

СТРУКТУРА И ЭЛАСТИЧНОСТЬ КАУЧУКА

Л. Р. Трелоар *)

§ 1. Введение

По своей способности к очень значительным обратимым деформациям натуральный каучук может считаться представителем большого и быстро возрастающего семейства веществ весьма различного химического строения, частично приведённых в табл. 1. Не все из этих

Таблица 1

Некоторые каучукоподобные материалы	
Натуральный каучук	$-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$
Полиизобутилен	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$
Полистирол	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}}-$
Полихлоропрен («неопрен»)	$-\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$
Полиэтилендисульфид [«тиокол А»]	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{S}}{\parallel}-\overset{\text{S}}{\parallel}-$
Полиметилметакрилат	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}}-$
Желатина	$-\text{NH}-\overset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{NH}-\overset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{CO}-$
Эластическая сера	$-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$

*) «Reports on Progress in Physics», vol. IX, p. 113—136, 1943; перевод с английского и редакция А. Г. Пасынского.

веществ обладают высокоэластическими свойствами при нормальных условиях; например, полистирол и полиметилметакрилат становятся эластичными лишь при нагревании, тогда как при обычных температурах это твёрдые стеклообразные вещества, а желатина становится эластичной только после набухания в воде. Для всех видов каучука имеются температурные пределы высокоэластических свойств. Нижний предел связан с переходом в стеклообразное или кристаллическое состояние; верхний предел связан с переходом в состояние вязкой жидкости (если не накладывается химическая деструкция). В ряде случаев верхний предел может быть повышен вулканизацией (например, для натурального каучука), в других случаях (для метакрилата) возможен сдвиг высокоэластической области к более низким температурам путём введения пластификаторов.

В данном обзоре мы хотим попытаться показать, каким образом эластическое и другие состояния каучука связаны со свойствами молекулы и расположением молекул в материале.

§ 2. Эластические молекулы

Большинство теорий, предлагавшихся для объяснения эластичности каучука, связывали это свойство непосредственно со структурой молекулы, так что молекула рассматривалась в качестве основной эластической единицы. Но в то время как более ранние теории приписывали эластичность притягательным силам между некоторыми атомами или группами атомов вдоль молекулярной цепи, более поздние теории объяснили это явление термическим движением атомов цепи. Это кардинальное изменение точки зрения произошло около десяти лет назад и привело к выяснению принципиального различия между каучукоподобным типом эластичности и эластичностью «твёрдого» тела кристаллического или стеклообразного характера. Кинетическая теория эластичности была впервые ясно выражена Мейером, Сузичем и Валько¹ и математически развита Куном^{2,3} и Гутом и Марком⁴. В тот же период времени аналогичные представления были развиты и другими исследователями. Например, Гриффитс⁵ предложил теорию, согласно которой молекулы вращаются, подобно скакалке, между точками их взаимных связей; аналогично, Мак⁶, хотя и объяснял эластичность притягательными силами между водородными атомами в беспорядочно запутанной молекуле, знал, что допущение способности некоторых групп атомов вращаться вокруг простой С—С связи должно приводить к необычайному увеличению количества молекулярных конфигураций.

Если мы посмотрим на формулы молекул, приведённые в табл. 1, то во всех случаях мы заметим цепную структуру. Этот тип структуры характерен для всех видов каучука. Молекулярный вес таких цепных молекул неизменно очень высок. Например, натуральный каучук имеет молекулярный вес около 300 000 (Джи⁷), что соответствует

цепи в 20 000 углеродных атомов. Кроме того, во всех видах каучука цепи содержат простые валентные связи, допускающие сравнительно свободное вращение групп атомов, входящих в состав цепи. Эта характеристика — длинная цепная структура, содержащая простые связи, — является наиболее общей чертой, присущей химическому строению каучуков; другие особенности молекулы могут широко варьировать. Например, в цепи могут быть или не быть боковые группы или двойные связи (которые не допускают вращения), цепь может быть образована лишь из атомов углерода или других атомов (например, серы) или чередованием различных атомов и т. д.

Кинетическая теория Куна² идеализировала молекулу, отвлекаясь от всех её химических свойств и рассматривая её просто как цепь свободно вращающихся связей. Это можно пояснить на рис. 1, представляющем цепь парафина. Если C_1 и C_2 первые два атома углерода, то третий атом C_3 лежит на периметре основания конуса, образованного вращением C_2C_3 вокруг оси C_1C_2 , причём угол $C_1C_2C_3$ есть валентный угол (равный $109\frac{1}{2}^\circ$). Четвёртый атом C_4 лежит аналогично на периметре основания конуса, образующая которого C_3C_4 движется вокруг первого конуса и т. д. Таким образом, получается беспорядочно запутанная форма молекулы, в которой среднее расстояние между концами цепи является лишь малой частью полной длины цепи. Если такую молекулу вытянуть и затем отпустить, то термическое движение атомов цепи будет стремиться возратить её к статистически наиболее вероятной длине. Таким образом, эластичность является функцией статистической формы свободной молекулы и обусловлена тепловым движением атомов цепи.

Некоторые данные о последующем развитии математической теории эластичности будут рассмотрены ниже, сейчас мы дали лишь общую схему эластической молекулы каучука, которая обрисована этой теорией.

§ 3. Экспериментальные доказательства кинетической теории

Кинетическая теория непосредственно приводит к следующим результатам⁸: 1) обратимая деформация каучука не сопровождается, при постоянной температуре, изменениями во внутренней энергии; работа, совершаемая над каучуком, превращается в теплоту, и в результате энтропия при растяжении уменьшается; 2) при постоянном

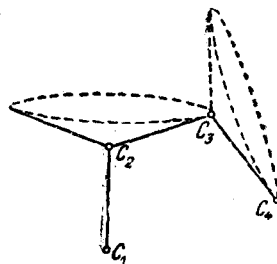


Рис. 1. Вращение около связей в молекуле парафина.

растяжении эластическое напряжение в каучуке пропорционально абсолютной температуре.

В обоих отношениях поведение каучука совершенно отлично от обычных эластических твёрдых тел. Поэтому проверка любого из этих результатов может служить испытанием правильности теории. В тщательном исследовании зависимости напряжения от температуры в вулканизованном каучуке Мейер и Ферри⁹ показали, что выводы теории подтверждаются, если, конечно, устранены эффекты необратимой кристаллизации и пластического течения.

На рис. 2 показана пропорциональность между напряжением и температурой для очень широкого интервала температур. Другие

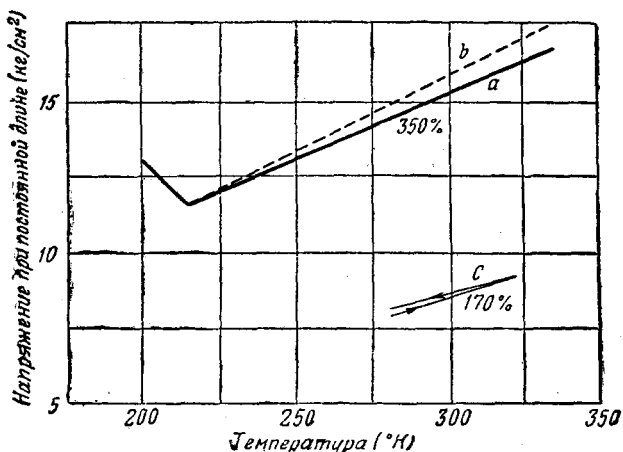


Рис. 2. Изменение напряжения при постоянной длине с абсолютной температурой для вулканизованного каучука (Мейер и Ферри⁹). а) Удлинение 350%, экспериментальная кривая; б) Удлинение 350%, кривая исправлена на термическое расширение; в) Удлинение 170%.

исследователи также установили увеличение напряжения с повышением температуры, но оказалось, что простая пропорциональность не всегда соблюдается. Отклонения от этого простого соотношения указывают на наличие изменений внутренней энергии, накладывающихся на простой энтропийный эффект. Наиболее полное экспериментальное исследование таких изменений было, повидимому, произведено Вигандом и Снайдером¹⁰, которые охватили всю область растяжения вулканизованного каучука. В табл. 2 приведены относительные изменения внутренней энергии и энтропии $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T$ и $T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$ на единицу растяжения, вычисленные нами¹¹ на основании их данных.

Таблица 2

Изменение внутренней энергии и энтропии при растяжении вулканизированного каучука

Растяжение (в %)	F	$\left(\frac{\partial U}{\partial l_T}\right)$	$T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$
158	70	+ 20	- 50
288	104	+ 24	- 80
376	121	+ 5	-116
462	113	-142	-255
548	131	-240	-371
632	156	-170	-326
718	250	+390	+140

Виганд и Снайдер установили наличие трёх участков в кривой растяжения. В первом участке кривой (растяжение 0—350%) происходит понижение энтропии, сопровождаемое сравнительно малым приростом внутренней энергии, в приближённом согласии с простой теорией; во втором участке (растяжение 400—700%) внутренняя энергия сильно понижается и, наконец, на третьем участке (>700%) оба члена — энергетический и энтропийный — становятся положительными. Ясно, что в средней области искажение обусловлено кристаллизацией (см. § 5), которая приводит к изменениям внутренней энергии, затемняющим изменения, непосредственно вызванные эластическим растяжением. В третьей области каучук уже перестаёт вести себя подобно обычному каучуку и приобретает свойства, аналогичные твёрдому кристаллическому телу.

Мейер¹² показал, что в так называемом неорганическом каучуке $(\text{PNCI}_2)_n$ напряжение при постоянном растяжении возрастает с температурой, подобно натуральному каучуку.

Прямые измерения теплоты, выделяющейся при растяжении, связаны со значительными экспериментальными трудностями, и поэтому нет количественных данных, пригодных для проверки теории. При изотермическом растяжении каучука, выделяемая теплота должна равняться работе, совершаемой над каучуком. Это обратимое выделение тепла при растяжении общеизвестно, но теплота кристаллизации здесь также затемняет первичный эффект, вследствие чего интерпретация данных становится затруднительной.

§ 4. Молекулярная структура каучука

До сих пор эластичность молекулы рассматривалась вне связи с расположением молекул и межмолекулярными силами в реальном материале. Переходя к учёту этих факторов, сразу видно, что необходимо удовлетворить некоторым дополнительным условиям для того,

чтобы весь материал был эластическим. Основываясь на работах Буссе¹³ и Трелоара¹⁴, мы можем следующим образом формулировать основные условия каучукоподобной эластичности.

1. Наличие цепных молекул, обладающих связями со свободным вращением.

2. Слабые вторичные силы между молекулами.

3. Переплетение молекул в некоторых местах вдоль цепи с образованием трёхмерной «сетки».

Первое из этих условий уже обсуждалось. Второе условие необходимо, если молекулы должны обладать той свободой движения, которая требуется кинетической теорией эластичности. Третье условие вытекает из общего рассуждения, что молекулы, испытывающие натяжение, должны быть более или менее прочно связаны между собой, образуя непрерывную структуру, но эти связи не должны быть настолько частыми, чтобы воспрепятствовать свободе движения атомов цепи.

Поэтому «идеальный» каучук образует беспорядочную сетку длинных эластических молекул, связанных вместе химическими связями. Участки молекул между точками связей движутся вполне свободно относительно своих соседей, подобно молекулам жидкости. Хорошо вулканизированный натуральный каучук при обычной температуре приближается к такому «идеалу». В этом случае поперечные связи, которые вообще предполагаются химическими связями, образованы соединением каучука и серы. В невулканизированном каучуке поперечные связи не могут быть так точно определены, но вполне вероятно, что в результате сложных локальных переплетений углеводородных цепей образуются связи различной прочности (Трелоар¹⁴). Поэтому невулканизированный каучук проявляет сложную зависимость механических свойств от времени, благодаря эффектам разрыва и восстановления подобных связей при натяжении, а также пластической или необратимой деформации при высоких температурах, между тем как в вулканизированном каучуке эти эффекты гораздо менее заметны.

§ 5. Кристаллизация

Выше кристаллизация уже упоминалась в связи с явлениями эластичности. Выяснению механизма процесса кристаллизации было посвящено много работ, и полученные сведения проливают значительный свет на молекулярную природу каучука.

Уже давно было известно, что невулканизированный каучук становится твёрдым и нерастяжимым, если он сохраняется в течение нескольких дней при 0° или при более низкой температуре. Известно также, что сырой каучук после предельного растяжения может при подходящих условиях оставаться растянутым неопределённо долгое время, но можно наблюдать сжатие до первоначальной длины,

если подогреть его до некоторой строго определённой температуры. Рентгенографически было выяснено, что эти эффекты обусловлены кристаллизацией. Некоторые, но не все, синтетические каучуки кристаллизуются при растяжении. Каучук, вулканизированный при 90°C , кристаллизуется лишь при растяжении свыше 500% ¹⁵. В этом случае кристаллизация хотя и важна, но должна рассматриваться в качестве вторичного эффекта, лишь косвенно связанного с явлением эластичности.

Молекулярная структура нерастянутого и растянутого каучука схематически показана на рис. 3. Довольно близкая к 3б структура предлагалась Марком¹⁶ для частично ориентированных волокон целлюлозы, с которой каучук имеет ряд общих деталей. В нерастянутом кристаллическом каучуке кристаллиты расположены случайно.

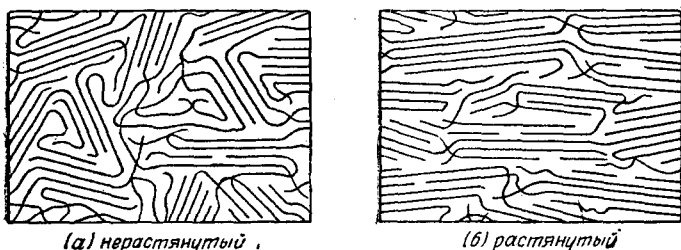


Рис. 3. Молекулярная структура кристаллического каучука (схематически). Параллельные пучки представляют кристаллиты.

Эти кристаллиты не занимают всего объема; благодаря наличию сложных клубков и участков молекул, которые не могут уложиться в подходящие решетки, всегда имеется заметная доля аморфного каучука. В растянутом кристаллизованном каучуке сильное растяжение молекул благоприятствует кристаллизации; все кристаллиты располагаются приблизительно параллельно, и количество наличного аморфного каучука меньше, чем в нерастянутом кристаллическом каучуке. Из ширины рентгеновских интерференционных размеров кристаллитов оцениваются приблизительно в $300\text{--}600\text{\AA}$ ¹⁷, и так как средняя длина цепи составляет около $20\,000\text{\AA}$, то отсюда следует, что молекула в среднем проходит через ряд кристаллических и аморфных областей.

Процесс кристаллизации нерастянутого каучука весьма мало напоминает кристаллизацию низкомолекулярных соединений. По данным Беккедаля¹⁸, она происходит наиболее быстро при температурах между -35 и -15°C , в пределах которых кристаллизация сырого каучука заканчивается через несколько часов. При -50°C кристаллизация вовсе не наблюдается. Аналогичные наблюдения были повторены Мейером и Ферри⁹ и другими. Вулканизация понижает скорость

кристаллизации, как видно из кривых рис. 4, полученных Беккедалем и Вудом¹⁹, которые использовали изменения в плотности для иссле-

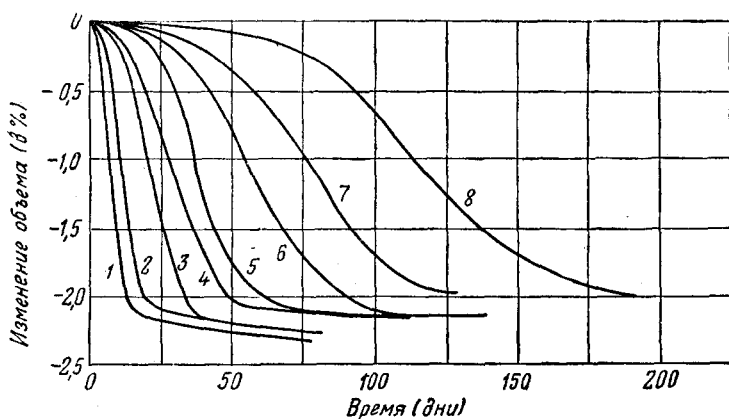


Рис. 4. Зависимость скорости кристаллизации (измеренной по изменению плотности) вулканизированного каучука от количества связанной серы.

Температура 2°C (Беккедал и Вуд¹⁹).

- | | |
|------------------|-------------|
| 1. 0,0 и 0,1% S. | 5. 0,40% S. |
| 2. 0,20% S. | 6. 0,43% S. |
| 3. 0,30% S. | 7. 0,46% S. |
| 4. 0,35% S. | 8. 0,50% S. |

дования хода кристаллизации. Очевидно, поперечные связи заметно задерживают скорость кристаллизации,

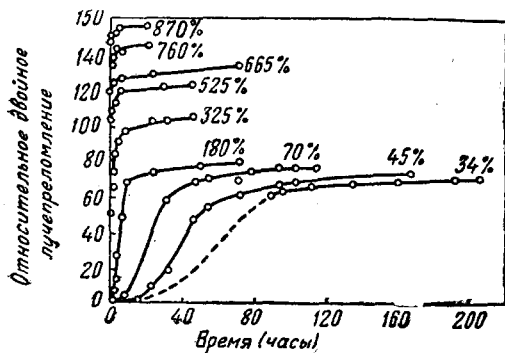


Рис. 5. Скорость кристаллизации невулканизированного каучука при различных растяжениях, по измерениям двойного лучепреломления. Температура 0°C (Трелоар²¹).

поперечные связи заметно влияют на конечную степень кристалличности. Более того, температура плавления кристаллов (~14°C), повидимому, не зависит от вулканизации. Тиссен и Виттштадт²⁰ проследили кристаллизационные изменения в растянутом вулканизированном каучуке, наблюдая двойное лучепреломление. Этот метод, одновременно с измерениями плотности, был применён нами²¹ для исследования скорости кристаллизации в сыром каучуке при 0°C и растяжениях от 34 до 870%.

Оптические данные (рис. 5) обнаруживают постепенное изменение скорости кристаллизации, начиная от слабо растяну-

того до полностью растянутого каучука, и не оставляют сомнений в том, что медленная кристаллизация нерастянутого каучука и очень быстрая кристаллизация сильно растянутого каучука представляют в основе один и тот же процесс. Оказалось, что плотность изменяется вполне аналогично двойному лучепреломлению, и конечное приращение плотности перед замерзанием составляет от $2,24\%$ для нерастянутого каучука, до $3,06\%$ для каучука, растянутого до 700% . Для растяжений выше 100% максимальное изменение плотности приблизительно пропорционально двойному лучепреломлению, а при растяжениях ниже 100% двойное лучепреломление сравнительно ниже благодаря несовершенной ориентации кристаллитов при малых растяжениях. В качестве вывода из этих опытов (которые, повидимому, подтверждаются рентгеновскими опытами Джемана и Фильда^{22, 43}) следует, что сравнительно малые удлинения приводят к довольно высокой степени ориентации кристаллитов в растянутом каучуке. Экстраполяция данных по плотности показывает²¹, что изменение плотности, соответствующее максимальному растяжению, составляет $3,75\%$. Таким образом, плотность кристаллов каучука должна быть на 4% выше плотности аморфного каучука.

Кривые рис. 4 и 5 согласуются с представлением о развитии кристаллитов из ядер, «которые могут быть просто упорядоченными соседними участками длинных цепных молекул»²².

Фильд¹⁵ определил из рентгенограмм относительное содержание кристаллической и аморфной частей в растянутом каучуке. Его данные, частично приведённые на рис. 6, показывают наличие до 80% кристаллического вещества при комнатной температуре как для сырого, так и для вулканизованного каучука. Это ещё не характеризует высшей достижимой степени кристаллизации, и сравнение двойного лучепреломления при 0 и 25°C ²¹ показывает, что при предельном растяжении при 0°C , вероятно, не менее 90% каучука закристаллизовано*).

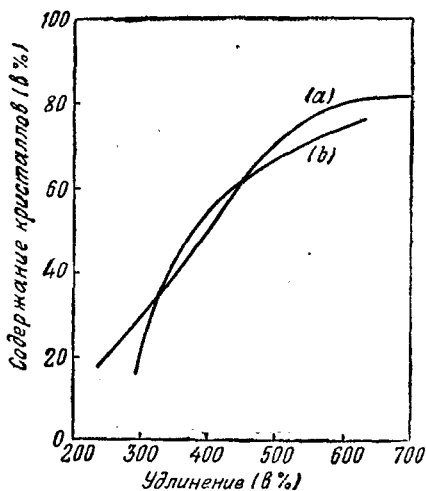


Рис. 6. Рентгеновское определение содержания кристаллитов в а) невулканизованном и б) вулканизованном каучуке (Фильд¹⁵).

* Полная кристаллизация невозможна в силу стерических затруднений: при известной степени роста кристаллитов вдоль аморфной части цепей, кристаллиты в такой мере затрудняют свободу движения ближайших аморфных участков, что вызывают их частичное застеклование⁴⁴. (Прим. перев.)

В нерастянутом каучуке кристаллы плавятся, если и не при точно определённой температуре, то во всяком случае в области выше 10°C ²³. Температура плавления постепенно повышается со временем лежания каучука в течение ряда лет. В этом отношении кристаллический каучук также отличается от кристаллических низкомолекулярных веществ. Температура плавления кристаллов в растянутом сыром каучуке влияет на температуру, при которой заданное растяжение вызывает определённую степень кристаллизации¹⁴. Объясняя эффекты подобного рода, Олфрей и Марк²⁴ указывают, что свободная энергия кристаллита при последовательном присоединении к нему сегментов неупорядоченной молекулы возрастает на постоянную величину с каждым прибавляемым сегментом, тогда как понижение свободной энергии «аморфной» или статистически запутанной части молекулы становится (как показывает статистическая теория) постепенно всё меньшим с каждым сегментом, вычитаемым из её длины. Кристаллизация продолжается до того состояния, при котором увеличение свободной энергии кристаллического компонента компенсируется уменьшением свободной энергии аморфного компонента. Поэтому повышение температуры не приводит к плавлению кристалла как целого, но лишь смещает точку равновесия, помогая большему отрезку молекулы отделиться от решётки.

Грубо, но зато более наглядно можно сказать, что некристаллизованная часть молекулы всегда стремится оттащить кристаллическую часть той же молекулы от решётки. В процессе кристаллизации аморфная часть становится более натянутой, и, наконец, достигается состояние, при котором результирующее молекулярное напряжение вследствие термического движения аморфной части компенсируется притягательными силами в решётке. Предполагают, что с течением времени некоторые молекулярные клубки распускаются и молекулярное напряжение релаксирует, создавая возможность дальнейшей кристаллизации. Для получения состояния кристаллизации, соответствующего начальному состоянию, необходимо поэтому повысить температуру.

Возможно, что высокая прочность вулканизированного каучука связана с кристаллизацией при растяжении, подобно тому как прочность текстильных волокон связана со степенью ориентации их молекул²⁵. Марк¹⁶ высказывает мнение, что кристаллические элементы определяют прочность, тогда как аморфные элементы определяют гибкость или растяжимость. Влияние кристаллизации на понижение пластического течения в сыром каучуке, как видно из рис. 7¹⁴, очень заметно. Течение с растяжением быстро увеличивается до начала кристаллизации, затем, достигнув максимума, падает. Влияние переплетения, которое рассматривалось как фактор взаимной связи молекул (§ 4), не может быть, конечно, настолько сильным, чтобы устранить течение при высоких растяжениях, но оно достаточно велико, чтобы сохранить структуру до начала кристаллизации, которая приводит к образованию новых и более прочных межмолекулярных связей.

Обратный эффект — увеличение пластичности кристаллического тела благодаря наличию высокомолекулярного аморфного компонента — проявляется в материале типа полиэтилена. Полиэтилен кристаллизуется почти непосредственно после охлаждения и имеет сравнительно малую растяжимость, но он содержит довольно много аморфного вещества, связывающего кристаллиты между собою и придающего материалу гибкость и пластичность, в отличие от химически схожего парафина, который характеризуется хрупкостью и отсутствием гибкости.

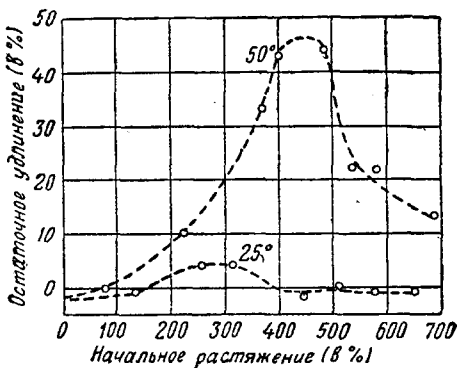


Рис. 7. Пластическая деформация в сыром каучуке в течение 1 часа при указанных растяжениях (Трелоар¹⁴).

Краткое замечание необходимо сделать о гуттаперче и балате. Общепринято, что молекулы этих двух видов каучука отличаются от молекул натурального каучука, соответственно, лишь как транс- и цис-изомеры. Повидимому, трансгруппировка способствует кристаллизации, так как гуттаперча и балата легко кристаллизуются при комнатной температуре и плавление кристаллов проис-

ходит лишь около 60°C*).

Необходимо ещё упомянуть, что так называемая β-аномалия в кривой теплоёмкости каучука²⁶ недавно была объяснена искажениями, вызванными кристаллизацией при -10—20° С²⁷.

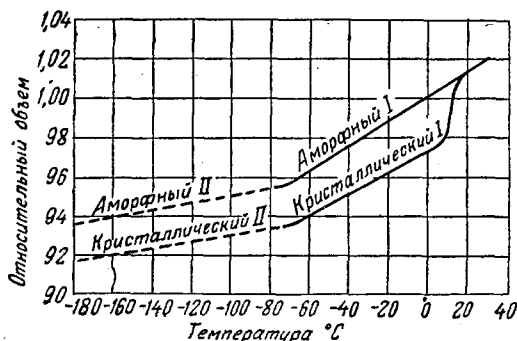


Рис. 8. Изменение объема с температурой для очищенного каучука, с переходом «второго рода» при -72°C и плавлением кристаллов при 11°C (Беккедадь¹⁸).

§ 6. Переход в стеклообразное состояние

Для наших сведений о переходе из эластического в стеклообразное

состояние важную роль сыграла работа Беккедаля и его сотрудников. Как видно из рис. 8¹⁸, этот переход, который выражается

*) Работы Бунна⁴⁵ выяснили, что в различиях каучука и гуттаперчи, кроме цис- и транс-изомерии, важную роль играет ротационная изомерия, обусловленная наличием барьера вращения. (Прим. перев.)

в изменении коэффициента расширения, примерно, в три раза, является общим для аморфного и кристаллического каучука. Температура перехода (-70°C) проявляется и в изменении ряда других физических свойств: диэлектрической постоянной¹⁸, теплоёмкости^{26,28} и теплопроводности^{29*}).

Этот низкотемпературный переход, называемый переходом второго рода, связан с переходом аморфного каучука из эластического в стеклообразное состояние. Вряд ли можно сомневаться в том, что изменение механических свойств здесь связано с потерей свободы молекулярного движения, когда теряется относительная свобода вращения вокруг валентных связей и атомы становятся, как в стекле, относительно закреплёнными в своём положении. Невозможно точно сказать, как эта потеря свободы молекулярного движения приводит к изменению таких физических свойств, как термическое расширение. Наличие перехода в кристаллическом каучуке представляет, несомненно, трудности для объяснения. Олфрей и Марк⁴⁰ считают, что теория, объясняющая переход изменением молекулярного вращения, подтверждается рентгеновскими данными Мюллера³⁰ по вращению молекул в кристаллах парафина, но следует заметить, что наблюдения Мюллера относятся к переходам вблизи точки плавления. Напомним, что кристаллический каучук содержит значительное количество ($\approx 30\%$) аморфного компонента, но если эффект перехода относится просто к остаточному аморфному компоненту, он должен быть гораздо меньше в «кристаллическом», чем в аморфном материале. В действительности объёмные изменения почти идентичны, и хотя перелом кривой теплоёмкости резче в аморфном, чем в «кристаллическом» каучуке²⁸, но различие не очень велико.

*) Бойер и Спенсер⁴⁶ в своей последней работе приводят для некоторых исследованных ими полимеров следующую таблицу:

Название полимера	$T_m^{\circ}\text{C}$	$\beta_1 \cdot 10^4$	$\beta_2 \cdot 10^4$
Полиэтилен	81	9,4	17,1
Стиролой	82	5,4	6,7
Буна s-1	82	7,1	12,0
Буна s-2	—	5,5	—
Найлон	49	3,9	4,9
Метилметакрилат	71	3,1	5,7

где T_m — температура перехода, β_1 и β_2 — коэффициенты термического расширения ниже и выше T_m ; последняя строчка взята из работы Робинсона и др.⁴⁷ Бойер и Спенсер нашли, что для двухкомпонентных систем (полистирол + полиолефин) кривые T_m и $\Delta\beta = \beta_2 - \beta_1$ лежат между соответствующими значениями для чистых полимеров; кополимеры показывают монотонное изменение T_m между T_m чистых полимеров. Произведение $\beta_2 T_m$ почти для всех полимеров (различные каучуки, найлон, эфиры и целлюлозы) лежит в пределах 0,12 — 0,20. (Прим. перев.)

Дальнейшая трудность связана с тем наблюдением, что переход в теплопроводности при понижении температуры наступает иногда при температуре, лежащей на 50°C ниже равновесной температуры перехода²⁹. Стеклообразное состояние обычно рассматривают как неравновесное состояние, в котором жидкая структура «фиксирована», но трудно допустить, чтобы переход к переохлаждённой жидкости мог быть настолько затянут. Этот вопрос требует дальнейшего экспериментального исследования.

Если принять гипотезу, объясняющую переход в стеклообразное состояние прекращением вращения около простой связи, то эффект может быть обусловлен силами: 1) между группами атомов в самой молекуле и 2) между данной молекулой и соседними. Следует предположить, что в случае легко кристаллизующихся видов каучука (полиизопрен, полиэтилен) влияние межмолекулярных сил или сил «решётки» является преобладающим, тогда как в случае более сложных молекул (полиметилметакрилат) энергетический барьер внутреннего вращения довольно высок, а такое внутреннее «торможение» может сильнее определить низкотемпературный переход, чем влияние межмолекулярных сил. Этим можно объяснить различие между полиметилакрилатом, который эластичен при комнатной температуре, и полиметилметакрилатом, который становится высокоэластическим около 90°C ³¹. С другой стороны, температура перехода многих полимеров, в нормальном состоянии стеклообразного характера, может быть понижена на десятки градусов введением «пластификаторов» (или более точно «эластификаторов»). Это справедливо, например, для метилметакрилата³¹, что вызывает сомнения в правильности гипотезы внутреннего торможения. «Эластификатор» понижает силы межмолекулярного взаимодействия, но он не может влиять на силы, ограничивающие вращение в отдельной молекуле.

В других случаях температура перехода может быть повышена введением посторонних молекул. Это происходит при введении дивинилбензола в полистирол и объясняется образованием поперечных связей, уменьшающих подвижность молекул³². Повышение температуры перехода при вулканизации каучука серой объясняется таким же образом³², но в этом случае сомнительно, является ли образование поперечных связей единственным или хотя бы наиболее важным фактором изменений, так как простое присоединение серы к молекуле, без образования мостиков, должно повышать межмолекулярные силы и этим путем влиять на температуру перехода³³.

Какой бы ни была точка зрения на относительную важность различных перечисленных факторов в переходе от стеклообразного к эластичному состоянию, все согласны с тем, что при температуре перехода атомы молекулярной цепи перестают быть фиксированными, как в твёрдом теле, и приобретают некоторую степень подвижности, сравнимую с подвижностью молекул в жидкости, но ограниченную, конечно, их взаимной связанностью как звеньев единичной цепи. Как

и в случае жидкости, можно рассматривать, что атомы цепи нормально занимают потенциальные «ямки», из которых они время от времени выскакивают, получая необходимую тепловую энергию.

Будет ли вещество высокоэластическим или нет, зависит от того, получат ли атомы за время наблюдения количество энергии, достаточное для выскакивания из потенциальных «ямок». Отсюда следует, что вещество может быть каучукоподобным при медленной деформации и не обладать этим свойством при быстрой деформации. Этот вопрос был изучен Александровым и Лазуркиным³⁴, которые исследо-

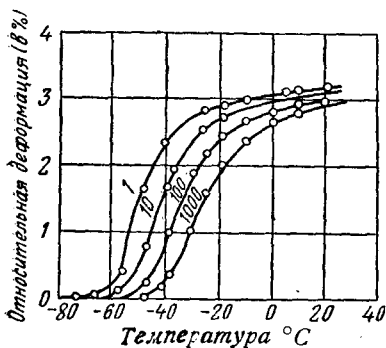


Рис. 9. Зависимость амплитуды деформации вулканизированного каучука (30% S) от температуры; около кривых указана частота колебаний в минуту (Александров и Лазуркин³⁴).

вали соотношение между амплитудой колебаний и температурой в каучуках, подвергнутых переменной силе сжатия, изменяющейся по частоте от 1 до 1000 колебаний в минуту. На типичном для их результатов рис. 9 видно, что температура перехода для вулканизированного каучука поднимается примерно на 20°С при увеличении частоты колебаний от 1 до 1000 в 1 мин. Эти кривые можно интерпретировать на основе следующего уравнения:

$$D = D_{\infty} (1 - e^{-t/\tau}),$$

связывающего деформацию D со временем t действия постоянной силы; D_{∞} — деформация при $t = \infty$.

В этом уравнении τ имеет смысл времени релаксации, или «времени ориентации» молекул, и связано с потенциальным барьером U , ограничивающим изменение формы молекулы, обычным уравнением

$$\tau = A e^{U/kT}.$$

Это соотношение хорошо передаёт экспериментальные данные. Можно надеяться, что определение U для различных материалов поможет понять процессы молекулярной ориентации и вязкого течения в полимерах.

§ 7. Кинетическая теория молекулярной сетки

Возвратимся теперь к развитию кинетической теории эластичности, уже кратко рассмотренной в § 2. Формула распределения, выведенная Гуттом и Марком⁴ и Куном², даёт распределение длин парафиновой цепи

$$p(x, y, z) dx dy dz = \frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} e^{-\beta^2(x^2 + y^2 + z^2)} dx dy dz, \quad (1)$$

где $p(x, y, z)$ — вероятность цепи, имеющей компоненты длины x, y и z по трём координатным осям. В этом уравнении

$$\frac{1}{\beta^2} = \frac{2}{3} l_c^2 z \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}, \quad (1a)$$

где l_c — длина связи C—C, z — число связей в цепи и $(180^\circ - \theta)$ — валентный угол. Для того чтобы сделать наглядной функцию распределения, выражаемую уравнением (1), вообразим один конец цепи A каждой молекулы закрепленным в начале координат O и рассмотрим распределение координат другого конца B . Согласно уравнению (1), наиболее вероятное положение B будет при $x=y=z=0$, т. е. наиболее вероятно, что конец цепи B совпадает с её началом A .

Плотность вероятности падает при удалении от O на кривой рис. 10а, выражаемой функцией

$$p(x) = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 x^2}.$$

Это не означает, что наиболее вероятная длина цепи, когда рассматриваются все направления, равна нулю. Для того чтобы убедиться в этом, обозначим длину цепи через $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ и определим число молекул, для которых конец B лежит в пределах объёма, ограниченного сферами с радиусами r и $r + dr$. Из уравнения (1) следует^{2, 53}:

$$p(r) dr = \frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} \cdot 4\pi r^2 e^{-\beta^2 r^2} dr, \quad (2)$$

где $p(r)$ равно нулю при $r=0$ и достигает максимума при $r = \frac{1}{\beta}$ (рис. 10б). Уравнения (1) и (2) соответствуют тем уравнениям, которые встречаются в кинетической теории газов: 1) для распределения компонент скорости в данном направлении и 2) для распределения общей скорости (при учёте всех направлений⁵⁵).

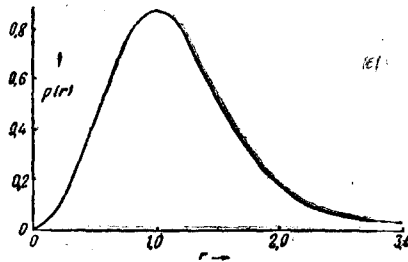
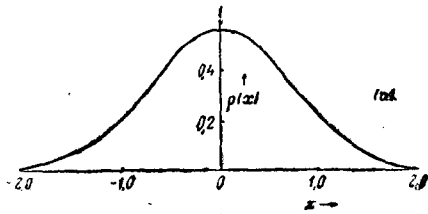


Рис. 10. Теоретическое распределение длин молекул.

а) Компонента длины в заданном направлении

$$p(x) = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 x^2},$$

б) Полная длина в любом направлении

$$p(r) = \frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}} r^2 e^{-\beta^2 r^2}.$$

§ 8. Работа Куна

Для упрощения проблемы эластичности молекулярной сетки Кун⁸ сделал следующие предположения:

- 1) все молекулы имеют одинаковую длину цепи;
- 2) распределение компонент длины молекул выражается уравнением (1);
- 3) при растяжении увеличение компонент длины каждой молекулы происходит в том же отношении, как и компонент длины макроскопического каучука;
- 4) объём каучука при деформации остаётся постоянным.

Кун прежде всего находит выражение, связывающее энтропию S отдельной молекулы с компонентами её длины; на основании уравнения Больцмана $S = k \ln p$ и уравнения (1) получается

$$S = c_1 - k\beta^2 (x^2 + y^2 + z^2), \quad (3)$$

где c_1 — константа. Умножая S на число молекул, имеющих компоненты длины (x, y, z) по уравнению (1), и интегрируя, можно найти выражение полной энтропии S совокупности N молекул в нерастянутом состоянии. Если образец растянут в x -направлении на долю γ , то распределение длин молекул в растянутом состоянии [с учётом допущений (3) и (4)] будет следующим:

$$p'(x, y, z) dx dy dz = \frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} e^{-\beta^2 [x^2(1+\gamma)^2 + (y^2 + z^2)(1+\gamma)]} dx dy dz. \quad (4)$$

Полная энтропия S' , соответствующая растянутому состоянию, получается из уравнения (4) подстановкой его в уравнение Больцмана вместо уравнения (1). Пренебрегая степенями γ выше второй, получаем следующее приближённое выражение для изменения энтропии при растяжении:

$$S' - S = -\frac{3}{2} Nk\gamma^2. \quad (5)$$

Согласно Куну, это ещё не есть полное изменение энтропии при растяжении. Уравнение (5) представляет лишь парциальное изменение энтропии, вызванное изменением r_1 — расстояния между концами молекулы. Но так как молекула имеет не только «длину» r_1 , но также и «ширину» r_2 и «толщину» r_3 , то к уравнению (5) надо добавить доли полной энтропии, определяемые значениями r_2 и r_3 . Это дополнительное изменение энтропии при растяжении равно $-Nk\gamma^2$ для каждого из значений r_2 и r_3 , вследствие чего

$$S' - S = -\frac{7}{2} Nk\gamma^2. \quad (5a)$$

Прилагая термодинамическое соотношение между силой F и энтропией⁴⁴,

$$F = \left(\frac{dw}{de} \right)_T = -T \left(\frac{dS}{dT} \right)_T, \quad (6)$$

Кун получил линейное соотношение для кривой деформации:

$$F = 7 NkT\gamma. \quad (7)$$

В таком виде работа Куна, однако, вызывает критику. Из работы Уолла (см. § 9) следует³⁶, что введение значений r_2 и r_3 в выражение для изменения энтропии при растяжении является неправильным. Рассматривая растяжение молекулы, один конец её предполагают закреплённым, а другой — находящимся в элементе объёма $dx dy dz$. Энтропия связана с вероятностью того, что конец молекулы находится в этом элементе объёма, что, в свою очередь, определяется числом возможных конфигураций молекулярной цепи, совместимых с данными значениями x , y и z . При подсчёте этих конфигураций все значения r_2 и r_3 автоматически учитываются, и поэтому расчёт их самостоятельного участия в полной энтропии является излишним. Поэтому приближённым выражением для изменения энтропии следует считать уравнение (5), а не уравнение (5а)*.

Нами было также показано³⁶, что если не вводить упрощения Куна о пренебрежении степенями γ выше γ^2 в расчёт изменения энтропии при растяжении, то получающаяся точная форма кривой деформации уже не будет линейной, а определится соотношением:

$$F = NkT \left(\alpha - \frac{1}{d^2} \right), \quad (8)$$

где $\alpha = (1 + \gamma)$ выражает отношение длин в x -направлении после и до растяжения.

Такое исправление приводит к результату, который согласуется с выводами Уолла, полученными другим методом. Рассмотрим теперь метод Уолла.

§ 9. Работа Уолла

Уолл^{37,50} в своей теории использует те же четыре основных допущения, из которых исходит и Кун. Распределение длин (т. е. расстояний между концами) системы N_0 одинаковых молекул в недеформированном состоянии предполагается заданным уравнением (1) Куна. Предполагается также, что удлинение (или сжатие), при котором длина изменяется в отношении $\alpha:1$, изменяет компоненты длины всех молекул в том же отношении, в котором изменяются x -, y - и z -размеры образца каучука, так что распределение молекулярных длин в деформированном состоянии описывается уравнением (4), если α

*) О роли энергетического барьера при вращении см. 48,49.

подставить вместо $1 + \gamma$. Уолл вычисляет вероятность P распределения длин молекул по уравнению (4), если вероятность того, что данная молекула имеет компоненты длины (x, y, z) , определяется уравнением (1); тем же путём он определяет вероятность P_0 наиболее вероятного (равновесного) распределения. Для относительной вероятности в растянутом и нерастянутом состоянии он получает выражение

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{N_0}{2} \left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3 \right).$$

Изменение энтропии, сопровождающее деформацию, легко получается из этого соотношения, если учесть, что $S = k \ln P$. Для кривой

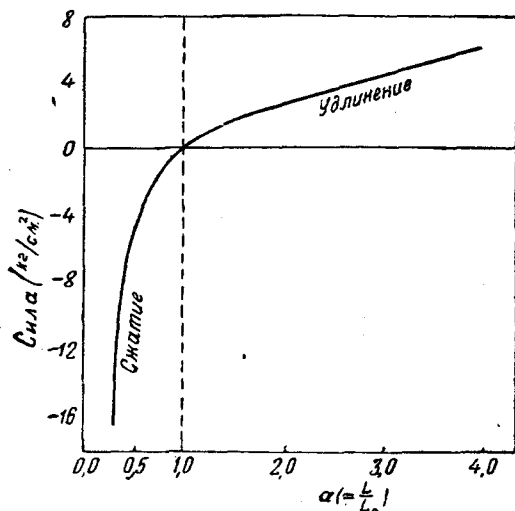


Рис. 11. Теоретическая кривая сила-деформация для молекулярной сетки при $M = 15\,000$ и $T = 298^\circ\text{К}$.

рис. 11 показана кривая, представляемая уравнением (9).

Деформация сдвига была также рассмотрена Уоллом⁸⁷, причём метод отличался лишь в деталях от предыдущего.

Если σ — величина сдвига, то для энергии упругости получается следующий результат:

$$W = \frac{1}{2} Nk T \sigma^2 = \frac{1}{2} G \sigma^2, \quad (10)$$

где G — модуль упругости. При сдвиге, следовательно, зависимость деформации от напряжения является линейной, тогда как при удлинении или одностороннем сжатии — нелинейной. Уравнение (10) можно вывести также при помощи основного метода Куна⁸⁶.

растяжения образца с начальной площадью сечения 1 см^2 этим путём получается

$$F = NkT \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) =$$

$$= -\frac{\rho RT}{M} \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right). \quad (9)$$

В этом уравнении, которое идентично с исправленным уравнением Куна, F — сила на 1 см^2 (отнесенная к нерастянутому сечению), ρ — плотность и M — молекулярный вес, который здесь означает вес между узловыми точками сетки. Следует заметить, что уравнение (9) одинаково приложимо к растяжению и к одностороннему сжатию. На

Метод подхода Уолла превосходит метод Куна в том отношении, что он не содержит малообоснованных предположений о значении энтропии отдельной молекулы [см. уравнение (3)].

Любопытно, что уравнения (9) и (10) содержат только одну молекулярную константу M — молекулярный вес между узловыми точками. Поэтому формулы должны быть приложимыми не только к сетке парафиновых цепей, но и ко всякому каучуку, в котором распределение молекулярных длин выражается формулой типа формулы Куна, например, к натуральному каучуку, в котором не все С—С-связи допускают вращение. Однако важно напомнить начальные допущения. Прежде всего функция распределения (1) по Куну применима лишь до тех пор, пока молекула не растянута до полной длины. Уравнения (9) и (10), основанные на уравнении (1), не могут быть приложимыми, если деформация (удлинение, сжатие или сдвиг) настолько велика, что основные части молекулы полностью, или почти полностью, растянуты.

Во-вторых, очевидно, что предположение об одинаковой длине всех молекул не выполняется даже приближенно. При наличии распределения длин цепей более короткие цепи полностью вытянутся уже при сравнительно небольших растяжениях, что должно ещё более ограничивать область применимости уравнения Уолла. Однако, несмотря на эти трудности, уравнение (9) даёт достаточно удовлетворительное выражение связи напряжения и деформации в вулканизованном каучуке (см. ниже).

§ 10. Другие попытки решения проблемы молекулярной сетки

Методы Куна и Уолла не являются единственными методами, применявшимися к решению проблемы эластичной сетки. Они были описаны первыми, и несколько более подробно, лишь потому, что в них наиболее ясно выражены общие принципы подхода и природа возникающих трудностей.

Пельцер³⁸ заметил, что если выразить энтропию отдельной молекулы, как функцию лишь x -ординаты (что соответствует растяжению в x -направлении), прилагая формулу $S = k \ln p$ к уравнению (1), то можно получить соответствующее напряжение f :

$$f = 2kT\beta^2 x,$$

которое исчезает лишь при $x = 0$. Это, очевидно, неприложимо к куску каучука. Поэтому Пельцер предполагает, что следует исходить из функции распределения для r -значений [уравнение (2)]. Это даёт для f

$$f = -kT \frac{d}{dr} [\ln p(r)] = kT \left(2\beta^2 r - \frac{2}{r} \right).$$

Напряжение в этом случае исчезает при $r_0 = \frac{1}{\beta}$. Обозначая $r/r_a = \alpha$, получаем для деформации отдельной молекулы

$$f = 2\beta kT \left(\alpha - \frac{1}{\alpha} \right).$$

Величина напряжения при деформации каучука в целом предполагается равной просто Nf , где N — число молекул.

Получающаяся кривая не отличается значительно по форме от кривой Уолла [уравнение (9)], но рассуждение Пельцера является, очевидно, неудовлетворительным и произвольным. Оно приводит к неправильному выводу, что молекула при длине, меньшей, чем наиболее вероятная длина $\frac{1}{\beta}$, должна проявлять сжимающее усилие в направлении своей длины, величина которого должна стать бесконечной при $r = 0$. Так как по уравнению (1), при нахождении конца A молекулы в начале координат, плотность вероятности для другого конца B максимальна при совпадении B и A , ясно, что единственной силой, которую законно можно признать существующей между концами простой молекулы, является упругая сила, исчезающая при $r = 0$. Если в данный момент конец B будет на расстоянии r , которое меньше наиболее вероятного расстояния r_0 , то в следующий момент, хотя и более вероятно, что расстояние от начала увеличится, но при этом не будет никакого предпочтения в направлении, и поэтому движение конца B нельзя рассматривать как радиальное, каким оно было бы при действии отталкивательной силы из центра. Поэтому уравнение (2) не может служить основой для вычисления энтропии отдельной молекулы. Вообще представление об энтропии отдельной молекулы содержит так много неясностей, что лучше его избегать.

Гут и Джемс^{39, 51} подошли к проблеме сетки молекулярных цепей, используя предположение о постоянстве объема при растяжении. Обозначая L_x , L_y и L_z — длины сторон образца, имеющего первоначально форму кубика с ребром в 1 см, можно поэтому написать

$$L_y = L_z = \sqrt{\frac{1}{L_x}}.$$

Вероятность того, что кусок каучука имеет размеры L_x , L_y и L_z , получается следующей (слегка изменяя обозначения):

$$p \cdot dL_x dL_y dL_z = A e^{-\beta^2 (L_x^2 + L_y^2 + L_z^2)} dL_x dL_y dL_z, \quad (11)$$

что после подстановки соотношения между L_x , L_y и L_z и умножения на число молекул N приводит к следующему виду кривой деформации:

$$F = 2NkT\beta^2 \left(L_x^2 - \frac{1}{L_x} \right). \quad (12)$$

Гут и Джемс, таким образом, предвосхищают общую форму уравнения Уолла (9). Их метод, однако, неудовлетворителен в том отношении, что уравнение (11) представляет вероятность молекулы, имеющей компоненты длины L_x , L_y и L_z , и отсутствует обоснование возможности его использования для выражения вероятности этих длин для целого образца каучука*).

§ 11. Сравнение теории с опытом

Гут и Джемс³⁹ показали, что теоретическое уравнение типа (9) хорошо согласуется с экспериментальными данными Мейера и Ферри⁹ по удлинению каучука и данными Шеппарда и Клапсона⁴¹ по одностороннему сжатию каучука, если, однако, принять различные M для обеих ветвей кривой (растяжения и сжатия). Этого следовало ожидать при различии применённых образцов каучука. Однако, в работе Шеппарда и Клапсона⁴¹ приведены данные также и по растяжению тех же образцов каучука, которые испытывались в опытах по сжатию, и казалось бы более правильным сравнить с теоретической формулой данные из одной группы опытов. Подходящие данные для такого сравнения представлены на рис. 12, на котором $\lg F$ (сила сжатия или растяжения в $кг/см^2$ на первоначальное сечение) отложен против $\lg \alpha$ (логарифмическая шкала необходима для выражения очень широкой области F). Для больших растяжений или сжатий уравнение (9) приближённо имеет вид $F = \frac{\rho RT}{M} \alpha$ и $-F = \frac{\rho RT}{M} \cdot \frac{1}{\alpha^2}$ (представлены на рис. 12 прямыми линиями с наклоном 1 и 2). Пересечения A и A' этих линий с осью $\lg F$ дают значения $\frac{\rho RT}{M}$. Как видно, уравнение Уолла очень хорошо передаёт экспериментальные данные, особенно на ветви сжатия, но всё же необходимо принять различные значения M (13 000 и 8 400) для выражения обеих ветвей. Значения M

*) Флори⁵² указывает, что в формуле Гута-Джемса (12) неверны размерности, так как N означает в уравнении (12) число цепей, пересекающих единицу площади поперечного сечения, тогда как N — число цепей в единице объёма.

Самим Флори⁵² эластическая деформация сетки рассмотрена на основании деформации средней «ячейки» сетки, образованной четырьмя отрезками цепей между данным узлом и четырьмя ближайшими узлами. Флори пришёл к тому же уравнению эластической деформации, которое было получено Уоллом и Куном-Тредлоаром. При численных расчётах эластической деформации вулканизованного каучука, кроме узлов, заданных химическими связями при вулканизации, оказалось необходимым учесть в известной мере узлы переплетения цепей и узлы между частями одной и той же цепи. Флори пришёл к интересному выводу, что число узлов, определяющих механическую деформацию, совпадает с числом узлов, определяющих ограниченное набухание вулканизованного каучука, причём модуль упругости набухшего каучука оказывается приблизительно обратно пропорциональным $\frac{5}{3}$ — степени относительной величины набухания в данном растворителе.
(Прим. перев.)

имеют ожидаемый порядок величины, но трудно понять, почему эффективный молекулярный вес при растяжении должен быть на 50% больше, чем при сжатии. Всё же получить такой порядок совпадения при изменении α до 300 раз не так уже плохо, особенно учитывая очень общий характер теоретических допущений.

Следует заметить, что данные Шеппарда и Клапсона по сжатию были получены не прямым сжатием каучука, а двусторонним растяжением путём надувания шарика. Необходимость в таком косвенном

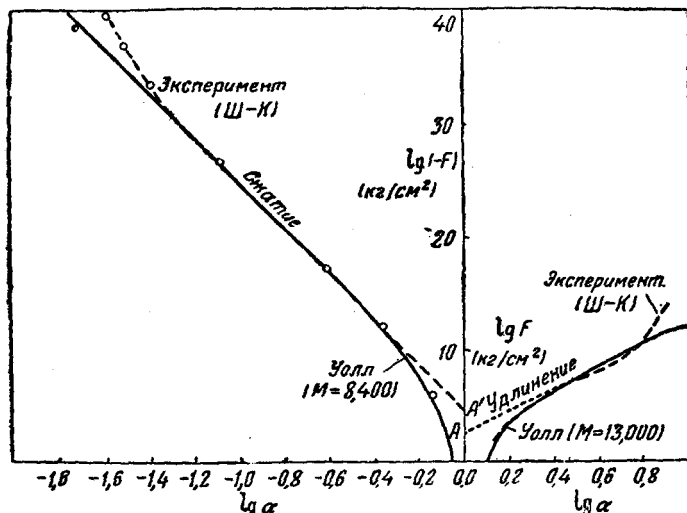


Рис. 12. Сравнение теоретической кривой сила-деформация с экспериментальными данными Шеппарда и Клапсона по растяжению и сжатию вулканизированного каучука.

методе обусловлена тем, что кусок каучука можно сжимать лишь в небольшой мере (например, до 50%) для того, чтобы не возникли серьёзные осложнения от выпучивания образца, принимающего бочёнкообразную форму. Принимая объём при деформации постоянным, можно двустороннее растяжение в плоскости xz считать эквивалентным одностороннему сжатию в x -направлении и этим путём получить гораздо большее уменьшение x -размеров (до 1/40 первоначального значения).

Значительный рост F выше теоретической кривой при растяжениях или сжатиях вблизи точки разрыва можно объяснить упорядочением молекул вблизи их полного растяжения, что не принимается во внимание при теоретической трактовке. Из чрезвычайно высокой кристалличности, наблюдаемой в каучуке при линейном растяжении, следует, что в полностью растянутом каучуке молекулы почти целиком лежат в направлении растяжения. Аналогично, при сжатии или двустороннем растяжении, разумно предположить, что около точки разрыва почти

все молекулы лежат полностью в плоскости растяжения. Поэтому, если разрыв не наступает, то каждая из двух ветвей кривой деформации должна асимптотически приближаться к вертикальной линии, представляющей предел растяжения сетки. Хотя это условие не достигается, но приближение к нему несомненно, и принимая, что в точке разрыва сетка полностью растянута, можно сравнить это растяжение с теоретическим максимальным растяжением.

§ 12. Максимальная растяжимость молекулярной сетки

а) Линейное растяжение. Предполагая, что в полностью растянутой сетке каждая молекула имеет свою наибольшую возможную длину l_m , можно легко рассчитать растяжимость. Если в нерастянутой сетке x_1, x_2, x_3, \dots — численные значения x -компоненты длины отдельной молекулы, то после растяжения они станут равными l_m . Максимальную растяжимость в x -направлении можно поэтому принять равной l_m/\bar{x} , где \bar{x} — среднее значение x_1, x_2 . Из уравнения (1) $\bar{x} = 1/\beta \sqrt{\pi}$. Для цепи из z звеньев длины l_c , соединённых без ограничений, создаваемых валентными углами, значение $l_m = z l_c$, откуда получается соотношение

$$\frac{1}{\beta^2} = \frac{2}{3} l_c^2 z,$$

и максимальное растяжение равно $\left(\frac{3}{2} \pi z\right)^{\frac{1}{2}} = 2,17 \sqrt{z}$.

Рассмотрим теперь значение, придаваемое z -эффективному числу свободно вращающихся связей в цепи каучука.

Рис. 13 изображает часть цепи каучука, содержащую два остатка изопрена, где $C_1 - C_8$ — углеродные атомы цепи. Система $C_1 C_2 C_3 C_4$ жёсткая; она эквивалентна связи длиной 3,09 Å (принимая обычные длины и углы связей), свободно вращающейся около оси $C_3 - C_4$. Ближайшая длинная связь $C_5 C_6$ имеет то же движение относительно $C_4 C_5$, что и $C_1 C_4$. Сравнительно короткая связь $C_4 C_5$ действует поэтому подобно шарниру между связями $C_1 C_4$ и $C_5 C_6$, так что цепь каучука в результате становится похожей на систему шарнирно связанных изопреновых остатков. Остаток изопрена имеет молекулярный вес 68, откуда при $M = 13\,000$ приближённое значение $z = 13\,000/68$, или 191, и максимальное линейное растяжение определяется $\alpha = 30$; это почти в четыре раза больше действительной растяжимости ($\alpha = 7,6$).

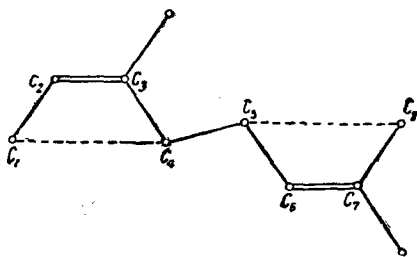


Рис. 13. Сегмент цепи полиизопрена.

б) Двустороннее растяжение. Максимум двустороннего растяжения можно подсчитать аналогичным образом. Если r_1, r_2, \dots — проекции длин молекул в плоскости yz , перпендикулярной к направлению сжатия, то при полном растяжении сетки все эти значения приближаются к l_m . Максимальное растяжение (определяемое изменением длины линии в плоскости yz) равно поэтому $\frac{l_m}{\bar{r}}$, где \bar{r} — среднее значение r_1, r_2, \dots . Распределение r -значений приближённо задается функцией, аналогичной уравнению (2):

$$p(r) dr = \frac{\beta^2}{\pi} \cdot 2\pi r e^{-\beta^2 r^2} dr,$$

откуда $\bar{r} = \frac{V\pi}{2\beta}$, и максимальное линейное растяжение равно $\left(\frac{6z}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} = 1,38$.

Если a — длина в x -направлении линии с первоначальной длиной, равной единице, то линейное растяжение в плоскости yz равно $\frac{1}{V a}$ (так как объём постоянен). Линейное растяжение, соответствующее наименьшему значению a , отмеченному Шеппардом и Клапсоном ($a = 0,0257$), равно поэтому 6,25. Принимая $M = 8400$, находим $z = 123$, и максимальное теоретическое растяжение составляет 15,3, что в 2,5 раза больше экспериментальных данных.

Расхождение между экспериментальными значениями растяжимости в обоих случаях и растяжимостью, вычисленной на основе молекулярных весов, удовлетворяющих уравнению Уолла, получается значительным. Различные причины можно выставить для объяснения этого расхождения. Во-первых, очевидно, что разрыв может наступить до полного растяжения сетки, вследствие чего истинная растяжимость должна быть всегда меньше теоретической, хотя вряд ли можно ожидать такого большого расхождения. Во-вторых, теория предполагает, что все молекулы имеют одинаковую длину цепи, тогда как на практике должно быть широкое распределение длин цепей; впрочем, трудно оценить влияние этого обстоятельства на растяжимость. В-третьих, что, вероятно, наиболее важно, источник ошибок может лежать в применении формулы Куна к распределению длин молекул, что составляет основу теории Уолла. Вывод формулы Куна содержит допущения, которые нельзя точно прилагать к реальным молекулам. Сюда относятся предположения о том, что: 1) каждая связь цепи обладает полной свободой вращения, так что все конфигурации рассматриваются с одной и той же энергией, и 2) можно пренебречь объёмом цепи, так что движение одной части цепи не встречает препятствий со стороны другой. В отношении (1) следует заметить⁴², что энергетический барьер, ограничивающий вращение около простой связи, обычно таков, что некоторые положения вблизи угла в 120°

занимаются наиболее легко. Если три энергетических барьера имеют одинаковую высоту, то вероятность занятия каждого положения будет одинаковой, и результирующее распределение конфигураций — почти таким же, как и при свободном вращении (если только высота барьеров вообще не останавливает вращения). Но если потенциальные барьеры имеют различную величину, то некоторые положения будут более вероятными, чем другие, и может получиться значительное отклонение от случайного распределения. Каждый из указанных эффектов, вероятно, вызывает увеличение средней длины цепи, т. е. понижает растяжимость. Приведенный выше анализ экспериментальных данных показывает, что действительная средняя длина цепи каучука должна быть в 2,5—4 раза больше средней длины, вычисляемой из статистического расчёта.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Meyer, G. Susich u. E. Valko, *Koll. Z.*, **59**, 208, 1932.
2. W. Kuhn, *Koll. Z.*, **67**, 2, 1934.
3. W. Kuhn, *Koll. Z.*, **76**, 258, 1936.
4. E. Guth u. H. Mark, *Monatsch. Chem.*, **65**, 93, 1934.
5. T. Griffith, *Canad. J. Res.*, **10**, 486, 1934.
6. E. Mack, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2757, 1934.
7. G. Gee, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 1171, 1940.
8. H. Pelzer, *Rep. Prog. Phys.*, **6**, 330, 1939.
9. K. Meyer u. C. Ferri, *Helv. Chim. Acta*, **18**, 570, 1935.
10. W. Wiegand a. J. Snyder, *Trans. J. R. J.*, **10**, 234, 1934.
11. L. Treloar, *Trans. Faraday Soc.*, **38**, 293, 1942.
12. K. Meyer, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 148, 1936.
13. W. Busse, *J. Phys. Chem.*, **36**, 2862, 1932.
14. L. Treloar, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 538, 1940.
15. I. Field, *J. Appl. Phys.*, **12**, 23, 1941.
16. H. Mark, *J. Phys. Chem.*, **44**, 764, 1940.
17. K. Meyer u. H. Mark, *Ber.*, **61**, 1939, 1928.
18. N. Bekkedahl, *Bur. Stand. J. Res.*, **13**, 410, 1934.
19. N. Bekkedahl a. L. Wood, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 381, 1941.
20. P. Thiessen u. W. Wittstadt, *Z. Physik. Chem.*, **41**, 33, 1938.
21. L. Treloar, *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 84, 1941.
22. S. Gehman a. I. Field, *J. Appl. Phys.*, **10**, 564, 1939.
23. N. Bekkedahl a. L. Wood, *J. Chem. Phys.*, **9**, 193, 1941.
24. T. Alfrey a. H. Mark, *J. Phys. Chem.*, **46**, 112, 1942.
25. M. Harris, L. Mizell a. L. Fourn, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 624, 1942.
26. M. Ruhemann u. F. Simon, *Z. Physik. Chem.*, **A 138**, 1, 1928.
27. L. Wood, *J. Chem. Phys.*, **10**, 403, 1942.
28. N. Bekkedahl a. H. Matheson, *Bur. Stand. J. Res.*, **15**, 503, 1935.
29. A. Schallamach, *Proc. Phys. Soc.*, **53**, 214, 1941.
30. A. Müller, *Proc. Roy. Soc.*, **A 174**, 137, 1940.
31. R. Tuckett, *Trans. Faraday Soc.*, **38**, 310, 1942.
32. K. Überreiter, *Kunststoffe*, **30**, 170, 1940.
33. G. Gee, *Trans. Faraday Soc.*, **38**, 319, 1942.
34. А. Александров и И. Лазуркин, *ЖТФ*, **9**, 1249, 1261, 1267, 1939.
35. I. Roberts, *Heat and Thermodynamics*, London, p. 66, 1940.
36. L. Treloar, *Trans. Faraday Soc.*, **39**, 36, 241, 1943.

37. F. Wall, *J. Chem. Phys.*, **10**, 485, 1942.
38. H. Pelzer, *Monatsch. Chem.*, **71**, 444, 1938.
39. E. Guth a. H. James, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 624, 1941.
40. T. Alfrey a. H. Mark, *Rubber Chem., Techn.*, **14**, 525, 1941.
41. I. Sheppard a. W. Clapson, *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 782, 1932.
42. M. Huggins, *J. Appl. Phys.*, **10**, 700, 1939.

Дополнительная литература.

43. S. Gehman a. I. Field, *J. Appl. Phys.*, **15**, 371, 1944.
 44. E. Frith a. R. Tuckett, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 251, 1944.
 45. C. Bunn, *Proc. Roy. Soc.*, A **180**, 40, 67, 82, 1942.
 46. R. Boyer a. R. Spencer, *J. Appl. Phys.*, **15**, 398, 1944.
 47. H. Robinson, R. Ruggya. E. Slautz, *J. Appl. Phys.*, **15**, 343, 1944.
 48. С. Бреслер и Я. Френкель, *ЖЭТФ*, **9**, 1094, 1939.
 49. P. Flory a. I. Rehner, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **44**, 450, 1943.
 50. F. Wall, *J. Chem. Phys.*, **11**, 527, 1943.
 51. H. James a. E. Guth, *J. Appl. Phys.*, **15**, 294, 1944.
 52. P. Flory, *Chem. Rev.*, **35**, 51, 1944; *J. Chem. Phys.*, **11**, 512, 1943.
 53. L. Treloar, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 109, 1944.
-