

УДК 541.64:539.199.535.36

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МОЛЕКУЛ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ

© 1996 г. А. П. Возняковский, И. П. Дмитриева, В. В. Клюбин, С. А. Туманова

Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева
198035 Санкт-Петербург, Гапсальская ул., 1

Поступила в редакцию 28.11.95 г.

Методом динамического светорассеяния исследована структура растворов натурального каучука. Показано, что в системе существуют не только одиночные молекулы, но и микрокластеры – ассоциаты различного числа молекул с размером от 10 до 10000 нм. Размер ассоциатов определяется соотношением белковой и углеводородной частей молекулы, зависит от концентрации каучука в растворе. Нагревание растворов уменьшает степень ассоциации молекул, но состав ассоциатов восстанавливается при понижении температуры до исходного значения.

Натуральный каучук очень широко используется в промышленности, что способствует его широкомасштабному исследованию. Несмотря на большой объем полученных данных до настоящего времени остается невыясненным вопрос о причинах различия свойств синтетического и натурального каучука [1], хотя можно считать доказанным, что эти различия обусловлены присутствием в НК неуглеводородного компонента (в основном белка).

Неуглеводородный компонент придает натуральному каучуку ряд специфических свойств. Например, неполярные органические растворители, термодинамически хорошие для синтетического *цис*-1,4-полиизопрена, оказываются плохими для НК. Возможной причиной этого может быть наличие в молекуле НК двух термодинамически несовместимых компонентов – углеводородного и белкового. Такие системы, согласно общим концепциям термодинамики, стремятся к образованию локальных состояний, близких к состоянию свободных компонентов.

Можно предположить, что макромолекула НК представляет собой сополимер *цис*-1,4-полиизопрена и белка. В отсутствие растворителя гидрофильные молекулы белка должны стремиться организовать отдельную фазу в массе полизопрена. В случае высокой концентрации неуглеводородной компоненты в молекулах НК она может выделяться в локальные области, отвечающие по свойствам чистому веществу, а при низкой концентрации – случайным образом распределяться в углеводородной матрице. Попытка растворить НК в неполярном растворителе должна привести к возникновению в растворе сложных надмолекулярных структур. Причем характер взаимодействия молекул НК с растворителем

должен зависеть от соотношения в них углеводородного и белкового компонентов. При рассмотрении процесса растворения НК следует учитывать возможное присутствие в образцах каучука свободного, химически не связанного с молекулами НК белка. Наличие такого белка может дополнительно осложнять процесс растворения НК.

Цель настоящей работы – исследование влияния белкового компонента на формирование надмолекулярной структуры натурального каучука в неполярных углеводородных растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования в работе использовали три серии образцов НК. Две серии готовили из товарного каучука сорта RSS-экстра (Малайзия). Первую серию образцов получали по традиционной методике – растворением натурального каучука в толуоле. Образцы второй серии перед растворением в толуоле подвергали обработке парами воды (при температуре кипения) в течение 17 ч; время обработки выбирали на основании изотерм набухания образцов НК в воде.

Третью серию образцов получали растворением в толуоле специального каучука марки DPNR. При получении НК этого сорта на стадии выделения из латекса проводили ферментное удаление белков.

Исходные растворы разбавляли до концентрации ~1 мас.% и центрифugировали в течение 1 ч со скоростью 25000 об/мин для отделения нерастворившейся части полимера (гель-фракции).

Растворы разбавляли до рабочих концентраций и использовали при проведении экспериментов.

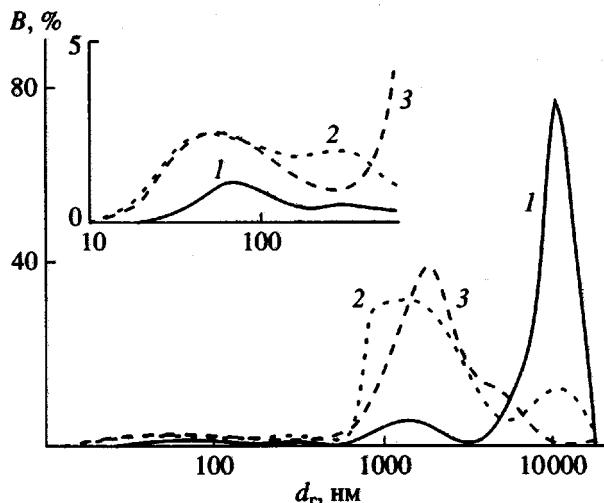


Рис. 1. Зависимость интенсивности света, рассеянного молекулярными ассоциатами, от их гидродинамического размера при 20°C и концентрации полимера в толуоле 0.3 мас. %: 1 – натуральный каучук RSS; 2 – натуральный каучук RSS, обработанный парами воды; 3 – специальный каучук DPNR.

Структуру полимеров в растворах анализировали методом динамического светорассеяния [2], который позволяет измерять коэффициенты диффузии и гидродинамические размеры полимерных молекул и их ассоциатов в растворах. Гидродинамические размеры определяли с помощью анализатора размеров субмикронных частиц "Coulter N4" (фирма "Coultronics", Франция), в котором измеряется автокорреляционная функция тока фотомножителя, возбуждаемого рассеянным светом.

В случае растворов полимеров, содержащих набор рассеивающих единиц с различными гидродинамическими диаметрами d_r , автокорреляционная функция фототока $C(t)$ может быть сведена к системе линейных алгебраических уравнений вида

$$C(t_i) = \sum B(\Gamma_j) \exp(-\Gamma_j t_i) \quad (1)$$

Здесь $B(\Gamma_j)$ – функция распределения компонент мощности фототока по параметру Γ , представляющему собой полуширину спектральной компоненты света, рассеянного макромолекулами. Полуширина рэлеевской компоненты рассеянного света

$$\Gamma_j = D_j q^2$$

зависит от коэффициента диффузии рассеивателя D_j и волнового вектора q , определяемого выражением

$$q = (4\pi/\lambda)n \sin(\theta/2) \quad (2)$$

В формуле (2) λ – длина волны падающего света, n – показатель преломления растворителя, θ – угол рассеяния.

В системе (1) $i = 1, 2, 3, \dots, k$ – номер точки, в которой проводятся измерения автокорреляционной функции, $j = 1, 2, 3, \dots, m$ – номер компоненты распределения $B(\Gamma_j)$. Результатом решения системы является функция распределения мощности фототока B по коэффициентам диффузии D_j макромолекулярных клубков или по их гидродинамическим размерам d_r . Две последние величины связаны между собой уравнением Стокса-Эйнштейна

$$d_r = k_B T / 3\pi\eta D,$$

где k_B – постоянная Больцмана; T , η – температура и вязкость растворителя.

В настоящее время имеется несколько способов решения системы (1) [3–5]. В анализаторе "Coulter N4" применяются программы, разработанные Провинчером [6–8]. Они позволяют получать распределение интенсивности рассеянного света по коэффициентам диффузии или по гидродинамическим размерам рассеивателей, поскольку измеряемая автокорреляционная функция фототока содержит в себе все характеристики рассеянного света.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гель-фракция в образцах первой, второй и третьей серий составляла 21, 12 и 3 мас. % соответственно. Как видно, применение предварительной обработки НК парами воды приводит к снижению гель-фракции в ~2 раза и, следовательно, к увеличению доли полимера, перешедшего в раствор.

Основные измерения проводили при концентрации полимера 0.3 мас. %, т.е. 2.6 мг/мл. Вместе с тем несколько измерений было выполнено и при других концентрациях полимера в области 0.1–0.6 мас. %. На рис. 1 представлено распределение интенсивности рассеянного света по гидродинамическим размерам макромолекулярных клубков, полученное при 20°C. На вставке показан начальный участок кривых в более крупном масштабе. Видно, что все три образца имеют широкое распределение клубков по размерам, т.е. во всех исследуемых растворах в области размеров от 10 до 10000 нм имеется непрерывный набор ассоциатов молекул натурального каучука. В области размеров 30–90 нм на кривых присутствуют ярко выраженные пики, которые мы связываем с неассоциированными молекулами. Интенсивность этой компоненты распределения минимальна у образцов первой серии, имеющих самую большую гель-фракцию.

Интенсивность рассеянного света $B(d)$ зависит от числа рассеивающих центров и от их массы. Можно записать, что

$$B(d) = ANM^2f(X), \quad (3)$$

где величина A не зависит от размеров рассеивающих объектов, а определяется их относительным показателем преломления, геометрией рассеивающего объема и аппертурой приемника рассеянного света; N, M – число и масса рассеивателей; $f(X)$ – форм-фактор. Последний равен единице для мелких рассеивающих объектов и имеет сложную зависимость от размера для крупных. Так, для плотных полимерных клубков в плохом растворителе форм-фактор может быть записан как

$$f(X) = |(3/X^3)(\sin X - X \cos X)|^2,$$

а в случае θ -растворителя форм-фактор имеет вид

$$f(X) = (2/X^4)(\exp(-X^2) + X^2 - 1), \quad (4)$$

где $X = qR$, (R – геометрический радиус полимерной глобулы в плохом растворителе или радиус инерции клубка в θ -растворителе).

Таким образом, более низкая интенсивность пика рассеянного света при 30–90 нм у образцов первой серии означает, что в них присутствует меньшее количество свободных молекул и частиц с малой степенью ассоциации. Вместе с тем для этих образцов характерна высокая интенсивность пика очень крупных ассоциатов (размеры порядка 10000 нм). У образцов второй серии число ассоциатов такого размера меньше, а у образцов третьей серии таких крупных ассоциатов нет вообще, самые крупные ассоциаты в них имеют значительно меньшие размеры.

Вид кривых на рис. 1 можно объяснить следующим образом. Наличие гидрофильных белковых и гидрофобных изопреновых частей в макромолекуле обусловливает плохую растворимость НК как в полярных, так и в неполярных растворителях. Однако, поскольку доля углеводородной части в этих молекулах выше, они лучше растворяются в органических неполярных растворителях. Например, в толуоле можно получить молекулярный раствор натурального каучука при низкой концентрации. При увеличении концентрации молекул натурального каучука в растворе гидрофильные сегменты, стремясь уменьшить число контактов с неполярным растворителем, будут организовывать надмолекулярные образования таким образом, чтобы минимизировать энталпию и избыточную свободную энергию раствора. При этом в системе наряду с одиночными молекулами появятся и микрокластеры – ассоциаты различного числа молекул. Размер кластеров будет определяться многими факторами, и в частности долей гидрофильной части в полимерной цепи.

Большее количество ассоциатов и их больший размер в образцах первой серии (при одинаковой концентрации полимера) связаны с большим содержанием белков в этих образцах. При обработке каучука парами воды он набухает и из него частично вымывается белковая компонента. В результате образцы второй серии оказываются менее гидрофильными и лучше растворимыми в толуоле. Об этом свидетельствует тот факт, что в распределении, соответствующем этим образцам, пик в области малых размеров имеет большую интенсивность, а пик в области больших размеров – меньшую. Образцы третьей серии также имеют низкое содержание белка и меньшую склонность к образованию ассоциатов.

То, что в образцах первой серии содержится большее количество белка, подтверждается и прямыми измерениями концентрации белковой компоненты в золь-фракции. Измерения проводили по методике Кельдаля [9], регистрируя количество азота, непосредственно связанного с содержанием белка, на приборе фирмы LKB. Концентрация белка оказалась равной 0.141, 0.054 и 0.03 мас.% для образцов первой, второй и третьей серий соответственно.

Таким образом, присутствие даже незначительного количества белковых сегментов (суммарное количество неуглеводородной компоненты в НК составляет ~6%) в макромолекулах НК сильно влияет на его растворимость в органических растворителях. Предварительная обработка НК парами воды приводит к уменьшению содержания белка в полимере и к улучшению растворимости. В образцах уменьшается гель-фракция и соответственно снижается концентрация микрокластеров в растворах.

Улучшения растворимости углеводородно-белковых молекул можно достичь и простым нагревом раствора. Увеличение температуры растворителя должно привести к изменению соотношения между числом одиночных молекул и их ассоциатов в растворе, к смещению термодинамического равновесия в сторону одиночных молекул и мелких ассоциатов. На рис. 2 показано, как изменяется дисперсный состав молекулярных кластеров в исследуемых образцах при увеличении температуры раствора. Видно, что при нагревании раствора до 60°C доля мелкодисперсной фракции в образцах возрастает. Это означает, что при повышении температуры качество растворителя действительно улучшается.

Анализ распределений, представленных на рис. 2, позволяет отметить две важные закономерности.

Во-первых, увеличение температуры вначале приводит к росту, а затем ($T > 40^\circ\text{C}$) к уменьшению размера ассоциатов. Это хорошо видно на рис. 2б, 2в и рис. 3, где показано изменение сред-

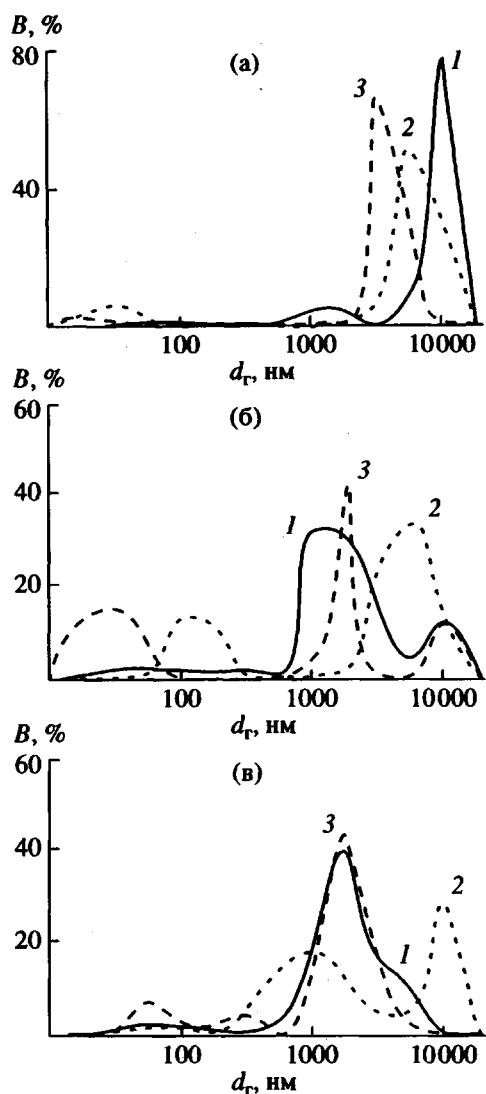


Рис. 2. Зависимость интенсивности света, рассеянного молекулярными ассоциатами, от их гидродинамического размера при 20 (1), 40 (2) и 60°C (3). Раствор натурального каучука RSS (а), натурального каучука RSS, обработанного парами воды (б), специального каучука DPNR (в) в толуоле с концентрацией полимера 0.3 мас.%.

них размеров ассоциатов при повышении температуры. Такой характер изменения дисперсного состава образцов, по-видимому, связан с разворачиванием молекул НК вследствие улучшения качества растворителя, которое на начальной стадии нагревания приводит к росту размеров всех ассоциатов. При достижении 40°C самые крупные агрегаты теряют термодинамическую устойчивость и начинают распадаться. При этом возникает новое равновесное состояние, которое характеризуется меньшим средним размером ассоциатов. В образцах первой серии (наиболее богатых белком) процесс дезагрегации начинает-

ся при более низких температурах, чем в образцах второй и третьей серий, что обуславливает S-образную форму кривой изменения среднего размера ассоциатов для образцов первой серии (рис. 3). Важно подчеркнуть, что процесс распада ассоциатов не связан с термоокислительной деструкцией, так как при охлаждении раствора до исходной температуры (20°C) вид кривой распределения восстанавливается для всех исследованных образцов.

Вторая особенность состоит в том, что для изученных образцов размеры рассеивающих единиц мелкодисперсной фракции при 60°C различны. В образцах первой, второй и третьей серий размер равен 15–20, 20–30 и 50–60 нм соответственно. По-видимому, такое различие связано с влиянием концентрации белковой компоненты НК на его растворимость. Макромолекулы образцов первой серии содержат наибольшее количество белка, поэтому в толуоле они сжимаются в наиболее плотные клубки.

Здесь стоит отметить еще одну закономерность, связанную с изменением интенсивности рассеянного света при увеличении температуры. На рис. 4 показана температурная зависимость суммарной интенсивности света, рассеянного под углом 90°. Видно, что при повышении температуры интенсивность рассеянного света практически линейно растет. Как следует из формулы (3), рост интенсивности рассеянного света может происходить вследствие увеличения числа рассеивателей N , массы рассеивателя M , форм-фактора $f(d)$ или рассеивающей способности A .

На начальной стадии нагревания образцов (до ~40°C) возрастает средний размер ассоциатов. Поскольку этот рост происходит в условиях улучшения качества растворителя, можно считать, что он связан с набуханием полимерных клубков. При набухании масса клубка не увеличивается, а его рассеивающая способность и форм-фактор уменьшаются (в соответствии с формулой (4) форм-фактор для рассеивателей больших размеров изменяется по закону X^{-2}). Поэтому рост суммарной интенсивности рассеянного света на этой стадии может происходить только за счет увеличения числа рассеивающих центров. При нагревании раствора выше 40°C средний размер ассоциатов уменьшается (рис. 3), в связи с чем и в этой области температур увеличение суммарной интенсивности рассеянного света происходит за счет роста числа рассеивателей.

Таким образом, при увеличении температуры растет число рассеивателей в исследуемом объеме, что связано с разрушением ассоциатов молекул НК.

Все приведенные выше данные были получены при концентрации полимера 0.3 мас.%. Так как в процессе ассоциации плохо растворимых

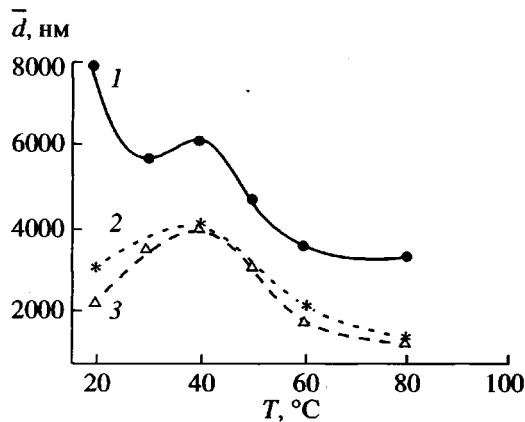


Рис. 3. Средний размер ассоциатов как функция температуры раствора натурального каучука RSS (1), натурального каучука RSS, обработанного парами воды (2), специального каучука DPNR (3). Концентрация полимера 0.3 мас. %.

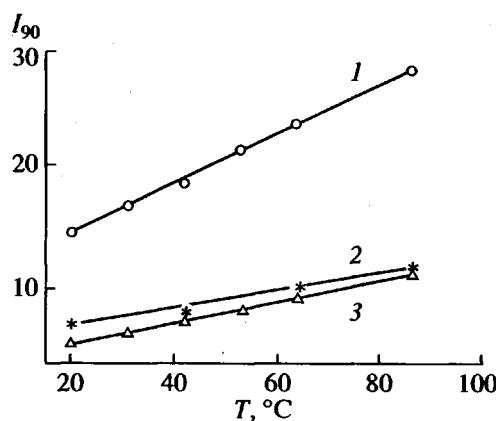


Рис. 4. Зависимость суммарной интенсивности света, рассеянного под углом 90°, от температуры раствора натурального каучука RSS (1), натурального каучука RSS, обработанного парами воды (2) специального каучука DPNR (3). Концентрация полимера 0.3 мас. %.

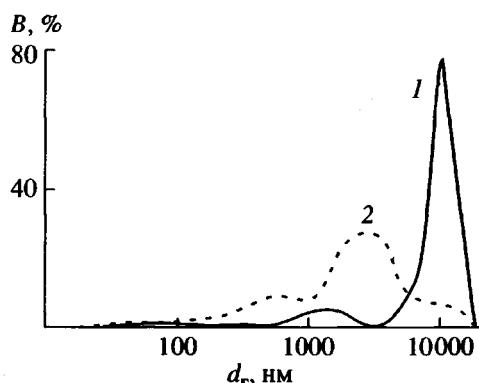


Рис. 5. Зависимость интенсивности света, рассеянного молекулярными ассоциатами, от их гидродинамического размера для образца НК RSS, измеренная при 20°C и концентрации полимера 0.3 (1) и 0.1 мас. % (2).

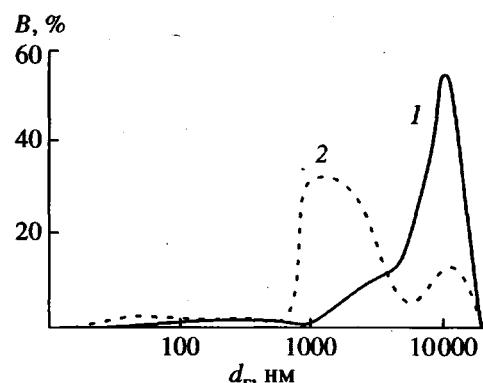


Рис. 6. Зависимость интенсивности света, рассеянного молекулярными ассоциатами, от их гидродинамического размера для образца НК RSS, обработанного парами воды. Измерения выполнены при 20°C и концентрации полимера 0.6 (1) и 0.3 мас. % (2).

молекул важную роль играет их концентрация, можно ожидать, что увеличение (уменьшение) концентрации полимера приведет к смещению термодинамического равновесия в сторону крупных (мелких) ассоциатов. На рис. 5 и 6 показано влияние концентрации НК в толуоле на распределение ассоциатов по размерам. Видно, что изменение концентрации приводит к ожидаемому смещению равновесия процесса ассоциации.

В заключении еще раз отметим характерные особенности исследованных растворов натурального каучука. При помещении натурального каучука в толуол не происходит его полного растворения, часть полимера только набухает. Ее можно отделить от раствора центрифугированием при больших скоростях вращения, но оставшаяся часть также не является истинным раствором, по-

скольку наряду с отдельными молекулами содержит и их ассоциаты различного состава. Эти ассоциаты можно рассматривать как микрогель, который термодинамически неустойчив; его можно разрушить, уменьшив концентрацию полимера или увеличив температуру раствора. Концентрация ассоциатов и их размер определяются количеством белка в молекуле НК.

Каучук, не подвергнутый специальной обработке, содержит большое количество нерастворимого полимера. В растворе такого НК образуется много крупных частиц микрогеля. Специальные приемы (обработка парами воды или ферментное удаление белка) способствуют удалению белковой компоненты из НК и помогают улучшить растворимость НК в органическом растворителе. Однако даже при минимальном содер-

жании белка, как, например, в образцах третьей серии, он оказывает существенное влияние на структуру растворов НК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Натуральный каучук / Под ред. Робертса А. М.: Мир, 1990.
2. Спектроскопия оптического смещения и корреляция фотонов / Под ред. Камминса Г., Пайка Э. М.: Мир, 1978.
3. Stock R.S., Ray W.H. // J. Polym. Sci. 1985. V. 23. № 7. P. 1393.
4. Брагинская Т.Г., Клюбин В.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1222.
5. Брагинская Т.Г., Клюбин В.В. // Препринт ЛИЯФ № 855. Л., 1983.
6. Provencher S.W. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 7. P. 2772.
7. Provencher S.W. // Computer Physics Communication. 1982. V. 27. P. 213.
8. Provencher S.W. // Computer Physics Communication. 1982. V. 27. P. 229.
9. Аналитическая химия белков / Под ред. Орехович В.Н. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

The Behavior of the Molecules of Natural Rubber in Solution: A Dynamic Light Scattering Study

A. P. Voznyakovskii, I. P. Dmitrieva, V. V. Klyubin, and S. A. Tumanova

*Lebedev Institute of Synthetic Rubber,
ul. Gapsal'skaya 1, St. Petersburg, 198035 Russia*

Abstract—Dynamic light scattering was used to investigate the structure of the solutions of natural rubber. It was found that both isolated macromolecules and microscopic clusters—associates of the size ranging from 10 to 10000 nm and comprising a different number of macromolecules—exist in the system. The size of associates is controlled by the interplay between then proteinaceous and hydrocarbon fragments of a molecule and the concentration of the rubber in solution. Heating the solutions, reduces the degree of association; however, the composition of associates is restored as the temperatures is reduced to the initial value.