

УДК 541(64+183.2)

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРИРОДНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛИИЗОПРЕНОВ

© 2003 г. А. П. Возняковский

Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева”
198035 Санкт-Петербург, Гипсальская ул., 1

Поступила в редакцию 23.07.2001 г.

Принята в печать 22.08.2002 г.

Для объяснения различия свойств синтетического и природного полизопренов привлечена модель молекулярных композитов: высказано предположение, что высокомолекулярная компонента НК по микроструктуре цепей отвечает сополимеру изопрена и жесткоцепных наноразмерных последовательностей протеина. Необходимый для исследования очищенный НК товарных сортов получали по оригинальной методике, исключающей деструкцию макроцепей. Метод ОГХ применен для сравнительного изучения морфологии сопоставляемых типов полизопренов в блочном состоянии. Анализ комплекса полученных термодинамических параметров сорбции позволил непротиворечивым образом объяснить выявленные отличия присутствием в макроцепях природного полизопрена жестких последовательностей протеина.

ВВЕДЕНИЕ

Особенности супрамолекулярной организации НК до настоящего времени остаются объектом внимания различных исследователей [1–5]. Прежде всего это связано с настоятельной необходимостью воспроизвести свойства НК синтетическим путем. В работах, посвященных изучению свойств и структуры НК, показано, что товарные сорта НК представляют собой композиционный материал, сформированный углеводородной и неуглеводородной компонентами. Очищенный от неуглеводородной компоненты НК (далее природный полизопрен – ППИ), составляющий не менее 95 мас. %, хорошо изучен и охарактеризован как 100%-ный *цис*-1,4-полизопрен [6]. Неуглеводородная компонента изучена недостаточно, тем не менее, показано, что в основном она состоит из протеинов [7].

В настоящее время синтетический полизопрен (СКИ) с содержанием *цис*-1,4-конфигурации до 98.5% является многотоннажным продуктом. Близок к практическому осуществлению синтез 100%-ного *цис*-1,4-полизопрена [8]. Однако, несмотря на идентичную химическую структуру звена и практически тождественную стереорегу-

лярность цепей, по комплексу физико-химических и физико-механических свойств СКИ и НК сильно различаются.

В настоящей работе в рамках исследования структура – свойства проведено сравнительное изучение высокомолекулярной компоненты НК и синтетического полизопрена.

Выбор модели микроструктуры цепи природного полизопрена

Были приложены значительные усилия для полного разделения компонент НК, которые, однако, не привели к положительному результату [9–12]. Невозможность получения свободного от протеина ППИ позволила предположить, что неуглеводородная компонента неоднородна по своей природе и может быть разделена на химически связанные с макроцепями ППИ и “свободную”. Характер химической связи протеина и изопреновых последовательностей достаточно дискуссионен. Тем не менее, имеющимся экспериментальным данным не противоречит предположение о том, что химически связанный протеин входит в состав макроцепей ППИ. Отметим, что наиболее отчетливо различие свойств НК и СКИ проявляются при сопоставлении комплекса упруго-прочных параметров и значений когезионной

E-mail: vniisk@mail.rcom.ru (Возняковский Александр Петрович).

прочности. Исходя из этого, в качестве структурной модели, позволяющей объяснить природу различия свойств рассматриваемых полизопренов, выбрали модель молекулярных композитов [13].

Концепция молекулярных композитов предусматривает достижение эффекта усиления при введении в линейную цепь гибкоцепного полимера последовательностей жесткоцепного сомономера с общей длиной наиболее вытянутой конформации не более 50–60 нм. В макроцепях ППИ такие последовательности могут быть сформированы протеином. С точки зрения интерпретации экспериментальных данных важно правильно представить характер распределения последовательностей протеина (учитывая, в частности, их небольшое количество) по макроцепи.

Могут быть рассмотрены модели, предусматривающие преимущественно концевые протеиновые последовательности, чередование протеиновых и изопреновых или же статистическое распределение протеиновых последовательностей по цепи. Специально проведенный модельный синтез статистического сополимера изопрена со стиролом (по массовой доле и длине последовательностей моделирующего жесткий сомономер) дает возможность предположить для ППИ модель статистического сополимера изопрена и протеинов [14]. Отметим, что в рамках выбранной модели химическая природа протеина (набор аминокислот и тому подобное) несущественна, т.е. есть протеин рассматривается как термодинамически несовместимый с полизопреном жесткоцепной сомономер. При этом исключены агрегаты макроцепей, которые, возможно, сформированы за счет химического взаимодействия функциональных групп последовательностей протеина, входящих в различные цепи. Однако проведенное ранее исследование структуры растворов ППИ показало наличие ассоциатов только термодинамической природы [15]. Таким образом, ассоциаты, стабилизированные химическими связями, если и присутствуют в структуре НК, то отделяются в процессе подготовке образца к исследованию и не вносят дополнительной неопределенности при интерпретации экспериментальных данных.

Выбор метода анализа

При выборе метода анализа необходимо, по-видимому, учитывать, что применение спектральных

методов определения микроструктуры цепей НК, например ЯМР, как это сделано в работе [14] при анализе микроструктуры сополимеров полизопрена и полистирола, приводит к практическим не преодолимым препятствиям при расшифровке спектров. Последнее обстоятельство обусловлено наличием большого количества функциональных групп в неуглеводородном компоненте [6]. Большой объем информации по расшифровке собственно неуглеводородного компонента НК приведен в работах [6, 7, 11, 12]. Однако опубликованные данные никоим образом не проливают свет на микроструктуру макроцепей НК.

Микроструктура цепи тесно связана с топологической структурой полимеров, которая в свою очередь оказывает фундаментальное влияние на их сорбционные свойства [16]. Следовательно, открывается возможность сравнения микроструктуры цепей полимеров путем сравнения особенностей их сорбционных свойств. Наличие в случае ППИ синтетического аналога делает выбор подобного подхода особенно привлекательным.

При анализе сорбционных свойств полимеров особенно полезной термодинамической величиной является коэффициент активности. В термодинамике Гиббса введение понятия активность формально учитывает все межмолекулярные взаимодействия в растворах, которые собственно и являются причиной различия идеальных и реальных растворов. Коэффициент активности, вводится как

$$\gamma_1 = a_1/c_1, \quad (1)$$

где a_1 – активность, c_1 – концентрация растворителя. Таким образом, коэффициент активности является мерой отклонения раствора от идеальности. В разбавленных растворах коэффициент активности связан со свободной энергией смешения $\Delta\bar{G}_1^{E_\infty}$ известным выражением

$$\Delta\bar{G}_1^{E_\infty} = RT \ln \gamma_1 \quad (2)$$

Из уравнения (2) легко получить и выражение для коэффициента активности

$$\ln \gamma_1 = \Delta\bar{H}_1^{E_\infty}/RT - \Delta\bar{S}_1^{E_\infty}/R \quad (3)$$

Следовательно, коэффициент активности отражает не только энергию межмолекулярного вза-

Таблица 1. Распределение азота по золь- и гель-фракциям НК и ППИ

Образец	Нерастворимая в толуоле фракция, мас. %	Распределение азота по фракциям, мас. %		
		исходный	золь	гель
НК	37.0	0.48	0.14	1.17
ППИ	7.9	0.21	0.05	1.51

имодействия, но и конфигурационные факторы процесса смешения. В случае полимеров при определении массового коэффициента активности Ω_1^∞ используют фундаментальное выражение $\Omega_1^\infty = (a_1/w_1)$ [17].

Весьма эффективный инструмент при изучении особенностей морфологии полимеров – анализ термодинамических параметров смешения. Так, парциальная мольная избыточная энタルпия смешения $\Delta\bar{H}_1^{E_\infty}$ является результатирующей всех межмолекулярных взаимодействий в образующихся бесконечно разбавленных растворах. А именно, она может быть определена как сумма

$$\Delta\bar{H}_1^{E_\infty} = \Delta H_{break} + \Delta H_{hole} + \Delta H_{disp} + \Delta H_{sp}, \quad (4)$$

где ΔH_{break} – энталпия разрыва связи между молекулами растворенного вещества (индекс 1 традиционно указывает, что данный параметр характеризует растворитель), ΔH_{hole} – энталпия образования полости в структуре чистого растворителя, ΔH_{disp} – энталпия неполярного взаимодействия, ΔH_{sp} – энталпия специфического межмолекулярного взаимодействия.

Один из наиболее удобных методов расчета термодинамических параметров – метод ОГХ [18], в котором растворителем является исследуемый полимер. Это делает метод весьма информативным при сравнении свойств различных полимеров на основе анализа данных их взаимодействия с одинаковым набором низкомолекулярных веществ (молекулярных зондов).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеры

НК – RSS-1 (Малайзия); синтетический полизопрен – СКИ-5 (заводской образец), безгелевой, дополнительно переосажден спиртом из рас-

твора в толуоле, содержание цис-1,4-звеньев 98.5%.

Содержание протеина

Содержание азота N (мас. %), непосредственно связанное с содержанием протеина (П) ($P = N \times 6.25$), в образцах НК определяли по методике Кельдаля на автоматическом приборе фирмы LKB.

Особенности выделения высокомолекулярного компонента из НК

Выделение высокомолекулярного компонента НК проводили по предложенной нами ранее методике [19]. Использование методики позволяет эффективно разделять компоненты НК независимо от происхождения и предыстории образца. На первом этапе осуществляли последовательную экстракцию образца НК в аппарате Сокслета ацетоном и водой. Так как при водной экстракции образец подвергается действию паров воды при повышенной температуре, с целью исключения в этих условиях возможной деструкции макроцепей НК экстракцию проводили в атмосфере аргона. НК после экстракции высушивали в вакуумном термостате при 70°C до постоянной массы. На втором этапе образец НК помещали в толуол на 14 ч. Не растворимую в данном эксперименте фракцию (3 мас.%) отделяли от раствора центрифугированием (1.5 ч при 25000 об/мин). Из приготовленного таким образом раствора выделяли ППИ. Сравнительные характеристики растворимости в толуоле, а также характер распределения азота по золь- и гель-фракциям НК и ППИ представлены в табл. 1.

Расчет термодинамических параметров

Значения Ω_1^∞ получали из данных ОГХ по уравнению

$$\ln \Omega_1^\infty = \ln \frac{273.15 R}{V_g^0 P_1^0 M_1} - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1), \quad (5)$$

где V_g^0 – удельный удерживаемый объем сорбата; P_1 , V_1 , M_1 – давление насыщенных паров, мольный объем и молекулярная масса сорбата соответственно; B_{11} – второй вириальный коэффици-

ент сорбата; R – газовая постоянная. Избыточные термодинамические функции связаны со значением Ω_1^∞ известными выражениями

$$\Delta\bar{H}_1^{E\infty} = RT^2 \partial(\ln\Omega_1^\infty)/\partial(T) \quad (6)$$

$$\Delta\bar{S}_1^{E\infty} = (R/T)\partial(\ln\Omega_1^\infty)/\partial(T) - R\ln\Omega_1^\infty \quad (7)$$

Здесь $\Delta\bar{H}_1^{E\infty}$ и $\Delta\bar{S}_1^{E\infty}$ – избыточная парциальная мольная энталпия и энтропия соответственно. При расчетах учитывали возможную зависимость $\Delta\bar{H}_1^{E\infty}$ от температуры. В связи с этим при обработке результатов использовали не уравнения (6) и (7), а аппроксимирующие их функции. Так, для описания температурной зависимости Ω_1^∞ справедливо выражение [20]

$$\ln\Omega_1 = C\ln T + D/T + E \quad (8)$$

(C, D, E – константы). Соответствующие выражения для температурных зависимостей $\Delta\bar{H}_1^{E\infty}$ и $\Delta\bar{S}_1^{E\infty}$, согласно формулам (6), (7) и (8), будут иметь вид

$$\Delta\bar{H}_1^{E\infty} = RD - RTC \quad (9)$$

$$\Delta\bar{S}_1^{E\infty} = -R(C + E) - RCI\ln T \quad (10)$$

Значения коэффициентов C, D и E могут быть получены из уравнения методом наименьших квадратов. При обеспечении в наших расчетах обрабатываемого массива не менее чем из 30 значений, расчетная ошибка коэффициентов не превышала 0.5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Коэффициенты активности

Рассчитанные коэффициенты активности для систем на основе синтетического и природного полизопрена сведены в табл. 2. Отметим предварительно, что низкомолекулярная жидкость считается для данного полимера хорошим растворителем, если значения $\Omega_1^\infty \leq 7$. При $\Omega_1^\infty \geq 10$ полимер в низкомолекулярной жидкости растворим ограниченно и при $\Omega_1^\infty \geq 20$ практически нерастворим.

С этой точки зрения все выбранные низкомолекулярные жидкости служат растворителями как для ППИ, так и для СКИ. Такой интуитивно ожидаемый результат является свидетельством, с одной стороны, различия морфологии НК (который, как правило, плохо растворим в углеводородах) и ППИ, а также, с другой стороны, – свидетельством важной роли свободного протеина в формировании супрамолекулярной структуры НК.

Как видно из данных табл. 2, тенденции изменения значений Ω_1^∞ при изменении молекулярного размера n -алкана и температуры для сравниваемых типов полизопрена совпадают. Процесс растворения полизопрена в нормальных алканах улучшается (значения Ω_1^∞ уменьшаются) с увеличением длины цепи алкана. С повышением температуры значения Ω_1^∞ для всех рассмотренных систем изменяются в весьма узком интервале. Такой характер температурной зависимости коэффициентов активности характерен для систем полимер–хороший растворитель.

Сравнивая между собой различные типы полизопренов, можно отметить, что термодинамика взаимодействия с растворителями для систем с ППИ лучше (значения Ω_1^∞ меньше). Для объяснения этого различия примем во внимание, что, являясь мерой отклонения раствора от идеального, коэффициент активности чувствителен к величине и топологии элементов свободного объема полимера. Идентичность химической структуры СКИ и ППИ указывает, что причиной различия сорбционных свойств полизопренов являются именно характеристики элементов свободного объема.

Переход к циклопарафинам (циклогексан) и ароматическим (бензол и толуол) соединениям приводит к некоторому уменьшению значений Ω_1^∞ по сравнению с n -алканами. Следует отметить, что в ряду циклогексан–бензол–толуол значения Ω_1^∞ практически не меняются. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что движущей силой сорбции полизопренами этого ряда сорбатов являются дисперсионные взаимодействия; вклад донорно-акцепторных взаимодействий незначителен. Интересно отметить, что полученные дополнительно для СКИ значения Ω_1^∞ для гексафтобензо-

Таблица 2. Коэффициенты активности Ω_1^∞ для систем СКИ–растворитель (числитель) и природный полизопрен–растворитель (знаменатель)

$T, ^\circ\text{C}$	Значения, Ω_1^∞								
	<i>n</i> -гексан	<i>n</i> -гептан	<i>n</i> -октан	<i>n</i> - nonан	<i>n</i> -декан	цикло- гексан	бензол	толуол	гексафтор- бензол
30	9.01 7.32	8.42 7.02	7.92 6.43	8.02 6.41	7.78 6.55	6.11 4.79	5.97 5.07	5.55 4.58	7.75
40	8.72 7.04	8.13 6.74	7.69 6.23	7.69 6.15	7.43 6.19	5.99 4.80	5.78 4.87	5.40 4.43	7.28
50	8.50 6.82	7.91 6.53	7.53 6.09	7.45 5.98	7.19 5.93	5.90 4.82	5.63 4.72	5.29 4.33	6.90
60	8.35 6.66	7.76 6.38	7.44 6.01	7.30 5.86	7.04 5.75	5.84 4.87	5.53 4.61	5.22 4.25	6.58
70	8.25 6.55	7.67 6.27	7.40 5.98	7.21 5.80	6.97 5.04	5.81 4.93	5.46 4.52	5.18 4.20	6.33
80	8.21 6.49	7.63 6.21	7.42 5.98	7.19 5.79	6.95 5.58	5.79 5.01	5.43 4.47	5.17 4.18	6.13
90	8.20 6.45	7.63 6.19	7.47 6.02	7.21 5.81	7.00 5.57	5.80 5.10	5.41 4.44	5.19 4.18	5.96
100	8.24 6.45	7.67 6.19	7.57 6.09	7.28 5.87	7.10 5.61	5.83 5.21	5.42 4.43	5.22 4.19	5.83
110	8.31 6.48	7.75 6.23	7.70 6.19	7.39 5.97	7.24 5.68	5.87 5.32	5.45 4.43	5.28 4.22	5.73
120	8.41 6.54	7.85 6.30	7.87 6.32	7.54 6.10	7.44 5.79	5.93 5.45	5.50 4.46	5.35 4.27	5.65
130	8.54 6.61	7.99 6.38	8.07 6.48	7.73 6.26	7.67 5.94	6.00 5.59	5.57 4.49	5.44 4.33	5.59
140	8.70 6.72	8.15 6.50	8.31 6.66	7.96 6.45	0.96 6.12	6.08 5.74	5.65 4.55	5.55 4.40	5.56

ла превосходят аналогичные значения для близкого по молекулярному объему бензола. Последнее обстоятельство, по-видимому, связано с тем, что, по сравнению с бензолом, гексафторбензол характеризуется повышенной плотностью электронов π -системы и пониженной эффективностью сил дисперсионного взаимодействия.

Подробнее эти тенденции рассмотрим в рамках анализа избыточных параметров смешения.

Парциальные мольные избыточные энталпии смешения

Полученные нами значения $\Delta \bar{H}_1^{E_\infty}$ и $\Delta \bar{S}_1^{E_\infty}$ представлены в табл. 3. Как видно, значения $\Delta \bar{H}_1^{E_\infty}$ для *n*-алканов положительны и не превышают 2 кДж/моль. Тот факт, что $\Delta \bar{H}_1^{E_\infty} > 0$ указывает на превалирующее взаимодействие типа 1–1, а не-

Таблица 3. Избыточные термодинамические функции смешения для природного и синтетического полизопренов

Сорбат	$\Delta\bar{H}_1^{E\infty}$, кДж/моль	$\Delta\bar{S}_1^{E\infty}$, Дж/моль град	$\Delta\bar{H}_1^{E\infty}$, кДж/моль	$\Delta\bar{S}_1^{E\infty}$, Дж/моль град
	СКИ		ППИ	
н-Гексан	1.34	-13.62	1.83	-10.28
н-Гептан	1.40	-12.83	1.83	-9.90
н-Октан	1.43	-14.37	0.89	-12.24
н-Нонан	1.49	-12.04	1.36	-10.62
н-Декан	1.45	-11.88	2.31	-7.61
Циклогексан	0.74	-12.46	-1.04	-16.27
Бензол	1.40	-10.02	1.94	-6.87
Толуол	0.94	-10.90	1.31	-8.10
Гексафторбензол	3.92	-3.90	-	-

большие абсолютные значения – на то, что используемые низкомолекулярные вещества являются растворителями для данного полимера.

Рассмотрим зависимости значений $\Delta\bar{H}_1^{E\infty}$ от числа атомов углерода N_C в н-алкане (рис. 1). Рисунок демонстрирует значительное различие характера этих зависимостей для сопоставляемых полизопренов. Так, зависимость $\Delta\bar{H}_1^{E\infty} - N_C$ для СКИ характеризуется линейной функцией с небольшим коэффициентом наклона. Подобные зависимости типичны для сорбции низкомолекулярных соединений неассоциированными жидкостями. Напротив, зависимость $\Delta\bar{H}_1^{E\infty} - N_C$ для ППИ проходит через минимум. Для рассматриваемой системы появление минимума может быть связано с уменьшением вклада $\Delta\bar{H}_{hole}$ (т.е. с понижением стерических затруднений сорбции). В свою очередь уменьшение значений $\Delta\bar{H}_{hole}$ непротиворечиво можно объяснить с наличием в объеме ППИ элементов свободного объема со среднестатистическим размером, соответствующим мольному объему н-октана.

Проанализируем теперь данные для циклосоединений. Отметим, что в этой группе растворителей наилучшим для сравниваемых типов полизопренов является циклогексан (наименьшие значе-

ния $\Delta\bar{H}_1^{E\infty}$). Сопоставимый по молекулярному размеру бензол имеет худшие параметры сорбции. Отсутствию для циклогексана иных механизмов сольватации кроме дисперсионного можно противопоставить предпочтительную сорбцию циклогексана с существованием его молекулы в виде конформеров “кресла” и “ванны” и с большей “гибкостью” молекулы. Последнее обстоятельство

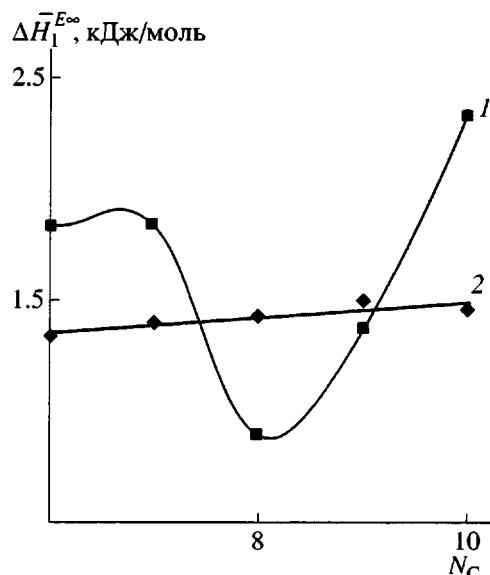


Рис. 1. Избыточная парциальная мольная энталпия смешения ППИ (1) и СКИ (2) с н-алканами в зависимости от числа атомов углерода в молекулах последних.

обуславливает понижение вклада $\Delta\bar{H}_{hole}$ циклогексана по сравнению с жесткими ароматическими структурами и соответственно облегчает его сорбцию. Большой свободный объем ППИ обеспечивает еще более благоприятные условия для сорбции циклогексана, что приводит даже к отрицательному значению $\Delta\bar{H}_1^{E\infty}$. Анализ влияния химической структуры циклосоединений на значения $\Delta\bar{H}_1^{E\infty}$ показывает, что понижение способности к дисперсионному взаимодействию обуславливает рост значений $\Delta\bar{H}_1^{E\infty}$. Для гексафторбензола $\Delta\bar{H}_1^{E\infty}$ даже достигает значительной положительной величины, что характеризует его как плохой растворитель. Преимущественно дисперсионный механизм взаимодействия в системе сорбат–полиизопрен указывает на то, что структура их молекулярного клубка формируется не случайно, а таким образом, что величина $\Delta\bar{H}_{sp}$ минимальна.

Следовательно, внутренняя структура макрoclубка полиизопрена определенным образом детерминирована. Принципиально этот вывод обосновывается известным положением Рамсея, который показал, что любое достаточно большое число точек или объектов (элементов структуры) системы стремится организоваться таким образом, чтобы сформировать высокоупорядочную подсистему этих элементов [21]. В случае СКИ можно предположить, что последовательности цепи, содержащие двойные связи, взаимоориентированы таким образом, чтобы внешнее окружение составляли метильные группы.

Наличие в макроцепи ППИ стремящихся к агрегации последовательностей протеина в большей степени, чем в случае СКИ, ограничивает число возможных конформаций при формировании клубка, что соответственно приводит к большему свободному объему и снижению $\Delta\bar{H}_{hole}$.

Парциальные мольные избыточные энтропии смешения

В термодинамике Флори–Хаггинаса выражение для избыточной парциальной мольной энтропии алканов имеет вид [22]

$$\Delta\bar{S}_1^{E\infty} = R[\ln m - (m-1)/m], \quad (11)$$

где m – отношение твердоядерных объемов полимера и низкомолекулярного вещества. Уравнение справедливо при выполнении ограничений теории на отсутствие межмолекулярных взаимодействий и постоянство свободного объема при смешении. В этих ограничениях уравнение предсказывает уменьшение значений $\Delta\bar{S}_1^{E\infty}$ с увеличением молекулярного объема n -алкана. Следует, однако, отметить, что в случае реальных систем эластомер–растворитель уравнение в большом числе случаев не выполняется [23, 24]; наоборот, для них характерна независимость значений $\Delta\bar{S}_1^{E\infty}$ от молекулярного объема алкана. Полученные по уравнению (10) величины $\Delta\bar{S}_1^{E\infty}$ представлены в табл. 3. Как видно, значения $\Delta\bar{S}_1^{E\infty}$ n -алканов для СКИ мало зависят от их молекулярного объема, что не соответствует прогнозу уравнения (11) и, следовательно, что процесс смешения в системе СКИ– n -алкан отличен от случайного и характеризуется выраженным межмолекулярным взаимодействием. Отрицательные значения $\Delta\bar{S}_1^{E\infty}$ указывают на преимущественный вклад некомбинаториальной составляющей в суммарное значение энтропии смешения. Таким образом, в СКИ наблюдается предпочтительное расположение молекул сорбата в некоторых элементах супрамолекулярной структуры. Последнее хорошо коррелирует с высказанным ранее предположением о наличии элементов флюктуационного свободного объема.

Для ППИ зависимость $\Delta\bar{S}_1^{E\infty} - N_C$ немонотонна и по характеру близка к соответствующей зависимости для $\Delta\bar{H}_1^{E\infty}$. Минимум значений $\Delta\bar{S}_1^{E\infty}$ наблюдается при N_C , соответствующему n -октану. Минимум может быть связан с изменением механизма сорбции от растворов внедрения к растворам замещения.

Анализ корреляционных связей избыточных функций смешения

Дополнительную информацию о механизме взаимодействия полимер–низкомолекулярное вещество можно получить из анализа корреляционных связей $\Delta\bar{H}_1^{E\infty} - \Delta\bar{S}_1^{E\infty}$. Для жидкофазных сис-

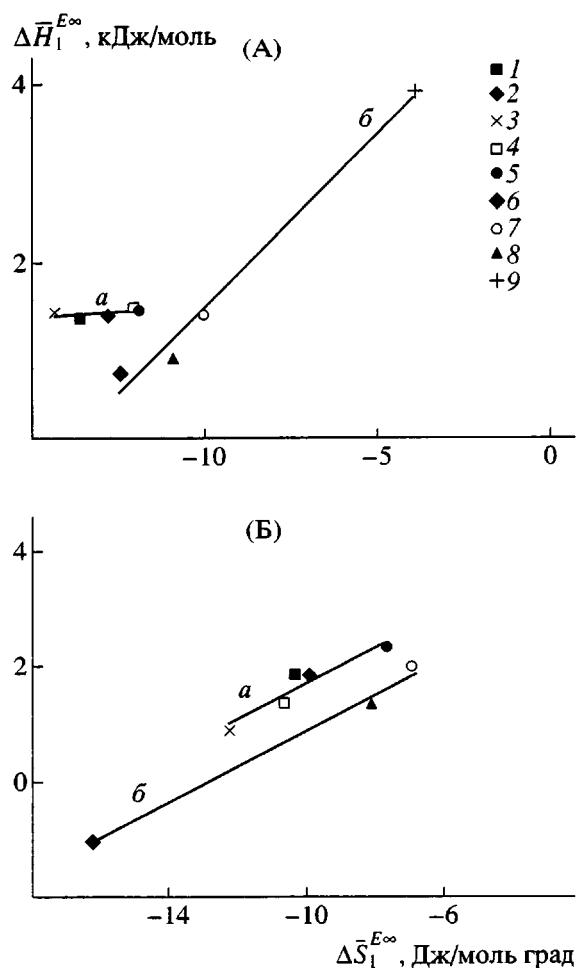


Рис. 2. Корреляция $\Delta\bar{H}_1^{E_\infty}$ и $\Delta\bar{S}_1^{E_\infty}$ смешения сорбатов с СКИ (А) и ППИ (Б). а – н-алканы, б – циклические соединения. 1 – н-гексан, 2 – н-гептан, 3 – н-октан, 4 – н-нонан, 5 – н-декан, 6 – циклогексан, 7 – бензол, 8 – толуол, 9 – гексафторбензол.

тем известна линейная корреляционная связь $\Delta\bar{H}_1^{E_\infty} - \Delta\bar{S}_1^{E_\infty}$ для соединений гомологического ряда, что рассматривается как проявление компенсационного эффекта. Подобная связь наблюдается и для полимеров.

Корреляционные зависимости для рассматриваемых полизопренов представлены на рис. 2. Прежде всего необходимо отметить, что для полизопренов нет единой корреляционной зависимости термодинамических параметров использованных сорбатов и, следовательно, нет единого механизма их взаимодействия с полимером. Однако корреляционная связь может быть найдена для отдельных групп сорбатов.

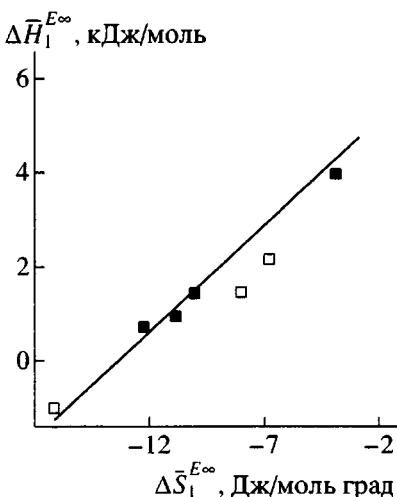


Рис. 3. Корреляция $\Delta\bar{H}_1^{E_\infty}$ и $\Delta\bar{S}_1^{E_\infty}$ смешения циклических соединений с СКИ (темные точки) и ППИ (светлые).

Рассмотрим в начале гомологический ряд н-алканов. Для СКИ график корреляционной зависимости имеет небольшой наклон и демонстрирует узкий интервал изменения термодинамических параметров (рис. 2А). Такая корреляционная зависимость типична для малополярных неассоциированных жидкостей. Напротив, для ППИ график зависимости демонстрирует больший наклон и широкий интервал значений $\Delta\bar{H}_1^{E_\infty}$ и $\Delta\bar{S}_1^{E_\infty}$ с изменением мольного объема н-алкана по сравнению с СКИ (рис. 2Б). Такой тип корреляционной связи может быть обусловлен сорбией молекул сорбата в элементах объема полимера с ограниченной подвижностью цепей [25]. В ППИ такими областями могут являться протеиновые кластеры, формирующиеся вследствие термодинамической несовместимости углеводородных и протеиновых последовательностей. Статистический анализ зависимости $\Delta\bar{S}_1^{E_\infty} - \Delta\bar{H}_1^{E_\infty}$ н-алканов для сопоставляемых полизопренов не показал тесной корреляционной связи ($r^2 < 0.6$), что указывает на различный механизм смешения н-алканов в СКИ и ППИ.

Циклические соединения демонстрируют тесную корреляционную связь ($r^2 > 0.98$) как для СКИ, так и для ППИ. Наличие такой корреляции может быть объяснено внутренней схожестью взаимодействия рассматриваемого набора сорбатов с полимером. На рис. 3 представлена объединенная корреляционная зависимость циклических соедине-

ний. Рисунок демонстрирует наличие общей корреляционной зависимости для рассматриваемых полизопренов. При этом значение коэффициента корреляции ($r^2 = 0.9267$) позволяет все же думать о едином механизме сорбции данной группы низкомолекулярных веществ как СКИ, так и ППИ.

Таким образом, анализ термодинамических параметров смешения приводит к заключению о различии механизмов сорбции циклических соединений и *n*-алканов полизопренами. Дальнейший анализ показал существование единых механизмов сорбции растворителей каждой группы как для природного, так и для синтетического полизопрена. При этом механизмы сорбции *n*-алканов сопоставляемыми полизопренами различны, в то время как механизм сорбции циклических соединений, по сути, един.

Можно предположить, что распределение молекул *n*-алканов при сорбции их изопренами идет преимущественно диффузией по элементам свободного объема. Циклические соединения вследствие большего молекулярного объема менее чувствительны к элементам свободного объема и распределяются по объему, преимущественно сольватируя макроцепи изопрена. Последнее предположение объясняет единый механизм сорбции циклосоединений как ППИ, так и СКИ. В этом случае домinantным фактором является единая химическая природа макроцепей; к различиям супрамолекулярной организации полимеров эта группа молекулярных зондов не чувствительна.

n-Алканы, напротив, демонстрируют высокую чувствительность к супрамолекулярной организации сравниваемых изопренов. Так, наличие в цепи ППИ последовательностей протеина и, как следствие, формирование соответствующих кластеров приводит к ограничению подвижности макроцепей ППИ по сравнению со СКИ. Последнее обстоятельство способствует уменьшению доли флюктуационного свободного объема и обуславливает образование в объеме ППИ внутриассоциативных элементов свободного объема. Различие супрамолекулярной организации СКИ и ППИ приводит к различным механизмам сорбции, что и отражается на значениях и корреляционных связях термодинамических параметров смешения.

В заключение, вероятно, следует еще раз отметить, что модель молекулярных композитов позволяет непротиворечиво объяснить различие по ком-

плексу параметров синтетического полизопрена и НК. Естественным следствием такого заключения является предположение, что воспроизведение свойств НК синтетическим путем наиболее вероятно не на пути химической или механохимической модификации макроцепей синтетического полизопрена, а на пути синтеза сополимеров изопрена с жесткоцепным сомономером, иначе говоря, на пути создания молекулярных композитов на основе полизопрена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евдокимова О.А., Шаховская Л.И., Сосновская Н.Г., Щеулин А.В. // Каучук и резина. 1991. № 2. С. 6.
2. Bartels H., Hallensleben M.L., Pampus G., Scholz G. // Angew. Makromol. Chem. 1990. В. 180. S. 73.
3. Gent A.N., Kawahara S., Zhao J. // Rubber Chem. Technol. 1998. V. 71. № 4. P. 19.
4. Kubiko T., Matsuura A., Kawahara S., Tanaka J. // Rubber Chem. Technol. 1998. V. 71. № 1. P. 70.
5. Kawahara S., Isono J., Kakudo T., Tanaka J., Aik-Hwee E. // Rubber Chem. Technol. 2000. V. 73. № 1. P. 39.
6. Натуральный каучук. /Под ред. Робертса А. М.: Мир, 1990. Ч. 1.
7. Gregg E.C., Macsey J. H. // Rubber Chem. Technol. 1973. V. 13. № 12. P. 47.
8. Баженов Ю.П., Кутузов П.И., Насыров И.Ш., Шелохнева Л.Ф. // Тез. докл. Седьмой российской научно-практической конференции "Сырье и материалы для резиновой промышленности". М., 2000. С. 95.
9. Грэгг Е.С., Макей Дж.Х. // Каучук и резина. 1973. № 6. С. 3.
10. Keller R.W., Winkler D.S., Stephene H.L. // Rubber Chem. Technol. 1981. V. 54. № 1. P. 115.
11. Дмитриева И.П. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ВНИИСК им. С.В. Лебедева, 1986.
12. Гречановский В.А., Дмитриева И.П., Зайцев Н.Б. // Каучук и резина. 1985. № 3. С. 15.
13. Chvalun S. N. // Proc. 4 Session "Chemical Engineering Science for Advanced Technology". Moscow, 1998. P. 72.
14. Бодрова В.С., Шелохнева Л.Ф., Пискарева Е.П., Возняковский А.П., Иванова В.П., Агибалова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 12. С. 1925.

15. Возняковский А.П., Дмитриева И.П., Клюбин В.В., Туманова С.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1751.
16. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
17. Patterson D., Tewary Y.B., Schreiber H.P., Guillet J.E. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 3. P. 356.
18. Несторов А.Е. Обращенная газовая хроматография. Киев: Наукова думка, 1986.
19. Возняковский А.П., Криворучко Е.М., Бодрова В.С., Шелохнева Л.Ф. // Каучук и резина. 1999. № 4. С. 15.
20. Генкин А.Н., Возняковский А.П., Криворучко Е.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1303.
21. Новиков В.У., Козлов Г.В. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 4. С. 378.
22. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей: Справочник. Л.: Химия, 1970.
23. Возняковский А.П. Дис. ... д-ра хим. наук. Санкт-Петербург: НИИСК им. С.В. Лебедева, 1999.
24. Roth M., Novak J. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 2. P. 364.
25. Yampolskii Yu. P., Kaluzhnyi N.E., Durgarjan S.G. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 3. P. 846.

Comparative Study of Sorption Behavior of Natural and Synthetic Polyisoprenes

A. P. Voznyakovskii

*Lebedev State Research Institute of Synthetic Rubber, Federal State Unitary Enterprise,
ul. Gapsal'skaya 1, St. Petersburg, 198035 Russia*

Abstract—A molecular composite model was applied to provide explanation for different properties of synthetic and natural polyisoprenes: it was proposed that in regard to the chain microstructure, the high-molecular-mass component of NR corresponds to a copolymer of isoprene and rigid-chain nanosized protein sequences. Commercial NR used in this work was purified according to a peculiar technique preventing degradation of macrochains. The morphology of the tested polyisoprene samples in the block state was studied by inverse gas chromatography. A set of the thermodynamic sorption parameters made it possible to unambiguously infer that differences in the behavior of the polymers under consideration may be accounted for by the presence of rigid-chain protein sequences in natural polyisoprene macrochains.