

研究简报

天然橡胶在单向拉伸下的结晶与取向*

李历生 张广利 刘易华

(北京大学化学系)

从研究聚乙烯由球晶结构转变到纤维结构的过程得知,聚乙烯纤维由一束平行排列的细纤维 (microfibril) 组成,细纤维则由垂直于纤维轴互相平行排列的折迭链块 (folded chain block) 组成,折迭链块之间有链段相连^[1-3]。处于高弹态的天然橡胶 ($-78^{\circ}-28^{\circ}\text{C}$)^[4],进行单向拉伸,可发生取向并同时结晶,形成纤维,但是它与聚乙烯的起始态不同^[2],为阐明天然橡胶拉伸后是否也有类似聚乙烯纤维的结构单元,本文采用透射式电子显微镜进行了研究。

实 验 部 分

膜的制备与拉伸

将天然橡胶(烟片1号)配制成重量百分浓度为1%的苯溶液,在室温下用滴管取一滴于蒸馏水表面,溶液随即展开,待溶剂蒸发后,膜即形成。用微型拉伸器将膜取出,在 0°C 水浴中进行拉伸(约10—20倍)。将铜网置于膜上,立即在 0°C 用 OsO_4 (2%水溶液)蒸气将结构固定(5—10分钟)^[4]。

膜的观察

采用透射式电镜 JEM-6C 观察,加速电压 100KV,束流 $5\mu\text{A}$ 。

结 果 与 讨 论

一、拉伸前天然橡胶薄膜的结构

由上述方法制备,但未经拉伸的天然橡胶薄膜,经 OsO_4 固定后,用电镜观察时,未发现膜中有任何规律性的结构,仅有一些杂质粒子分布在膜中(图1)。



图1 未经拉伸的天然橡胶薄膜

二、拉伸后天然橡胶薄膜的结构

经高倍拉伸、固定后的天然橡胶薄膜,经电镜观察,发现膜中呈现出规律性的结构(图2),从图2可见,沿拉伸方向出现一些“细纤维”结构,其宽度约为 $400\text{ \AA}$,在每条“细纤维”中垂直于拉伸方向出现许多相互平行排列的“细丝结构”,它们的厚度约为 $150\text{ \AA}$ 。对该种薄膜,拍摄了电子衍射

图(图3),并进行晶面间距的测定和衍射点的指标化,如表1所示。

* 1979年8月9日收到。

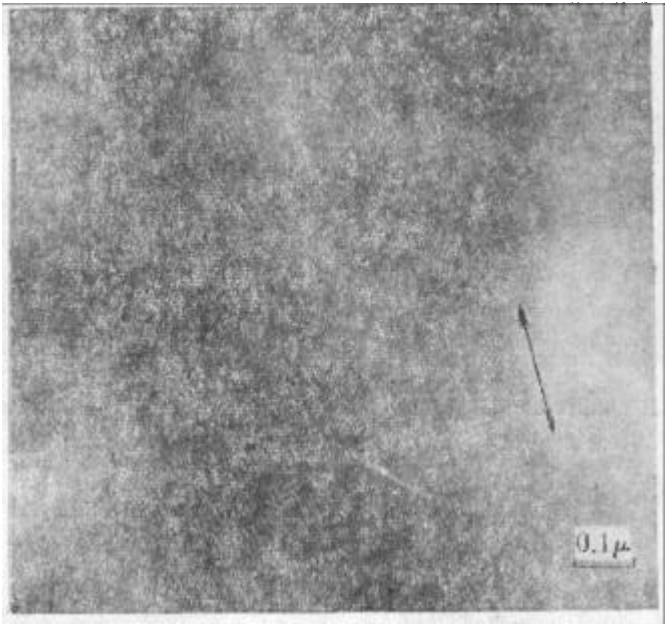


图 2 拉伸后的天然橡胶薄膜(箭头方向为拉伸方向)

从图 3 可知, (200) 衍射出现在赤道线上, (002) 衍射出现在子午线上, 即拉伸方向上。Natta 和 Corradini^[5] 曾测定了天然橡胶的晶体结构, 证明天然橡胶属于正交晶系, 因此从图 3 可知, 天然橡胶在单向拉伸下, 不但已经由无定形的高弹态转变为结晶状态, 而且其分子轴已沿拉伸方向高度取向, 因而形成了结晶的纤维结构。

表 1

$d(\text{\AA})$	hkl
6.23	200
4.97	201
4.10	002

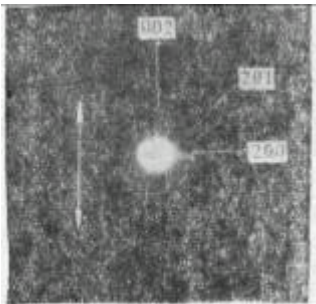


图 3 拉伸后的天然橡胶薄膜的电子衍射图
(箭头方向为拉伸方向)

此外, 我们还观察到天然橡胶在单向拉伸下会沿拉伸方向开裂成许多较细的纤维(图 4), 因此可以判断, 天然橡胶纤维是由平行于拉伸方向的一束细纤维所组成。更有趣的是, 在电子显微镜中直接观察到橡胶细纤维的断裂过程(图 5), 由图可见, 细纤维断成三段, 细纤维沿垂直于拉伸方向的“细丝结构”边缘断裂。细丝本身好似一个整体, 因此我们认为“细丝结构”可能是折迭链块。因为一般情况下观察到的是沿拉伸方向开裂, 故我们认为折迭链块之间可能有链段相连, 但其数目可能小于折迭链块中的, 因此构成薄弱区域, 在拉伸细纤维时, 发生沿折迭链块边缘断裂的现象。

对照聚乙烯纤维的电子显微图可知^[2], 天然橡胶在单向拉伸下从无定形高弹态转变为纤维与聚乙烯在单向拉伸下从球晶结构转变成纤维具有非常类似的结构。即纤维由一束平行于纤维轴的细纤维组成, 细纤维则由垂直于纤维轴互相平行排列的折迭链块组成。



图4 天然橡胶纤维沿拉伸方向开裂
(箭头方向为拉伸方向)

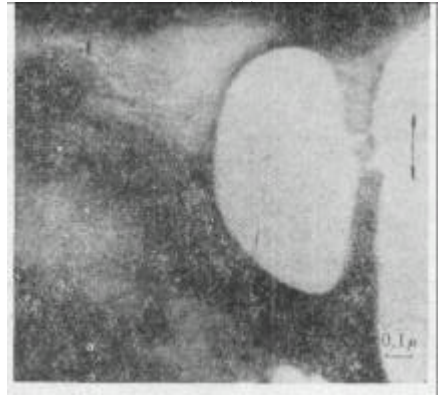


图5 天然橡胶细纤维断裂过程
(箭头方向为拉伸方向,曝光时间3—4秒)

折迭链块之间有链段相连。

参 考 文 献

- [1] Peterlin, A., *J. Mater. Sci.*, **6**, 490(1971).
- [2] 李历生、聂宗武、刘忠纯, 高分子通讯, **1979**(5), 291
- [3] 李历生、张广利、李恩文, 高分子通讯, **1980**(3), 159.
- [4] Yuch, D., Yeh, G. S. Y., *J. Appl. Phys.*, **43**, 4326(1972).
- [5] Natta, G., Corradini, P., *Nuovo Cimento Suppl.*, **15**, 111(1960).

THE CRYSTALLIZATION AND ORIENTATION OF NATURAL RUBBER UNDER UNIAXIAL DRAWING

Li Lisheng, Zhang Guangli and Liu Yihua

(Department of Chemistry, Beijing University)

ABSTRACT

The crystallization and orientation of natural rubber under uniaxial drawing were investigated by the electron microscope. From electron microscope and electron diffraction pattern it is revealed that the structure of the fibre from natural rubber is similar to that of the polyethylene fibre. Its basic structural element is also microfibril, highly aligned in the draw direction and the microfibril is formed by the folded chain blocks, aligned perpendicular to the draw direction. Thus it seems to be reasonable that the structural model of polyethylene microfibril could be considered as a general model for crystalline fibres of such linear polymers.