

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. КАСАТОЧКИН и Б. В. ЛУКИН

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КАУЧУКА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 4 VI 1949)

Молекулярная картина строения каучука обычно уподобляется строению жидкости с хаотическим распределением перепутанных клубков длинноцепочечных молекул, звенья которых связаны поперечными ван-дер-ваальсовыми силами.

В качестве экспериментального свидетельства подобной аналогии принимается рентгеновская дифракционная картина недеформированного каучука, представляющая собой типичную дифракционную картину жидкости в виде размытого кольца. Однако подобное представление строения каучука с взаимодействующими звеньями соседних молекулярных цепей на близком расстоянии не согласуется с относительно свободным их вращением, которым определяются эластические свойства, и ничем не отличается каучук от длинноцепочечных парафинов.

Система длинноцепочечных молекул с преобладающим количеством звеньев соседних цепей, связанных поперечными мостиками ван-дер-ваальсовых связей, представляет собой достаточно жесткую систему с относительно малой подвижностью молекул, поворот звеньев которых эквивалентен разрыву связей, и ни в коей мере не соответствует наблюдаемой высокой степени подвижности молекулярных цепей в каучуке, выражающейся в его высокой эластичности.

Результаты экспериментального исследования рентгеновских дифракционных картин аморфного и кристаллизованного при растяжении каучука, излагаемые в настоящей работе, приводят нас к представлению о наличии в аморфном каучуке свободных участков молекулярных цепей, звенья которых не рассеивают рентгеновские лучи в виде аморфного кольца. Кроме того, они свидетельствуют о весьма существенной роли указанной выше особенности молекулярной структуры каучука в определении ряда его характерных свойств.

На рентгенограммах недеформированного аморфного каучука возникает единственное дифракционное кольцо, средний период которого, как известно, соответствует средней длине ван-дер-ваальсовых связей. Такого рода дифракционная картина образуется в результате интерференции рентгеновских лучей, рассеянных звеньями соседних молекулярных цепей, связанных силами ван-дер-Ваальса. Интенсивность аморфного кольца, как это следует из настоящей работы, характеризует количество только той части аморфного каучука, звенья цепей в которой связаны межмолекулярными силами. Эту часть аморфного каучука можно назвать «жидкостной» частью. При растяжении сырого натурального и некоторых видов синтетического каучука, а также их вулканизатов, кроме аморфного кольца, возникают интерференционные пятна, происхождение которых, как известно, обязано кристаллизации

каучука. Отношение интенсивности интерференционных пятен к интенсивности аморфного кольца возрастает по мере растяжения каучука.

Изучая процесс кристаллообразования некоторых вулканизатов натурального каучука, мы обратили внимание на тот интересный факт, что интенсивность аморфного кольца на дифракционной картине почти не зависит от степени растяжения каучука, в то время как интенсивность кристаллических интерференций возрастает с растяжением. Количественное изучение отношений интенсивности аморфного кольца и интерференционных пятен к интенсивности интерференционной линии стандартного вещества на рентгенограммах тянутых образцов вулканизированного каучука подтвердило это наблюдение.

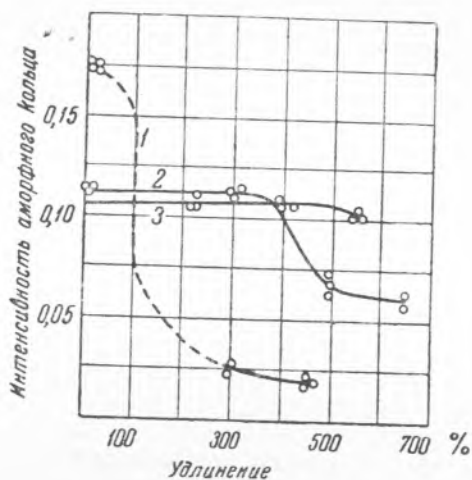


Рис. 1. Зависимость интенсивности аморфного кольца от степени удлинения.
1 — смокед-шит, 2 — вулканизат смеси НК-5 с 2% серы, 3 — вулканизат смеси НК-1 с 7% серы

На рис. 1 приводятся результаты измерений интенсивности аморфного кольца в зависимости от удлинений для сырого смокед-шита и двух вулканизатов НК-1 и НК-5 (состав смеси НК-1: смокед-шит 100, окись цинка 5, стеариновая кислота 2, сера 7, каптакс 0,3. НК-5: смокед-шит 100, окись цинка 5, стеариновая кислота 2, сера 2, каптакс 0,6).

Экспериментальные точки на кривых отвечают одним и тем же конечным толщинам образцов.

Отчетливо воспроизводимый на вулканизатах эффект постоянства интенсивности аморфного кольца в некотором значительном интервале удлинений, при крайних значениях которых количество кристаллической фазы доходит, по нашим измерениям (1), до 60%, свидетельствует о неизменном количестве «жидкостной» части аморфного вещества в процессе кристаллизации. Наблюдаемый нами факт независимости интенсивности аморфного кольца при растяжении вулканизатов определенного состава, при одновременно возрастающей интенсивности кристаллических интерференций, приводит к заключению, что кристаллы каучука образуются не из «жидкостной» части аморфного вещества, а из той его части, которая не дает рентгеновской интерференции в виде аморфного кольца. Эта часть аморфного каучука, кристаллизующаяся при растяжении, которую назовем «газовой» частью, состоит, по нашему предположению, из совокупности свободных участков молекулярных цепей. Следует также отметить, что значительное изменение плотности при кристаллизации каучука стоит в согласии с нашим предположением.

Можно ожидать, что рассеяние рентгеновских лучей «газовой» частью аморфного каучука будет иметь характер газового рассеяния в соответствии с малой молекулярной упорядоченностью этой части вещества. Именно «газовая» часть аморфного каучука, с нашей точки зрения, определяет его эластические свойства.

Представлялось интересным сравнение интенсивностей аморфного кольца для образцов, характеризующихся различной степенью эластичности. На рис. 2 приведены результаты измерений интенсивности

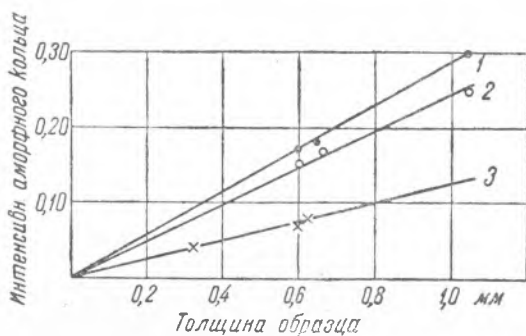


Рис. 2. Интенсивность аморфного кольца каучуков. 1 — пластицированный смокед-шит, 2 — непластицированный смокед-шит, 3 — вулканизат смеси НК-31

аморфного кольца для пластицированного и непластицированного смокед-шита и высокоэластичного вулканизата НК-31 в зависимости от толщины образцов (физико-механические характеристики НК-31: прочность 163 кГ/см², относительное удлинение 900%, остаточное удлинение 14%, ползучесть под нагрузкой 20 кГ/см² в течение 50 час. составляла только 5%).

Наибольшую интенсивность аморфного кольца дает малоэластичный образец пластицированного смокед-шита, обладающий в высокой степени пластическими свойствами. Наименьшая интенсивность аморфного кольца наблюдается для вулканизата НК-31, имеющего высокую эластичность. Непластицированный смокед-шит занял промежуточное положение.

Следует отметить, что обычный смокед-шит наряду с эластичностью характеризуется также большей величиной ползучести, превышающей значение этого показателя у вулканизатов в десятки раз.

Поступило
22 XI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. В. Лукин и В. И. Касаточкин, ЖТФ, 16, 1383 (1946).