, 1979, 19 (6): 395-400.
- [24]. Yamamoto, M., White, J. L. Theory of deformation and strain-induced crystallization of an elastomeric network polymer[J]. *J. Polym. Sci. Part A-2: Polym. Phys.*, 1971, 9 (8): 1399-1415.
- [25]. Sharma, L., Ogino, Y., Kanaya, T., etc. Semi-continuous shear flow investigation into medium and high molecular weight polyhydroxybutyrate blends[J]. *Polym Polym Compos*, 2007, 15 (2): 161-165.
- [26]. Mykhaylyk, O. O., Chambon, P., Impradice, C., etc. Control of Structural Morphology in Shear-Induced Crystallization of Polymers[J]. *Macromolecules*, 2010, 43 (5): 2389-2405.
- [27]. Mykhaylyk, O. O., Chambon, P., Graham, R. S., etc. The specific work of flow as a criterion for orientation in polymer crystallization[J]. *Macromolecules*, 2008, 41 (6): 1901-1904.
- [28]. Kumaraswamy, G., Issaian, A. M., Kornfield, J. A. Shear-Enhanced Crystallization in Isotactic Polypropylene. 1. Correspondence between in Situ Rheo-Optics and ex Situ Structure Determination[J]. *Macromolecules*, 1999, 32 (22): 7537-7547.
- [29]. Yang, Y., Xu, J. T., Du, B. Y., etc. Morphological change of asymmetric oxyethylene/oxybutylene block copolymers induced by montmorillonite[J]. *J. Chem. Phys.*, 2008, 128 (15): 154902.

- [30]. Uehara, H., Kanamoto, T., Kawaguchi, A., etc. Real-time X-ray diffraction study on two-stage drawing of ultra-high molecular weight polyethylene reactor powder above the static melting temperature[J]. *Macromolecules*, 1996, 29 (5): 1540-1547.
- [31]. Yamamoto, T. Nature of Disorder in the High-Pressure Phase of Polyethylene[J]. *J Macromol Sci Phys*, 1979, 16 (4): 487-509.
- [32]. Zhou, M., Xu, S. M., Li, Y. H., etc. Transcrystalline formation and properties of polypropylene on the surface of ramie fiber as induced by shear or dopamine modification[J]. *Polymer*, 2014, 55 (13): 3045-3053.
- [33]. Sharma, M., Madras, G., Bose, S. Shear induced crystallization in different polymorphic forms of PVDF induced by surface functionalized MWNTs in PVDF/PMMA blends[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16 (31): 16492-16501.
- [34]. Oh, U. C., Je, J. H. Effects of strain energy on the preferred orientation of TiN thin films[J]. *J. Appl. Phys.*, 1993, 74 (3): 1692-1696.
- [35]. Tashiro, K., Kobayashi, M., Tadokoro, H. Elastic Moduli and Molecular Structures of Several Crystalline Polymers, Including Aromatic Polyamides[J]. *Macromolecules*, 1977, 10 (2): 413-420.
- [36]. Keller, A. A Note on Single Crystals in Polymers-Evidence for a Folded Chain Configuration[J]. *Philos. Mag.*, 1957, 2 (21): 1171-1175.
- [37]. Paek, S. H. Comparative study of effects of rubbing parameters on polyimide alignment layers and liquid crystal alignment[J]. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2001, 7 (5): 316-325.
- [38]. Mukherjee, J., Beris, A. N. Multiscale Modeling of Crystallization Morphologies in High Speed Fiber Spinning of Semicrystalline Polymers[J]. *J. Comput. Theor. Nanos.*, 2010, 7 (4): 726-737.
- [39]. Somani, R. H., Hsiao, B. S., Nogales, A., etc. Structure development during shear flow induced crystallization of i-PP: In situ wide-angle X-ray diffraction study[J]. *Macromolecules*, 2001, 34 (17): 5902-5909.
- [40]. Sun, X., Li, H., Wang, J., etc. Shear-induced interfacial structure of isotactic polypropylene (iPP) in iPP/fiber composites[J]. *Macromolecules*, 2006, 39 (25): 8720-8726.
- [41]. Tashiro, K., Sasaki, S., Kobayashi, M. Structural Investigation of Orthorhombic-to-Hexagonal Phase Transition in Polyethylene Crystal: The Experimental Confirmation of the Conformationally Disordered Structure by X-ray Diffraction and Infrared/Raman Spectroscopic Measurements[J]. *Macromolecules*, 1996, 29 (23): 7460-7469.

- [42]. Kanaya, T., Polec, I. A., Fujiwara, T., etc. Precursor of Shish-Kebab above the Melting Temperature by Microbeam X-ray Scattering[J]. *Macromolecules*, 2013, 46 (8): 3031-3036.
- [43]. D'Haese, M., Mykhaylyk, O. O., Van Puyvelde, P. On the Onset of Oriented Structures in Flow-Induced Crystallization of Polymers: A Comparison of Experimental Techniques[J]. *Macromolecules*, 2011, 44 (7): 1783-1787.
- [44]. Heeley, E. L., Fernyhough, C. M., Graham, R. S., etc. Shear-induced crystallization in blends of model linear and long-chain branched hydrogenated polybutadienes[J]. *Macromolecules*, 2006, 39 (15): 5058-5071.
- [45]. Kumaraswamy, G., Kornfield, J. A., Yeh, F., etc. Shear-Enhanced Crystallization in Isotactic Polypropylene. 3. Evidence for a Kinetic Pathway to Nucleation[J]. *Macromolecules*, 2002, 35 (5): 1762-1769.
- [46]. Azzurri, F., Alfonso, G. C. Lifetime of shear-induced crystal nucleation precursors[J]. *Macromolecules*, 2005, 38 (5): 1723-1728.
- [47]. Matsuba, G., Ito, C., Zhao, Y. F., etc. In situ small-angle X-ray and neutron scattering measurements on a blend of deuterated and hydrogenated polyethylenes during uniaxial drawing[J]. *Polym. J.*, 2013, 45 (3): 293-299.
- [48]. Andrews, E. H. Crystalline Morphology in Thin Films of Natural Rubber .2. Crystallization under Strain[J]. *Proc. R. Soc. Lond. A-Math. Phys. Sci.*, 1964, 277 (1370): 562-570.
- [49]. Poompradub, S., Tosaka, M., Kohjiya, S., etc. Mechanism of strain-induced crystallization in filled and unfilled natural rubber vulcanizates[J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, 97 (10): 103529.
- [50]. Kohjiya, S., Tosaka, M., Furutani, M., etc. Role of stearic acid in the strain-induced crystallization of crosslinked natural rubber and synthetic cis-1,4-polyisoprene[J]. *Polymer*, 2007, 48 (13): 3801-3808.
- [51]. Mukherjee, J., Wilson, S., Beris, A. N. Flow-induced nonequilibrium thermodynamics of lamellar semicrystalline polymers[J]. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 2004, 120 (1-3): 225-240.
- [52]. Ansel C. Ugural, S. K. F. *Advanced Strength and Applied Elasticity*, 3rd edition. In Prentice Hall PTR: Upper Saddle River, New Jersey, 1995.
- [53]. Rahman, N., Isanasari, A., Anggraeni, R., etc. Modern interpretation on the high-stretching of natural rubber attained by the classic 'racking' method[J]. *Polymer*, 2003, 44 (1): 283-288.

- [54]. Li, P., Hu, L., McGaughey, A. J. H., etc. Crystalline Polyethylene Nanofibers with the Theoretical Limit of Young's Modulus[J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26 (7): 1065-1070.
- [55]. Martoňák, R., Paul, W., Binder, K. Orthorhombic phase of crystalline polyethylene: A Monte Carlo study[J]. *J. Chem. Phys.*, 1997, 106 (21): 8918-8930.
- [56]. Pogodina, N. V., Lavrenko, V. P., Srinivas, S., etc. Rheology and structure of isotactic polypropylene near the gel point: quiescent and shear-induced crystallization[J]. *Polymer*, 2001, 42 (21): 9031-9043.
- [57]. Myung, H. S., Yoon, W. J., Yoo, E. S., etc. Effect of shearing on crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate)[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, 80 (14): 2640-2646.
- [58]. Fang, H., Zhang, Y., Bai, J., etc. Shear-Induced Nucleation and Morphological Evolution for Bimodal Long Chain Branched Polylactide[J]. *Macromolecules*, 2013, 46 (16): 6555-6565.
- [59]. Zhong, Y., Fang, H., Zhang, Y., etc. Rheologically Determined Critical Shear Rates for Shear-Induced Nucleation Rate Enhancements of Poly(lactic acid)[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2013, 1 (6): 663-672.
- [60]. Ma, Z., Fernandez-Ballester, L., Cavallo, D., etc. High-Stress Shear-Induced Crystallization in Isotactic Polypropylene and Propylene/Ethylene Random Copolymers[J]. *Macromolecules*, 2013, 46 (7): 2671-2680.
- [61]. Deng, C., Fujiwara, T., Polec, I., etc. Precursor of Shish-Kebab in Atactic Polystyrene/Isotactic Polystyrene Blend above Nominal Melting Temperature[J]. *Macromolecules*, 2012, 45 (11): 4630-4637.
- [62]. Meng, L., Li, J., Cui, K., etc. A simple constrained uniaxial tensile apparatus for in situ investigation of film stretching processing[J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2013, 84 (11): 115104.
- [63]. Treloar, L. R. G. *The Physics of Rubber Elasticity*, 3rd edition In Oxford University Press: Oxford, 2005.
- [64]. Scherrer, P. Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen[J]. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 1918, 2 96-100.
- [65]. Toki, S., Sics, I., Ran, S. F., etc. New insights into structural development in natural rubber during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction[J]. *Macromolecules*, 2002, 35 (17): 6578-6584.
- [66]. Bunn, C. W. Molecular structure and rubber-like elasticity I. The crystal structures of beta gutta-percha, rubber and polychloroprene[J]. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1942, 180 (A980): 0040-0066.

[67]. Krigbaum, W. R., Roe, R. J. Diffraction study of crystallite orientation in a stretched polychloroprene vulcanizate[J]. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* , 1964, 2 (10): 4391-4414.

[68]. M. Doi, S. F. E. *The Theory of Polymer Dynamics*. In Clarendon Press: Oxford, 1988.

## 第三章 层级结构增强天然橡胶

### 3.1 引言

天然橡胶由于具有优异的弹性,低损耗和缺口韧性等,广泛使用在飞行器和重型卡车的轮胎以及生命科学领域等,是一种不可替代的战略资源。由于天然橡胶主要来源于橡胶树中,每年的产量无法满足市场的需求,因此合成橡胶(IR)就伴随着橡胶工业诞生而诞生。然而即使合成橡胶分子与天然橡胶分子相同,其弹性模量,拉伸强度和抗缺口扩张的能力只有天然橡胶的70-80%。天然橡胶无与伦比的力学性能可能和其应变诱导结晶的能力相关联<sup>[1]</sup>,这主要是由于天然橡胶分子全部是有顺式异戊二烯组成<sup>[2,3]</sup>。

从1925年开始,大量的理论模型<sup>[3-6]</sup>和实验<sup>[7-14]</sup>研究了天然橡胶由于应变诱导结晶引起的结晶自增强,但是到现在这个机理还是没有完全的揭示出来。经典的观点认为应变诱导的晶体在无定形的天然橡胶本体中扮演着物理填充和交联点的作用,显著的增强材料的模量和抗缺口扩张的能力<sup>[13-18]</sup>。对于拉伸含缺口的橡胶,发现缺口周围的结晶度随着距离缺口尖端尺寸的增加而下降,这样缺口周围的模量增加,起到抑制缺口扩展。通过扫描电镜发现缺口周围也存在着由应变诱导的晶体构成的韧带,在缺口扩张过程中起到抑制扩张的作用<sup>[18-20]</sup>。Marden等人采用高速CCD研究含缺口的天然橡胶在拉伸过程中缺口扩张速度的变化,发现当应变大于3.8时缺口扩张速度显著下降甚至是停止扩张<sup>[21]</sup>。理论分析发现与应变诱导的晶体包围的缺口扩张耗能有关的弹性能则随着拉伸应变显著增加,表面缺口尖端周围的由应变诱导的晶体和无定形区域构成的层级结构可以将应力传递的更远以及消耗更多的能量来抑制缺口扩张,显著的增加了橡胶的韧性。回答橡胶结晶自增强机理这一科学问题最核心的是获得橡胶在拉伸过程中缺口周围的结晶度分布以及其对抑制缺口扩张的影响。因此学术界很多人采用了宽角X射线衍射(WAXD)获得了缺口周围的结晶度分布<sup>[22,23]</sup>,但是由于其采用的光斑尺寸比较大,这可能掩盖了真实的结晶度分布信息,给我们对橡胶结晶自增强机理的研究带来误导。

本章节的主要内容是:为了回答橡胶的结晶自增强机理这一科学问题,我们采用了自制的微型拉伸装置<sup>[24]</sup>结合双折射和显微红外成像技术来获得

缺口周围的高分辨的微观结构分布。双折射技术可以获得缺口周围微小折射率的差异，反映出缺口周围局部的微观结构。显微红外技术由于具有分辨率高，扫描时间相对比较短的优势，可以获得高空间分辨的结晶度分布<sup>[24,25]</sup>。基于我们实验获得的微观结构分布，建立起真实的结晶自增强模型。

## 3.2 实验部分

### 3.2.1 原料

天然橡胶原料是印尼 1 号烟片胶，从中国热带农科院购买。表格 1 是橡胶组分的配方和硫化条件。橡胶原料经双辊开炼机于  $55\pm 5^\circ\text{C}$  开炼 2min，随后添加除硫磺之外的添加剂开炼 2 min 之后再添加硫磺加入继续开炼 1min，待所有组分加入之后继续开炼 5 min。开炼之后的样品置于平板硫化机下面  $143^\circ\text{C}$  和 15 MPa 下热压 15 min 以获得厚度分别是和 400 和 180  $\mu\text{m}$  天然橡胶薄膜，随后将样条切割至矩形状( $3\times 15\text{ mm}^2$ )以有利于开展实验。

**Table 1.** Recipes and cure conditions of vulcanized natural rubber

ingredients	Loading level (phr <sup>a</sup> )
natural rubber	100
Stearic acid	5
ZnO	2
accelerator TT <sup>b</sup>	0.5
accelerator DTDM <sup>c</sup>	0.5
accelerator DM <sup>d</sup>	0.5
Sulfur	1
curing time <sup>e</sup> (min)	15

<sup>a</sup> Parts by weight per hundred parts rubber (phr). <sup>b</sup> Tetramethylthiuram disulfide. <sup>c</sup> 4,4'-Dithiodimorpholine. <sup>d</sup> *N*-Cyclohexyl-2-benzothiazolyl sulfenamide. <sup>e</sup> cure temperature was  $143^\circ\text{C}$ .

### 3.2.2 仪器设备

#### 1) 自制单轴双向拉伸装置

图 3.1 是自制的微型拉伸装置工作原理示意图, 其可以实现的恒定拉伸速度变化区间是  $0.05-100 \mu\text{m/s}$ , 最大拉伸位移  $50 \text{ mm}$ 。通过两侧夹头将橡胶薄膜样品固定在装置上面, 此时两侧夹头中间区域为被拉伸的对象, 长度为  $L_0$ 。假设样品受到恒定的拉伸速度  $V_0$ 、拉伸时间是  $t$ , 此时样品受到的工程应变速度和工程应变分别是  $\dot{\varepsilon} = V_0 / L_0$  和  $\varepsilon = V_0 t / L_0$ 。

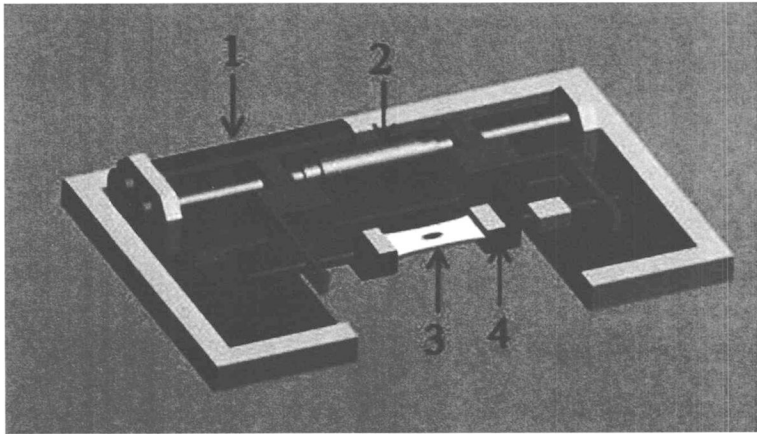


图 3.1. 自制微型单轴双向拉伸装置的工作原理图:1 伺服电机; 2 反向丝杆; 3 含缺口的橡胶薄膜样品; 4 夹头。

#### 2) 偏光显微镜

型号 OLYMPUS BX51, 配备有起偏镜和检偏镜。

#### 3) 常规红外

型号 Bruker Tensor 27, 配备有 MCT 和 DTGS 两种探测器, 中红外扫描范围  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ , 谱图分辨率优于  $0.4 \text{ cm}^{-1}$ 。

#### 4) 同步辐射宽角二维 X 射线衍射(SR-WAXD)

SR-WAXD 实验是在上海光源小角 X 散射线站(BL16B)进行的。实验时 X 射线能量是  $10 \text{ keV}$ , 二维 X 射线衍射数据通过 MAR 165CCD 探测器采集得到, 衍射数据通过软件 FIT2D 处理。

#### 5) 国家同步辐射实验室红外与显微红外站

显微红外实验是在国家同步辐射实验室红外与显微红外站(图 3.2)进行的。线站配有型号为 Bruker HYPERION 3000 的显微镜、阵列探测器(视



野大小是  $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ ，阵列参数是  $64 \times 64$ ) 和 Bruker IFS 66v FTIR 光谱仪，光谱仪对应的红外光源是常规硅碳棒光源。在谱图分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$  和扫描次数 128 时获得一组数据对应的时间大概是 4.5 min。实验过程是先采集一张光学图片，随后切换至对应的红外模式下采用阵列探测器采集对应区域的红外谱图。红外数据处理分析采用的软件是 OPUS 5.5。

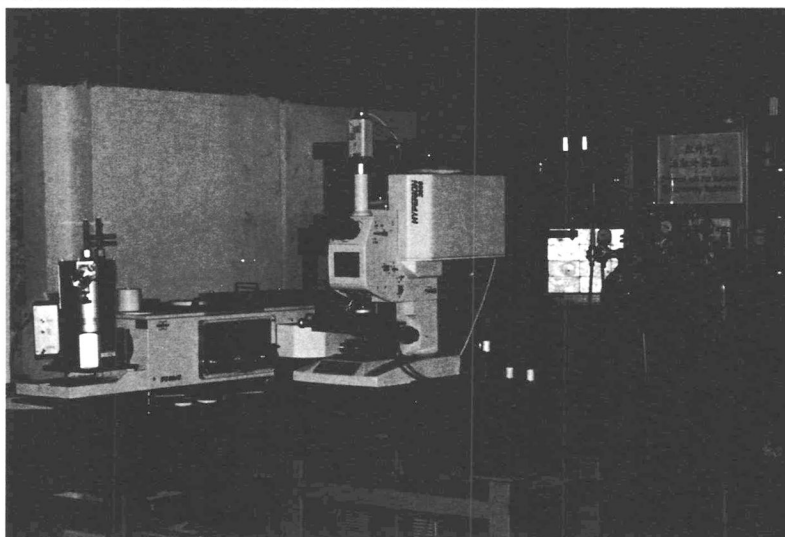


图 3.2. 国家同步辐射实验室红外与显微红外线站。

### 3.2.3 实验过程

#### 1). 双折射拉伸实验

将含缺口的橡胶薄膜样品固定在自制的单轴双向拉伸装置上面，以  $15 \mu\text{m/s}$  的速度拉伸至指定应变，随后置于偏光显微镜样品台上面，采用双折射的模式观察缺口周围局部的微观结构，同时采用 CCD 将这微观结构记录下来。实验时采用的样品厚度是  $180 \mu\text{m}$ 。

#### 2). 采用红外观察天然橡胶在拉伸过程中红外谱图的变化

将橡胶薄膜样品固定在自制的单轴双向拉伸装置，随后将拉伸装置置于 Tensor 27 光谱仪的样品腔内部。使用 MCT 探测器采集拉伸过程中样品的红外信号。样品的拉伸速度是  $15 \mu\text{m/s}$ ，红外数据采集的分辨率是  $4 \text{ cm}^{-1}$ ，采集范围  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ ，扫描次数是 128 次，单组数据采集时间和数据采集间隔分别是 55 s 和 60s。实验时采用的样品厚度是  $180 \mu\text{m}$ 。

#### 3). 采用同步辐射 X 射线衍射技术观察天然橡胶在拉伸过程中结晶度的变化

橡胶薄膜样品固定在自制的单轴双向拉伸装置，随后将拉伸装置置于 BL16B 线站的样品台上面。采用 MAR 165CCD 探测器原位采集天然橡胶薄膜样品在拉伸过程中的结晶度变化。薄膜拉伸时拉伸速度是  $15 \mu\text{m/s}$ ，探测器数据采集时间是 10 s，探测器读取数据以及清除之前的记录需要 5 s(单个衍射图案的采集周期是 15s)。实验时采用的样品厚度是  $400 \mu\text{m}$ 。

4). 采用显微红外技术获得橡胶在拉伸过程中不同应变下缺口周围的结晶度分布

将含缺口的橡胶薄膜样品固定在自制的单轴双向拉伸装置，随后将拉伸装置于红外与显微红外线站样品台上面，采用显微红外采集天然胶薄膜样品拉伸至不同应变时缺口周围的结晶度分布。拉伸速度是  $15 \mu\text{m/s}$ ，采集应变分别是 2.2、2.6、3.0 和 3.5。实验时采用的样品厚度是  $180 \mu\text{m}$ 。

### 3.3 实验结果

#### 3.3.1 双折射研究缺口周围的微观结构

图 3.3 是含缺口的天然橡胶在拉伸之前的双折射照片，其中中间红色虚线部分表示的是缺口的边缘。有图 3.3 可以观察出橡胶在拉伸之前整体没有显示出明显的双折射信号，表面显微镜的光源经过起偏之后其偏振方向没有发生变化，无法穿过检偏镜。说明橡胶体系在拉伸之前材料内部宏观上面呈现出各向同性的特征。

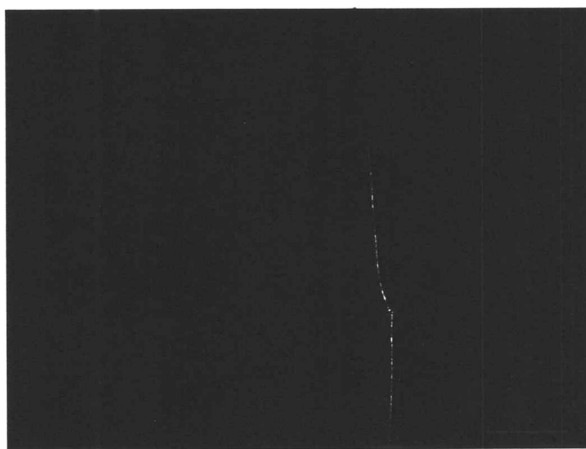
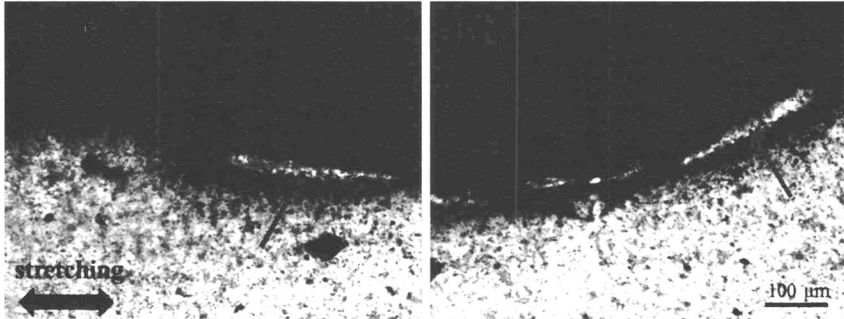


图 3.3. 天然橡胶在拉伸之前的双折射照片。其中红色曲线部分代表缺口边界。

图 3.4 是天然橡胶在拉伸至应变 1 时缺口周围的双折射照片，图中黑色部分是缺口。从图 3.4 中可以明显的看到远离缺口区域呈现出明显的信号(光强较强)，显示远离缺口区域体系已经产生了各向异性，导致起偏之后的光偏振方向发生变化，经过检偏镜后可以明显的观察到偏振信号。分析发现橡胶在拉伸过程中产生的各向异性是和橡胶沿着拉伸方向取向有关的。同时观察发现缺口周围产生了周期性的彩色条纹，表明缺口周围的存在着周期性的结构。



**图 3.4.** 天然橡胶在应变 1 时缺口周围的双折射照片。(a)和(b)分别是缺口的左下和右下区域，拉伸方向是水平方向。从图中可以看出缺口周围产生了周期性的彩色条纹(红色箭头所标记区域)。

图 3.5 是天然橡胶在拉伸至应变 2 时缺口周围的双折射照片，图中黑色区域是缺口，整幅图包含缺口的四个区域。从图 3.5 中可以明显的看到远离缺口区域呈现出明显的信号(光强较强)，这主要是由于远离缺口区域发生了应变诱导的取向有关。同时观察发现在图 3.5(a)中观察发现了缺口周围产生了 4 条周期性的彩色条纹，这种周期性的彩色条纹同样存在于缺口周围其他区域(图 3.5 (b)-(d))，表面缺口周围存在的周期性的层级结构在拉伸过程中是一直存在的。

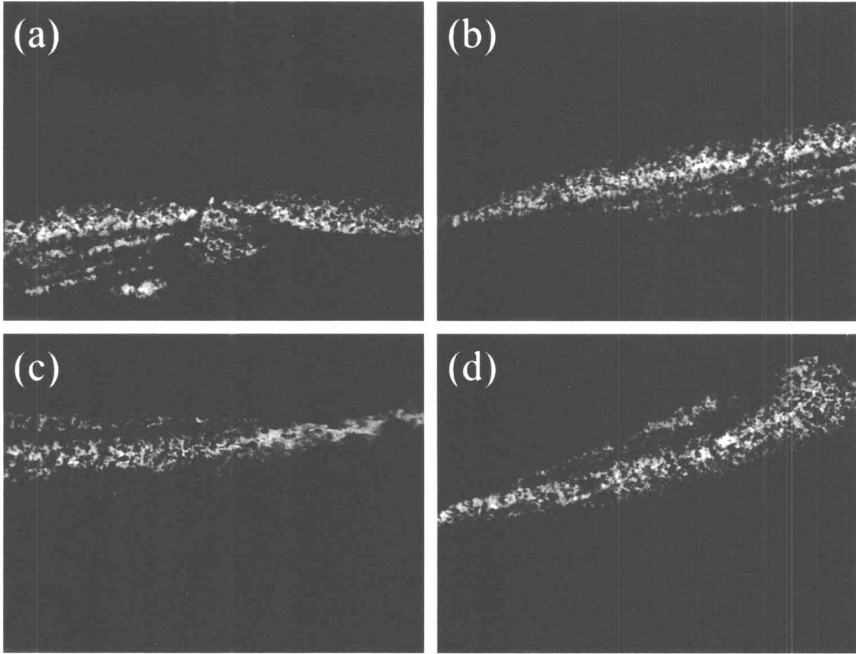


图 3.5. 天然橡胶在应变 2 时缺口周围的双折射照片。

图 3.6 是天然橡胶在拉伸至应变 3.5 时缺口周围不同区域的双折射照片。从图 3.6 中可以同样可以观察到缺口周围存在着多条周期性交替的彩色图案，且周期性交替的图案的周长呈现出一种增加的趋势，表面缺口周围在拉伸过程中层级结构是逐步生成的，且这个周期呈现出一种增加的趋势。

由于我们实验中采用的双折射的波长是整个可见光范围(波长 400-770 nm)，所观察到的彩色的周期性层级结构是不同波长光的光学效应的叠加，因此给我们的定量分析带来干扰。后面将采用显微红外技术进行定量的分析缺口周围的层级结构。

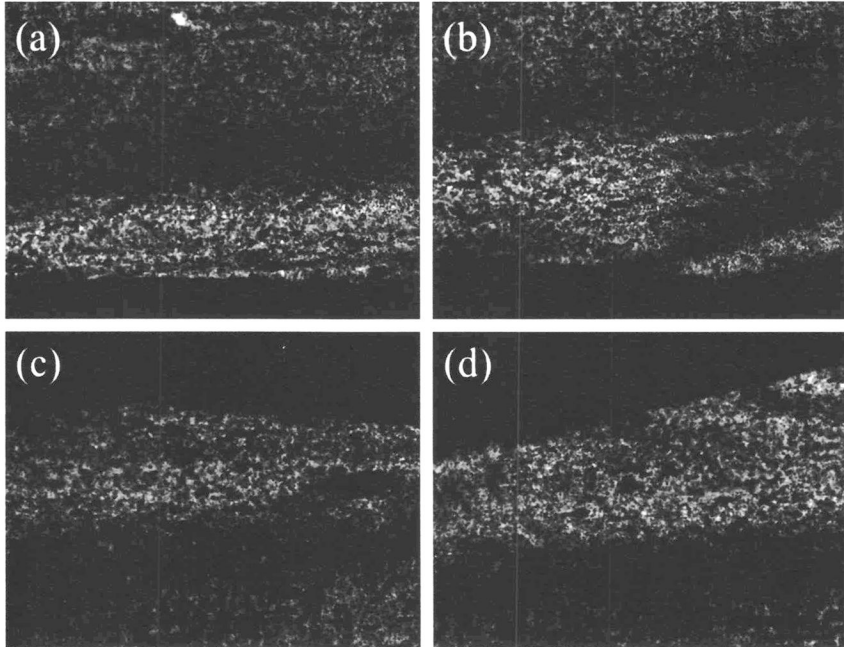


图 3.6. 天然橡胶在应变 3.5 时缺口周围的双折射照片。

### 3.3.2 天然橡胶拉伸过程中结晶度的变化

天然橡胶样品不同红外峰的归属情况是： $1128\text{ cm}^{-1}$  代表  $\text{CH}_3$  的 rock 振动，可以用来表征橡胶在拉伸过程中结晶度变化<sup>[26-28]</sup>； $1162\text{ cm}^{-1}$  代表  $\text{C}=\text{C}$  共价键的拉伸振动，可以用来表征拉伸过程中薄膜厚度的变化<sup>[24-26]</sup>； $1245\text{ cm}^{-1}$  代表  $\text{CH}_2$  twist 振动，随着应变的增加，其峰会裂解成三个峰即  $1246\text{ cm}^{-1}$ 、 $1231\text{ cm}^{-1}$  和  $1210\text{ cm}^{-1}$ ，且对应的峰强尖锐程度会随着应变诱导结晶程度的增加而增加<sup>[29-30]</sup>。图 3.7(a)是采用 Tensor 27 采集到的橡胶在拉伸过程中红外单谱的变化，从图中可以明显的看出在拉伸之前  $1128\text{ cm}^{-1}$  的峰很强， $1210\text{ cm}^{-1}$  确基本上无法观察到， $1162\text{ cm}^{-1}$  由于在水峰附件其谱图可能有微弱的失真。随着拉伸的进行  $1128\text{ cm}^{-1}$  半定量的强度无法观察到，而  $1210\text{ cm}^{-1}$  明显的可以看出强度呈现出增加的趋势，半定量的说明了橡胶在拉伸过程中发生了应变诱导结晶，且结晶程度随着应变的增加而增加。

图 3.7(b)是定量计算  $1128\text{ cm}^{-1}$  和  $1210\text{ cm}^{-1}$  峰在拉伸过程中峰强随着拉伸应变的变化关系。由于内标峰  $1662\text{ cm}^{-1}$  处于水峰附近，无法准确计算其相对强度的变化，因此后面只计算单个峰在整个拉伸过程中的强度演化过

程。从图中可以看出  $1128\text{ cm}^{-1}$  随着拉伸的进行其强度呈现出先下降在增加，最后继续下降的趋势；而  $1210\text{ cm}^{-1}$  确呈现出前期强度保持不变，当超过某一临界值时强度迅速的增加最后在高应变下强度缓慢增加。结合前人的研究结果可以知道橡胶在拉伸过程中只有超出某一临界应变才会发生应变诱导结晶。因此  $1128\text{ cm}^{-1}$  强度的下降归属于薄膜厚度下降造成的；随后强度的增加是由于应变诱导结晶造成吸收强度的增加；在大应变下由于应变诱导结晶造成的吸收强度的增加弱于材料厚度降低对吸收强度的贡献，导致其强度反而出现下降的趋势。而对于  $1210\text{ cm}^{-1}$  而言，在临界应变之前其强度近似于在 0 附近，当超过临界应变时，强度迅速增加，表面此时橡胶发生了应变诱导结晶。由此可知， $1210\text{ cm}^{-1}$  更加适合于描述橡胶发生应变诱导结晶的程度，因此后面将以  $1210\text{ cm}^{-1}$  的相对强度来描述体系的结晶度变化。

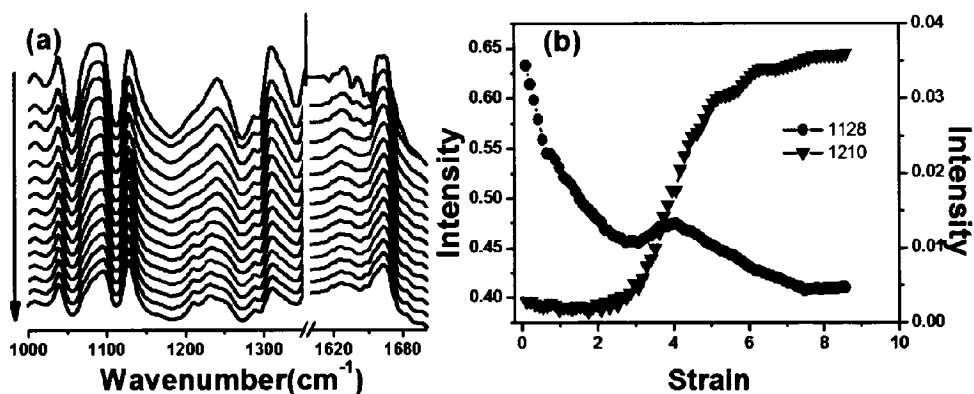


图 3.7. (a)天然橡胶拉伸过程中红外光谱的变化；(b)拉伸过程中  $1128\text{ cm}^{-1}$  和  $1210\text{ cm}^{-1}$  峰强和应变之间的对应关系。图(a)中红色箭头代表随着拉伸应变的增加。

图 3.4 是分别采用  $1210\text{ cm}^{-1}$  和宽角 X 射线衍射计算获得的拉伸过程中结晶度的变化趋势，有图可以看出红外和 X 射线分别计算得到的结晶度变化趋势是相同的，且两种不同方法测试得到的临界应变近似相同。由此进一步的证明了  $1210\text{ cm}^{-1}$  的变化可以代表橡胶薄膜的相对结晶度。

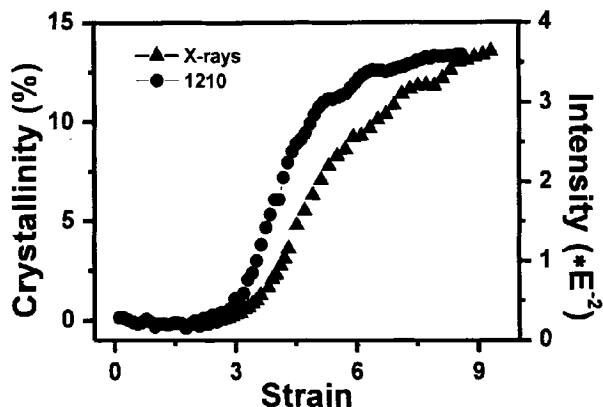


图 3.8. 分别采用  $1210\text{ cm}^{-1}$  和宽角 X 射线衍射计算获得的拉伸过程中结晶度的变化曲线。

### 3.3.3 显微红外研究缺口周围的结晶度分布

图 3.9(a)和(b)分别是橡胶在之前和拉伸之后的显微镜照片示意图, 其中可以明显看出橡胶在拉伸过程中缺口沿着拉伸方向扩展。图 3.9 (c)是图 3.9(b)中红色框框标记的区域的局部显微镜照片和对应的 2D 相对结晶度分布照片。从图(c)中可以明显的看出随着结晶度随着距离缺口尖端尺寸的增加呈现出下降趋势, 这与前人的研究结果比较吻合。同时发现在这个下降的过程中存在着 2-3 层的起伏, 表面这个下降并不是单调的, 而是存在着震荡, 与双折射获得的实验结果比较吻合。图 3.9 (d)是图 3.9(c)中沿着黑色箭头方向定量的  $1210\text{ cm}^{-1}$  强度(相对结晶度)随着距离缺口尖端尺寸的增加呈现出下降的趋势, 同时定量的数据发现在  $220$  和  $320\text{ }\mu\text{m}$  区域出现了两个震荡峰, 进一步定量的证明了缺口周围存在着层级结构。

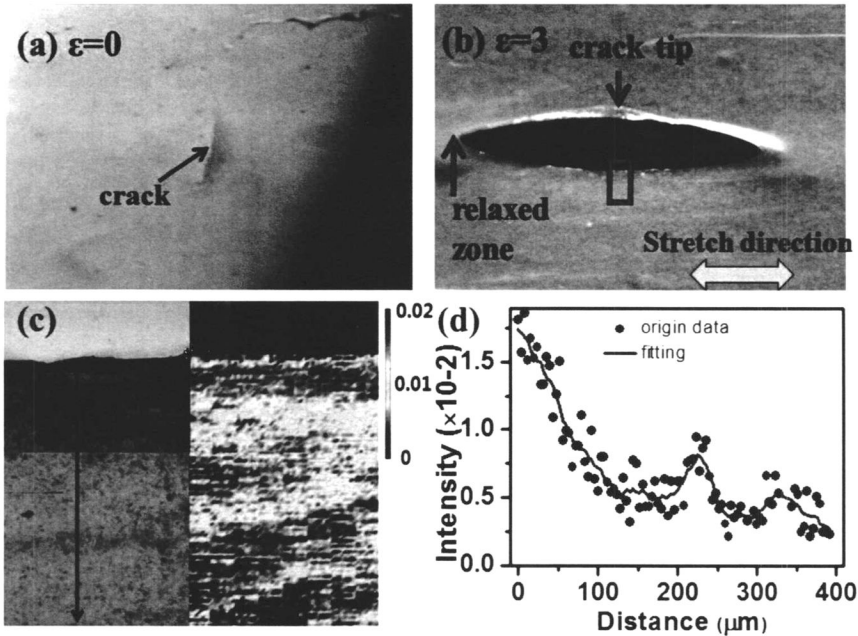


图 3.9. 天然橡胶在拉伸前(a)和拉伸后(b)的显微镜照片示意图；(c)是(b)中红色框框对应的缺口尖端局部区域的显微镜照片和相对结晶度分布图；(d)沿着黑色箭头方向处  $1210\text{ cm}^{-1}$  峰强的变化和对应的拟合曲线。

图 3.10 是橡胶在拉伸过程中不同应变下由  $1210\text{ cm}^{-1}$  表征的相对结晶度分布。其中不同应变下的数据是由 40-50 组数据(每组数据是由  $64 \times 64 = 4096$  个单谱)组成的。从图 3.10 中通过分布不同应变下的结晶度分布数据可以看出其存在着三个显著的特征：①整体的结晶度随着应变的增加而呈现出增加的趋势；②相同应变下随着距离缺口尺寸的增加结晶度呈现出下降的趋势；③缺口周围存在着结晶度高低起伏的 2D 周期性图案。结论中的①和②是与前人研究流动场诱导结晶的实验结果向吻合，即结晶度随着应变的增加而增加<sup>[31-33]</sup>。由于高空间分辨的显微红外技术的使用，缺口周围 2D 的周期性结构被观察出来了，我们发现的周期性图案可能是解释橡胶具有优异力学性能的原因。观察到的 2D 周期性图案是有结晶度高低不同区域组成的层级结构，由于结晶度是和模量呈现出正相关的特征，因此有结晶度高低组成的层级结构其实是有软硬交替的层级结构组成的。结合前人的研究结果<sup>[32-34]</sup>，可以推测形成的层级结构可以显著的增强材料的抗缺口扩张能力。通过分析发现缺口周围 1D 的层级结构的周期尺寸大概在  $60\text{-}120\text{ }\mu\text{m}$  区间内波动。



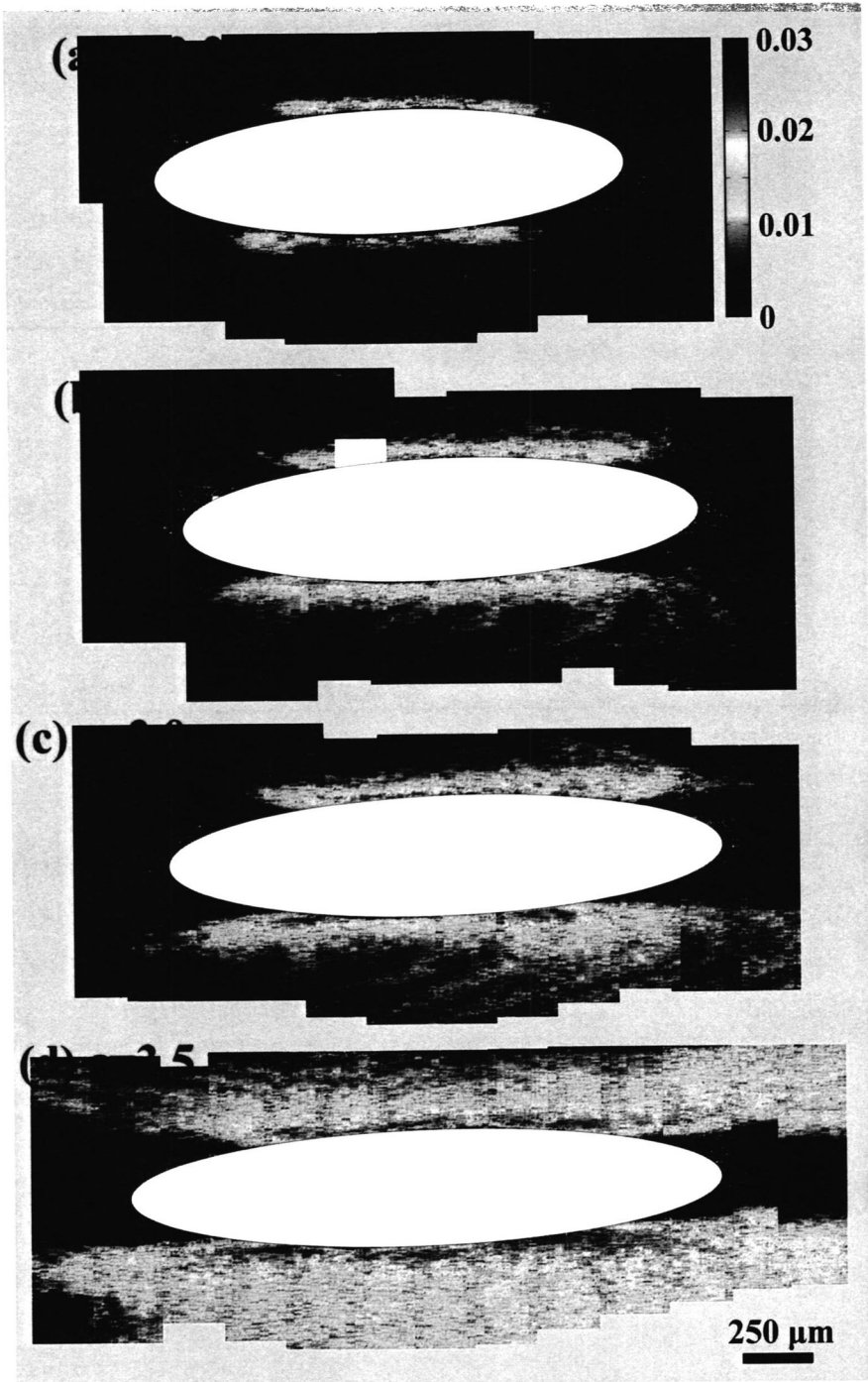


图 3.10. 天然橡胶在不同拉伸应变下缺口周围 2D 的结晶度分布图: (a)  $\epsilon=2.2$ ; (b)  $\epsilon=2.6$ ; (c)  $\epsilon=3.0$ ; (d)  $\epsilon=3.5$ 。

### 3.4 讨论

基于显微红外实验结果,我们描述了含缺口的橡胶在拉伸过程中缺口尖端周围软硬交替的层级结构形成原理示意图(图 3.11)。结晶度高的区域模量也高,导致该区域在外力作用下不容易发生形变。天然橡胶在拉伸过程中缺口周围由于应力集中会发生取向,当超过临界应变时缺口周围高度取向的分子链会发生应变诱导结晶。继续增加应变,此时大量的由应变诱导的晶体构成了硬段区域(蓝绿色)。基于经典的复合材料力学理论,邻近硬段区域的分子链将会感受到较少的应力,因此其应变诱导结晶的能力(程度)就被抑制而形成软段区域。然而硬段区域能够影响的软段区域范围是有限的,当超过某一临界值时分子链会重新受到应力而发生应变诱导结晶,重新生成一个硬段区域(图 3.11(ii))和软段区域。此时缺口周围由应变诱导的软硬交替的区域就形成了周期性的层级结构(图 3.11(iii)所示)。

一般用于解释层级结构材料(如骨骼和生物仿生材料等)自增强机理的剪滞模型(The shear lag model)<sup>[34-42]</sup>,非常适合用于解释我们观察到的缺口周围的软硬交替的周期性结构对天然橡胶结晶自增强的影响。在软硬交替的层级结构中可以在软硬的界面处观察到很长的剪切持续长度(The long intrinsic shear persistence length),观察到的这个剪切持续长度可以将缺口周围的应力在更大的范围内部传递<sup>[43]</sup>,这样缺口周围的应力能够被更多的异戊二烯分子链承担而降低了缺口周围的应力集中。结合前人的研究结果,可以半定量的证明缺口周围生成的层级结构可以显著的增强材料的韧性。

由于在我们的实验中采用的是  $1210\text{ cm}^{-1}$  的吸收强度作为相对结晶度的表征手段,很难定量的给出橡胶在拉伸过程中缺口周围的结晶度分布。因此难以利用经典的描述层级结构增强增韧机理的剪滞模型进行定量的给出我们发现的微米尺度的层级结构对橡胶体系力学性能增强的计算。但是实验中可以明显的观察到橡胶在拉伸过程中缺口扩张的速度呈现出下降的趋势(图 3.12),表面在拉伸过程中形成的层级结构有助于抑制缺口的扩张。

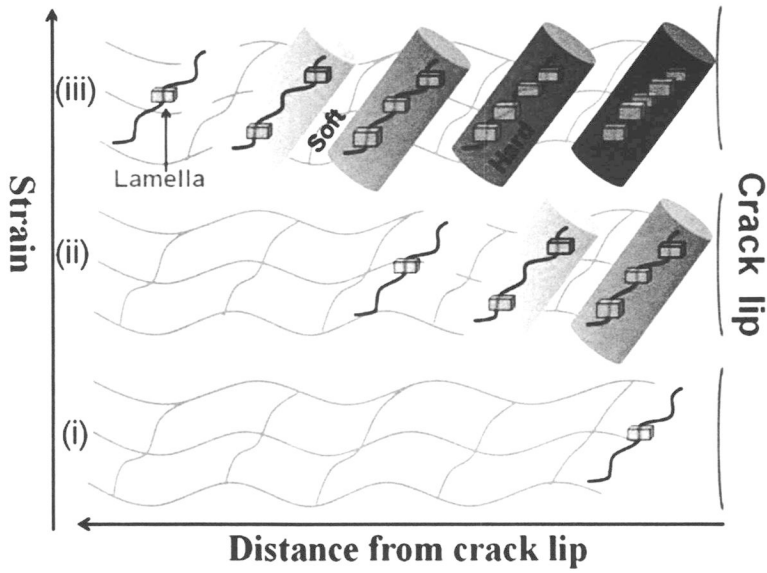


图 3.11. 天然橡胶在拉伸过程中缺口周围形成的层级结构原理示意图。其中蓝绿色表示的是由应变诱导的晶体构成的硬段区域，灰色的区域是由无定形区域构成的软段区域，这个区域相比于硬段而言结晶度偏低，但为了描述方便，我们不将其描述出来。红色的曲线代表拉伸取向的分子链。

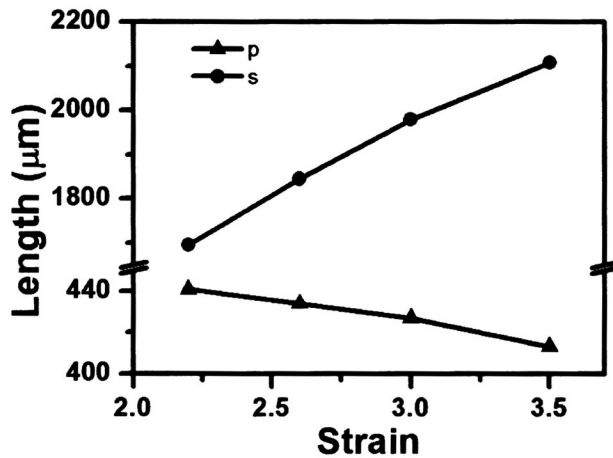


图 3.12. 天然橡胶在拉伸过程在沿着拉伸方向(p)和垂直于拉伸方向(s)中缺口尺寸变化示意图。从图中可以观察到缺口在沿着拉伸方向尺寸的增加呈现出下降的趋势。

天然橡胶在拉伸过程中由应变诱导结晶造成的增强增韧已经被广泛的研究，然而学术界之前的研究成果集中在应变诱导的晶体在本体中扮演着物

理填充和交联的作用。我们在应变梯度场观察到的微米尺度的层级结构是其具有力学性能的原因,这在前人的研究结果中是一直未被发现和观察到的。结合我们发现的微米尺度的层级结构和前人的研究结果,橡胶在拉伸过程中自发响应的多尺度层级结构模型就被建立起来了,即天然橡胶在小应变下拉伸过程中分子尺度的构象变化使得体系呈现出熵弹性<sup>[44]</sup>;随着应变的增加,应变诱导形成的纳米晶体使得橡胶体系呈现出焓弹性的特征<sup>[45]</sup>;应变梯度场下生成的微米尺度的层级结构可以将应力在更大范围内部进行传递,从而显著降低了缺口周围局部的应力集中。橡胶在拉伸过程中自发形成的这个多尺度的层级结构是橡胶具有优异力学性能的原因。此时在外加载荷作用下,橡胶分子链在应变的作用下会发生构象的变化形成应变诱导的晶体,使得材料才熵弹性向焓弹性转变,避免分子链的断裂;应变诱导的晶体和缺口周围的应变梯度场的协同作用下会形成软硬交替的层级结构,避免了缺口周围的应力集中和抑制了缺口周围晶体和分子链的断裂,增强了材料的韧性。多尺度的层级结构使得橡胶材料能够根据外场应力的作用下自发调整,显示出类似与智能材料的特征,表现为橡胶材料体系具有优异的力学特征。

### 3.5 结论

高空间分辨的显微红外技术显示含缺口的橡胶在拉伸过程中缺口周围会形成微米尺度的软硬交替的层级结构,使得应力在更大的范围内部传递,显著的增加天然橡胶的韧性。分子水平的构象变化,纳米尺寸的片晶和微米尺度的层级结构构成的多尺度的层级结构是天然橡胶具有优异力学性能的原因。我们的工作揭示了橡胶体系具有优异的抗缺口扩张能力的结构因素。建立的增强机理不仅有助于我们理解橡胶具有优异抗缺口扩张能力的原因,同时有助于分析、理解和优化天然橡胶在实际使用过程中的力学行为。

## 参考文献

- [1]. Katz, J. R. Röntgenspektrographische Untersuchungen am gedehnten Kautschuk und ihre mögliche Bedeutung für das Problem der Dehnungseigenschaften dieser Substanz[J]. Naturwissenschaften, 1925, 13 (19): 410-416.
- [2]. Treloar, L. R. G. Rubbers and their Characteristics - Real and Ideal[J]. Nature, 1945, 155 (3937): 441-444.

- [3]. Fox, T. G., Flory, P. J., Marshall, R. E. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers.VI. Incipient Crystallization in Stretched Vulcanized Rubber[J]. J. Chem. Phys., 1949, 17 (8): 704-706.
- [4]. Flory, P. J. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers.1. Crystallization Induced by Stretching[J]. J. Chem. Phys., 1947, 15 (6): 397-408.
- [5]. Yeh, G. S. Y. Strain-induced crystallization I. Limiting extents of strain-induced nuclei[J]. Polym. Eng. Sci., 1976, 16 (3): 138-144.
- [6]. Yeh, G. S. Y., Hong, K. Z. Strain-induced crystallization, Part III: Theory[J]. Polym. Eng. Sci., 1979, 19 (6): 395-400.
- [7]. Tosaka, M., Murakami, S., Poompradub, S., etc. Orientation and crystallization of natural rubber network as revealed by WAXD using synchrotron radiation[J]. Macromolecules, 2004, 37 (9): 3299-3309.
- [8]. Toki, S., Sics, I., Hsiao, B. S., etc. Probing the nature of strain-induced crystallization in polyisoprene rubber by combined thermomechanical and in situ X-ray diffraction techniques[J]. Macromolecules, 2005, 38 (16): 7064-7073.
- [9]. Che, J., Burger, C., Toki, S., etc. 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 (11): 4520-4528.
- [10]. Che, J., Burger, C., Toki, S., etc. 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 (24): 9712-9721.
- [11]. Ikeda, Y., Yasuda, Y., Hijikata, K., etc. Comparative study on strain-induced crystallization behavior of peroxide cross-linked and sulfur cross-linked natural rubber[J]. Macromolecules, 2008, 41 (15): 5876-5884.
- [12]. Tosaka, M., Kohjiya, S., Murakami, S., etc. Effect of Network-Chain Length on Strain-Induced Crystallization of NR and IR Vulcanizates[J]. Rubber Chem. Technol., 2004, 77 (4): 711-723.
- [13]. Tosaka, M., Kawakami, D., Senoo, K., etc. Crystallization and Stress Relaxation in Highly Stretched Samples of Natural Rubber and Its Synthetic Analogue[J]. Macromolecules, 2006, 39 (15): 5100-5105.

- [14]. Toki, S., Hsiao, B. S., Amnuaypornsi, S., etc. 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 (9): 2142-2148.
- [15]. Le Cam, J. B., Toussaint, E. The Mechanism of Fatigue Crack Growth in Rubbers under Severe Loading: the Effect of Stress-Induced Crystallization[J]. *Macromolecules*, 2010, 43 (10): 4708-4714.
- [16]. Zhang, H. P., Niemczura, J., Dennis, G., etc. Toughening effect of strain-induced crystallites in natural rubber[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102 (24): 245503.
- [17]. Trabelsi, S., Albouy, P. A., Rault, J. Crystallization and Melting Processes in Vulcanized Stretched Natural Rubber[J]. *Macromolecules*, 2003, 36 (20): 7624-7639.
- [18]. Rublon, P., Huneau, B., Saintier, N., etc. In situ synchrotron wide-angle X-ray diffraction investigation of fatigue cracks in natural rubber[J]. *J. Synchrotron Rad.*, 2013, 20 105-109.
- [19]. Trabelsi, S., Albouy, P. A., Rault, J. Stress-Induced Crystallization around a Crack Tip in Natural Rubber[J]. *Macromolecules*, 2002, 35 (27): 10054-10061.
- [20]. Beurrot, S., Huneau, B., Verron, E. In Situ SEM Study of Fatigue Crack Growth Mechanism in Carbon Black-Filled Natural Rubber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117 (3): 1260-1269.
- [21]. Zhang, H., Niemczura, J., Dennis, G., etc. Toughening Effect of Strain-Induced Crystallites in Natural Rubber[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102 (24).
- [22]. Rublon, P., Huneau, B., Saintier, N., etc. In situ synchrotron wide-angle X-ray diffraction investigation of fatigue cracks in natural rubber[J]. *J. Synchrotron Rad.*, 2013, 20 105-109.
- [23]. Trabelsi, S., Albouy, P. A., Rault, J. Stress-Induced Crystallization around a Crack Tip in Natural Rubber[J]. *Macromolecules*, 2002, 35 (27): 10054-10061.
- [24]. Chen, W., Li, X., Li, H., etc. Deformation-induced crystal-crystal transition of polybutene-1: an in situ FTIR imaging study[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48 (14): 4925-4933.
- [25]. Cong, Y., Hong, Z., Qi, Z., etc. Conformational Ordering in Growing Spherulites of Isotactic Polypropylene[J]. *Macromolecules*, 2010, 43 (23): 9859-9864.

- [26]. Siesler, H. W. Rheo-optical Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy of polymers 5. Strain-induced crystallization of crosslinked natural rubber[J]. Colloid and Polymer Science, 1984, 262 (3): 223-229.
- [27]. Siesler, H. W. 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 (5): 761-765.
- [28]. Siesler, H. W. Rheo-optical fourier-transform infrared spectroscopy of polymers 12. Variable temperature studies of strain-induced crystallization in sulfur-crosslinked natural rubber[J]. Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia, 1986, 5 151-155.
- [29]. Saunders, R. A., Smith, D. C. Infra-Red Spectra and Structure of Hevea and Gutta Elastomers[J]. Journal of Applied Physics, 1949, 20 (10): 953-965.
- [30]. Binder, J. L. The infrared spectra and structures of polyisoprenes[J]. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 1963, 1 (1): 37-46.
- [31]. Toki, S., Sics, I., Ran, S. F., etc. New insights into structural development in natural rubber during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction[J]. Macromolecules, 2002, 35 (17): 6578-6584.
- [32]. Tosaka, M., Senoo, K., Kohjiya, S., etc. Crystallization of stretched network chains in cross-linked natural rubber[J]. J. Appl. Phys., 2007, 101 (8): 084909.
- [33]. Tosaka, M. A Route for the Thermodynamic Description of Strain-Induced Crystallization in Sulfur-Cured Natural Rubber[J]. Macromolecules, 2009, 42 (16): 6166-6174.
- [34]. Munch, E., Launey, M. E., Alsem, D. H., etc. Tough, Bio-Inspired Hybrid Materials[J]. Science, 2008, 322 (5907): 1516-1520.
- [35]. Bouville, F., Maire, E., Meille, S., etc. Strong, tough and stiff bioinspired ceramics from brittle constituents[J]. Nat. Mater., 2014, 13 (5): 508-514.
- [36]. Ritchie, R. O. The conflicts between strength and toughness[J]. Nat. Mater., 2011, 10 (11): 817-822.
- [37]. Wells, W. A. Small minerals make strong bones[J]. The Journal of Cell Biology, 2003, 161 (4): 668.
- [38]. Bausch, A. R., Kroy, K. A bottom-up approach to cell mechanics[J]. Nat Phys, 2006, 2 (4): 231-238.
- [39]. Peterlik, H., Roschger, P., Klaushofer, K., etc. From brittle to ductile fracture of bone[J]. Nat. Mater., 2006, 5 (1): 52-55.

- [40]. Fratzl, P., Weinkamer, R. Nature's hierarchical materials[J]. Progress in Materials Science, 2007, 52 (8): 1263-1334.
- [41]. Podsiadlo, P., Kaushik, A. K., Arruda, E. M., etc. Ultrastrong and Stiff Layered Polymer Nanocomposites[J]. Science, 2007, 318 (5847): 80-83.
- [42]. Bonderer, L. J., Studart, A. R., Gauckler, L. J. Bioinspired Design and Assembly of Platelet Reinforced Polymer Films[J]. Science, 2008, 319 (5866): 1069-1073.
- [43]. Gao, H., Ji, B., Jäger, I. L., etc. Materials become insensitive to flaws at nanoscale: Lessons from nature[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2003, 100 (10): 5597-5600.
- [44]. LRG, T. The physics of rubber elasticity. 3rd ed[M]. Oxford University Press, 1975.
- [45]. Miserez, A., ScottWasko, S., Carpenter, C. F., etc. Non-entropic and reversible long-range deformation of an encapsulating bioelastomer[J]. Nat. Mater., 2009, 8 (11): 910-916.





## 第四章 双网络协同的层级结构增强天然橡胶

### 4.1 引言

第三章提到通过显微红外成像技术发现了橡胶在拉伸过程中缺口周围存在着微米尺度的层级结构,可以将缺口周围的应力在更加大的范围内部进行传递,避免应力集中。结合前人的研究结果,建立了多尺度的层级结构增强天然橡胶的模型机理。即分子水平的构象变化,纳米尺寸的片晶和微米尺度的层级结构构成的多尺度的层级结构的协同作用是天然橡胶具有优异力学性能的原因。

由于实验中采用的是红外光,其波长大约在  $8.3\ \mu\text{m}$  ( $1210\ \text{cm}^{-1}$ )左右,理论的分辨率大约是  $15\ \mu\text{m}^{[1]}$ 。此时在分辨率是  $4\ \mu\text{m}$  时会存在着光学衍射效应,造成信号的失真。因此显微红外实验获得的微米尺度的层级结构可能是微观结构的平均效果,存在着遗漏部分真实的样品信号。同时在显微红外实验中,内标峰  $1662\text{cm}^{-1}$  在水峰附近<sup>[2,3]</sup>,很难准确的定量计算,这也给我们定量计算缺口周围的结晶度分布和建立定量的增强机理带来困扰。

本章节的主要内容是:为了回答天然橡胶的结晶自增强机理这一科学问题,采用了自制的微型拉伸装置<sup>[4]</sup>和同步辐射微聚焦 X 射线扫描技术(SR- $\mu$ SXRD)获得缺口周围的真实的结晶度分布。微聚焦 X 射线扫描技术由于具有高通量的优势,其可以实现在相对短的时间区间内获得大范围的高空间分辨的结晶度分布图。高空间分辨的 2D 结晶度分布显示天然橡胶在拉伸过程中缺口周围存在着由应变诱导晶体构成的软硬交替的双网络结构,理论分析发现形成的双网络结构可以在应变 5.5 时对韧性起到 3 个量级的增强,解释了天然橡胶具有优异抗缺口扩张能力的原因。结合前人的研究结果,发现天然橡胶在拉伸过程中分子水平的构象变化,纳米尺度的片晶和微米尺度的双网络结构构成自发响应的多尺度的层级结构,使得橡胶具有优异的韧性。

## 4.2 实验部分

### 4.2.1 原料

天然橡胶原料是印尼 1 号烟片胶，从中国热带农科院购买。表格 1 是橡胶组分的配方和硫化条件。橡胶原料经双辊开炼机于  $55\pm 5^\circ\text{C}$  开炼 2min，随后添加除硫磺之外的添加剂开炼 2 min 之后再添加硫磺加入继续开炼 1min，待所有组分加入之后继续开炼 5 min。开炼之后的样品置于平板硫化机下面  $143^\circ\text{C}$  和 15 MPa 下热压 15 min 以获得厚度分别是 400 和 180  $\mu\text{m}$  橡胶薄膜。

**Table 1.** Recipes and cure conditions of vulcanized natural rubber

ingredients	Loading level (phr <sup>a</sup> )
natural rubber	100
Stearic acid	5
ZnO	2
accelerator TT <sup>b</sup>	0.5
accelerator DTDM <sup>c</sup>	0.5
accelerator DM <sup>d</sup>	0.5
Sulfur	1
curing time <sup>e</sup> (min)	15

<sup>a</sup> Parts by weight per hundred parts rubber (phr). <sup>b</sup> Tetramethylthiuram disulfide. <sup>c</sup> 4,4'-Dithiodimorpholine. <sup>d</sup> *N*-Cyclohexyl-2-benzothiazolyl sulfenamide. <sup>e</sup> cure temperature was  $143^\circ\text{C}$ .

### 4.2.2 仪器设备

#### 1) 自制单轴双向拉伸装置

同 3.1。

#### 2) 同步辐射宽角二维 X 射线衍射(SR-WAXD)

SR-WAXD 实验是在上海光源小角 X 散射线站(BL16B)进行的。实验时 X 射线能量是 10 keV，二维 X 射线衍射数据通过 MAR 165CCD 探测器采集得到，衍射数据通过软件 FIT2D 处理。

#### 3) 同步辐射宽角微聚焦二维 X 扫描成像技术(SR- $\mu$ SXRD)

SR- $\mu$ SXRD 实验是在上海光源微聚焦 X 射线衍射站(BL15U1)进行的。实验时 X 射线能量是 10 keV、光斑大小是  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 、扫描步进是  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ 、单次数据采集曝光时间是 4 s、数据采集间隔是 2.5 s(单个衍射图采集时间是 6.5 s)。实验过程中采用 3.1%的 Filter 来降低辐射损伤，二维衍射数据通过 MAR 165CCD 探测器采集得到，衍射数据通过 FIT2D 软件处理。

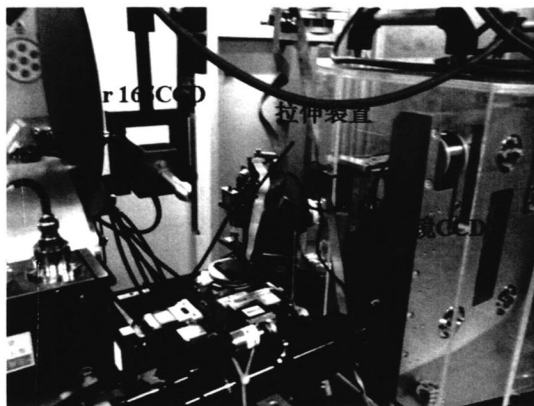
### 4.2.3 实验过程

1). 采用同步辐射 X 射线衍射技术观察天然橡胶在拉伸过程中结晶度的变化

橡胶薄膜样品固定在自制的单轴双向拉伸装置，随后将拉伸装置置于 BL16B 线站的样品台上面。采用 Mar 165CCD 探测器和光学显微镜原位采集天然橡胶薄膜样品在拉伸过程中的结晶度和宽度的变化以获得拉伸过程中真应力应变曲线和结晶度应变曲线。实验时橡胶薄膜的厚度是  $400 \mu\text{m}$ ，拉伸速度  $15 \mu\text{m/s}$ ，探测器数据采集时间是 10s，探测器读取数据以及清除之前的记录需要 5s(单个衍射图案的采集周期是 15s)。

2). 采用 SR- $\mu$ SXRD 技术获得橡胶在拉伸过程中不同应变下缺口周围的结晶度分布

将含缺口的橡胶薄膜样品固定在自制的单轴双向拉伸装置后拉伸至指定的应变  $\varepsilon$ ，随后将拉伸装置于上海光源 BL15U1 线站样品台上面(图 4.1)。实验过程中先通过光学显微镜获得缺口对应的位置，并标记出包含缺口尖端的部分区域对应的坐标。随后采用步进电机移开显微镜 CCD，换成 Mar 165CCD，通过 mapping 的方法获得缺口周围区域高分辨的 X 射线衍射信号。实验时橡胶薄膜的厚度是  $180 \mu\text{m}$ ，所测的应变分别是：3、3.5、4.5 和 5.5。

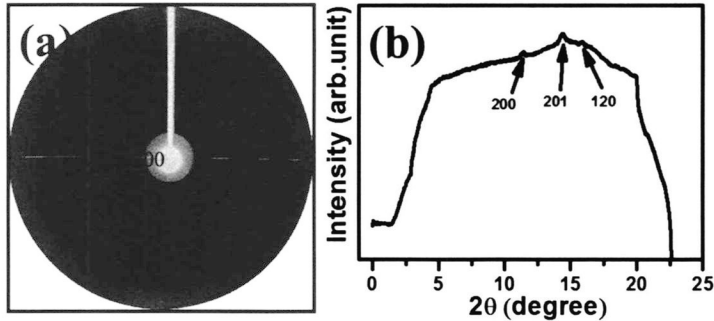


**图 4.1.** 自制单轴双向拉伸装置和上海光源 BL15U 线站连用照片。实验过程中可以通过显微镜 CCD 获得包含缺口尖端的部分区域对应的坐标位置, 随后采用步进电机切换至 Mar 165CCD, 通过 mapping 的技术获得包含缺口尖端的部分区域的高分辨率的结晶度分布信息。

## 4.3 实验数据处理与计算方法

### 4.3.1 弱信号下结晶度的计算

天然橡胶薄膜(180  $\mu\text{m}$ )在拉伸过程中缺口尖端和远离缺口区域厚度会显著的下降, 此时探测器采集到的衍射图案尽管可以直观的看到不同晶面的信号(如图 4.2 所示), 但是衍射图案信号比较弱, 不利于定量的分析。在图 3.3 中 2D 衍射图案可以清晰的看出天然橡胶 4 个不同的衍射面(分别是 200、201、120 和 002 面<sup>[5-8]</sup>), 定量的一维衍射曲线如图 3.3(b)所示。从其中可以明显的看出不同晶面的衍射面强度比较弱, 不利用我们定量的拟合, 因此后面将描述我们数据处理过程中的方法学。



**图 4.2.** 应变 3.5 时靠近缺口尖端位置的 X 射线衍射图案(a)和对应的 1D 衍射曲线(b)。

为了放大天然橡胶晶体的衍射信号, 在实验数据处理过程中采用了前人广泛使用的方法即 mask 处理(图 4.3(a)所示)<sup>[9, 10]</sup>, 此时 200 和 120 晶面之外的区域都被隐藏起来。通过这种处理之后可以显著的增强 200 和 120 晶面的相对衍射信号(图 4.3(b)所示), 有利于后面的数据处理。

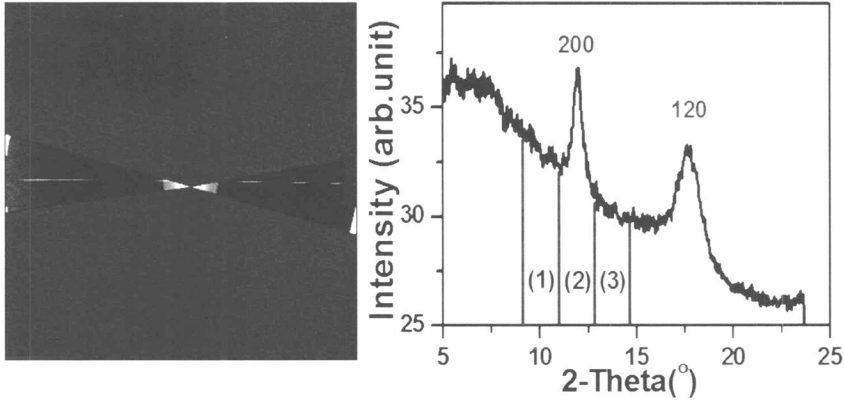


图 4.3. 200 面 mask 的示意图(a)以及经过 mask 处理之后对应的 1D 衍射曲线(b)。

随后不同晶面的相对衍射强度(relative diffraction intensity (RDI))可以通过该晶面与相邻等宽度区域的数值计算获得，如 200 晶面的 RDI 可以通过下述公式计算获得：

$$RDI_{200} = I_2 - (I_1 + I_3) / 2, \quad (4.1)$$

其中  $I_2$  是 200 晶面的衍射峰面积； $I_1$  和  $I_3$  是相邻等宽度区域的面积。 $(I_1, I_2$  和  $I_3$  所对应的不同区域示意图见图 3.4(b))。同样的方法可以计算  $RDI_{201}$ 。

不同晶面计算获得 RDI 将通过线性关系转化成不同晶面的结晶度(CI)。RDI 和 CI 的线性关系是通过拟合一组从缺口尖端到远离缺口尖端的数据获得。例如对于应变 3.5，对于 200 和 201 晶面而言，CI 和 RDI 之间的线性关系分别是  $CI_{200} = 0.0052RDI_{200} + 0.6245$ ， $CI_{201} = 0.008RDI_{201} - 0.4682$ 。对于应变 3、4.5 和 5.5 而言，同样可以获得类似的线性关系。

对于 200 和 201 晶面而言，其 CI 可以分别通过下述公式进行定量计算<sup>[11, 12]</sup>获得：

$$CI_{200} = \frac{\sum_{200} 2\pi \int \sin \phi d\phi \int I(s) s^2 ds + \sum_{120} 2\pi \int \sin \phi d\phi \int I(s) s^2 ds}{\sum_{total} 2\pi \int \sin \phi d\phi \int I(s) s^2 ds} \times \frac{\phi}{360}, \quad (4.2)$$

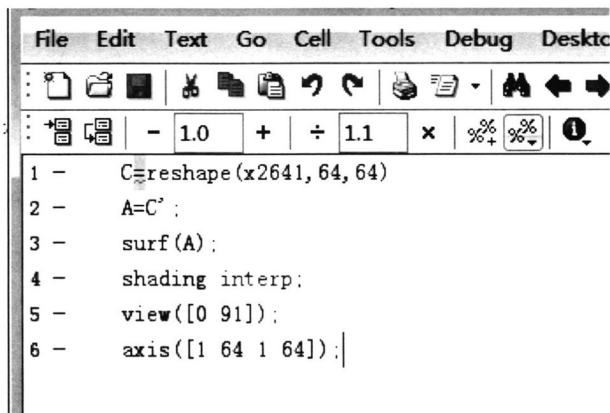
和

$$CI_{201} = \frac{\sum_{201} 2\pi \int \sin \phi d\phi \int I(s) s^2 ds}{\sum_{total} 2\pi \int \sin \phi d\phi \int I(s) s^2 ds} \times \frac{\phi}{360}, \quad (4.3)$$

其中  $I(s)$ ,  $s$ ,  $\lambda$ ,  $2\theta$ ,  $\phi$  的定义见 1.6.2 小节(页码: 19) $\phi$  是未被 mask 处理的散射图案的方位角。

### 4.3.2 结晶度数据转化成 2D 的结晶度分布图

通过上述公式计算得到的结晶度数据仍然是单个点的，后面将通过 Matlab 软件编程，将其转化成对应的 2D 分布，这样便于我们的数据分析。下图是对数据处理过程中的自编小程序的截图。



```

File Edit Text Go Cell Tools Debug Desktop
: [Icons]
: [Icons] - 1.0 + ÷ 1.1 × % %
1 - C=reshape(x2641, 64, 64)
2 - A=C';
3 - surf(A);
4 - shading interp;
5 - view([0 91]);
6 - axis([1 64 1 64]);

```

图 4.4. 采用 matlab 软件自编的用于将结晶度数据转化成二维分布的 matlab 程序截图。

## 4.4 实验结果

### 4.4.1 天然橡胶拉伸过程中结晶度的变化

图 4.5 是橡胶在拉伸过程工程应力和结晶度随着工程应变之间的定量变化曲线。从图上线可以明显的看出橡胶在拉伸过程中在小应变时会发生模量的下降，随后应力迅速的增加。前期模量的下降主要是天然橡胶在拉伸过程中熵弹性造成的<sup>[13]</sup>，而后期模量的增加主要是由天然橡胶发生了应变诱导结晶造成的，这从结晶度应变曲线上面也是可以明显的观察到。

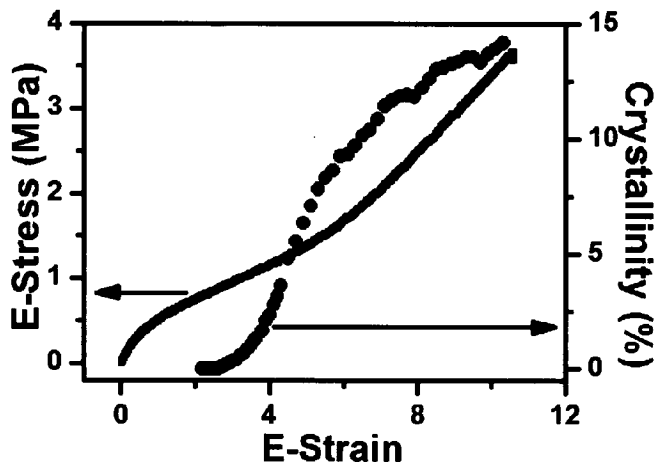


图 4.5. 天然橡胶在拉伸过程中应力和结晶度随着拉伸应变之间的变化关系。

#### 4.4.2 缺口周围的结晶度分布

图 4.6(a)是天然橡胶薄膜在拉伸前和拉伸后( $\epsilon=3.5$ )的光学显微镜照片示意图。有图可以明显的看出天然橡胶在拉伸过程中缺口沿着拉伸方向变形和伸展。为了便于后面的分析，我们在缺口尖端建立了笛卡尔坐标系，坐标系的零点是缺口尖端位置，沿着拉伸方向为 Y 轴，垂直于拉伸方向为 X 轴。图 4.6(c)是在应变 3.5 时距离缺口尖端不同距离的 2D 衍射图案，从衍射图案上面可以明显的看出天然橡胶应变诱导的晶体呈现出沿着拉伸方向取向的特点。基于这些 2D 衍射图案，我们计算得到了距离缺口尖端不同尺寸处的结晶度 (图 4.6(b))，从结晶度-距离曲线上面明显的看出结晶度随着距离缺口尺寸的增加呈现出下降的趋势，这和前人的研究结果比较吻合<sup>[14, 15]</sup>。这种下降的趋势近似的可以通过前人描述缺口周围应力集中的公式  $\sigma \approx K/(2\pi r)^{0.5}$  来拟合(红色曲线)<sup>[16]</sup>。有趣的是发现在这个结晶度下降的过程中还伴随着弱的震荡。



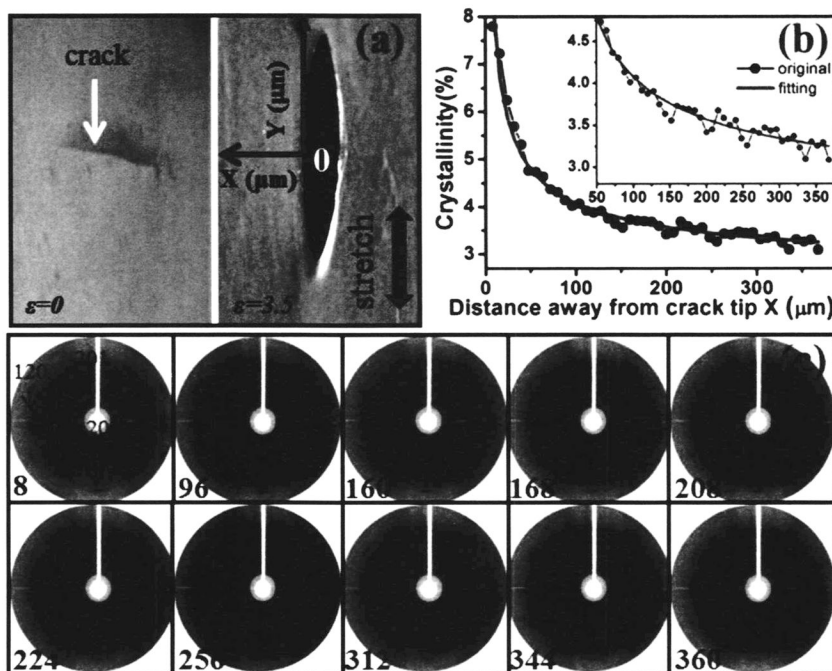


图 4.6. (a)天然橡胶在拉伸之前和拉伸至应变 3.5 时对应的光学照片示意图；(b)随着距离缺口尖端尺寸的增加其结晶度的变化趋势；(c)距离缺口尖端不同位置处 2D- $\mu$ SAXRD 衍射图案，其中左下角蓝色文字标记的是距离缺口尖端尺寸。

图 4.7 是不同应变下缺口周围的结晶度分布，其中每个应变下的结晶度分布都是有上千组数据组成。通过分析这些 2D 的结晶度分布数据，可以获得三个显著的结论：(i)整体的结晶度呈现出随着应变而增加的趋势；(ii)随着距离缺口尖端尺寸的增加，结晶度呈现出下降的趋势；(iii)每个应变下结晶度分布图中的结晶度除了呈现出下降的趋势，同时存在着蓝色和黄色交替的二维震荡。(i)和(ii)与前人研究天然橡胶应变诱导结晶的实验结果吻合，即大应变会诱导形成大的结晶度<sup>[3, 7, 17]</sup>。由于我们采用了高空间分辨的 SR- $\mu$ SAXRD，缺口周围结晶度的 2D 震荡图案被我们观察到，这个可能是天然橡胶具有优异抗缺口扩展能力的原因。我们观察到的这个 2D 的震荡图案是由结晶度含量高的和低的区域组成的双网络结构，由于结晶度越高，其模量也越高<sup>[18]</sup>，因此可以认为观察到的 2D 震荡是由软硬交替的双网络结构组成。结合前人的研究结果<sup>[19-22]</sup>，可以推测形成的双网络结构可以显著的增强材料的抗缺口扩张能力。图 4.8 是局部放大的靠近缺口和远离缺口时的 2D 结晶度分布，从这个局部放大图中可以更加明显的观察到缺口周围存在着双网络结构。

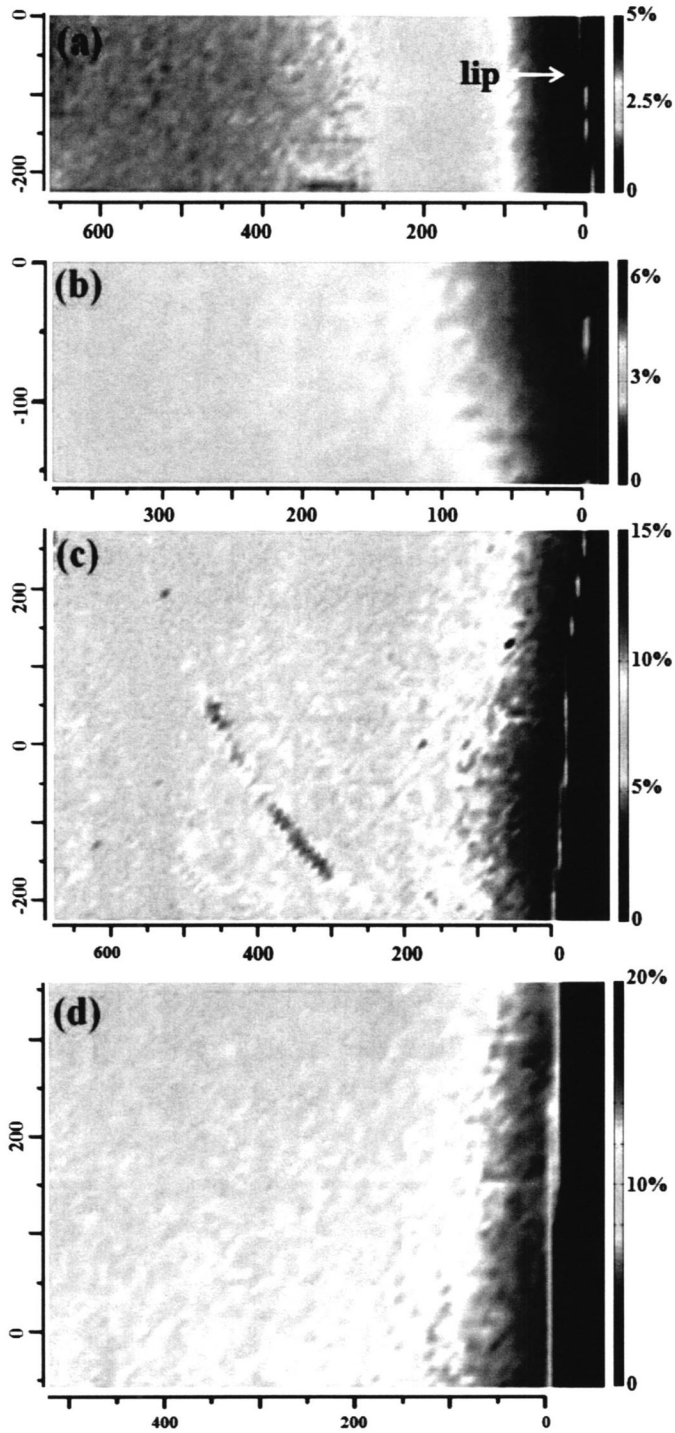


图 4.7. 不同应变下缺口周围的结晶度分布: (a)  $\epsilon=3.0$ ; (b)  $\epsilon=3.5$ ; (c)  $\epsilon=4.5$ ; (d)  $\epsilon=5.5$ 。其中这些二维结晶度分布分别是由 2464、1000、5670 和 3550 组衍射数据组成。在图(c)

中远离缺口边缘的红色条纹可能是由橡胶加工过程中引入的纤维造成的，但并没有影响结晶度 2D 震荡的趋势。

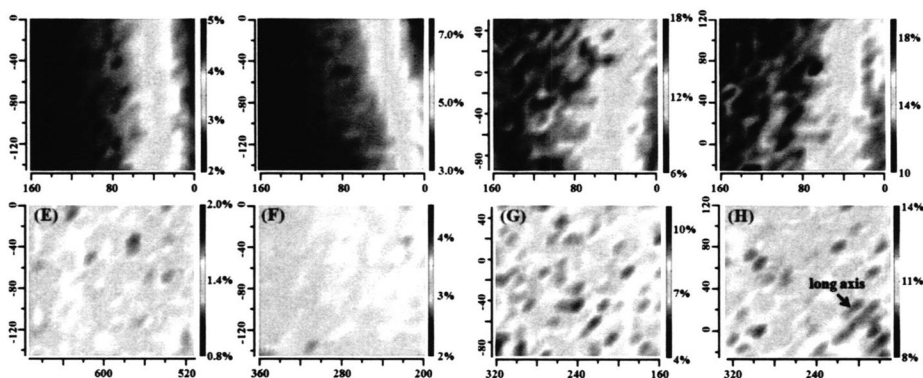


图 4.8. 不同应变下靠近缺口((a)  $\epsilon=3.0$ ; (b)  $\epsilon=3.5$ ; (c)  $\epsilon=4.5$ ; (d)  $\epsilon=5.5$ )和远离缺口((e)  $\epsilon=3.0$ ; (f)  $\epsilon=3.5$ ; (g)  $\epsilon=4.5$ ; (h)  $\epsilon=5.5$ ) 时局部放大的 2D 结晶度分布图。由图((a)-(d)) 可以知道靠近缺口时双网络长轴的方向沿着拉伸方向，而在远离缺口时长轴的方向与拉伸方向近似成  $45^\circ$ 。

#### 4.4.3 不同应变下的晶粒尺度

图 4.9 是采用 Scherrer 公式<sup>[23]</sup>计算获得的不同应变下随着距离缺口尖端尺寸的增加沿着 200、201、120 和 002 晶面晶粒尺寸的变化。由于在拉伸过程中，天然橡胶薄膜的厚度会显著的下降，导致信噪比的下降，因此在应变 5.5 时我们无法计算沿着 002 晶面的晶粒尺寸。基于图 4.10，可以知道天然橡胶在拉伸过程中应变诱导的晶体其尺寸在十纳米量级左右，这显示出应变拉伸天然橡胶时材料的内部结构和纳米复合材料、仿生材料等层级结构材料非常相似<sup>[24-31]</sup>。因此剪滞模型<sup>[32]</sup>可以用来半定量的描述天然橡胶在纳米尺度的结晶自增强机理。

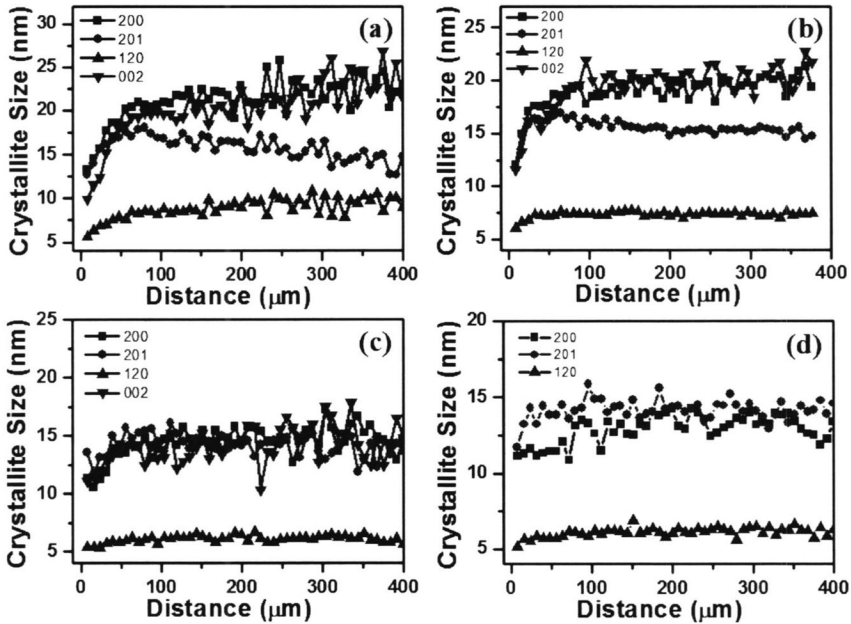


图 4.9. 不同应变下随着距离缺口尖端尺寸的增加沿着不同晶面晶粒尺寸的变化: (a)  $\varepsilon=3.0$ ; (b)  $\varepsilon=3.5$ ; (c)  $\varepsilon=4.5$ ; (d)  $\varepsilon=5.5$ 。

#### 4.4.5 不同应变下的网格尺寸

图 4.10 和 11 分别是不同应变下网格沿着长轴和短轴方向在距离缺口不同尺寸时的网格参数, 其中横坐标 0 点表示缺口的边缘。从图可以知道在不同应变下网格沿着长轴和短轴的平均尺寸分别是  $45$  和  $35 \mu\text{m}$ , 且在  $22-80 \mu\text{m}$  区间范围内波动。同时网格沿着长轴方向的尺寸随着距离缺口边缘尺寸的增加呈现出下降的趋势, 而沿着短轴方向的尺寸随着距离缺口边缘尺寸的增加呈现出微弱的下降趋势。

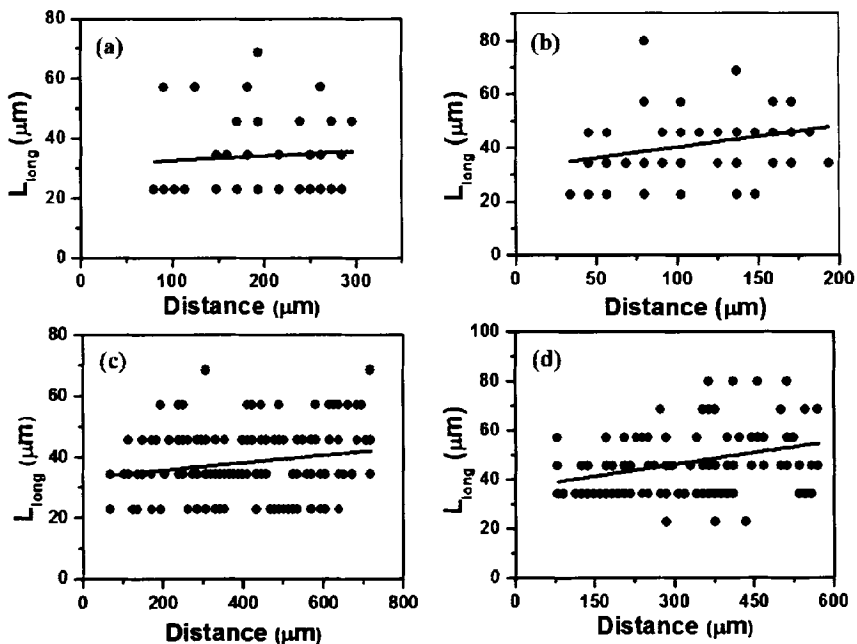


图 4.10. 不同应变下距离缺口边缘不同距离时沿着长轴方向的网格尺寸: (a)  $\epsilon=3.0$ ; (b)  $\epsilon=3.5$ ; (c)  $\epsilon=4.5$ ; (d)  $\epsilon=5.5$ .

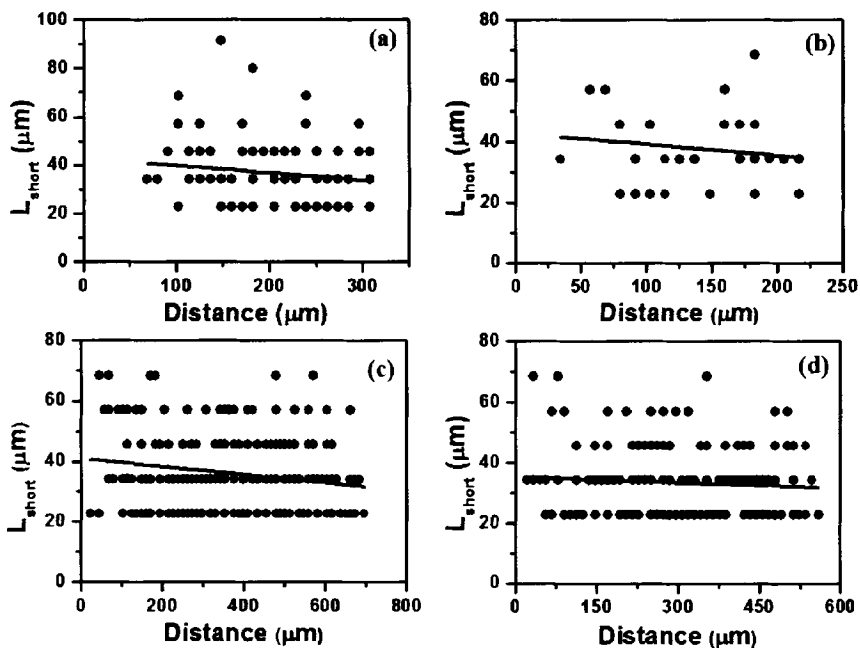


图 4.11. 不同应变下距离缺口边缘不同距离时沿着短轴方向的网格尺寸: (a)  $\epsilon=3.0$ ; (b)  $\epsilon=3.5$ ; (c)  $\epsilon=4.5$ ; (d)  $\epsilon=5.5$ .

#### 4.4.6 双网络的力学参数

通过采用耦合了光学显微镜的自制微型拉伸装置和上海光源 BL16B 线站联用,我们获得了橡胶在拉伸过程中真实的应力应变曲线和结晶度应变曲线。对应力应变曲线求导,获得了天然橡胶在拉伸过程中真实的模量( $\mu_{NR}$ )应变曲线。不同应变下双网络结构中硬段区域的体积含量  $\phi_h$  定义为在图 3.9 (e)-(h)中局部结晶度含量大于平均值的体积含量;硬段区域为结晶度大于远离缺口时的平均结晶度;软段区域为局部的结晶度小于远离缺口时的平均结晶度;软硬区域的模量分别定义为在图 3.9(e)-(h)中最低结晶度和最高结晶度对应的模量。通过假设硬段区域材料呈现出弹性特征,此时该区域的特征临界 Griffith 尺寸<sup>[33]</sup>可以通过下述公式计算得到:

$$a_h = \frac{G_c \mu_h}{\pi \sigma_c^2} \quad (4.4)$$

其中  $G_c$  是橡胶的断裂能;通过假设硬段区域的断裂应变是 10,此时临界断裂应力  $\sigma_c$  可以通过公式  $\sigma_c = 10\mu_h$  获得。上述所有提到的参数在不同应变下的数值见表 2。

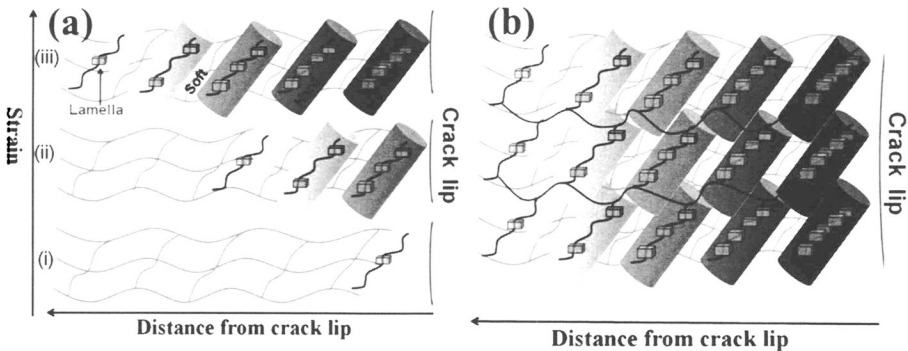
**Table 2.** 不同应变下软硬段区域的体积含量和模量,均匀体系的模量以及Griffith 空穴的 $a_h$ 值

strain	$\phi_h$	$\mu_s$ (MPa)	$\mu_h$ (MPa)	$\mu_{NR}$ (MPa)	$a_h$ ( $\mu\text{m}$ )
3	0.4973	1.94	2.15	2.08	0.148
3.5	0.5185	2.96	3.53	3.2	0.090
4.5	0.579	5.75	13.8	7.4	0.023
5.5	0.51	11.84	17.6	14.86	0.018

## 4.5 讨论

基于 SR- $\mu$ SXRD 获得的缺口周围的结晶度呈现出双网络结构的分布,我们在图 4.12 中描绘了缺口周围由不同结晶度构成的软硬交替的双网络结构形成示意图。高结晶度区域模量较高,这样在外力作用下更难发生变形。在拉伸至某一临界应变时,在靠近缺口周围的分子链发生伸直取向并诱导发

生结晶(见图 4.12(a)的底部)。随着结晶度的增加,这样在缺口周围会形成一个相对结晶度较高的区域即硬段区域。基于经典的复合材料的并联模型<sup>[34]</sup>,形成的硬段区域在受到外场作用力是会承担大部分的作用力,导致其邻近区域承受较小的作用力,相对的抑制了其发生应变诱导结晶的能力,这样在硬段周围就形成了一个软段区域。但是这个硬段区域承担应力的能力是有限的,超过这个区域样品重新受到大的应力,诱导新的硬段区域生成,这样 1D 周期性软硬交替的层级结构就生成了(图 4.12(a)的上半部分和中部)。橡胶缺口周围形成的这种周期性结构可以归属于橡胶体系对应力的非线性响应,同样的现象可以在斑马皮肤上面的花纹中可以观察到<sup>[35]</sup>。考虑到 1D 周期性结构在远离缺口边缘形成过程中会发生随机移动,这样 1D 周期性结构的堆叠就形成了我们实验中观察到的双网络结构(图 4.12(b))。在图 4.9 中观察到的双网络结构的长轴方向在靠近缺口边缘是沿着拉伸方向,然而在远离缺口边缘时呈现出与拉伸方向成  $45^\circ$  的特征,这主要是由于远离缺口边缘微观的应力场分布造成的。



**图 4.12.** 天然橡胶在拉伸过程中缺口周围双网络结构形成机理示意图,同时耦合入分子链构象的变化以纳米尺寸的片晶。蓝绿色标记的区域代表着结晶度相对较高的区域。灰色的无规网络代表着软段区域,相对于硬段区域而言其结晶度偏低,但为了方便描述,没有在示意图中给出晶体信号。图(a)中 part (i)描述了在小应变是缺口周围的信息,此时红色的曲线段代表无定形的被拉伸的分子链。缺口周围由于应力集中产生的应变诱导的晶体在缺口周围形成了硬段区域(part (ii))。形成的这种硬段区域在受到外加应力时,临界的分子链会感受到较小的应力进而不利用应变诱导结晶的发生,这样在硬段周围就产生了一个相对软的区域。随着应变的增加,在相对更远的区域发生了应变诱导结晶,形成了新的硬段区域。此时两个硬段中间的软段区域相对结晶度仍然偏低,这样就形成了软硬交替的层级结构(part (iii))。不同区域形成的周期性结构在堆叠过程中可能存在随机移动,这样软硬交替的双网络结构就形成了。

由于我们实验中观察到了周期性的层级结构,因此一般用于解释层级结构材料如珍珠、骨骼、仿生材料等的增强机理的剪滞模型,可以半定量的用于解释我们实验过程中发现这种结构对橡胶材料的自增强机理<sup>[36]</sup>。在软硬交替的层级结构的界面处存在着长的剪切持续长度(The long intrinsic shear persistence length)且这个界面的粘接力足够大,因此可以将缺口周围的应力在更大的范围内部传递,造成缺口周围的应力能够被更多的异戊二烯分子链所承担,显著降低缺口周围的应力集中并增强材料的韧性。考虑到在实验中我们观察到的软硬的双网络结构,这里将采用 Okumura 建立的双网络模型<sup>[37]</sup>而不是剪滞模型来定量的解释其对橡胶本体的增韧效果。相对于结晶度有均匀分布的体系而言,由于双网络的生成其增韧的增强可以通过断裂能增强系数 $\lambda$ 表征出来。定量的断裂能增强系数的描述公式如下:

$$\lambda \approx (1 - \phi_h) \frac{\xi}{a_h} \frac{\mu_h}{\mu_s} \quad (\text{等应力假设}) \quad (4.5)$$

或者是

$$\lambda \approx \phi_h \frac{\xi}{a_h} \quad (\text{等应力假设})。 \quad (4.6)$$

其中  $\phi_h$  是硬段部分的体积;  $\xi$  是相邻硬段区域的间距;  $\mu_h$  和  $\mu_s$  分别是软段和硬段部分的弹性模量;  $a_h$  是硬段区域 Griffith 空穴的特征尺寸。从公式 4.5 和 4.6 可以知道一个理想的  $\phi_h$  可以诱导生成最大的  $\lambda$ , 相反均匀的硬质体系或者是软质体系只能获得最低的值即  $\lambda=1$ 。

在应变 3.5 时,  $\phi_h=0.52$ ,  $\mu_s=2.96$  MPa,  $\mu_h=3.53$  MPa,  $\xi=35$   $\mu\text{m}$ ,  $a_h=0.148\mu\text{m}$ ,  $G_c=100$  J/m<sup>2</sup><sup>[38]</sup>。通过公式 4.5 计算得到了  $\lambda \approx 131$ , 显示缺口周围的双网络结构相对于均匀体系而言可以对抑制缺口扩张能力呈现出 131 倍的增强。采用同样的方法,我们计算了在两种条件下不同应变下的增强系数,发现在应变是 5.5 时基于等应力或者是等应变假设分别计算得到的系数  $\lambda$  是 1400 和 980(图 4.13)。基于 Okumura 的理论,双网络结构对韧性的增强源于前置系数  $\xi/a_h$  和模量系数  $\mu_h/\mu_s$ , 前者可以将应力在更大的范围内传递,后者显示软段区域存储能量的能力。应变诱导结晶诱导的两个系数中的任何一个都会增强材料的韧性。尽管上述计算过程中采用的参数值在不同的区域可能不一样,双网络结构对体系断裂能的系数仍然是很大的,这定量的解释了天然橡胶优异的抗缺口扩张能力的原因。



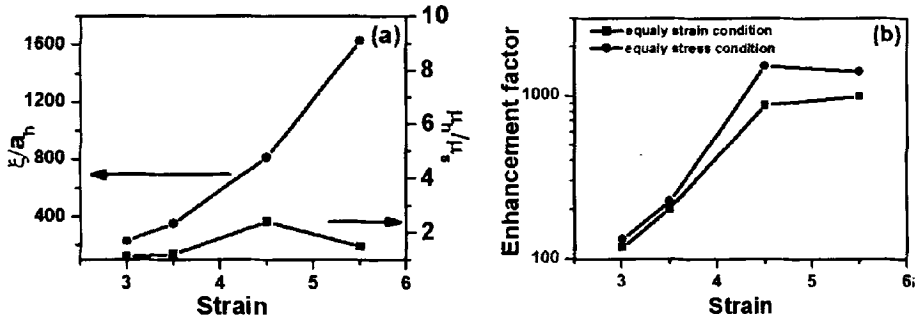


图 4.13. (a)前置系数  $\xi/a_h$  和模量系数  $\mu_h/\mu_s$  的值和应变之间的对应关系；(b)基于等应力和应变模型计算得到的双网络结构相对于均匀体系而言的断裂能增强系数和应变之间的对应关系。

天然橡胶在拉伸过程中应变诱导的晶体增加其韧性这一科学问题已经被广泛的研究了，经典的理论主要是集中在应变诱导的晶体在本体中扮演着物理填充和交联点的作用。忽略了天然橡胶在拉伸过程中生成的层级结构的贡献，我们实验中发现的由微米尺度层级结构随机移动构成的双网络结构可以显著的增强材料的韧性。结合我们实验结果和前人的研究总结，天然橡胶拉伸过程中自发生成的多尺度的层级结果就被揭示出来了。即小应变下天然橡胶分子链的构象转变构成了熵弹性的特征<sup>[39]</sup>；随后大应变下由应变诱导形成纳米晶体使得其具有焓弹性的特征<sup>[40]</sup>；微米尺度的软硬交替的双网络结构显示了应变诱导的晶体通过前置系数  $\xi/a_h$  和模量系数  $\mu_h/\mu_s$  来实现降低应力集中和增强材料存储断裂能的能力。天然橡胶优异的力学性能源自于这三个尺度结构的协同作用造成的。在外场作用下纳米尺度的晶体出现是由应变诱导的分子链构象转变造成的，使得天然橡胶从熵弹性向焓弹性转变，避免了橡胶分子链的断裂；应变梯度场下发生的结晶会诱导双网络结构的诞生，显著降低缺口周围的应力集中以及抑制缺口周围的晶体和分子链断裂。这种自发响应多尺度的层级结构使得天然橡胶呈现出自适应和优异的力学性能。

## 4.6 结论

高空间分辨的 SR- $\mu$ SXRD 显示天然橡胶在拉伸过程中缺口周围存在着由应变梯度场下诱导的晶体构成的软硬交替的双网络结构。形成的双网络结构可以在应变 5.5 时对韧性起到 3 个量级的增强，解释了天然橡胶具有优异的抑制缺口扩张能力的原因。天然橡胶在拉伸过程中分子水平的构象变化，纳米尺度的片晶和微米尺度的双网络结构构成自发响应的多尺度的层级结构，使得橡胶具有优异的韧性。我们的实验发现揭示了天然橡胶具有优异的抗缺口扩张能力的原因，搭建了合成橡胶和天然橡胶内部结构的桥梁。本章提出的增韧机理是汇总了天然橡胶在拉伸过程中从分子水平到微米尺度的结构变化，这有助于我们深刻理解天然橡胶结晶增韧的本质，和分析、理解和优化天然橡胶在实际使用过程中的力学性能表现。

## 参考文献

- [1]. Moss, D., Gasharova, B., Mathis, Y.-L. Practical tests of a focal plane array detector microscope at the ANKA-IR beamline[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2006, 49 (1-2): 53-56.
- [2]. Siesler, H. W. 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 (5): 761-765.
- [3]. Siesler, H. W. Rheo-optical Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy of polymers 5. Strain-induced crystallization of crosslinked natural rubber[J]. *Colloid and Polymer Science*, 1984, 262 (3): 223-229.
- [4]. Chen, W., Li, X., Li, H., etc. Deformation-induced crystal-crystal transition of polybutene-1: an in situ FTIR imaging study[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48 (14): 4925-4933.
- [5]. Tosaka, M., Senoo, K., Kohjiya, S., etc. Crystallization of stretched network chains in cross-linked natural rubber[J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, 101 (8): 084909.
- [6]. Tosaka, M., Murakami, S., Poompradub, S., etc. Orientation and crystallization of natural rubber network as revealed by WAXD using synchrotron radiation[J]. *Macromolecules*, 2004, 37 (9): 3299-3309.

- [7]. Tosaka, M. Strain-induced crystallization of crosslinked natural rubber as revealed by X-ray diffraction using synchrotron radiation[J]. *Polymer Journal*, 2007, 39 (12): 1207-1220.
- [8]. Zhou, W., Li, X., Lu, J., etc. Toughening mystery of natural rubber deciphered by double network incorporating hierarchical structures[J]. *Sci. Rep.*, 2014, 4 7502.
- [9]. Toki, S., Hsiao, B. S., Amnuaypornsi, S., etc. 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 (9): 2142-2148.
- [10]. Ikeda, Y., Yasuda, Y., Hijikata, K., etc. Comparative study on strain-induced crystallization behavior of peroxide cross-linked and sulfur cross-linked natural rubber[J]. *Macromolecules*, 2008, 41 (15): 5876-5884.
- [11]. Che, J., Burger, C., Toki, S., etc. 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 (11): 4520-4528.
- [12]. Che, J., Burger, C., Toki, S., etc. 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 (24): 9712-9721.
- [13]. Treloar, L.R.G.,. The physics of rubber elasticity. 3rd ed[M]. Oxford University Press, 1975.
- [14]. Trabelsi, S., Albouy, P. A., Rault, J. Stress-Induced Crystallization around a Crack Tip in Natural Rubber[J]. *Macromolecules*, 2002, 35 (27): 10054-10061.
- [15]. Rublon, P., Huneau, B., Saintier, N., etc. In situ synchrotron wide-angle X-ray diffraction investigation of fatigue cracks in natural rubber[J]. *J. Synchrotron Rad.*, 2013, 20 105-109.
- [16]. Sadd, M. H. Elasticity: Theory, Applications, and Numerics[M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2005.
- [17]. Che, J., Toki, S., Valentin, J. L., etc. Chain Dynamics and Strain-Induced Crystallization of Pre- and Postvulcanized Natural Rubber Latex Using Proton Multiple Quantum NMR and Uniaxial Deformation by in Situ Synchrotron X-ray Diffraction[J]. *Macromolecules*, 2012, 45 (16): 6491-6503.

- [18]. Zhao, B., Tian, N., Liu, Y., etc. Strain-induced crystallization of natural rubber with high strain rates[J]. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2012, 50 (23): 1630-1637.
- [19]. Gong, J. P., Katsuyama, Y., Kurokawa, T., etc. Double-Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength[J]. *Adv. Mater.*, 2003, 15 (14): 1155-1158.
- [20]. Tanaka, Y. A local damage model for anomalous high toughness of double-network gels[J]. *EPL (Europhysics Letters)*, 2007, 78 (5): 56005.
- [21]. Sun, J.-Y., Zhao, X., Illeperuma, W. R., etc. Highly stretchable and tough hydrogels[J]. *Nature*, 2012, 489 (7414): 133-136.
- [22]. Gong, J. P. Materials both Tough and Soft[J]. *Science*, 2014, 344 (6180): 161-162.
- [23]. Scherrer, P. Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen[J]. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 1918, 2 96-100.
- [24]. Bouville, F., Maire, E., Meille, S., etc. Strong, tough and stiff bioinspired ceramics from brittle constituents[J]. *Nat. Mater.*, 2014, 13 (5): 508-514.
- [25]. Meyers, M. A., McKittrick, J., Chen, P.-Y. Structural Biological Materials: Critical Mechanics-Materials Connections[J]. *Science*, 2013, 339 (6121): 773-779.
- [26]. Hao, S., Cui, L., Jiang, D., etc. A Transforming Metal Nanocomposite with Large Elastic Strain, Low Modulus, and High Strength[J]. *Science*, 2013, 339 (6124): 1191-1194.
- [27]. Cheng, Q., Li, M., Jiang, L., etc. Bioinspired Layered Composites Based on Flattened Double-Walled Carbon Nanotubes[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24 (14): 1838-1843.
- [28]. Dean, M. N., Swanson, B. O., Summers, A. P. Biomaterials: Properties, variation and evolution[J]. *Integrative and Comparative Biology*, 2009, 49 (1): 15-20.
- [29]. Munch, E., Launey, M. E., Alsem, D. H., etc. Tough, Bio-Inspired Hybrid Materials[J]. *Science*, 2008, 322 (5907): 1516-1520.
- [30]. Peterlik, H., Roschger, P., Klaushofer, K., etc. From brittle to ductile fracture of bone[J]. *Nat. Mater.*, 2006, 5 (1): 52-55.
- [31]. Jäger, I., Fratzl, P. Mineralized Collagen Fibrils: A Mechanical Model with a Staggered Arrangement of Mineral Particles[J]. *Biophysical Journal*, 2000, 79 (4): 1737-1746.
- [32]. Fratzl, P., Weinkamer, R. Nature's hierarchical materials[J]. *Progress in Materials Science*, 2007, 52 (8): 1263-1334.
- [33]. Lawn, B. R. *Fracture of brittle solids* 2nd ed[M]. New York: Cambridge University Press, 1993.

- [34]. G.P.Sendecky. Composite Materials[M]. New York: Academic Press, 1974.
- [35]. Gravan, C. P., Lahoz-Beltra, R. Evolving morphogenetic fields in the zebra skin pattern based on Turing's morphogen hypothesis[J]. Int. J. Appl. Math. Comput. Sci., 2004, 14 351-361.
- [36]. Ritchie, R. O. The conflicts between strength and toughness[J]. Nat. Mater., 2011, 10 (11): 817-822.
- [37]. Okumura, K. Toughness of double elastic networks[J]. EPL 2004, 67 (3): 470-476.
- [38]. Gent, A., Wang, C. Fracture mechanics and cavitation in rubber-like solids[J]. J. Mater. Sci., 1991, 26 (12): 3392-3395.
- [39]. 何曼君, 张红东, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2006.
- [40]. Miserez, A., ScottWasko, S., Carpenter, C. F., etc. Non-entropic and reversible long-range deformation of an encapsulating bioelastomer[J]. Nat. Mater., 2009, 8 (11): 910-916.

## 第五章 应变诱导的炭黑网络破坏对结构性能关系

### 5.1 引言

天然橡胶由于其具有高弹性、高模量、高阻隔性、高绝缘性和优异的弹性回复率等优点，广泛使用在我们的日常生活、工农业生产和国防领域中，例如汽车轮胎、橡胶手套和减震装置等，是一种重要的战略资源。但纯的天然橡胶制品由于模量较低，限制了其在工业界中的使用。纳米填料如炭黑等、白炭黑等可以显著增加其模量、电导率和降低发生应变诱导结晶的临界应变<sup>[1-9]</sup>，因此广泛的被用于添加入天然橡胶以实现对其性能的补强。目前天然橡胶工业中应用最广泛的填料是炭黑，炭黑的加入可以显著的增强橡胶体系的力学性能，同时橡胶轮胎的重要指标如抓地力、耐磨性和防侧滑能力等，也和加入的炭黑粒子的特性密切相关<sup>[10]</sup>。

研究表明，炭黑对天然橡胶的性能增强主要来自于炭黑聚集体在天然橡胶基体中通过弱的范式力形成了填料网络结构，形成的网络结构在外场作用下发生破坏和重聚，耗散外场施加的能量。一些橡胶体系中特殊的力学行为如 Payne 效应<sup>[11-13]</sup>和 Mullins 效应<sup>[14]</sup>，也是和填料网络在形变过程中的断裂与回复密切相关。对于填料网络结构与橡胶复合材料的力学性能之间的关系，相关研究组也进行了较为系统的研究，也提出了一些网络模型，包括：弱键和强键学说<sup>[15]</sup>、双网络模型<sup>[16]</sup>和橡胶大分子的链滑动学说<sup>[17-19]</sup>等。但受制于填料网络结构的多尺度结构特征<sup>[20]</sup>(从纳米尺度到微米尺度范围内波动)和相关研究技术如显微镜、扫描和透射电镜、原子力显微镜和超小角 X 射线散射等手段的限制，至今还缺乏网络结构与力学性能之间关系的直接证据。

几十纳米的炭黑等填料初生粒子在天然橡胶基体中一般会团聚成尺寸大于 100 nm 的凝聚体(aggregates)或者是更大尺度的团聚体(agglomerates)。对于光学显微镜<sup>[21]</sup>，由于光学分辨率限制以及可见光的弱穿透能力，很难直接得到填料颗粒或者凝聚体在天然橡胶基体中的分布信息。利用原子力显微镜<sup>[22-24]</sup>和扫描电镜<sup>[25, 26]</sup>的高空间分辨的优势，可以获得橡胶表面中高分辨的填料网络信息，但是很难获得填料网络的内部三维分布信息。透射电镜可以获得填料网络在橡胶基体中高空间分辨的三维分布信息<sup>[27-30]</sup>，但是电子弱的穿透能力使得样品在成像过程中必须切成厚度小于 100 nm 的薄膜样

品,这增加了实验的难度;同时切片处理同时也会对炭黑的三维分布产生影响,降低了实验结果准确性;超高真空的成像环境也不利于原位跟踪拉伸过程中炭黑网络的结构变化。超小角 X 射线散射技术<sup>[31, 32]</sup>可以获得开放空间中纳米到微米区间范围内的空间信息,但是其实验结果呈现出统计特征和具有模型依赖性,很难反映真实空间中局部的三维结构分布。因此目前对填料网络的研究更多还是停留在唯象或推测的基础上,很难实现将填料网络结构和力学性能关系真正关联。上述提到的不同种实验技术很难获得建立纳米填料填充橡胶体系增强机理所需要的大空间范围高分辨的真实 3D 填料网络结构。

本章节的主要内容是:采用同步辐射 X 射线成像技术<sup>[33, 34]</sup>研究了应变 0 和 3 时炭黑填充天然橡胶体系炭黑凝聚体在天然橡胶基体中的 3D 分布,同时获得了炭黑凝聚体的尺寸和相邻凝聚体之间的间距。发现炭黑分布不均匀会诱导产生大量的纳米孔,形成应力集中点并显著的降低材料的力学性能。拉伸过程会使得炭黑凝聚体发生破裂并降低了填料网络对复合体系力学性能的贡献。得到的这些结果有助于理解炭黑网络的结构和复合材料力学性能之间的对应关系,并显示出成像技术非常适合于研究填充橡胶体系的增强机理。

## 5.2 实验部分

### 5.2.1 原料

天然橡胶原料是印尼 1 号烟片胶,从中国热带农科院购买。表格 1 是橡胶组分的配方和硫化条件。通过采用直径是 50 nm 的铜颗粒与炭黑研磨,使得纳米铜颗粒表面覆盖一层炭黑,这样纳米铜颗粒起到示踪炭黑的作用并显著的增加炭黑与橡胶基体之间的衬度,尽管后面的实验证明炭黑与橡胶之间的衬度足够我们的成像实验。通过 143 °C 和 15 MPa 下热压 15 min 以获得厚度是 50 μm 橡胶薄膜样品。通过裁剪的方式制备长度和宽度分别是 15 和 3 mm 的矩形样条用于 X 射线成像实验。

**Table 1.** Recipes and cure conditions of vulcanized natural rubber

ingredients	Loading level (phr <sup>a</sup> )
natural rubber	100

stearic acid	5
ZnO	2
accelerator TT <sup>b</sup>	0.5
accelerator DTDM <sup>c</sup>	0.5
accelerator DM <sup>d</sup>	0.5
sulfur	1
CB (N330)	5.8
nano-copper	19.3
curing time <sup>e</sup> (min)	15

*a*: Parts by weight per hundred parts of rubber (phr). *b*: Tetramethylthiuram disulfide. *c*: 4,4'-Dithiodimorpholine. *d*: *N*-Cyclohexyl-2-benzothiazolyl sulfenamide. *e*: cure temperature was 143 °C.

## 5.2.2 仪器设备

### 1). 自制单轴单向拉伸装置

图 5.1 是自制的可以和北京光源连用的微型拉伸装置实物图，其中样品中间所做位置定义成转轴。实验时可以通过移动夹头的方式实现对样品加载不同的应变。

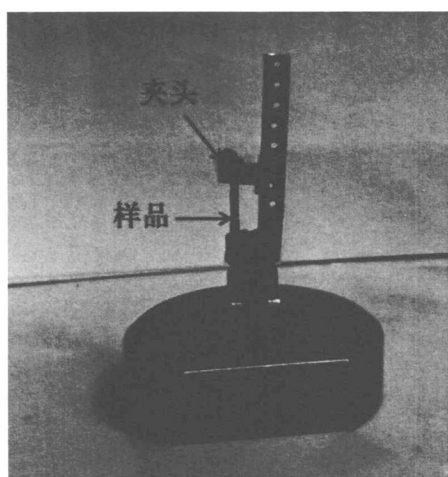


图 5.1. 用于和北京光源成像站连用的微型拉伸装置实物图。

### 2) 同步辐射 X 射线成像站



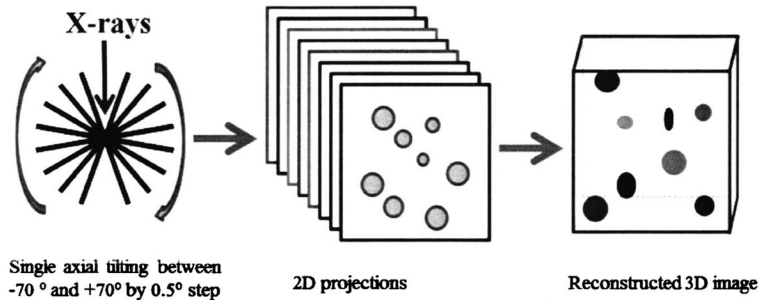
同步辐射 X 射线成像实验是在北京同步辐射光源(BSRF) 4W1A 线站进行的<sup>[35]</sup>。目前该线站可以开展晶体“白光”形貌实验、相位衬度成像实验和纳米分辨三维成像实验三种实验模式。同步 X 光能量可调节范围是 7-11 keV, 理论旋转角范围是 0-360°。X 射线纳米成像实验时的技术参数见图 2。

**Table 2.** 北京光源纳米成像模式下主要的技术参数。

成像模式	能量范围	光通量 (photons/s)	空间分辨率	光斑尺寸(H×V)
纳米成像	5~12 keV	~10 <sup>8</sup> @ 8 keV	30 nm	10×10 μm <sup>2</sup>
			50 nm	15×15 μm <sup>2</sup>
			100 nm	60×60 μm <sup>2</sup>

### 5.2.3 实验过程

炭黑填充的天然橡胶薄膜样品固定在自制的单轴单向拉伸装置上面, 设定其预先拉伸至不同应变(0 和 3), 随后将其置于实验站的旋转样品台上面。实验时采用的技术参数是: 分辨率 100 nm; 旋转角-70° 到+70°; 每隔 0.5° 采集一张投影图; 每张投影图的采集时间是 15 s; 入射 X 射线能量是 8 keV。通过采用相位衬度成像实验获得不同旋转角时探测器采集到的投影图。其对应的实验过程示意图如图 5.2。



**图 5.2.** 成像实验过程示意图: 探测器采集某一角度时样品对 X 射线的投影图, 随后通过旋转角度得到多张投影图, 通过采用计算机三维重构技术获得样品在三维空间中的分布以及不同组分的尺寸含量等信息。

### 5.3 实验数据处理与计算方法

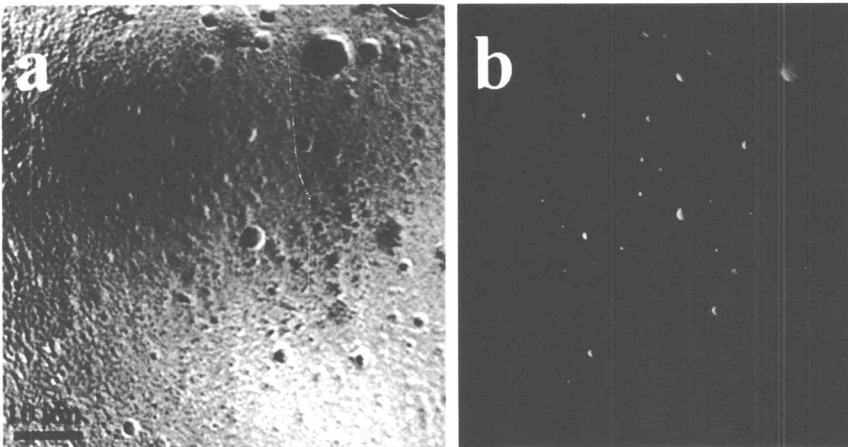
实验中获得的不同角度二维投影图经三维重建和断层处理后, 采用三维图像软件 Amira 5.3.0<sup>[36]</sup>进行图像分割和重构, 其目的是分析纳米铜和炭黑

凝聚体在橡胶基体中的三维分布并将其分布重构成三维视频。在重构过程中,不同组分的阈值参数是确定其分布、含量和尺寸的重要参数。在我们的实验中,通过假设不同组分的阈值,基于此值计算得到不同组分的空间分布以及体积含量,将此时计算得到炭黑、铜和天然橡胶的体积含量与理论含量作对比。通过微调阈值参数,待实验重构计算得到的实验体积含量与理论含量接近时,此时的阈值就是不同组分的临界阈值<sup>[37]</sup>。

在成像过程中,只有当颗粒的尺寸大于成像站的空间分辨率(100 nm)时才可以被探测器采集的到。在我们的实验中,除炭黑之外的其他组分含量非常低,因此在制备过程中其尺寸很难大于 100 nm,同时部分添加物在橡胶基体中实现分子水平的分散,因此在我们的实验中除炭黑之外的添加物对我们三维重构影响很小,实验中可以忽略其的影响。

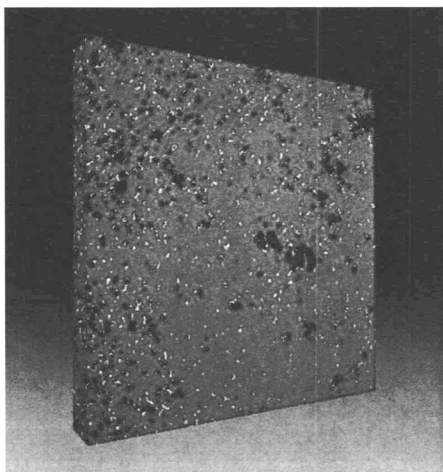
## 5.4 实验结果

图 5.3 是包含橡胶、炭黑和纳米铜颗粒的二维投影图。从图中可以观察到很多大的聚集体和凝聚体。由于炭黑 N330 颗粒和纳米铜的尺寸分别是在 30 nm 和 50 nm 左右,因此单个颗粒的在橡胶基体中的分散受限于线站的空间分辨是无法观察到。幸运的是炭黑颗粒在橡胶基体中一般会团聚成尺度在百纳米到微米左右,这样其在橡胶基体中的三维分散就可以被成像技术观察到。图 5.3(b)是基于二维投影图重构获得的渲染图,从图中可以清晰的看出在不同样品中存在着尺寸较大且衬度较强的凝聚体孤立的存在于橡胶基体中,同时也可以观察到很多弱小的颗粒相对均匀的分布于橡胶基体中。基于上面提到的衬度的差异,尺寸较大且衬度较强的颗粒可能是纳米铜的团聚造成的,而弱的近似于均匀分布的颗粒主要是有炭黑凝聚体造成的。



**图 5.3.** 包含橡胶、炭黑和纳米铜颗粒的 2 维投影图(a)和重构得到的渲染图(b)。

图 5.4 是通过计算机重构获得的不同组分在橡胶基体中的三维分布。为了方便识别，我们对不同的组分进行了不同颜色的渲染，其中紫色、黄色、青色和红色区域分别代表纳米铜、炭黑凝聚体、橡胶基体和纳米孔。从图 5.4 中可以清晰的看出不同组分的三维分布差异，且发现炭黑和纳米铜在橡胶本体中的三维分布是不均匀的。定量计算得到的不同组分的体积含量在表格 2 中，从表格 2 可以清晰的看出重构计算得到的不同组分的体积含量与真实体系是比较接近的。图 5.4 的实验数据显示，尽管炭黑和橡胶的密度差异很小，通过相衬成像技术是可以观察到炭黑凝聚体在橡胶基体中的分布。

**图 5.4.** 天然橡胶中不同组分在三维空间中的分散：紫色、黄色、青色和红色区域分别代表纳米铜、炭黑凝聚体、橡胶基体和纳米孔。**Table 3.** The volume fractions of different components in three different rubber composites

component	experimental volumes	theoretical volumes
nano-copper	2.30%	1.78%
CB	3.10%	2.64%
natural rubber	93.20%	95.58%
nano pores	1.50%	0

图 5.5 是应变 3 时重构计算得到的炭黑凝聚体和纳米孔在天然橡胶基体中的三维分布，其中天然橡胶基体做透明色处理以便于识别炭黑和纳米孔的

三维分布信息。从图中可以观察到炭黑凝聚体在天然橡胶基体中是不均匀分布的，其中部分区域的凝聚体浓度非常大。大的炭黑凝聚体会诱导形成大的纳米孔隙的出现，形成的纳米孔会起到应力集中的作用<sup>[38, 39]</sup>。这意味着炭黑网络在外场作用下会承担部分应力并对复合体系的力学性能有很重要的贡献。相对于炭黑均匀分布体系而言，不均匀的分布会诱导产生纳米孔并造成应力集中，显著的降低体系的力学性能。

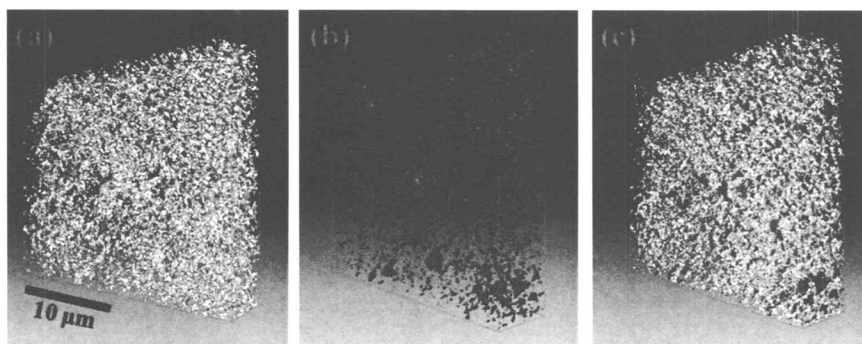


图 5.5. 在应变 3 时天然橡胶基体中不同组分的三维分布：(a)：炭黑凝聚体；(b)：纳米孔；(c)：纳米孔和炭黑凝聚体的汇总图。

为了定量分析炭黑填充橡胶体系增强机理，我们我们在不同应变下炭黑在橡胶基体中三维分布图中获得了炭黑凝聚体的尺寸以及相邻凝聚体之间的间距等参数。图 5.6 是应变 0 和 3 下炭黑凝聚体三维分布中的片层图，其中炭黑凝聚体采用红色标记以方便后面的分析。从图 5.6 中可以明显的看出凝聚体在拉伸之前呈现出疏松的特征，而在应变 3 时呈现出致密的特征，显示拉伸会造成凝聚体排列的更加紧密。通过采用前人描述的像素点分析方法<sup>[27]</sup>，对图 5.6 所述片层图中红色区域以及相邻红色区域进行像素点分析得到了凝聚体的尺寸和相邻凝聚体之间的间距。通过数值统计得到凝聚体尺寸(相邻凝聚体之间的间距)含量和整体凝聚体数目总含量(凝聚体间距数目总含量)，随后计算得到了不同尺寸凝聚体含量(凝聚体间距)的频率分布并分别在图 5.7 和 5.8 中展现出来。从图 5.7 中可以发现应变 0 时，凝聚体的平均尺寸在沿着拉伸方向和垂直于拉伸方向显示出近似于相同的数值平均值(平均尺寸  $\xi_h = \sum \xi_i f_i$ ，其中  $\xi_i$  和  $f_i$  分别是凝聚体的尺寸和对应的频率，同样的计算方法可以用于计算凝聚体的平均间距)，显示出凝聚体呈现出球形或者是各向同性的特征，这 and 前人采用 U-SAXS 得到的结果是类似的<sup>[40, 41]</sup>。分析发现凝聚体的尺寸在应变 0 时其频率随着尺寸的增加呈现出下降的趋

势(图 5.7(a)和(b)), 然而在应变 3 时这种趋势并不是呈现出单调下降的而是在下降过程中存在着震荡。这种很强的震荡是由于拉伸造成的, 潜在解释是拉伸形变过程中造成凝聚体的破坏且这种凝聚体的破坏可以在局部放大的炭黑凝聚体三维分布中观察到(图 5.9)。拉伸造成的凝聚体的破坏会生成更多的小尺寸的凝聚体, 且这种现象在沿着拉伸方向相对于垂直与拉伸方向而言更加强烈, 其原因在垂直于拉伸方向剪切力的影响造成这种破坏效应弱一点。在图 5.7(c)和(d)中的实验结果与本章节前沿中提到的拉伸场下会造成凝聚体破坏的猜测吻合, 进一步的证明了拉伸会造成凝聚体的破坏。

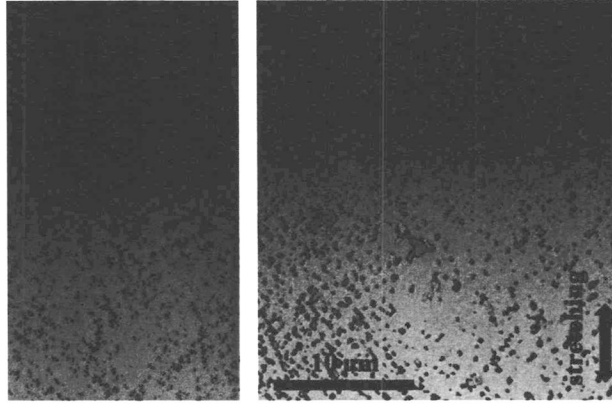


图 5.6. 在应变 0(a)和 3(b)时天然橡胶基体中炭黑凝聚体三维分布中的一张片层图。

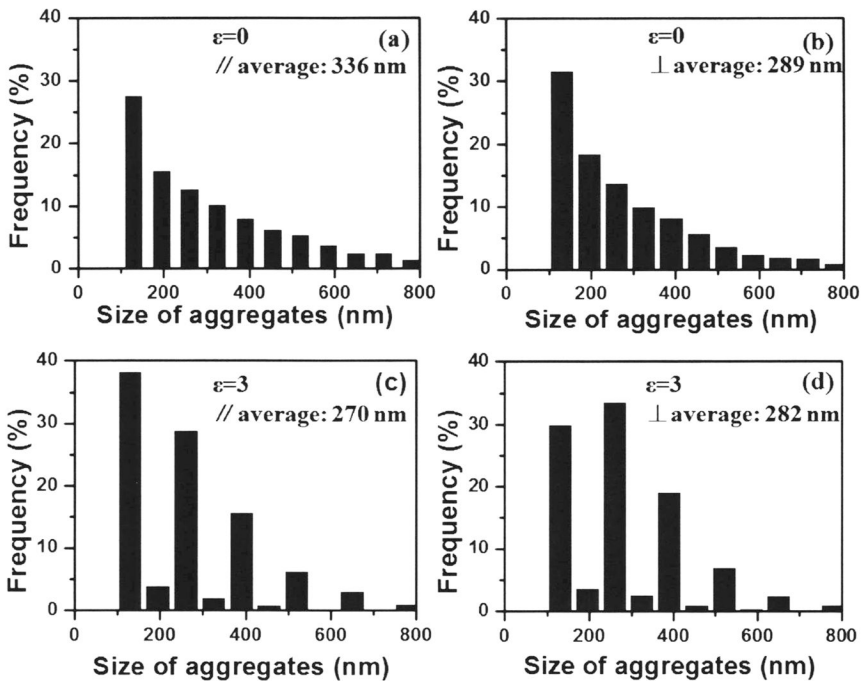


图 5.7. 在应变 0(a, b)和 3(c, d)时天然橡胶基体中炭黑凝聚体沿着拉伸方向(a, c)和垂直于拉伸(b, d)方向时炭黑凝聚体尺寸和含量之间的分布图。

图 5.8 是应变 0 和 3 时相同凝聚体之间的间距和其对频率分布, 发现其相邻凝聚体之间的间距主要在  $1.4 \mu\text{m}$  之内。在拉伸之前, 指定相邻凝聚体之间的间距随着其值的增加呈现出下降的趋势。然而在应变 3 时在凝聚体间距-频率曲线上面显示出存在着一个最合适的间距, 显示出在拉伸至应变 3 时凝聚体网络在沿着拉伸方向和垂直于拉伸方向呈现出均匀分布的特征。同时发现在沿着拉伸方向时最合适的间距在  $700 \text{ nm}$ , 比垂直于拉伸方向的最合适的间距大  $200 \text{ nm}$  左右。产生的这种差异主要是由于在沿着拉伸方向和垂直于拉伸方向分别是由于拉伸和剪切效应造成的。与凝聚体尺寸-频率曲线类似, 在应变 3 时指定凝聚体间距含量随着间距的增加呈现出下降的趋势且在这个下降的过程中存在着很强的震荡, 这也归属于拉伸诱导的炭黑凝聚体的破坏。

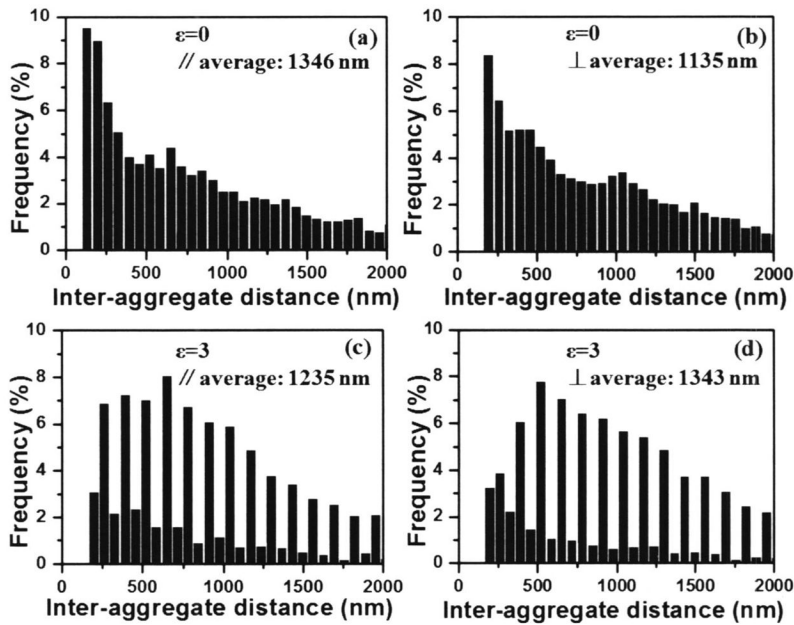


图 5.8. 在应变 0(a, b)和 3(c, d)时天然橡胶基体中炭黑凝聚体沿着拉伸方向(a, c)和垂直于拉伸方向(b, d)时指定相邻凝聚体之间的间距和和其频率之间的分布图。

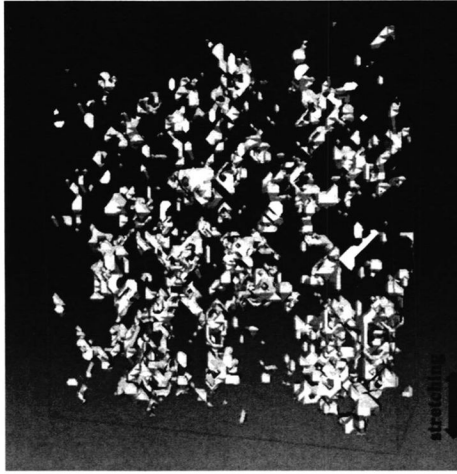


图 5.9. 应变 3 时局部放大的炭黑凝聚体三维分布形貌图。

## 5.5 讨论

拉伸诱导的凝聚体破坏会改变填料网络的结构如凝聚体的尺寸以及相邻凝聚体的间距, 这将最终影响粒子填充橡胶体系的力学性能。为了定量分析凝聚体的破坏对体系力学性能的影响, 我们采用由 Okumura 建立的软硬交替的双网络模型<sup>[42]</sup>来计算不同应变下填料网络的变化对其力学性能的影响。在本章中, 炭黑凝聚体和天然橡胶本体分别被归属于硬质和软质网络。此时炭黑填充天然橡胶体系的断裂能增强系数可以定义成:

$$\lambda \sim \frac{\mu_h}{\mu_s a_s} \frac{\xi_h^3}{\xi_s^2} \quad (1)$$

其中  $\mu_h$  和  $\mu_s$  分别是凝聚体和橡胶本体的模量;  $a_s$  是天然橡胶基体的特征 Griffith 空穴尺寸<sup>[43]</sup>;  $\xi_h$  和  $\xi_s$  分别是凝聚体的平均尺寸和相邻凝聚体之间的平均间距。因此在应变 3 和 0 时炭黑网络对复合体系力学性能贡献的比值可以用下述公式进行计算:

$$\frac{\lambda_3}{\lambda_0} = \frac{\xi_{3h}^3}{\xi_{0h}^3} \times \frac{\xi_{0s}^2}{\xi_{3s}^2} \quad (2)$$

基于成像实验数据得到不同参数值见表三。将这些参数带入公式(2)可以计算得到  $\lambda_3 / \lambda_0$  的比值在沿着拉伸方向和垂直于拉伸方向分别是 0.6138 和 0.6616。在应变 3 时沿着拉伸方向和垂直于拉伸方向的断裂能增强系数的下

降显示出拉伸诱导的炭黑凝聚体破坏会显著降低炭黑网络对复合体系力学性能的贡献。这是 Payne 效应生成机理的直接实验证据。

**Table 4.** The average size of aggregates( $\xi_h$ ) and the inter-aggregate distance ( $\xi_s$ ) for the strain of 0 and 3

Strain	$\xi_h$ (nm)		$\xi_s$ (nm)	
	Parallel	Perpendicular	Parallel	Perpendicular
0	336	289	1346	1135
3	270	282	1235	1345

## 5.6 结论

我们采用同步辐射 X 射线成像技术研究了不同应变下天然橡胶基体中炭黑凝聚体的三维空间结构。获得了天然橡胶基体中不同组分的空间信息包含凝聚体的尺寸、相邻凝聚体之间的间距以及纳米孔的三维分布等。通过对三维图像中的片层图进行数值统计发现拉伸会诱导炭黑凝聚体的破坏和降低了炭黑网络对橡胶复合材料的力学贡献。同时大的凝聚体会诱导纳米孔的生成，这显示出凝聚体在拉伸过程中会扮演着应力集中的作用，这将降低复合材料的力学性能。我们目前的工作同时显示成像技术非常适合于研究静态和拉伸条件下填料网络的结构，这将有助于我们理解填充复合材料的增强机理。

## 参考文献

- [1]. Cai, H. H., Li, S. D., Tian, G. R., etc. Reinforcement of natural rubber latex film by ultrafine calcium carbonate[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2003, 87 (6): 982-985.
- [2]. Pérez-Aparicio, R., Vieyres, A., Albouy, P.-A., etc. Reinforcement in Natural Rubber Elastomer Nanocomposites: Breakdown of Entropic Elasticity[J]. Macromolecules, 2013, 46 (22): 8964-8972.
- [3]. Joly, S., Garnaud, G., Ollitrault, R., etc. Organically Modified Layered Silicates as Reinforcing Fillers for Natural Rubber[J]. Chem. Mater., 2002, 14 (10): 4202-4208.
- [4]. Trabelsi, S., Albouy, P. A., Rault, J. Effective Local Deformation in Stretched Filled Rubber[J]. Macromolecules, 2003, 36 (24): 9093-9099.



- [5]. Rault, J., Marchal, J., Judeinstein, P., etc. Stress-Induced Crystallization and Reinforcement in Filled Natural Rubbers:  $^2\text{H}$  NMR Study[J]. *Macromolecules*, 2006, 39 (24): 8356-8368.
- [6]. Meera, A. P., Said, S., Grohens, Y., etc. Tensile Stress Relaxation Studies of  $\text{TiO}_2$  and Nanosilica Filled Natural Rubber Composites[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48 (7): 3410-3416.
- [7]. Poompradub, S., Tosaka, M., Kohjiya, S., etc. Mechanism of strain-induced crystallization in filled and unfilled natural rubber vulcanizates[J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, 97 (10): 103529.
- [8]. Cohan, L. H., Spielman, R. Inorganic Pigments in Natural and Synthetic Rubber[J]. *Ind. Eng. Chem.*, 1948, 40 (11): 2204-2210.
- [9]. Carretero-Gonzalez, J., Retsos, H., Verdejo, R., etc. Effect of nanoclay on natural rubber microstructure[J]. *Macromolecules*, 2008, 41 (18): 6763-6772.
- [10]. Wang, Z., Liu, J., Wu, S., etc. Novel percolation phenomena and mechanism of strengthening elastomers by nanofillers[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12 (12): 3014-3030.
- [11]. Payne, A. R. The dynamic properties of carbon black loaded natural rubber vulcanizates. Part II[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1962, 6 (21): 368-372.
- [12]. Payne, A. R. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1962, 6 (19): 57-63.
- [13]. Payne, A. R. A note on the existence of a yield point in the dynamic modulus of loaded vulcanizates[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1960, 3 (7): 127-127.
- [14]. Mullins, L. Softening of Rubber by Deformation[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1969, 42 (1): 339-362.
- [15]. Blanchard, A. F., Parkinson, D. Breakage of Carbon-Rubber Networks by Applied Stress[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1952, 44 (4): 799-812.
- [16]. Reichert, W. F., Goritz, D., Duschl, E. J. The Double Network, a Model Describing Filled Elastomers[J]. *Polymer*, 1993, 34 (6): 1216-1221.
- [17]. Boonstra, B. B. S. T., Dannenberg, E. M. Electrical Conductivity of Rubber Carbon Black Vulcanizates[J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1954, 46 (1): 218-227.
- [18]. Boonstra, B. B., Cochrane, H., Dannenberg, E. M. Reinforcement of Silicone-Rubber by Particulate Silica[J]. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1976, 29 (1): 29-39.
- [19]. Dannenberg, E. M. Filler Choices in the Rubber Industry-the Incumbents and Some New Candidates[J]. *Elastomerics*, 1981, 113 (12): 30.

- [20]. Kohjiya, S., Kato, A., Ikeda, Y. Visualization of nanostructure of soft matter by 3D-TEM: Nanoparticles in a natural rubber matrix[J]. Prog. Polym. Sci., 2008, 33 (10): 979-997.
- [21]. Toki, S., Burger, C., Hsiao, B. S., etc. Multi-Scaled Microstructures in Natural Rubber Characterized by Synchrotron X-Ray Scattering and Optical Microscopy[J]. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 2008, 46 (22): 2456-2464.
- [22]. Zhang, Y., Ge, S., Tang, B., etc. Effect of Carbon Black and Silica Fillers in Elastomer Blends[J]. Macromolecules, 2001, 34 (20): 7056-7065.
- [23]. Bindu, P., Thomas, S. Viscoelastic Behavior and Reinforcement Mechanism in Rubber Nanocomposites in the Vicinity of Spherical Nanoparticles[J]. J. Phys. Chem. B, 2013, 117 (41): 12632-12648.
- [24]. Meera, A. P., Said, S., Grohens, Y., etc. Nonlinear Viscoelastic Behavior of Silica-Filled Natural Rubber Nanocomposites[J]. J. Phys. Chem. C, 2009, 113 (42): 17997-18002.
- [25]. Angellier, H., Molina-Boisseau, S., Lebrun, L., etc. Processing and Structural Properties of Waxy Maize Starch Nanocrystals Reinforced Natural Rubber[J]. Macromolecules, 2005, 38 (9): 3783-3792.
- [26]. Brüning, K., Schneider, K., Roth, S. V., etc. Kinetics of Strain-Induced Crystallization in Natural Rubber Studied by WAXD: Dynamic and Impact Tensile Experiments[J]. Macromolecules, 2012, 45 (19): 7914-7919.
- [27]. Yatsuyanagi, F., Suzuki, N., Ito, M., etc. Effects of secondary structure of fillers on the mechanical properties of silica filled rubber systems[J]. Polymer, 2001, 42 (23): 9523-9529.
- [28]. Ikeda, Y., Kato, A., Shimanuki, J., etc. Nano-structural observation of in situ silica in natural rubber matrix by three dimensional transmission electron microscopy[J]. Macromol. Rapid Commun., 2004, 25 (12): 1186-1190.
- [29]. Baeza, G. P., Genix, A.-C., Degrandcourt, C., etc. Studying Twin Samples Provides Evidence for a Unique Structure-Determining Parameter in Simplified Industrial Nanocomposites[J]. ACS Macro Lett., 2014, 3 (5): 448-452.
- [30]. Kato, A., Suda, T., Ikeda, Y., etc. Thermal Destruction of Carbon Black Network Structure in Natural Rubber Vulcanizate[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2011, 122 (2): 1300-1315.
- [31]. Ehrburger-Dolle, F., Hindermann-Bischoff, M., Livet, F., etc. Anisotropic Ultra-Small-Angle X-ray Scattering in Carbon Black Filled Polymers[J]. Langmuir, 2000, 17 (2): 329-334.

- [32]. Koga, T., Hashimoto, T., Takenaka, M., etc. New Insight into Hierarchical Structures of Carbon Black Dispersed in Polymer Matrices: A Combined Small-Angle Scattering Study[J]. *Macromolecules*, 2007, 41 (2): 453-464.
- [33]. Tian, Y., Li, W., Chen, J., etc. High resolution hard x-ray microscope on a second generation synchrotron source[J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2008, 79 (10): 103708.
- [34]. Li, J., Hitchcock, A. P., Stöver, H. D. H., etc. A New Approach to Studying Microcapsule Wall Growth Mechanisms[J]. *Macromolecules*, 2009, 42 (7): 2428-2432.
- [35]. Zhu, P. P., Wang, J. Y., Yuan, Q. X., etc. Computed tomography algorithm based on diffraction-enhanced imaging setup[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87 (26): 264101.
- [36]. The TGS Co. home page. <http://www.tgs.com>.
- [37]. Flückiger, R., Marone, F., Stambanoni, M., etc. Investigation of liquid water in gas diffusion layers of polymer electrolyte fuel cells using X-ray tomographic microscopy[J]. *Electrochim. Acta*, 2011, 56 (5): 2254-2262.
- [38]. Bagdahn, J., Sharpe, W. N., Jadaan, O. Fracture strength of polysilicon at stress concentrations[J]. *J. Micromech. Syst*, 2003, 12 (3): 302-312.
- [39]. Liebowitz, H. *Fracture*[M]. New York: Academic Press, 1992.
- [40]. Rieker, T. P., Hindermann-Bischoff, M., Ehrburger-Dolle, F. Small-Angle X-ray Scattering Study of the Morphology of Carbon Black Mass Fractal Aggregates in Polymeric Composites[J]. *Langmuir*, 2000, 16 (13): 5588-5592.
- [41]. Rieker, T. P., Misono, S., Ehrburger-Dolle, F. Small-Angle X-ray Scattering from Carbon Blacks: Crossover between the Fractal and Porod Regimes[J]. *Langmuir*, 1999, 15 (4): 914-917.
- [42]. Okumura, K. Toughness of double elastic networks[J]. *EPL* 2004, 67 (3): 470-476.
- [43]. Lawn, B. R. *Fracture of brittle solids 2nd ed*[M]. New York: Cambridge University Press, 1993.

## 结论与展望

天然橡胶的结构研究对于学术界和工业生产都是非常重要的研究方向。天然橡胶由于在使用过程中会发生结晶自增强,因此研究其应变诱导结晶机理和结晶自增强机理对于拓展其应用具有非常重要的价值。同时纯的天然橡胶制品在工业界中一般是无法使用的,需要添加炭黑等纳米粒子实现对其的补强作用,学术界普遍认为炭黑等纳米粒子在橡胶本体通过范式力形成了新的网络结构,和天然橡胶本体构成双网络结构,显著的增强其力学性能。受制于研究手段的限制,目前仍然无法直接获得炭黑等纳米粒子在橡胶基体中的三维结构信息。因此本文从上述相关背景出发,开展了大量工作,主要结论如下:

1) 通过采用同步辐射宽角 X 实现衍射技术研究了天然橡胶在不同拉伸情况下的结构演化行为。发现天然橡胶在单轴自由拉伸过程中应变诱导的晶体呈现出单轴取向的特征,而受限拉伸情况下应变诱导的晶体呈现出类似于单晶取向的特征且其晶胞的  $c$  和  $a$  轴沿着拉伸方向和受限方向。表面在流动场诱导结晶过程中的终态会随着我们外场参数的变化是会发生变化的。分子动力学计算发现在拉伸比 3.3 时受限方向沿着  $b$  轴的自由能增加比沿着  $a$  轴的自由能增加大 0.086 kJ/mol, 定量的解释了在受限拉伸过程中晶格的  $a$  轴沿着受限方向。通过将不同终态的自由能耦合入经典的流动场诱导结晶理论中, 定量的解释了我们的实验现象。

2) 通过采用微聚焦 X 射线扫描技术获得了天然橡胶在拉伸过程中缺口尖端附近的结晶度分布。结果显示在拉伸过程中随着距离缺口尖端尺寸的增加, 结晶强度呈现出波浪形下降。二维结晶度分布显示天然橡胶在拉伸过程中缺口周围存在着结晶度高低起伏的双网络结构, 结合结晶和模量的对应关系, 发现缺口周围存在着软硬交替的双网络模型。理论分析显示双网络结构可以将应力可以在更大区域范围内传递并耗散掉, 显著增强材料的韧性。定量计算表面相对于结晶度均匀分布的体系, 双网络结构可以使的材料断裂能在应变 5.5 时呈现出三个量级的形式增强。这这一工作揭示天然橡胶自增强源于分子熵弹性、纳米尺度结晶相变焓弹性和微米尺度软硬双网络多尺度协同效应。

3) 采用三维 X 射线成像技术, 获得了含炭黑填充的天然橡胶在拉伸前和拉伸后炭黑凝聚体的三维分布。发现炭黑凝聚体在天然橡胶基体中是不均匀

分布的，同时炭黑凝聚体的不均匀分布会诱导纳米空隙的生成，进而造成应力集中和降低材料的力学性能。统计分析发现在拉伸前指定尺寸的凝聚体含量随着尺寸的增加呈现出下降的趋势，而在应变 3 时这个下降过程中伴随着震荡，显示出拉伸使得凝聚体发生破坏。相邻凝聚体之间在应变 3 时存在这最合适的间距，表面拉伸使得网络更加的均匀。通过双网络模型计算发现拉伸诱导的炭黑网络破坏会降低其对复合体系力学性能的贡献，这是 Payne 效应产生原因的一个直接证据。

受限拉伸过程中诱导形成的类似于单晶取向的特征显示出晶体在三维方向上面呈现出协调一致的特征。如果晶体的  $a$  和  $c$  轴方向固定，那么  $b$  轴方向同样也是固定的。这意味着多晶样品可以形成类似于单晶取向的特征，因此我们的工作同样显示出受限拉伸时制备包含规整排列的多晶样品的功能材料的有效方法。

通过采用微聚焦 X 射线扫描技术获得了缺口周围的高空间分辨的结晶度分布，并基于此分布建立了双网络协同的层级结构增强天然橡胶机理。因此该方法也可以获得玻纤和玻璃微珠等填料填充复合材料体系中填料周围的微观结晶度分布，并基于此分布建立填料增强复合材料的机理。

通过采用 X 射线成像技术获得了炭黑填充橡胶体系中炭黑网络在外场作用下的变化。因此后面可以结合力学性能测试，获得填料网络在拉伸和回复过程中网络结构的变化，并基于网络参数和力学性能之间的关系，建立起炭黑网络结构与橡胶复合材料性能之间的关系。

## 在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

### 已发表文章

- [1]. **Weiming Zhou**, Liang Chen\*, Jie Lu, Zeming Qi, Ningdong Huang, Liangbin Li\*, Wanxia Huang. Imaging the strain induced carbon black filler network structure breakage with nano X-ray tomography, *RSC Advances* 2014, 4:54500-54505.
- [2]. **Weiming Zhou**, Xiangyang Li, Jie Lu, Ningdong Huang, Liang Chen, Zeming Qi, Liangbin Li\*, Haiyi Liang\*, Toughening mystery of natural rubber deciphered by double network incorporating hierarchical structures, *Scientific Reports*, 2014,4,7502.
- [3]. **Weiming Zhou**, Lingpu Meng, Jie Lu, Zhen Wang, Wenhua Zhang, Ningdong Huang, Liang Chen\*, Liangbin Li\*, Inducing uniform single-crystal like orientation with constrained uniaxial stretch-induced crystallization of natural rubber. *Softmatter. Softmatter*, 2015, DOI: 10.1039/C5SM00738K.
- [4]. Fengmei Su, **Weiming Zhou**, Xiangyang Li, Youxin Ji, Kunpeng Cui, Zeming Qi, Liangbin Li\*, *Flow-Induced Precursors of Isotactic Polypropylene: An in Situ Time and Space Resolved Study with Synchrotron Radiation Scanning X-ray Microdiffraction. Macromolecules* 2014, 47 (13), 4408-4416.
- [5]. Chengsha Wei, Mingming Chen, Dong Liu, **Weiming Zhou**, Majid Khan, Xibo Wu, Ningdong Huang and Liangbin Li\*. Synthesis of recyclable, chemically cross-linked, high toughness, high conductivity ion gels by sequential triblock copolymer self-assembly and disulfide bond cross-linking. *RSC Advance*, 2015,5, 22638-22646,
- [6]. Jing Li, Hailong Li, Lingpu Meng, Xiangyang Li, Liang Chen\*, Wei Chen, **Weiming Zhou**, Zeming Qi, Liangbin Li\*, *In-situ FTIR Imaging on the Plastic Deformation of iPP Thin Films. Polymer* 2014, 55 (5), 1103-1107.
- [7]. Liang Chen, Wei Chen, **Weiming Zhou**, Jing Li, Yanping Liu, Zeming Qi, Liangbin Li\*, *In Situ Microscopic Infrared Imaging Study on Deformation-Induced Spatial Orientation and Phase Transition Distributions of PA12. Journal of Applied Polymer Science* 2014, 131 (17), 3408-3419.
- [8]. Fengmei Su, Xiangyang Li, **Weiming Zhou**, Wei Chen, Hailong Li, Yuanhua Cong, Zhihua Hong, Zeming Qi, Liangbin Li\*, *Accelerating Crystal-Crystal Transition in Poly(1-butene) with Two-Step Crystallization: An in-situ Microscopic Infrared Imaging and Microbeam X-ray Diffraction Study. Polymer* 2013, 54 (13), 3408-3416.
- [9]. Hailong Li, **Weiming Zhou**, Youxin Ji, Zhihua Hong, Bing Miao,

- Xiangyang Li, Jing Zhang, Zeming Qi, Xiao Wang, Liangbin Li\*, Zhongming Li\*, *Spatial Distribution of Crystal Orientation in Neck Propagation: An in-situ Microscopic Infrared Imaging Study on Polyethylene*. **Polymer** 2013, 54 (2), 972-979.
- [10]. Wei Chen, Xiangyang Li, Hailong Li, Fengmei Su, **Weiming Zhou**, Liangbin Li\*, *Deformation-induced Crystal-Crystal Transition of Polybutene-1: an in situ FTIR Imaging Study*. **Journal of Materials Science** 2013, 48 (14), 4925-4933.
- [11]. Fengmei Su, Xiangyang Li, **Weiming Zhou**, Shanshan Zhu, Youxin Ji, Zhen Wang, Zeming Qi, Liangbin Li\*, *Direct Formation of Isotactic Poly(1-butene) Form I Crystal from Memorized Ordered Melt*. **Macromolecules** 2013, 46 (18), 7399-7405.
- [12]. Yuanhua Cong, Zhihua Hong, **Weiming Zhou**, Wei Chen, Fengmei Su, Hailong Li, Xiangyang Li, Ke Yang, Xiaohan Yu, Zeming Qi, Liangbin Li\*, *Conformational Ordering on the Growth Front of Isotactic Polypropylene Spherulite*. **Macromolecules** 2012, 45 (21), 8674-8680.
- [13]. Zhihua Hong, Yuanhua Cong, Zeming Qi, Hailong Li, **Weiming Zhou**, Wei Chen, Xiao Wang, Yingui Zhou, Liangbin Li\*, *Studying Deformation Behavior of a Single Spherulite with in-situ Infrared Microspectroscopic Imaging*. **Polymer** 2012, 53 (2), 640-647.
- [14]. Yuanhua Cong, Zhihua Hong, Zeming Qi, **Weiming Zhou**, Hailong Li, Hao Liu, Wei Chen, Xiao Wang, Liangbin Li\*, *Conformational Ordering in Growing Spherulites of Isotactic Polypropylene*. **Macromolecules** 2010, 43 (23), 9859-9864.
- [15]. 陈亮, 周韦明, 卢杰, 戚泽明, 黄宁东, 李良彬\*, 同步辐射 X 射线成像技术原位研究高分子复合材料的填料网络结构和力学性能关系。2014 年全国高分子材料科学与工程研讨会
- [16]. 陈炜, 丛远华, 洪执华, 苏凤梅, 周韦明, 李良彬\*, 同步辐射显微技术在高分子材料结构研究中的应用。《物理》, 2012, 41, 236-243。

#### 专利

- [1]. 李良彬, 周韦明, 洪执华, 刘良宝, 李海龙, 周卫青, 汪啸, 一种原位结构检测的高分子材料薄膜拉伸装置。《实用新型专利》。专利号: ZL 2012 2 0627425.1。
- [12]. 李良彬, 周韦明, 洪执华, 刘良宝, 李海龙, 周卫青, 汪啸, 一种原位结构检测的高分子材料薄膜拉伸装置及其实验方法。《发明专利》。申请号: CN201210480426.2。

## 致谢

本论文及相关研究工作是在导师李良彬教授的悉心指导下完成的。硕博连读的5年学习生涯中，李老师在学业和生活上面给予了我极大的帮助和鞭策。在论文的选题，仪器的调试、实验数据的采集和分析以及论文的最终定稿等各个环节，李老师都倾注了大量的心血。在读研期间，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和的为人处世方法，都令我收益良多，成为我一生受之不及的财富。在此向李老师表示最诚挚的谢意！

感谢陈亮老师对我的悉心指导和帮助，我要向他表示深深的感谢。

感谢国家同步辐射实验室红外站、北京光源成像站、上海光源小角站和微聚焦X射线衍射站提供实验机时，使得我的实验能够顺利进行。

感谢汪啸老师和实验室卢杰博士为我编写了很多数据处理程序，缩短了我的数据处理实验。

感谢近代力学系梁海弋老师在结晶自增强机理上面的帮助，加深了我对结晶自增强的认识和理解。

感谢材料系郝绿源老师和圣母大学张腾博士在分子动力学模拟计算方面的帮助。

感谢北京化工大学卢咏来老师课题组的王刚鹏和闭钊在天然橡胶薄膜和薄片制备上面提供的帮助。

本论文工作是在国家杰出青年科学基金（“同步辐射原位研究高分子加工过程中的物理问题”，批准号：51325301）、国家重大科研仪器设备研制专项（“薄膜拉伸加工物理多尺度结构在线研究装备”，批准号：51227801）、基金委国际合作重点项目（“同步辐射研究聚乳酸在加工外场下结晶的基础科学问题”，批准号：51120135002）、基金委面上项目（“同步辐射X射线成像和小角中子散射原位研究高分子复合网络的结构和性能关系”，批准号：51473151）和中国工程物理研究院中子物理学重点实验室项目（批准号：KD1311140189，KY 2015070）支持下完成的，在此一并表示感谢。

感谢课题组已经毕业的同学：远华、李俊、道亮、许璐、执华、田楠、刘艳萍、海龙、卫青、朱姗姗和陶娇娇，谢谢曾经有你们的陪伴。感谢课题组即将毕业和在读的同学：崔昆朋、刘栋、陈明明、韦陈莎、刘红利、令蒲、苏凤梅、纪又新、曹田、王震、李静、陈晓伟、吕飞、胡婷婷、林元菲、李



薛宇、杨皓然、吕艳坤、鞠见竹、万彩霞、张前磊、常家瑞和张瑞，感谢你们在实验上的帮助和生活上的关怀。

我要感谢我女朋友，谢谢你一直陪在我的身边，不断的鼓励和支持我，我会铭记一生。

最后，我想对自己的父母说一声感谢。感谢你们把我养育成人，见证和陪伴了我的成长和进步。最后祝你们身体健康！

**周韦明**

**2015年5月**

**于中国科学技术大学**