Viskozita, priebeh napučiavania a depolarizácia rozptýleného svetla roztokov prírodného kaučuku

J. VAVRA

Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

V práci [1] sa publikovali Zimmove mriežky neextrahovaného i extrahovaného prírodného kaučuku. Z porovnania obidvoch mriežok vyplynulo, že extrakciou pravdepodobne nastáva priblíženie jednotlivých článkov klbka, vnútorné sieťovanie, zhutnenie klbka bez zmeny molekulovej váhy. Na potvrdenie týchto predstáv merala sa viskozita, priebeh napučiavania a depolarizácia rozptýleného svetla obidvoch druhov prírodného kaučuku.

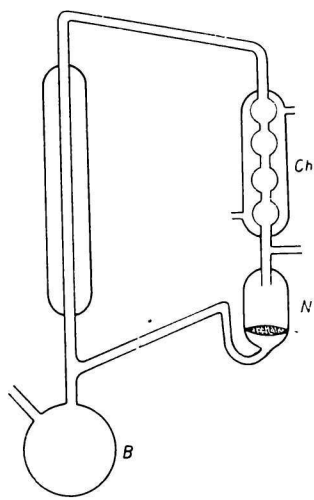
Experimentálna časť a výsledky

Použil sa prírodný kaučuk, svetlý krep (*Hevea Brasiliensis*). Postupná extrakcia (25 + 25 hodín) metanolom a acetónom pomocou zariadenia schematicky znázorneného na obr. 1 sa ukázala rovnocenná dlhodobej extrakcii (2 mesiace) zmesou acetónu a metanolu v objemovom pomere 1 1 v reagenčných fľašiach pri laboratórnej teplote.

Ako rozpúšťadlo sa použil cyklohexén (destilovaný, dosušený kovovým sodíkom, filtrovaný cez sklený frit G3).

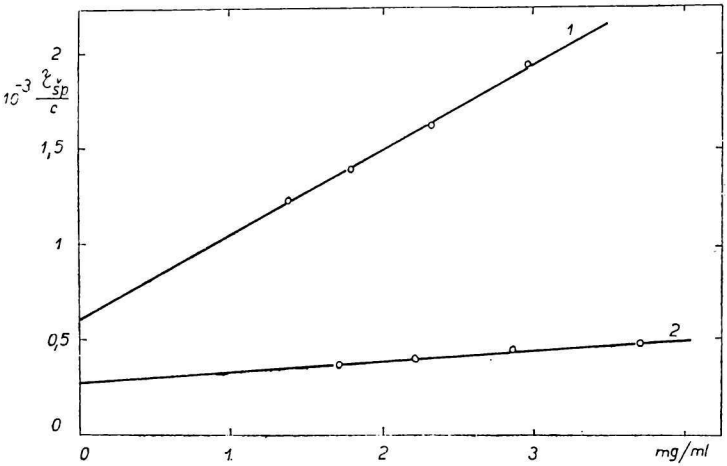
Roztoky sa pripravovali na vzduchu, lebo sa ukázalo, že zmeny spôsobené degradáciou počas prípravy sú rovnaké, hoci roztoky sa pripravovali v atmosfére dusíka alebo na vzduchu. Extrahovaný kaučuk, pokiaľ nebol v styku s extrahovadlom, resp. s rozpúšťadlom, prechovával sa v atmosfére čisteného dusíka. Vzhľadom na možnú degradáciu, všetky prípravné práce i merania sa robili v rovnakých časových úsekoch.

Viskozity sa merali pomocou Ubbelohdeho viskozimetra za použitia kapiláry č. 1 a Hagenbachovej korekcie. Konštanta prístroja sa stanovila porovnaním nameranej a tabelovanej viskozity destilovanej vody. Roztoky sa za účelom získania koncentračnej závislosti zriedovali priamo vo viskozimetri pomocou kalibrovanej pipety, pričom koncentrácia základného roztoku sa stanovila odparením rozpúšťadla do konštantnej váhy. Viskozity sa merali v termostate pri teplote 25 ± 0,05 °C. Výsledky meraní sú na obr. 2. pričom pre limitné viskozitné číslo neextrahovaného kaučuku sa zistila hodnota 590 ± 20 cm^3/g, pre extrahovaný kaučuk 280 ± 20 cm^3/g.

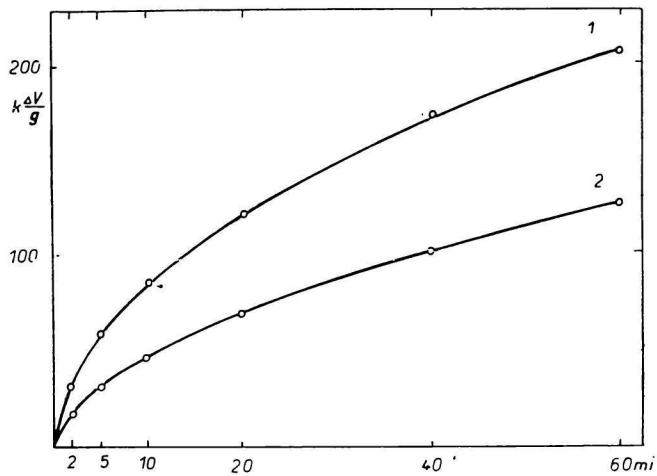


Obr. 1. Zariadenie pre extrakciu za studena.
B — nádobka s vriacim extrahovadlom; *Ch* — chladič; *N* — nádobka s materiálom.

Zmeny objemu rozpúšťadla pohlteného xerogélom sa sledovali pomocou zariadenia, ktoré navrhol B. Dogadkin [2], pričom zo skúmaného materiálu sa



Obr. 2. Závislosť viskozitných čísiel od koncentrácie kaučuku. *1.* neextrahovaný; *2.* extrahovaný prírodný kaučuk.



Obr. 3. Relatívne zmeny objemu pohltenej kvapaliny v závislosti od času napučiavania. *1.* neextrahovaný; *2.* extrahovaný prírodný kaučuk.

pripravovali malé kocky približne o rovnakých rozmeroch. Výsledky meraní sú na obr. 3.

Tabuľka 1

Relatívne hodnoty H_v, V_v, H_n, V_n pre neextrahovaný kaučuk v cyklohexéne

Konc. g/ml	H_v	V_v	H_n	V_n
0,0008	4,9	286	14,5	476
0,0016	9,3	555	26	910
0,0024	13,5	832	37	1250
0,0032	19	1110	54	1670

Depolarizácia rozptýleného svetla sa merala už opísaným zariadením [1], len v obidvoch tubusoch fotometra sa umiestili polarizačné filtre. Mikroskopické polaroidy (Reichert, Wien) sú vo zvláštnych objímkach, ktorými sa nastavuje požadovaná poloha analyzátora i polarizátora.

Prístroj sa kalibroval meraním depolarizácie toluénu, pričom sa zistila hodnota $\varrho_n = 0{,}470$ a $\varrho_v = 0{,}320$. P. Doty a H. S. Kaufman [3] pre ϱ_n a ϱ_v toluénu zistili hodnotu 0,490, resp. 0,331. Jednoduchá úprava prístroja poskytuje teda výsledky, ktoré sú v dobrej zhode s výsledkami získanými na zariadení opatrenom Wollastonovým a Nicolovým hranolom.

Tabuľka 2

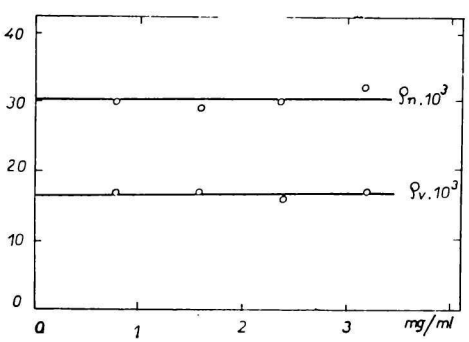
Relatívne hodnoty H_v, V_v, H_n, V_n pre extrahovaný kaučuk v cyklohexéne

Konc. g/ml	H_v	V_v	H_n	V_n
0,0008	2,1	123	6	200
0,0015	5,5	263	12,5	400
0,0023	7,0	415	17	600
0,0031	8,6	525	23	800

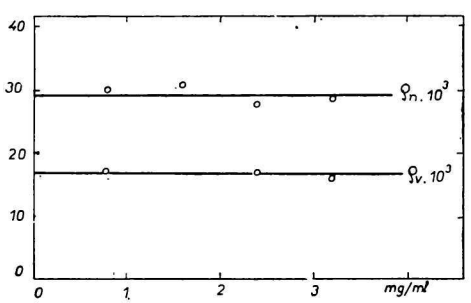
Roztoky kaučuku pre depolarizačné merania sa pripravili tým istým spôsobom ako pre merania molekulovej váhy [1]. Výsledky meraní sú uvedené v tab. 1 a 2, resp. na obr. 4 a 5. Vzhľadom na obťažnosť týchto meraní každý údaj je priemerom 10 odčítaní fotometra (stredná chyba $\pm$ 6 %). Koncentračná oblasť sa zvolila tak, aby bolo možné zanedbať vzájomné pôsobenie častíc.

Diskusia

Ako vidieť na obr. 2, nielen väčšia hodnota limitného viskozitného čísla neextrahovaného kaučuku, ale aj väčšia hodnota smernice príslušnej priamky potvrdzujú predpoklady, ktoré sa urobili na základe výsledkov meraní roz-



Obr. 4. Závislosť ϱ_n, resp. ϱ_v od koncentrácie neextrahovaného kaučuku.



Obr. 5. Závislosť ϱ_n, resp. ϱ_v od koncentrácie extrahovaného kaučuku.

ptylu svetla. Makromolekula neextrahovaného kaučuku sa v danom rozpúšťadle viac rozvinie a klbko akoby napučalo do väčších rozmerov. Tým, pravda, stúpa reologická voluminozita a s ňou viskozita sólu. Pri extrahovanom kaučuku sa naopak reťazec zvinie do tesnejšieho klbka (pri súčasnom vzraste síl polymér—polymér) a viskozita je nižšia. Menšia hodnota viskozitných čísiel súhlasí s predpokladom, znázorneným jednak zápornou hodnotou sekundárneho viriálneho koeficienta Zimmovej mriežky extrahovaného kaučuku [1], jednak zakrivením limitnej krivky pre $c = 0$ tejto mriežky smerom nahor. Toto zakrivenie totiž svedčí o vysokom stupni vetvenia a keďže rozvetvené molekuly majú menší efektívny objem, viskozita je nižšia [4].

Oprávnenosť predpokladu rôzneho stupňa napučania pre uvažované materiály je zrejmá z obr. 3, podľa ktorého neextrahovaný kaučuk napučiava lepšie ako extrahovaný.

Už porovnanie hodnôt zložiek rozptýleného svetla [5] na základe tab. 1 a 2 poukazuje na rozdielnosť obidvoch kaučukov. Detailnejšie poznatky o tvare a veľkosti polymérnych reťazcov môžu poskytnúť hodnoty ϱ_v a ϱ_n [3]; závislosť týchto veličín od koncentrácie pre obidva kaučuky je znázornená na obr. 4 a 5. Ako vidieť, ϱ_v a ϱ_n sú pre obidva druhy kaučuku v rámci experimentálnych chýb rovnaké a v danej koncentračnej oblasti od koncentrácie nezávisia. Posledná okolnosť súhlasí so všeobecným predpokladom, podľa ktorého depolarizácia rozptýleného svetla roztokov vysokopolymérnych látok nemá v podstate závisieť od koncentrácie [6]. Prípadný vzrast alebo pokles hodnôt depolarizácie s koncentráciou (vo väčšine prípadov od koncentrácie 0,3 %) treba pripísať interakcii polymér—rozpúšťadlo, ktorá môže zapríčiniť zmraštenie alebo roztiahnutie makromolekúl v roztoku [6]. Rovnosť ϱ_v a ϱ_n pre obidva kaučuky je v súhlase s rovnakými hodnotami molekulovej váhy [1], čo poukazuje na to, že v obidvoch prípadoch ide o rovnaký tvar makromolekuly, pričom v prípade extrahovaného kaučuku dochádza k stesnaniu jednotlivých makromolekúl, čo má za následok zníženie hodnôt H_v, V_v H_n, V_n v porovnaní s neextrahovaným kaučukom.

Ak uvážime, že proces budenia makroradikálov v prírodnom kaučuku je citlivou funkciou prírodných antioxydantov v zmysle prác [7, 8], predložené výsledky doplňujú diskutované predstavy, podľa ktorých je väčšia pravdepodobnosť rekombinácie voľných radikálov v extrahovanom kaučuku než v kaučuku za prítomnosti prírodných antioxydantov.

Súhrn

Merala sa viskozita, priebeh napučiavania a depolarizácia rozptýleného svetla roztokov prírodného kaučuku neextrahovaného i extrahovaného.

Výsledky ukázali, že pri extrahovanom kaučuku dochádza ku kontrakcii jednotlivých makromolekúl, čo je v dobrom súhlase s výsledkami analýzy Zimmových mriežok týchto kaučukov.

ВЯЗКОСТЬ, НАБУХАНИЕ И ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ РАССЕЯННОГО СВЕТА РАСТВОРОВ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

Й. Вавра

Кафедра физической химии Словацкого политехнического института, Братислава

Измеряли вязкость, процесс набухания и деполяризацию рассеянного света растворов натурального неэкстрагированного и экстрагированного каучука. Результаты показали, что в экстрагированном каучуке происходит контракция отдельных макромолекул, что находится в хорошем согласии с результатами анализа Зиммовых диаграмм этих каучуков.

VISKOSITÄT, QUELLUNGSVERLAUF UND STREULICHTDEPOLARISATION VON LÖSUNGEN DES NATURKAUTSCHUKS

J. Vavra

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava

Es wurden die Viskosität, der Quellungsverlauf und die Streulichtdepolarisation des extrahierten und nichtextrahierten Naturkautschuks gemessen. Die Ergebnisse zeigten, dass beim extrahierten Kautschuk eine Kontraktion einzelner Makromoleküle eintritt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Analyseresultaten der entsprechenden Zimmdiagramme.

LITERATÚRA

1. Vavra J., *Chem. zvesti* ***14***, 3 (1960).
2. Dogadkin B., *Kolloid. ž.* ***8***, 32 (1946).
3. Doty P., Kaufman H. S., *J. Phys. Chem.* ***49***, 583 (1945).
4. Guľ V Chodžajeva I., Dogadkin B., *Kolloid. ž.* ***16***, 412 (1954).
5. Sedláček B., *Chem. listy* ***47***, 752 (1953).
6. Doty P., Stein S. J., *J. Polymer Sci.* ***3***, 763 (1948).
7. Tkáč A., Kellö V., *J. Polymer Sci.* ***31***, 291 (1958).
8. Tkáč A., Kellö V *Trans. Faraday Soc.* ***55***, 1211 (1959).

Do redakcie došlo 14. 2. 1963
V revidovanej podobe 21. 2. 1963

Adresa autora:
Inž. Jozef Vavra, C. Sc., Katedra fyzikálnej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.