

# 天然橡胶硫化胶拉伸结晶度的测定

杜宝石 张逸民

(郑州大学 450052)

徐文颐

(郑州橡胶三厂 450052)

**摘要** 根据X射线衍射理论,用Ruland法和分峰法相结合的方法,测定了天然橡胶硫化胶拉伸不同倍数时的结晶度。此法不但计算简单,而且克服了采用单一分峰法时结晶度偏高的缺点,提高了结晶度计算的可信程度。

**关键词** 天然橡胶,结晶度,Ruland法,分峰法

X射线衍射法是测定聚合物结晶度的较为普遍的方法。利用X射线衍射测定聚合物结晶度有多种方法,如Ruland法、分峰法、回归线法等。在诸多方法中Ruland法是理论基础最完善的一种<sup>[1]</sup>。其优点是考虑了热运动及晶格畸变的影响,给出可靠的结晶度数值,同时还给出了标志着样品内原子热运动和晶格畸变程度的无序参数。但是该方法计算工作量大,应用不太方便。分峰法应用较普遍,数据处理简单,当衍射谱上晶区衍射峰比较尖锐且数目明确时,也可以得到较好的结果。但是分峰法给出的结晶度往往偏高<sup>[2]</sup>,原因是实验中往往以赤道衍射谱作为分峰的对象,计算结晶度时既忽略了所有非零层衍射峰的强度,又忽略了非晶晕圈上除赤道线以外的所有强度,其总效果是非晶区的强度被人为地降低了。本文将两种方法结合,择取其优点,测定了天然橡胶硫化胶的拉伸结晶度,给出了满意的结果。

## 1 实验

### 1.1 配方及样品制备

天然橡胶配方如下:天然橡胶 100;硫磺 2.5;促进剂DM 1;氧化锌 3;硬脂酸 2;防老剂D 1。胶料在142℃下硫化10min制成平板试片,厚度为2mm。

### 1.2 主要试验仪器

日本产D/MAX-3B型自动X射线衍射仪;自制拉伸样品支持器。

### 1.3 试验条件

CuK $\alpha$ 辐射,弯曲石墨晶体单色器进行单色化, $\lambda=1.5406\times 10^{-10}\text{m}$ ,电压40kV,电流30mA,扫描速度 $3^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ ,数据存入计算机。

### 1.4 试验方法

将试片拉伸,拉伸倍数(拉伸后长度/原长)分别为1,2,4和6倍,依次编号为1—4号样品。在选定的条件下进行X射线衍射实验,连续扫描记谱,扫描范围 $2\theta=3\text{--}140^\circ$ 。

## 2 实验原理

Ruland法测定结晶度的基本公式<sup>[1]</sup>为

$$x_c = \frac{\int_0^\infty S^2 I_c(S) dS}{\int_0^\infty S^2 I(S) dS} \cdot \frac{\int_0^\infty S^2 \bar{f}^2 dS}{\int_0^\infty S^2 \bar{f}^2 D dS}$$

$$= \frac{\int_0^\infty S^2 I_c(S) dS}{\int_0^\infty S^2 I(S) dS} \cdot k(S_0, S_\infty, D, \bar{f}^2)$$
(1)

式中  $S$  —— 倒易空间矢量  $\vec{S}$  的模,

$$S = \frac{2\sin\theta}{\lambda};$$

$\theta$  —— 衍射角;

$\lambda$  —— X 射线的波长;

$I(S)$  —— 倒易空间一点  $S$  的总衍射强度;

$I_c(S)$  —— 倒易空间一点  $S$  的晶体衍射峰强度;

$\bar{f}^2$  —— 均方原子散射因子。

$$\bar{f}^2 = \frac{\sum_i N_i f_i^2}{\sum_j N_j} \quad (2)$$

式中  $f_i$  —— 第  $i$  种元素的原子散射因子;

$N_i$  —— 第  $i$  种元素在每个重复单元中的原子个数。

晶格无序参数  $D$  与点阵缺陷常数  $k$  之间, 作为一级近似可表示为  $D = \exp(-kS^2)$ , 一般来说  $k$  包含了热运动的效应和晶格的不完善性。  $k$  称为校正因子, 与  $S, D, \bar{f}^2$  有关。 实验中固定积分下限  $S_0$ , 积分上限  $S_P$  取较大的一系列值时, 正确的  $k$  值应使结晶度  $X_c$  与积分上限无关, 即

$$X_c = \frac{\int_{S_0}^{S_P} S^2 I_c(S) dS}{\int_{S_0}^{S_P} S^2 I(S) dS} \cdot k(S_0, S_P, D, \bar{f}^2) = \text{常数} \quad (3)$$

实验中将数据经偏振因子校正后, 消除

康普顿散射效应和空气散射造成的影响, 计算不同  $k$  值、不同积分区间的结晶度  $X_c$  及均方偏差  $\sigma^2$ 。 当均方偏差最小, 且  $X_c$  在某一平均值附近波动, 此  $k$  值即为正确的点阵缺陷常数, 它所对应的  $X_c$  的平均值即为结晶度。

分峰法测定结晶度的定义<sup>[3]</sup>是:

$$X_c = \frac{\sum_i Q_{ci}}{\sum_i Q_{ci} + Q_a} \cdot k' \quad (4)$$

式中  $\sum Q_{ci}$  —— 结晶衍射峰的总面积;

$Q_a$  —— 非晶衍射峰的面积;

$k'$  —— 校正因子。

对于同一材料的样品, 在相同的实验条件下, 用 Ruland 法测出其合理的  $X_c$ , 并用分峰法计算出  $\sum Q_{ci} / (\sum Q_{ci} + Q_a)$  的值, 则该种材料的校正因子  $k'$  根据(4)式求出。  $k'$  可用于同种材料不同拉伸倍数的样品的  $X_c$  计算。

### 3 结果与讨论

Ruland 法测定的 1 号样品的结晶度见表 1。 由表 1 可以看出, 合理的  $k = 0.2, X_c = 12.7\%$ 。

表 1 1 号样品结晶度与  $k$  值及积分区间的关系

$k$ 值	$S_0 - S_P$				$X_c, \%$	$\sigma^2 \times 10^{-8}$
	0.4-0.6	0.4-0.8	0.4-1.0	0.4-1.2		
$k=0$						
$X_c$	12.3	12.0	11.7	12.0	12.0	—
$\sigma^2$	108	143	138	134	—	130.8
$k=0.1$						
$X_c$	13.1	12.2	12.0	12.5	12.5	—
$\sigma^2$	109	138	96	168	—	127.8
$k=0.2$						
$X_c$	13.2	12.4	12.3	12.9	12.7	—
$\sigma^2$	100	114	86	203	—	125.8
$k=0.3$						
$X_c$	13.4	12.6	12.6	13.3	13.0	—
$\sigma^2$	97	106	79	261	—	136.5
$k=0.4$						
$X_c$	13.6	12.8	12.9	13.7	13.3	—
$\sigma^2$	93	98	75	336	—	150.5
$k=0.5$						
$X_c$	13.7	13.0	13.2	14.2	13.5	—
$\sigma^2$	89	90	74	432	—	173.8
$k=0.6$						
$X_c$	13.9	13.2	13.5	14.6	13.8	—
$\sigma^2$	86	84	78	548	—	199

根据分峰法原理,利用日本理学多重峰分离程序,计算出1号样品的  $\sum_i Q_{ci}/(\sum_i Q_{ci} + Q_s) = 54.9\%$ ,而 Ruland 法已计算出其  $X_c = 12.7\%$ ,由(4)式可得天然橡胶硫化胶的校正系数  $k' = 0.2313$ ,这样就可根据分峰结果计算出2—4号样品的结晶度。计算出的天然橡胶硫化胶的拉伸结晶度如表2所示。从表2可以看出,天然橡胶硫化胶随着拉伸倍数增大,其结晶度增高。此规律正是天然橡

胶硫化胶自补强性的反映。

#### 4 结论

本文采用 Ruland 法与分峰法相结合,求得天然橡胶硫化胶的校正系数  $k'$ 。这样不但计算简单,而且又克服了采用单一分峰法时结晶度偏高的缺点,提高了结晶度计算的可信程度。

#### 参考文献

- 1 Ruland W. Acta Cryst. .1961;14:1180
- 2 胡恒亮等. X 射线衍射技术. 北京:纺织工业出版社, 1983:156
- 3 Instruction Manual for Crystallinity Analysis Program by Multiple Peak Separation Method. D/MAX-3B System Application Software Manual. No. Me 201PG6  
收稿日期 1994-09-20

表2 天然橡胶硫化胶拉伸结晶度

样品 编号	拉伸 倍数	$\sum_i Q_{ci}/(\sum_i Q_{ci} + Q_s)$ %	$X_c, \%$
1	1	54.9	12.7
2	2	64.2	14.9
3	4	74.2	17.2
4	6	77.3	17.9

## Determination of Crystallinity of Stretching NR Vulcanizate

Du Baoshi and Zhang Yimin

(Zhengzhou University 450052)

Xu Wenyi

(Zhengzhou Rubber Factory No. 3 450052)

**Abstract** The crystallinity of NR vulcanizate at different elongations has been determined by Ruland Method in combination with Mutiple Peak Separation Method based on X-ray diffraction theory. It is not only simple in computation of the result to use the combined methods, but also overcomes the shortcoming, that is the higher crystallinity associated with the Multiple Peak Separation Method only, and increases the reliability and convincibility of the computed crystallinity.

**Keywords** NR, crystallinity, Ruland Method, Multiple Peak Separation Method

### 更 正

《橡胶工业》1995年第3期第167页(左栏第24行),“即开始试验时记下空载时的初始滑动率  $\epsilon_0$ 。然后加载试验……”应为“即开始试验时,加载并记下初始滑动率  $\epsilon_0$ ”。

作者