

## Stanovenie veľkosti častíc prírodného kaučuku z údajov rozptylu svetla a viskozimetrie

J. VAVRA

*Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava*

Popri molekulovej váhe dôležitou veličinou pri posudzovaní rozmanitých vlastností makromolekúl je ich veľkosť. V tejto práci sa veľkosť častíc prírodného kaučuku stanovila metódou rozptylu svetla a viskozimetricky. Cieľom predloženej práce bolo tiež porovnať dosiahnuté výsledky s výsledkami prác G. V Schulza a K. Altgelta [1—3], ktorí spomenuté metódy aplikovali na stanovenie veľkosti častíc „obzvlášť čisteného“ nefrakcionovaného prírodného kaučuku.

### Experimentálna časť

Použil sa nefrakcionovaný prírodný kaučuk biely krep (*Hevea brasiliensis*). Dbalo sa na to, aby študované vzorky mali rovnaké zloženie, pretože často i ten istý druh surového kaučuku sa čiastočne líši v rozličných svojich miestach čo do zloženia (v obsahu nečistôt) i čo do fyzikálnych vlastností [4].

Intenzita rozptýleného svetla sa merala vizuálne; podrobnosti sú opísané v práci [5]. Opis experimentálnej techniky stanovenia limitného viskozitného čísla zahrnuje práca [6].

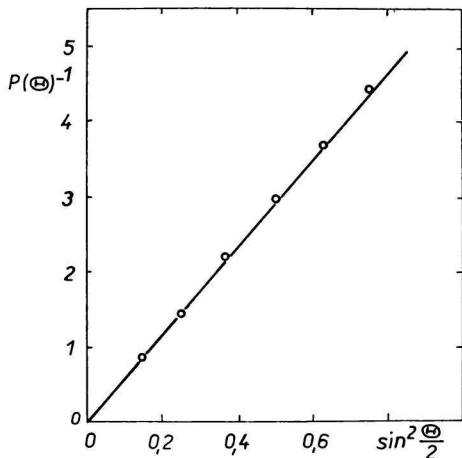
### Výsledky a diskusia

Gyračný polomer častíc prírodného kaučuku  $\bar{R}_z$  sa určil priamo z údajov príslušnej Zimmovej mriežky [5] na základe vzťahu [7]:

$$\bar{R}_z = \frac{\lambda\sqrt{3}}{4\pi} \sqrt{\frac{m}{(Kc/R_0)_{c=0}}}; \quad m = \frac{d(Kc/R_0)_{c=0}}{d[\sin^2(\theta/2)]}$$

(kde  $\lambda$  je vlnová dĺžka použitého svetla v systéme), pričom sa zistila hodnota  $\bar{R}_z = 1240 \text{ \AA}$ .

Popri tomto spôsobe (Zimmova metóda) možno  $\bar{R}_z$  stanoviť z uhlovej disymetrie rozptýleného svetla na základe Debyeových funkcií [8], ktoré sú počítané pre rozličné typy častíc. Je potrebné teda predpokladať určitý tvar, ktorý možno zistiť porovnaním experimentálnej a teoretickej závislosti  $P(\theta)^{-1}$  od  $\sin^2\theta/2$  pre uvažovaný tvar makromolekuly (obr. 1). Ako z porovnania vyplýva, pri prírodnom kaučuku ide o polydisperzné kľbká. Zo zistenej vnútornej disymetrie  $[z] = 3,5$  na základe závislosti  $\bar{h}/\lambda = f(z)$  [9] a vzťahu  $\bar{h} = \bar{R}/\sqrt{6}$  [9], kde  $\bar{h}$  je stredná vzdialenosť dvoch koncov kľbka, pre gyračný polomer častíc  $\bar{R}_z$  prírodného kaučuku dostávame hodnotu  $1130 \text{ \AA}$ .



Obr. 1. Porovnanie teoretickej (plná čiara) a experimentálnej hodnoty (krúžky) disymetrického faktora rozptylu svetla pre prírodný kaučuk.

čo potvrdzujú aj výsledky práce [12], kde pre  $\bar{R}_z$  polypropylénu Zimmovou metódou sa zistila hodnota 920 Å a Debyeovou metódou 852 Å.

Pre výpočet strednej vzdialenosti dvoch koncov kĺbka z údajov viskozimetrie použil sa vzťah P. Floryho [13]:

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M},$$

kde  $M$  je molekulová váha, konštanta  $\Phi$  má hodnotu  $2,1 \cdot 10^{23}$ , ak  $\bar{h}$  vyjadrujeme v cm a limitné viskozitné číslo v  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

Obvykle sa experimentom (v tejto práci rozptylom svetla) stanovuje váhový priemer molekulovej váhy  $M_w$  a  $\bar{h}_z$ , t. j. „z“-priemer hodnôt  $h$  a na základe toho uvedená rovnica nadobúda tvar

$$[\eta] = \frac{\Phi}{q} \cdot \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M_w}, \quad (1)$$

pričom podľa V. B. Pticyna a J. E. Ejznera [14] pre obvyklé molekulovo-váhové rozdelenia

$$q \approx \left[ \frac{M_z}{M_w} \right]^{1,6+2\varepsilon}$$

kde  $M_z$  je „z“-priemer molekulových váh a  $\varepsilon$  je exponent v rovnici  $\bar{h}^2 \sim M^{1+\varepsilon}$ .

Keďže hodnotu  $M_z$  nepoznáme, pre výpočet  $q$  sme použili vzťah W. Lensinga a E. Kraemera [15], ktorý platí pre nefrakcionované prírodné materiály:

K rozdielnym hodnotám gyačného polomeru treba poznamenať, že v dobrých rozpúšťadlách gaussovské rozloženie veľkosti kĺbiok (predpokladané v Debyeových výpočtoch) je pozmenené existenciou objemových efektov. V. B. Pticyyn [10] a H. Benoit [11] ukázali, že pri daných rozmeroch makromolekuly objemové zmeny značne znižujú disymetriu rozptýleného svetla v porovnaní s hodnotou, predpokladanou Debyeovou teóriou. Potom rozmery makromolekúl stanovené z pomeru  $P(45^\circ)/P(135^\circ)$  pomocou Debyeových funkcií musia byť menšie v porovnaní s rozmermi získanými aplikáciou Zimmovej metódy,

$$q \simeq \left[ \frac{M_w}{M_n} \right]^{1,6+} = \left[ \frac{M_z}{M_w} \right]^{1,6+2\varepsilon} \quad (2)$$

pričom na základe Zimmovej mriežky neextraovaného kaučuku [5]  $M_w/M_n = 2$ . Exponent  $\varepsilon$  sa počítal z grafu funkcie  $\Phi(\alpha)$  [14], kde  $\alpha$  je faktor rozťahnutia polymérnych kĺbek [13].

Z hodnoty  $[\eta] = 590 \pm 20 \text{ cm}^3/\text{g}$  [6] a na základe vzťahov (1) a (2) a vzťahu  $\bar{h}_z = \bar{R}_z/\sqrt{6}$  pre  $\bar{R}_z$  dostávame hodnotu 750 Å.

I keď nemožno očakávať, že viskozimetria umožní stanovenie porovnateľných údajov čo do kvality [16], je zaujímavé porovnať výsledky obidvoch metód čo do kvantity. Pritom treba brať do úvahy okolnosť, že pri predpokladanej rozvetvenosti makromolekuly dochádza k zníženiu viskozity, takže na základe viskozity počítaný rozmer makromolekuly v porovnaní s rozmermi nerozvetvanej molekuly tej istej molekulovej váhy je menší. Takéto pozorovania sa v literatúre uvádzajú [17], pričom podrobnejšie kvantitatívne závery, týkajúce sa potvrdenia teórie rozvetvených makromolekúl experimentom, zatiaľ nie sú známe [18]. Z druhej strany treba dodať, že podľa H. Benoita [19] na tvar kriviek  $P(\theta)$  vplýva i polydisperzita a rozvetvenosť, pričom prvá znižuje a druhá zväčšuje disymetriu rozptýleného svetla.

K. Altgelt a G. V. Schulz [3] pre prírodný kaučuk v cyklohexáne ( $M_w = 1,8 \cdot 10^6$ ) rozptylom svetla (Zimmovou metódou) zistili hodnotu  $R_z = 1200 \text{ Å}$  a z údajov viskozimetrie aplikáciou teórií Kirkwooda—Risemana a Debye a Buecheho—Peterlina  $R_w = 710 \text{ Å}$ , resp.  $790 \text{ Å}$ . Berúc do ohľadu zjednodušujúce predpoklady hydrodynamických teórií, ako aj istú neurčitost, ktorou je zatažená hodnota  $\bar{h}_z$ , stanovená uvedeným postupom, treba považovať za správnejšie výsledky metódy rozptylu svetla. V tejto súvislosti zhoda  $R_z$  s našimi výsledkami je pozoruhodná už s ohľadom na použitý materiál. Uvedení autori použili nefraciovaný „obzvlášť čistený“ prírodný kaučuk, pričom mimoriadnu pozornosť venovali príprave roztokov za neprístupu kyslíka, čím pôvodný charakter prírodného materiálu ostáva údajne neporušený. Rozdiel v molekulových váhach (Altgelt, Schulz  $M_w = 1,8 \cdot 10^6$ , naše stanovenie  $M_w = 570\,000$  [5]) súvisí pravdepodobne s rozdielnou prípravou roztokov. Pri našom spôsobe trepaním za prístupu vzduchu môže dôjsť k trhaniu kovalentných väzieb tvoriacich reťazec, pričom spätné viazanie radikálov blokovaných kyslíkom neprebíha. Potom pri prakticky totožných rozmeroch makromolekúl obidvoch skúmaných kaučukov ide pravdepodobne o kĺbká rozličného stesnania, pričom vysoká hodnota gýračného polomeru hovorí o prevažne lineárnom usporiadaní izoprénových článkov aj v makromolekulách čiastočne odbúraného prírodného kaučuku.

Záverom sme sa pokúsili porovnať experimentálne výsledky s teoretickými výpočtami veľkosti častíc prírodného kaučuku. Takéto výpočty predložili

F. Wall [20] a H. Benoit [21], pričom predpokladali voľné vnútorné otáčanie okolo jednoduchých väzieb. H. Wagner a P. Flory [22] porovnávajú výsledky viskozimetrickej metódy s teoretickou hodnotou  $\bar{h}_0^2$  podľa F. Walla a podľa nich  $\bar{h}/\bar{h}_0 = 1,7$ .

Treba poznamenať, že predstava o voľnom otáčaní v makromolekule prírodného kaučuku znamená značné zjednodušenie a za prijateľnejšie treba považovať výpočty A. A. Čistorazumova [23], ktorý navrhol vzťah pre výpočet  $\bar{h}_0$  polydiénového reťazca lineárneho charakteru. V takom reťazci každá štvrtá väzba je dvojitá a okolo nej vnútorné otáčanie je prakticky úplne prerušené.

Vzťah A. A. Čistorazumova pre  $\bar{h}_0^2$  je:

$$\bar{h}_0^2 = N \cdot l^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \cdot \frac{1 + \beta_{ef}}{1 - \beta_{ef}},$$

pričom pre *cis*-formu polydiénu lineárneho charakteru

$$\beta_{ef} = \frac{-1 + 3\beta}{3 - \beta} \simeq 0,20.$$

Tu  $\bar{h}_0$  je teoretická stredne kvadratická vzdialenosť dvoch koncov uvažovanej makromolekuly,  $N$  je počet rovnakých väzieb o dĺžke  $l$ , ktoré navzájom vytvárajú väzbový uhol  $\pi - \alpha$ , a  $\beta$  je stredná hodnota kosínusu uhla, charakterizujúceho odklonenie reťazca od *trans*-formy.

Na základe  $M_w = 570\,000$  a  $[\eta] = 590 \pm 20 \text{ cm}^3/\text{g}$ , počítajúc  $\bar{h}$  podľa teórie Kirkwooda—Risemana (podobne ako Wagner a Flory), vyjadrenej poloempirickým vzťahom P. Floryho [13]:

$$\bar{h} = 1,68 \cdot 10^{-8} (M \cdot [\eta])^{1/3},$$

a  $\bar{h}_0$  podľa vzťahu A. A. Čistorazumova [23], pre prírodný kaučuk dostávame:

$$\left[ \frac{\bar{h}^2}{\bar{h}_0^2} \right]^{1/2} = 1,7,$$

čo je hodnota totožná s hodnotou H. Wagnera a P. Floryho.

### Súhrn

Metódou rozptylu svetla a viskozimetricky sa stanovil rozmer makromolekúl nefrakcionovaného prírodného kaučuku v cyklohexénovom roztoku. Zimmovou metódou sa pre gyračný polomer častíc kaučuku zistila hodnota  $\bar{R}_z = 1240 \text{ \AA}$  a Debyeovou metódou hodnota  $1130 \text{ \AA}$ . Pri výpočte strednej vzdialenosti dvoch koncov kĺbka z viskozimetrických údajov sa použil korigovaný vzťah P. Floryho, na základe ktorého  $\bar{h}_z = 1340 \text{ \AA}$ , resp.  $\bar{R}_z = 750 \text{ \AA}$ . Diskutuje sa

o príčinách odchylných výsledkov týchto metód. Získané parametre sa porovnali s obdobnými parametrami, ktoré stanovili K. Altgelt a G. V. Schulz pre „obzvlášť čistený“ prírodný kaučuk.

Pri teoretickom výpočte veľkosti častíc prírodného kaučuku sa použil vzťah A. A. Čistorazumova, pričom  $\bar{h}/\bar{h}_0 = 1,7$ .

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА ПО ДАННЫМ СВЕТОРАССЕЯНИЯ И ВИСКОЗИМЕТРИИ

И. Вавра

Кафедра физической химии Словацкого политехнического института,  
Братислава

Методом светорассеяния и вискозиметрии был определен размер макромолекул нефракционированного натурального каучука в растворе циклогексена. По методу Цимма для радиуса инерции частиц найдена величина  $\bar{R}_z = 1240 \text{ \AA}$ , по методу Дебая величина  $1130 \text{ \AA}$ . При вычислении среднего расстояния двух концов клубка по вискозиметрическим данным применено поправочное соотношение П. Флори, на основании которого  $\bar{h}_z = 1340 \text{ \AA}$ , или  $\bar{R}_z = 750 \text{ \AA}$ . Рассмотрены причины получения разных результатов по обоим методам. Полученные параметры сопоставлены с подобными параметрами определенными К. Алтгелтом и Г. В. Шульцом для «особо очищенный» натуральный каучук.

При теоретическом вычислении размеров частиц натурального каучука было применено соотношение А. А. Чисторазума, причем  $\bar{h}/\bar{h}_0 = 1,7$ .

#### BESTIMMUNG DER TEILCHENGRÖSSE VON NATURKAUTSCHUK AUS WERTEN DER LICHTSTREUUNG UND AUS REIBUNGSDATEN

J. Vavra

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,  
Bratislava

Die Dimensionen von Makromolekülen des unfraktionierten Naturkautschuks in Cyclohexenlösung wurden mittels Lichtstreuungsmethode und Viskosimetrie ermittelt. Durch Zimmische Methode wurde für den mittleren Trägheitsradius der Wert  $\bar{R}_z = 1240 \text{ \AA}$  und durch Debyesche Methode  $\bar{R}_z = 1130 \text{ \AA}$  gefunden. Bei der Berechnung des mittleren Fadenendenabstandes des Molekülknäuels wurde die korrigierte Gleichung von P. Flory verwendet und der Wert  $\bar{h}_z = 1340 \text{ \AA}$  bzw.  $\bar{R}_z = 750 \text{ \AA}$  ermittelt. Die Ursachen unterschiedlicher Resultate dieser Methoden werden diskutiert. Die ermittelten Parameter wurden mit analogen Parametern verglichen, welche K. Altgelt und G. V. Schulz an „besonders gesäubertem“ Naturkautschuk feststellen konnten.

Bei der theoretischen Berechnung der Teilchengröße von Naturkautschuk wurde auf Grund der Gleichung von A. A. Tschistorazum der Wert  $\bar{h}/\bar{h}_0 = 1,7$  ermittelt.

## LITERATÚRA

1. Schulz G. V., Altgelt K., Cantow H. J., *Makromol. Chem.* **21**, 13 (1956).
2. Altgelt K., Schulz G. V., *Makromol. Chem.* **32**, 66 (1959).
3. Altgelt K., Schulz G. V., *Makromol. Chem.* **36**, 209 (1960).
4. Kellö V., Tkáč A., *Chem. zvesti* **7**, 129 (1953).
5. Vavra J., *Chem. zvesti* **14**, 3 (1960).
6. Vavra J., *Chem. zvesti* **17**, 373 (1963).
7. Zimm B. H., Stockmayer W. H., *J. Chem. Phys.* **17**, 1301 (1949).
8. Debye P., *J. Phys. Colloid Chem.* **51**, 18 (1947).
9. Stacey K. A., *Light Scattering in Physical Chemistry*, 31. Butterworths Scientific Publications, London 1956.
10. Pticyn V. B., *Ž. fiz. chim.* **31**, 1091 (1957).
11. Benoit H., *Compt. rend.* **245**, 2244 (1957).
12. Kinsinger J. B., Hughes R. E., *J. Phys. Chem.* **63**, 2002 (1959).
13. Flory P., *J. Chem. Phys.* **17**, 303 (1949).
14. Pticyn V. B., Ejzner J. E., *Ž. techn. fiz.* **29**, 1117 (1959).
15. Lensing W., Kraemer E., *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1396 (1935).
16. Sedláček B., súkromné oznámenie.
17. Billmeyer F. W., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 6118 (1953).
18. Volkeštejn M. V., *Konfiguracionnaja statistika polimernych cepej*, 299. Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva—Leningrad 1959.
19. Benoit H., *J. Polymer Sci.* **11**, 507 (1953).
20. Wall F., *J. Chem. Phys.* **11**, 67 (1943).
21. Benoit H., *J. Polymer Sci.* **3**, 376 (1948).
22. Wagner H., Flory P., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 195 (1952).
23. Čistorazum A. A., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **89**, 999 (1953).

Do redakcie došlo 15. 5. 1963

*Adresa autora:*

*Inž. Jozef Vavra, C. Sc., Katedra fyzikálnej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.*