

APLIKÁCIA ZIMMOVEJ METÓDY NA STANOVENIE MOLEKULOVEJ VÁHY PRÍRODNÉHO KAUČUKU

JOZEF VAVRA

Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Stanovenie molekulovej váhy metódou rozptylu svetla sa uplatnilo i pri štúdiu prírodného kaučuku. B. Dogadkin, I. Soboleva, M. Archangel'skaja [1], ako aj P. Johnson a S. Bywater [2] použili transmisné metódy rozptylu svetla pri štúdiu roztokov frakcionovaného prírodného kaučuku. G. V. Schulz, K. Altgelt a H. J. Cantow [3] stanovili veľkosť a stavbu molekúl prírodného kaučuku transverzálnou metódou.

V tejto práci sa na stanovenie váhového priemeru molekulovej váhy extrahovaného a neextrahovaného prírodného kaučuku aplikovala Zimmova extrapoláčna metóda, pričom intenzita rozptýleného svetla sa merala vizuálne.

Experimentálna časť

Použil sa prírodný kaučuk, svetlý krep (*Hevea Brasiliensis*). Extrakcia sa vykonala zmesou acetónu a metylalkoholu 1 : 1 za studena.

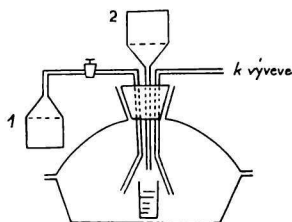
Obvyklé rozpúšťadlá (toluén, benzén) sa pre malú rozdielnosť indexov lomu roztoku a rozpúšťadla pre rozptylové merania nehodia. Použil sa preto čistý cyklohexén, rektifikovaný a dosušený kovovým sodíkom.

Koncentrácia roztokov sa stanovila odparením rozpúšťadla najprv na vzduchu a potom dosušením do konštantnej váhy pri 60 °C vo vákuu. Koncentračná oblasť bola $1 \cdot 10^{-3}$ až $3 \cdot 10^{-3}$ g/ml.

Rozdiel indexu lomu medzi roztokom a rozpúšťadlom sa meral na laboratórnom interferometri Zeiss.

Intenzita rozptýleného svetla sa merala na vizuálnom prístroji, ktorý opísal F. Sokol [4]. Pôvodná 40 W ortuťová výbojka sa nahradila 160 W výbojkou Philora vlastnej úpravy, čím sa značne spresnilo odčítanie na fotometri. Funkčná schopnosť meracieho zariadenia sa overila stanovením veľkosti častíc polystyrénu [5]. Získaná hodnota priemeru sférickej čiastočky polystyrénu (920 Å) bola v dobrom súhlase s udanou, elektrónopticky stanovenou hodnotou 880 Å, pričom dovolená chyba bola ± 80 Å. Ako štandard pre rozptylové merania sa použil sírouhlík, pričom za jeho nekorigovanú Rayleighovu konštantu sa brala hodnota $44,2 \cdot 10^{-6}$ pri 5460 Å a 20 °C. Hodnota R_{θ} stanovená pre rozpúšťadlo sa odčítala od údajov pre roztok. Použité valcovité kvety obsahovali 20 ml meraného roztoku. Rozpúšťadlo sa odprašovalo zariadením znázorneným na obr. 1. Základný kaučukový roztok sa čistil odstredovaním pri 20 000 g \bar{p} o dobu 45 minút.

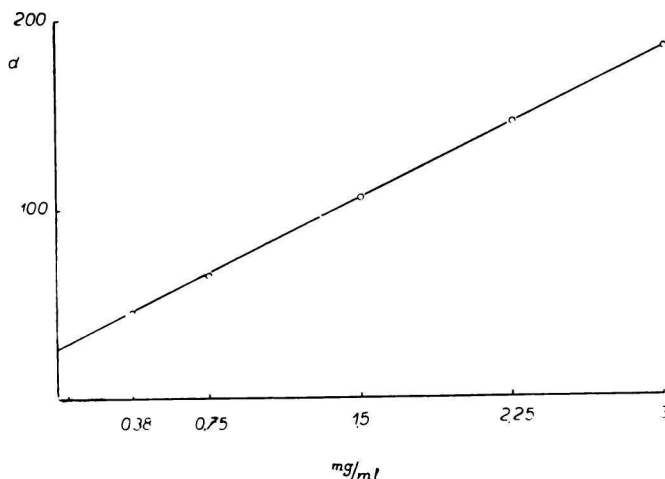
Koncentrácia sa upravovala v sklenej skrini, umiestenej v digestórii. Steny skrine sa pred prácou ovlhčia acetónom, pary rozpúšťadla strhávajú prachové čiastočky, čo zaručuje takmer úplnú bezprašnosť prostredia. V skrini sú dve malé byrety (čistené bezprašným acetónom) na dávkovanie rozpúšťadla a roztoku.



Obr. 1. Zariadenie na prípravu opticky čistých rozpúšťadiel. 1 a 2 = bakteriologické filtre G5.

Výsledky a diskusia

Závislosť odčítania stupnice interferometra od koncentrácie je uvedená na obr. 2. Hodnota inkrementu indexu lomu pre cyklohexénový roztok extra-



Obr. 2. Závislosť odčítania stupnice interferometra od koncentrácie prírodného kaučuku.

hovaného kaučuku 0,0946 bola vo veľmi dobrej zhode s hodnotou 0,0943, získanou diferenciálnym refraktometrom [3]. Pre neextrahovaný kaučuk sa stanovila hodnota 0,145.

Molekulová váha sa počítala podľa vzťahu [6]:

$$\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \theta \rightarrow 0}} \frac{R_{\theta}^n}{c} = [R] = \frac{2 \cdot \pi^2 \cdot n_0^2 \cdot (\partial n / \partial c)^2}{\lambda_0^4 \cdot N} \cdot M_w = K \cdot M_w,$$

odkiaľ

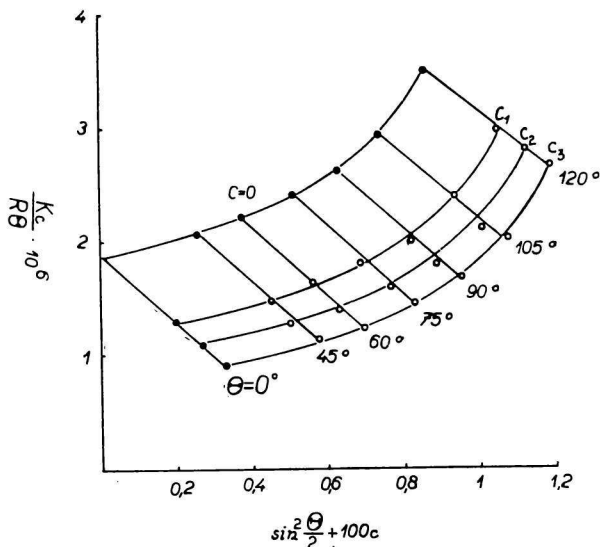
$$M_w = \frac{[R]}{K},$$

kde $[R]$ je tzv. vnútorný rozptyl, M_w je váhový priemer molekulovej váhy, c = koncentrácia v g/ml, n_o = index lomu rozpúšťadla, n = index lomu roztoku, $\partial n/\partial c$ = inkrement indexu lomu pri vlnovej dĺžke λ_o (vo vákuu, v centimetroch), N = Avogadrovo číslo, R_θ^n = redukovaná intenzita rozptýleného svetla pri uhle θ a nepolarizovanom primárnom lúči, daná vzťahom

$$R_\theta^n = \frac{44,2 \cdot 10^{-6} (f_r - f_p) \cdot n}{f_s} \cdot \frac{\sin \theta}{1 + \cos^2 \theta},$$

kde f_r je údaj fotometra pre roztok, f_p pre rozpúšťadlo a f_s údaj fotometra pre štandard; n je korekcia na divergenciu rozptýlených lúčov.

Zimmova mriežka extrahovaného kaučuku je znázornená na obr. 3, neextrahovaného na obr. 4. Z nich pre molekulovú váhu extrahovaného kaučuku

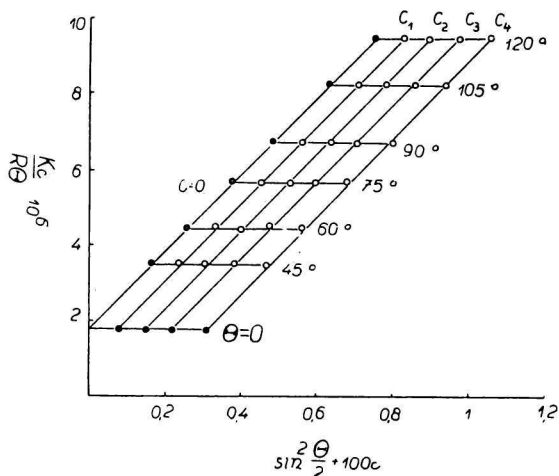


Obr. 3. Zimmova mriežka extrahovaného prírodného kaučuku v cyklohexéne pri 20 °C a vlnovej dĺžke 5460 Å.

vyplýva hodnota 550 000, pre neextrahovaný kaučuk 570 000. Tieto hodnoty v rámci experimentálnych chýb možno teda pokladať za prakticky totožné.

Pozoruhodný rozdiel však dáva porovnanie obidvoch Zimmových mriežok. Pre neextrahovaný kaučuk dostávame typickú priamkovitú mriežku, zatiaľ čo pri extrahovanom kaučuku sa táto vyznačuje zakrivením. Tento rozdiel možno vysvetliť tak, že extrakciou, odstránením prírodných prímiesí (antioxy-

dantov), pravdepodobne nastalo priblíženie jednotlivých článkov kľbka, vnútorné sieťovanie, zhutnenie kľbka bez zmeny molekulovej váhy [7]. Prírodné antioxydanty sú totiž viazané na určité miesta — aktívne centrá — takže zo stérických dôvodov nie je možné tesné zvinutie kľbka.



Obr. 4. Zimmova mriežka neextrahovaného prírodného kaučuku v cyklohexéne pri 20 °C a vlnovej dĺžke 5460 Å.

Súhrn

Na stanovenie molekulovej váhy extrahovaného i neextrahovaného prírodného kaučuku sa aplikovala Zimmova extrapoláčna metóda. Pri vizuálnom meraní sa použil výkonnejší zdroj svetla. Vypracoval sa nový spôsob úpravy vhodnej koncentrácie. Pre extrahovaný prírodný kaučuk sa zistila hodnota 550 000, pre neextrahovaný 570 000. Z porovnania Zimmových mriežok vyplýva, že extrakciou pravdepodobne nastáva priblíženie jednotlivých článkov kľbka, vnútorné sieťovanie, zhutnenie kľbka bez zmeny molekulovej váhy.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЦИММА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

ИОЗЕФ ВАВРА

Кафедра физической химии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

При определении молекулярного веса экстрагированного и не экстрагированного каучука был применен экстраполяционный метод Цимма. Визуальные измерения проводились при более мощном источнике света. Разработан новый метод приготовления

растворов удобной концентрации. Для экстрагированного натурального каучука получено значение 550 000 а для не экстрагированного 570 000. Сравнением диаграмм Цимма показано, что экстракцией, по-видимому, запричинено взаимное приближение отдельных звеньев клубка, внутреннее сшивание и повышение плотности клубка без изменения молекулярного веса.

Поступило в редакцию 16. 3. 1959 г.

APPLIKATION DER ZIMM-SCHEN METHODE ZUR BESTIMMUNG DES MOLEKULARGEWICHTS VON NATÜRLICHEM KAUTSCHUK

JOZEF VAVRA

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Zur Bestimmung des Molekulargewichts von extrahiertem und nichtextrahiertem natürlichen Kautschuk wurde die Zimm-sche Extrapolationsmethode appliziert. Bei der visuellen Messung wurde eine leistungsfähigere Lichtquelle benützt. Ferner wurde ein neues Verfahren zur Regulierung einer geeigneten Konzentration ausgearbeitet. Für extrahierten natürlichen Kautschuk wurde ein Wert von 550 000, für nichtextrahierten 570 000 ermittelt. Aus dem Vergleich der Zimm-schen Gitter geht hervor, dass durch die Extraktion wahrscheinlich eine Annäherung der einzelnen Glieder des Molekülknäuels, eine innere Vernetzung und eine Verdichtung des Knäuels ohne einer Änderung des Molekulargewichts eintritt.

In die Redaktion eingelangt den 16. 3. 1959

LITERATÚRA

1. Dogadkin B., Soboleva I., Archangeľskaja M., Kolloid. ž. 11, 143—150 (1949). — 2. Johnson P., Bywater S., Trans. Faraday Soc. 47, 195—212 (1951). — 3. Schulz G. V., Altgelt K., Cantow H. J., Makromol. Chem. 21, 13—36 (1956). — 4. Sokol F., Chem. zvesti 10, 322—329 (1956). — 5. Sokol F., Chem. zvesti 12, 69—82 (1958). — 6. Zimm B. H., J. Chem. Phys. 16, 1093—1099 (1948). — 7. Zimm B. H., J. Chem. Phys. 16, 1099—1116 (1948).

Do redakcie došlo 16. 3. 1959

Adresa autora:

Inž. Jozef Vavra, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.