

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ *)

Г. Марк

В течение многих столетий человек применял природные материалы — дерево, камни, хлопок, шерсть и т. д. — и производимые на заводах неорганические продукты — керамику, стекло и металлы — для постройки жилищ, выделки одежды, машин и большинства других необходимых вещей и предметов роскоши. За последние десятилетия был открыт и разработан новый тип материалов для производства различных предметов, именно синтетические органические полимеры. Они получили большое и всё возрастающее значение для многих важных отраслей промышленности и позволяют, благодаря своим специфическим свойствам, внести значительные улучшения в производство весьма многих предметов: зданий, пароходов, автомобилей, самолётов, электромоторов, научных приборов, автошин, обуви, одежды и т. д. Некоторые из полимеров, например нейлон, целлофан, бакелит, buna-каучук, вискоза и целлулоид, благодаря своим выдающимся качествам хорошо известны широкой публике, многие другие разрабатываются в промышленных исследовательских лабораториях и скоро будут выпущены на рынок. Общим свойством всех этих веществ является то, что они обладают органической природой, т. е. состоят, главным образом, из углерода, водорода, кислорода и азота. Впрочем, некоторые из них, например винилит, плиолит и саран, содержат также хлор, а другие, например силиканы, содержат некоторое количество кремния. Другое важное обстоятельство — большинство этих органических полимерных или высокополимерных веществ могут быть изготовлены из таких простых и имеющихся в изобилии исходных материалов, как воздух, вода, каменный уголь, нефть, известняк, каменная соль и песок, посредством проводимых в большом масштабе химических операций, что позволяет вырабатывать полимеры по доступным ценам.

Термин «высокополимеры» относится к целому классу соединений, молекулы которых имеют специфическое строение. Прежде всего это название указывает на весьма высокий молекулярный вес соединений. Вспомним, что молекулярный вес водорода равен 2, кислорода — 32,

*) American Journal of Physics 13, 207 (1945). Перевод Н. Фукса.

сахара — 342. В то же время молекулярный вес органических высокополимеров (синтетических или природных) имеет порядок величины от десяти тысяч до нескольких миллионов. В таблице I приведено для иллюстрации несколько типичных цифр.

Таблица I

Молекулярный вес и степень полимеризации некоторых типичных полимеров

Вещество	Элементы, из которых оно состоит	Молекулярный вес	Степень полимеризации
Целлюлоза в хлопке	C, H, O	$\leq 1\,600\,000$	$\leq 10\,000$
Целлюлоза в древесной массе	C, H, O	около 500 000	около 3 000
Целлюлоза в искусственном волокне	C, H, O	80 000 — 160 000	500 — 1 000
Ацетат целлюлозы в искусственном волокне	C, H, O	80 000 — 140 000	300 — 500
Ацетат целлюлозы в киноплёнке	C, H, O	100 000 — 160 000	400 — 600
Природный каучук	C, H	200 000 — 400 000	3 000 — 6 000
Буна S	C, H	100 000 — 150 000	1 500 — 2 000
Поливинилхлорид (геон)	C, H, Cl	100 000 — 200 000	1 500 — 3 000
Полиэтиленхлорид (саран)	C, H, Cl	100 000 — 300 000	1 000 — 3 000
Ацетат поливинилхлорида (винилит)	C, H, O, Cl	100 000 — 200 000	1 500 — 3 000
Полистирол	C, H	100 000 — 300 000	1 000 — 3 000
Полиметилметакрилат (люцит)	C, H, O	100 000 — 200 000	800 — 1 000
Протеин в природном шёлке	C, H, O, N	около 150 000	2 500
Полиамиды (найлон)	C, H, O, N	около 25 000	250

Как видно из таблицы, все приведённые в ней вещества, как природные — хлопковая целлюлоза, протеин шёлка и каучук из латекса каучуконосов, так и синтетические — найлон, винилит, саран и вистанекс, обладают молекулярными весами порядка десятков и сотен тысяч.

Слово «полимер» составлено из двух греческих слов: «полис», что значит «много», и «мерос», т. е. «часть». Оно означает, что молекулы всех этих веществ построены из многих одинаковых частей или структурных единиц, называемых мономерами. В каучуке такой единицей является изопреновый остаток, в целлюлозе — глюкозный остаток, в вистанексе — изобутилен, в бакелите — фенол и формальдегид и т. д. Высокополимеры представляют собой, таким образом, соединения с весьма большими молекулами, построенными из повторяющихся структурных единиц-мономеров (одного или нескольких сортов). При делении молекулярного веса полимера на молекулярный вес соответствующего мономера получается число содержащихся в молекуле полимера и повторяющихся структурных единиц, называемое степенью полимеризации (с. п.) вещества. В таблице I содержатся значения

с. п. для приведённых в таблице полимеров: они имеют порядок величины около 1000.

Третье характерное свойство синтетических органических полимеров состоит в том, что те структурные единицы — мономеры, из которых построены гигантские молекулы полимеров, связаны друг с другом химическими силами. Эти силы довольно велики, и для разрыва соответствующих гомеоплярных связей требуется от 70 до 100 килокалорий на моль. Такие связи могут быть разорваны только под действием весьма активных химических реагентов или при нагревании до температуры свыше $250\text{--}300^\circ$; они мало изменяются при растворении и плавлении полимеров, а также от таких термомеханических операций, как прядение, отливка, шприцевание и прессовка. Добавим, наконец, что во многих, хотя и не во всех, синтетических

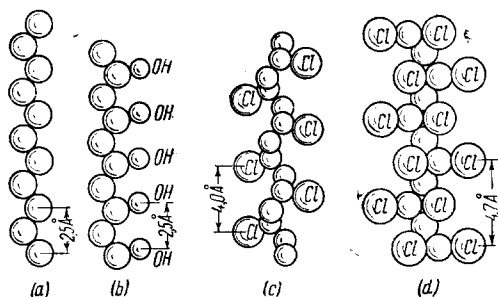


Рис. 1.

органических полимеров структурные единицы — мономеры — связаны друг с другом таким образом, что образуют длинные молекулы в форме цепочек, обладающих, благодаря известной свободе вращения около гомеоплярных связей, некоторой гибкостью.

Резюмируя, можно сказать, что органические высокополимеры состоят большей частью из длинных гибких цепных молекул с большим молекулярным весом, в которых мономеры связаны прочными химическими связями. На рис. 1 приведено несколько примеров таких цепных молекул, строение которых установлено посредством рентгеновского анализа некоторых полимеров в кристаллическом состоянии.

После этих кратких замечаний об общих структурных особенностях органических полимеров естественно задать вопрос: известна ли зависимость между структурой данного полимера и механическими свойствами изготовленного из него образца? Знание этой зависимости принесло бы большую пользу при разработке новых полимеров, предназначенных для определённой цели, и помогло бы улучшить качество уже известных полимеров. На этот вопрос приходится ответить, что мы ещё не имеем хорошо разработанной математической теории, количественно связывающей строение полимера с его свойствами, но вместе с тем нам известен ряд правил и закономерностей, касающихся

зависимости между строением и свойствами и в ряде случаев способствовавших получению продуктов с более высокими качествами.

Два главных фактора влияют на свойства полимера: 1) структурная конфигурация самих цепных молекул и 2) расположение этих молекул в образце полимера, или, применяя другую терминологию: 1) химическое строение молекул и 2) физическая текстура макроскопического образца. Рассмотрим теперь оба фактора по порядку.

ДЕТАЛИ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Перечислим, прежде всего, важнейшие детали строения молекул высокополимеров и укажем, что нам в настоящее время известно об их влиянии на механические свойства полимеров. Прежде всего назовём средний молекулярный вес полимера, изменяющийся, согласно таблице 1, от 20 000 до 1 000 000, и среднюю с. п. (степень полимеризации), величина которой равна от 100 до 5000. Далее идёт распределение молекулярных весов, характеризующее степень гетерогенности материала; в некоторых полимерах молекулярные веса лежат в сравнительно узких пределах, в других — кривая распределения довольно сильно растянута. Наконец, весьма существенным моментом является также гибкость отдельных цепей, зависящая от химической природы связей между мономерами.

Зависимость между механическими свойствами полимеров и средней с. п. исследована довольно обстоятельно. При этом получен следующий общий вывод: для того чтобы полимер вообще обладал бы механической прочностью, необходима некоторая минимальная с. п., лежащая между 40 и 80. Как только с. п. превысит это критическое значение, вещество начинает обнаруживать механическую прочность, непрерывно возрастающую затем по мере дальнейшего увеличения средней с. п. На рис. 2 схематически показано, что вплоть до значений с. п. между 40 и 80 прочность на разрыв плёнки, изготовленной из полимера, незначительна, но затем начинает увеличиваться приблизительно пропорционально длине цепи. Левый край заштрихованной площади, отмеченный кружками, относится к полиаминам; правый край (крестики) — к полиуглеводородам. Кривые для всех остальных цепных полимеров вроде сложных эфиров целлюлозы, поливинильных производных и т. п., лежат на заштрихованной площади. Пропорциональность между механической прочностью и с. п. соблюдается до с. п., равной примерно 250. Затем кривая изгибается, и, когда с. п. достигает приблизительно 600, дальнейшее её увеличение уже мало отражается на механических свойствах.

Тогда как влияние средней с. п. на механическую прочность выяснено довольно хорошо, значение распределения молекулярных весов представляет собой ещё не разрешённую проблему. Недавно была сделана многообещающая попытка¹² установить зависи-

мость между кривой распределения и механическими свойствами высокополимеров; оказалось, что сравнительно небольшое (10—15% по весу) содержание компонент со с. п. меньшей 150 вредно отражается на таких механических свойствах, как прочность на разрыв и на изгиб, способность выдерживать длительное воздействие переменной нагрузки и т. д. Удаление низкомолекулярных компонент значительно повышает качество полимера.

Рассмотрим теперь гибкость отдельных молекул. Твёрдо установлено, что каждый атом в небольшой молекуле совершает быстрые

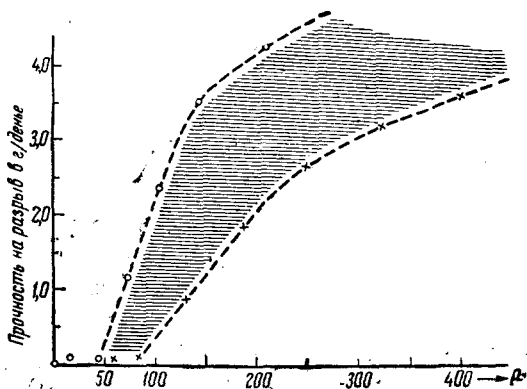


Рис. 2.

колебания, энергия которых составляет основную часть теплосодержания твёрдых (кристаллических) веществ. Эти колебания могут быть исследованы посредством молекулярных спектров (ультрафиолетового, инфракрасного, Раман-спектра) и по зависимости теплоёмкости от температуры. В больших молекулах, вроде перечисленных в таблице I, кроме этих быстрых колебаний отдельных атомов, происходят ещё сравнительно медленные колебательные и вращательные движения отдельных частей или звеньев молекулы. Не следует, впрочем, думать, что они могут свободно вращаться около ординарных связей между углеродными атомами. В действительности, как показали новые исследования, благодаря взаимодействию между замещающими радикалами смежные CH_2 -группы в длинной парафиновой молекуле не могут свободно вращаться около соединяющих их связей. Однако колебательные движения около этих связей с амплитудой, не превышающей 10° , почти не встречают препятствий, благодаря чему цепь, состоящая, скажем, из 1000 или более CH_2 -групп, будет в целом обладать известной гибкостью. На участке, состоящем лишь из немногих CH_2 -групп, нельзя ожидать появления резких изгибов, но цепь в целом может принять множество различных более или менее искривлённых конфигураций, и вероятность принятия такой длинной молекулой вытянутого в одном направлении состояния чрезвычайно мала. Если молекула

приведена в такое состояние внешними силами растягивания, она стремится под действием беспорядочных тепловых движений вернуться к самой вероятной конфигурации, характеризующейся известным искривлением и свёртыванием цепи. Такова причина самопроизвольного сокращения растянутых молекул высокополимеров.

Скорость этого сокращения, впрочем, зависит не от того, насколько конечная (сжатая) конфигурация вероятнее начальной (вытянутой), но от того, с какой быстротой молекулярная цепь может перейти из вытянутого в свёрнутое состояние, а это зависит, в свою очередь, от того, как быстро звенья молекулы могут переходить из одного геометрического положения в другое, отделённое от первого некоторым энергетическим барьером. Таким образом скорость сокращения полимера определяется скоростью диффузии звеньев цепи через энергетические барьеры, разделяющие возможные взаимные положения смежных звеньев. В изолированной длинной цепной молекуле высота этих барьеров зависит от того, насколько затруднено вращение около последовательных связей в цепи благодаря жёсткости самой связи или взаимному притяжению замещающих групп. Необходимо добавить, что в каучуке фактически содержатся не изолированные цепи, а плотная масса беспорядочно переплетённых цепных молекул, притягивающих друг друга межмолекулярными (ван-дер-ваальсовыми) силами. Такое взаимодействие между молекулами также затрудняет свободу движения отдельных молекул и их звеньев и таким образом влияет на скорость сокращения растянутого каучука.

Рассмотрим теперь вопрос о температурной зависимости гибкости индивидуальных молекул. Причиной, противодействующей этой гибкости, являются энергетические барьеры, которые следует преодолеть звеньям молекулы при их взаимных перемещениях. Каждый элементарный шаг, при возвращении образца материала в ненапряжённое состояние, требует, таким образом, известной энергии активации. Последняя обуславливает влияние температуры на скорость диффузии звеньев, а следовательно, и на скорость возвращения в ненапряжённое состояние. Если энергетические барьеры высоки, то при понижении температуры отдельным звеньям будет всё труднее и труднее приобрести необходимую для преодоления барьера энергию, и скорость возвращения в ненапряжённое состояние делается очень малой. Это означает, что материал будет слишком медленно поддаваться под действием внешней нагрузки и таким образом окажется хрупким.

Отсюда следует, что гибкость отдельных цепей оказывает большое влияние на механическую характеристику эластомеров, главным образом, на скорость возвращения их из растянутого состояния и её зависимость от температуры и, в частности, на температуру, при которой в материале начинают обнаруживаться хрупкие свойства.

Добавим, что химическая природа полимера сильно отражается на его реактивной способности, набухании и растворимости. Так, углеводороды, например натуральный каучук, полистирол, полиизобу-

тилен и т. д., весьма устойчивы по отношению к кислотам и щелочам и не поглощают воды, но набухают и растворяются в жидких углеводородах и некоторых других органических растворителях. Полимеры же, содержащие большое число гидроксильных групп, вроде целлюлозы или поливинильных спиртов, наоборот, весьма устойчивы к действию органических растворителей, но поглощают влагу и даже постепенно растворяются в воде и в слабых растворах щелочи. В то же время механические свойства полимеров зависят, повидимому, не столько от того, является ли соответствующий мономер углеводородом, эфиром, углеводом или спиртом, сколько от молекулярной структуры цепей, определяемой средней с. п., распределением с. п. и гибкостью цепных молекул. Действительно, как показывает таблица II, достаточно прочные волокна могут быть получены из самых разнообразных по своей химической природе веществ.

Таблица II

Прочность на разрыв некоторых типичных волокон различного химического типа

Волокно	Химический состав	Прочность на разрыв	
		кг/мм ²	г/денье
Лён	Целлюлоз	6 000 — 10 000	6 — 8
Хлопок	»	2 300 — 4 500	2,0 — 4,5
Искусственное волокно	»	1 600 — 3 000	1,5 — 2,5
Волокно для шинного корда	»	4 000 — 5 000	3,5 — 4,5
Натуральный шёлк	Белок	3 000 — 5 000	3,5 — 5,5
Натуральная шерсть	»	1 300	около 1,5
Ацетатное волокно обычных.	Ацетат целлюлозы	1 300 — 2 000	1,5 — 2,0
» » специальное	То же	до 6 000	до 6,0
Найлон обыкновенный	Полиамид	5 000	5,5
» специальный	»	6 300	7,0

После этих кратких данных о влиянии деталей структуры отдельных цепей на механические свойства полимеров перейдём к вопросу о значении взаимного расположения цепных молекул в последних.

РАСПОЛОЖЕНИЕ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Рассмотрим бегло свойства обычных органических веществ.

При температуре замерзания жидкостей с малым молекулярным весом — бензола, толуола, изопрена и т. д. — их механические свойства испытывают резкое изменение в узком температурном интервале. Ниже температуры замерзания обычные вещества являются кристаллическими твёрдыми телами. При действии срезающего усилия они испытывают небольшую (1° или менее), в основном обратимую деформацию и обладают трёхмерной кристаллической решёткой со струк-

турой дальнего порядка (100 Å или более). Каждая молекула удерживается силами притяжения и отталкивания со стороны всех окружающих молекул в некотором равновесном положении, около которого она совершает быстрые, квазигармонические колебания. Переход индивидуальной молекулы из одного равновесного состояния в другое (самодиффузия) происходит чрезвычайно редко, так как средняя величина амплитуды колебаний составляет лишь около 5% расстояния между смежными равновесными состояниями. Такие системы представляются нам жёсткими, твёрдыми веществами, обладающими определённой формой и всеми другими признаками твёрдого тела.

По мере повышения температуры, колебания отдельных молекул непрерывно возрастают; наконец, при температуре плавления вещества, силы, действующие между элементами кристаллической решётки, оказываются не в состоянии поддерживать дальний порядок в кристалле, и структура последнего разрушается. В результате получается жидкость, характерным свойством которой является отсутствие дальнего геометрического порядка. Хотя ближайшие соседи определённой молекулы расположены по отношению к ней примерно так же, как в кристаллическом состоянии вещества, однако молекулы, удалённые на несколько ангстремов, имеют уже практически беспорядочное расположение. Каждая молекула совершает, правда, квазипругие колебания около равновесного положения, но последнее (будучи положением с минимальной величиной потенциальной энергии) в данном случае не является фиксированным в определённом месте, так как молекула, кроме колебаний, совершает ещё беспорядочное поступательное брауновское движение и часто меняет своё местоположение — самодиффузия идёт довольно быстро. Отсутствие дальнего порядка в расположении молекул лишает жидкость способности сопротивляться срезающим или растягивающим усилиям и сохранять свою форму: жидкость текуча. Эйринг, Леннард-Джонс и их сотрудники с успехом применили эти соображения для объяснения многих основных свойств жидких тел⁸.

Жидкость можно переохладить ниже равновесной температуры плавления вещества, причём в ней сохраняются все характерные свойства беспорядочной (аморфной) геометрической структуры. Возрастание коэффициента вязкости η при понижении температуры может быть грубо приближённо выражено формулой.

$$\eta = Ae^{-b/T},$$

где A и b — константы, а T — абсолютная температура. При достаточно низкой температуре материал делается твёрдым и хрупким; он называется тогда стеклом. Переход от твёрдого стекла к вязкой жидкости нередко происходит в сравнительно узком температурном интервале (температура размягчения), не сопровождаясь резким изменением структуры и скачком в величине основных термодинамических параметров, вроде теплосодержания, свободной энергии и удельного объёма.

Таким образом, в случае обычных (низкомолекулярных) органических веществ взаимоотношение между кристаллическим, стекловидным и жидким состояниями может быть выражено схемой, приведённой в таблице III.

Таблица III

Различные состояния, в которых могут существовать полимеры

Состояние	Дальность геометрического порядка	Вязкость
Кристаллическое	Дальний порядок (более 1000 Å)	Высокая
Стекловидное	Ближний порядок (несколько Å)	»
Жидкое	» » »	Низкая локальная
Каучукообразное	» » + дальний (переплетение)	Высокая макроскопическая

Свойства высокополимеров, состоящих из длинных цепных молекул, более сложны. Сильные химические связи внутри отдельных цепей лишь в редких случаях разрываются при обычных механических деформациях полимеров, например при растяжении каучука или при прядении нейлона, а также при различных термических обработках, например при отжиге или при горячей формовке.

Происходящие во время этих операций изменения формы вызваны разрывом (и восстановлением) связей между соседними цепями, обусловленных не химическими силами, а различными типами межмолекулярных сил, каковы ван-дер-ваальсовы силы и водородная связь.

Сравним с этой точки зрения кристаллическую решётку изопрена с решёткой растянутого и замороженного каучука и посмотрим, что произойдёт с ними при повышении температуры. В замороженном изопрене каждая индивидуальная молекула (C_5H_8) находится в определённом равновесном положении и совершает около него беспорядочные, квазигармонические колебания. Расстояние между любой молекулой и её ближайшей соседкой составляет около 4—5 Å, тогда как межатомные расстояния внутри молекулы не превышают 1,0—1,5 Å.

Отсюда ясно, почему части молекулы C_5H_8 соединены между собой прочными химическими связями с энергией диссоциации 70 ккал/моль или ещё больше, тогда как силы, действующие между молекулами, принадлежат к значительно более слабому ван-дер-ваальсовому типу (около 5—8 ккал/моль), так что молекула образует вполне обособленную структурную единицу в решётке. Тем не менее, ниже температуры плавления межмолекулярные связи доста-

точны для поддержания дальнего порядка в кристаллической решётке, и замороженный изопрен представляет собой твёрдое жёсткое тело. Однако выше температуры плавления все элементы дальнего порядка в расположении молекул исчезают, и образуется жидкость с быстрой взаимной диффузией молекул и с малым коэффициентом вязкости (около 10^{-2} пуаз).

В замороженном каучуке каждый изопреновый остаток (C_5H_8), а также каждый содержащийся в нём атом углерода и водорода совершает колебания около определённого равновесного положения; однако, как показывает подробное исследование решётки, каждый изопреновый остаток расположен особенно близко к двум другим остаткам. Таким образом остатки образуют длинные линейные цепи, в которых все расстояния между ближайшими соседями соответствуют прочным химическим связям. Связанные этими большими силами изопреновые цепи тянутся параллельно направлению растягивающего усилия, обладают длиной, отвечающей нескольким тысячам мономеров и являются основным скелетом всей структуры. В направлениях перпендикулярных к оси цепей, расстояния между соседними молекулами определяются ван-дер-ваальсовыми силами. Такая решётка, понятно, весьма анизотропна: вдоль расположенных параллельно друг другу цепей действуют большие силы, а поперёк — незначительные. При повышении температуры слабые межмолекулярные связи постепенно разрываются, взаимное расположение цепей нарушается и, в конце концов, делается совершенно беспорядочным. Цепи начинают вращаться вокруг своих осей, менять своё расстояние от соседних цепей и, наконец, свёртываются в беспорядочный клубок. Хотя слабые межмолекулярные связи при этом разрываются, сильные (химические) внутримолекулярные связи остаются в целости. Молекулярные цепи сохраняются, таким образом, при температурах, вызывающих разрушение структуры решётки. Отсюда вытекает важное следствие: хотя дальний геометрический порядок в решётке нарушается при нагревании каучука до температуры размягчения, всё же сохраняется дальнейшее переплетение, обусловленное существованием длинных цепных молекул. Это дальнейшее переплетение является причиной того, что при температуре размягчения полимера мы получаем не жидкость, а каучукообразное твёрдое тело.

Отдельный изопреновый остаток колеблется в аморфном нерастянутом каучуке почти с той же интенсивностью, как молекула изопрена в жидком изопрене при той же температуре, и совершает поэтому почти такое же ближнее брауновское движение. Однако, благодаря тому что такой остаток является частью цепной молекулы, он не может сместиться в результате диффузии на большое расстояние от своего первоначального положения, не увлекая за собой других частей цепи. Это геометрическое ограничение движений различных звеньев в гибких линейных макромолекулах, обусловленное прочными связями между звеньями, имеет следствием дальнейшее переплетение

цепей, благодаря которому полимер получает способность выдерживать умеренные растягивающие и срезающие усилия, а следовательно, и сохранять определённый объём и форму и оказывать упругое сопротивление деформации. В этом смысле каучукообразные вещества лежат посредине между твёрдыми и жидкими телами, аналогично стёклам; можно сказать, что стёкла — это жидкости с большой вязкостью, а каучукообразные вещества — жидкости с дальним переплетением (см. табл. III). Диффузия звеньев цепи мало стесняется дальним переплетением и поэтому идёт с большой скоростью; в то же время любое смещение большой линейной молекулы, как одного целого, встречает препятствие во взаимном притяжении таких молекул на большом протяжении и поэтому происходит весьма медленно. Беспорядочное тепловое движение отдельных звеньев цепи получило, по предложению В. Куна, название внутреннего или микробрауновского движения. Движение макромолекулы, как одного целого, можно называть внешним или макробрауновским движением.

Пользуясь этой терминологией, можно сказать, что каучукообразные вещества обладают быстрым внутренним и медленным внешним брауновским движением. Такое сочетание свойств характеризует каучукообразное состояние.

ЗНАЧЕНИЕ ДВУХ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ БРАУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ

Рассмотрим, прежде всего, какие основные свойства каучука обусловлены обоими типами брауновского движения. Если мы растягиваем каучук, он начинает деформироваться уже при сравнительно малых усилиях, так как является мягким, растяжимым материалом с малой начальной величиной модуля Юнга. Для типичных эластомеров (мягкой резины и каучука) модуль Юнга имеет величину от 10^6 до 10^7 *дин/см²*. Для того чтобы вещество заметно растягивалось под действием столь малых усилий, оно должно обладать значительной степенью внутренней подвижности, подобно жидкости. Действительно, каучукообразные вещества имеют много общих свойств с обыкновенными жидкостями. Их сжимаемость очень близка к сжимаемости жидких тел; коэффициент Пуассона во всех «мягких» эластомерах близок к 0,50; тепловое расширение каучука и обыкновенных жидкостей — одного порядка величины; наконец, что самое удивительное, растворимость газов (водорода, кислорода и т. д.) и твёрдых веществ (серы, селена и т. д.) в каучукообразных веществах довольно близка к их растворимости в обыкновенных жидкостях. «Локальная» текучесть эластомеров, обусловленная быстрым внутренним брауновским движением, является также причиной быстрого сокращения растянутого образца. В растянутом каучуке отдельные звенья в цепях принимают конфигурацию, свободная энергия которых больше, чем в нерастянутом состоянии. Поэтому, как только действие внешней силы прекращается,

эти звенья начинают диффундировать обратно в свои равновесные положения, отвечающие минимальному значению свободной энергии и представляющие свободное от внутренних напряжений состояние образца. Насколько быстро происходит это сокращение — зависит от скорости диффузии звеньев, определяющей «локальную» текучесть материала.

Некоторые материалы принимают свою первоначальную форму почти мгновенно, благодаря быстрому движению звеньев; другие «ползут», так как местное взаимное притяжение между звеньями цепей велико и препятствует педеходу их в ненапряжённое состояние за короткое время. Натуральный каучук, неопрен, бутил-каучук и буна-каучуки служат примерами первого случая, полистирол при температуре выше 80° , винилиты и влажный поливиниловый спирт — примерами второго случая. Для получения хорошего, быстро сокращающегося эластомера необходимо, чтобы внутреннее брауновское движение было возможно быстрым; иными словами, надо усилить локально-жидкий характер системы.

С другой стороны, если мы ограничимся созданием в эластомере лишь такой высокой локальной текучести и подвергнем макроскопический образец вещества длительному напряжению, вещество начнёт течь. Оно не будет сопротивляться приложенному растягивающему или срезывающему усилию, но перейдёт благодаря быстрому внутреннему брауновскому движению в свободное от напряжений состояние, не возвращаясь к своей первоначальной форме. Таким образом вещество будет вести себя не как каучук, а как вязкая жидкость или пластическая масса. Для того чтобы избежать этой перманентной потери формы, необходимо создать достаточное дальнейшее переплетение, настолько замедляющее внешнее брауновское движение (т. е. скольжение целых цепей друг по другу), что последнее не может привести к заметному течению вещества за то время, что образец находится в растянутом состоянии. Действующие между цепями ван-дер-ваальсовы силы сами по себе не могут обеспечить достаточно устойчивого для практических целей дальнего переплетения. Для этого в веществе обычно создаётся система беспорядочно расположенных, находящихся на довольно большом расстоянии друг от друга узловых точек, образующих во всём объёме образца устойчивую, но способную к чрезвычайным большим деформациям сетку. Её можно растянуть в несколько раз, после чего она вернётся к первоначальной форме, так как отдельные узлы связаны между собой гибкими цепными молекулами. Такие узловые точки могут быть получены различным путём. Можно, прежде всего, создать строго локализованные прочные химические связи между отдельными цепями посредством серных, кислородных или метиленовых мостиков, что, вероятно, происходит при различных процессах вулканизации. Затем можно беспорядочно расположить в цепях атомные группы, обладающие особенно большим молекулярным взаимодействием (водородные связи, сильные диполи, легко поляризующиеся группы)

или большим объёмом (фенильная, бензильная и нафтильная группы); таким путём получается неправильная сетка, составленная из участков с большой молекулярной адгезией. Наконец, можно распределить по полимеру очень маленькие частицы с высокой адсорбционной способностью (активные наполнители), необратимо адсорбирующие на своей активной поверхности звенья подвижных цепей.

Во всех указанных случаях локализованные, редко расположенные прочные связи между отдельными гибкими цепями подавляют внешнее брауновское движение в достаточной степени, чтобы предотвратить перманентное течение образца в целом, и вместе с тем настолько мало отражаются на внутреннем брауновском движении, что допускают быстрое расширение и сжатие образца.

Вышеизложенные соображения показывают, что полимер может существовать не в двух, а в трёх конденсированных состояниях: твёрдом, каучукообразном и жидком. В твёрдом состоянии (кристаллическом или стеклообразном) заморожены оба типа брауновского движения. В каучукообразном — внешнее брауновское движение ещё заморожено, но внутреннее уже не стеснено; наконец, в жидком состоянии полимера (расплавленном или сильно набухшем) имеет место и внутреннее и внешнее брауновское движение. При действии внешней силы в твёрдом состоянии наблюдается лишь ближняя упругость с большим модулем, в каучукообразном состоянии — дальняя упругость с малым модулем и в жидком — способность к течению. Обычное органическое вещество может находиться лишь в двух конденсированных состояниях, твёрдом и жидком; для него существует лишь один тип брауновского движения, замороженного в первом из этих состояний и свободного во втором. Эти две фазы, твёрдая и жидкая, находятся в равновесии друг с другом при температуре плавления (или замерзания). В полимерах имеется две характеристические температуры (или температурные области): температура хрупкости, отделяющая твёрдое состояние от каучукообразного, и температура течения, отделяющая последнее от жидкого состояния. В таблице IV мы попытались изобразить всё вышесказанное в виде схемы.

Из вышеизложенных фактов следует, что для получения полимера, удовлетворяющего практическим требованиям, необходимо синтезировать цепные молекулы со с. п. порядка 1000, обладающие известной гибкостью. Затем вещество необходимо привести в надлежащее физическое состояние или смесь таких состояний; при этом следует учесть, что мы имеем в распоряжении три различные фазы — твёрдую, каучукообразную и жидкую. Задача приведения полимера в наилучшее физическое состояние напоминает задачу, стоящую перед металлургом, отыскивающим при помощи фазовой диаграммы своего сплава условия придания ему желаемых качеств, с той лишь разницей, что «металлург»-органик имеет в своём распоряжении одно добавочное состояние, именно каучукообразное, обусловленное наличием длинных цепных молекул.

Как ясно из вышесказанного, если мы желаем изготовить прочное и упругое волокно, нам следует взять в основу твёрдое состояние, для того чтобы сообщить материалу известную степень жёсткости и прочности; каучукообразное состояние потребуется лишь в том количестве, какое необходимо для придания волокну достаточной упругости. Жидкие компоненты в волокне нежелательны, так как они приводят к течению вещества при длительной нагрузке. Для получения

Таблица IV

Температуры перехода в обыкновенных веществах и высокополимерах

А. Свойства обыкновенных веществ	
Температура плавления	
Твёрдое состояние	Жидкое состояние
Дальний молекулярный порядок	Ближний молекулярный порядок
Отсутствие брауновского движения	Быстрое брауновское движение
Сопrotивляется внешним силам, обладает ближней упругостью с высоким модулем	Не сопротивляется внешним силам, течёт и обладает малой вязкостью

В. Свойства полимеров		
Температура хрупкости	Температура течения	
Твёрдое состояние	Каучукообразное состояние	Жидкое состояние
Дальний молекулярный порядок	Ближний молекулярный порядок, но дальнейшее переплетение	Ближний молекулярный порядок
Брауновское движение обоих типов заморожено	Быстрое внутреннее и замороженное внешнее брауновское движение	Быстрое брауновское движение обоих типов
Сопrotивляется внешним силам, обладает ближней упругостью с высоким модулем	Сопrotивляется внешним силам, обладает дальней упругостью с низким модулем	Не сопротивляется внешним силам, течёт и обладает средней вязкостью

типичного каучука необходимо, чтобы главная масса материала была в каучукообразном состоянии, с отдельными кристаллическими включениями, образующими скрепляющую систему узлов. Наконец, при получении пластических веществ следует исходить из надлежащим образом составленной смеси твёрдой и жидких фаз с возможно малым содержанием каучукообразной фазы; такой продукт будет легко формоваться, прессоваться и шприцеваться и не будет менять приданной ему таким образом формы.

В вышеуказанном смысле можно сказать, что волокнистые материалы, пластические вещества и каучуки не являются существенно

различными системами: они просто представляют собой различные смеси трёх основных состояний, свойственных органическим высокополимерам. Несомненно, существует непрерывный ряд систем, начинающийся с резко выраженных волокнистых материалов и кончая характерными каучуками; свойства материалов этого ряда зависят от соотношения между представленными в них твёрдым, каучукообразным и жидким состояниями.

Таким образом, имеются два независимых пути получения полимеров с новыми интересными механическими свойствами: 1) можно синтезировать новые мономеры и получить из них длинные цепные молекулы с высокой с. п. и благоприятным распределением молекулярных весов; 2) можно привести эти вещества к требуемому физическому состоянию, подбирая такие соотношения между твёрдыми, каучукообразными и жидкими компонентами, чтобы смесь обладала желаемыми свойствами в максимальной степени. В настоящее время большое число исследователей — химиков и физиков — работает в обоих указанных направлениях, и эти работы, несомненно, приведут к появлению всё новых и новых материалов с ценными и удивительными свойствами.
