

Oszillographische Untersuchungen einiger in der Textilchemie verwendeten makromolekularen Stoffe

Á. GERGELY, V. KOMISZÁR, I. RUSZNÁK, I. KRÁLIK

*Forschungsinstitut für die Textilindustrie,
Budapest*

Eine Untersuchungsmethode wurde zur oszillographischen Bestimmung einiger — bei der Hochveredlung, bzw. bei dem Schlichten von synthetischen Fasern wichtiger — makromolekularer Stoffe ausgearbeitet. Es konnte festgestellt werden, daß die durch die einzelnen Fraktionen verursachten oszillographischen kathodischen Einschnitte in einem linearen Zusammenhang mit den Molekulargewichten, bzw. mit den Viskositäten stehen. Somit konnte aus den Einschnittiefen auf den Abbaugrad resp. auf das Molekulargewicht hingewiesen werden. Die ergänzenden polarographischen Maximadämpfungen bekräftigten die gewonnenen Ergebnisse eindeutig, indem sie durch die zunehmenden Molekulargewichte und Viskositäten der einzelnen Fraktionen proportional verstärkt wurden.

In unseren früheren Arbeiten berichteten wir über das oszillographische Verhalten einiger in der Textilindustrie verwendeten makromolekularen Stoffe. Diese Forschungen wurden durch die grundlegenden Publikationen tschechoslowakischer Wissenschaftler angeregt [1]. Im Laufe dieser früheren Arbeiten konnten wir die oszillographische Polarographie mit Erfolg zur Identifizierung verschiedener Textilhilfsmittel [2], zu den Bestimmungen der optimalen Parameter der Harnstoff-Formaldehyd Vorkondensation, weiterhin zur Verfolgung der Hydrolysegeschwindigkeit der Stärke heranziehen [3]. An Hand unserer Erfahrungen erwies sich somit die oszillographische Polarographie außer den qualitativen und quantitativen analytischen Bestimmungen auch zur Verfolgung verschiedener Reaktionsvorgänge geeignet.

Das Ziel unserer vorliegenden Arbeit war das Ausarbeiten einer Methode zur oszillographischen Bestimmung von Polyvinylalkohol (PVA) und Carboxymethylcellulose (CMC) Fraktionen.

Beide spielen eine wesentliche Rolle bei der Ausrüstung, bzw. bei dem Schlichten vollsynthetischer Fasern. Wir wählten diese Modelle, da sie vom makromolekularen Standpunkte betrachtet, über eine sehr gut definierte Molekülstruktur verfügen, wasserlöslich sind und leicht fraktioniert werden können. Die chemisch-physikalischen Eigenschaften beider Modelle stehen in sehr starker Abhängigkeit von ihren Molekulargewichten und sind deshalb auch sehr unterschiedlich; auch die Anwendungstechnologien müssen sich nach ihnen richten. Die Bestimmungsmethoden des Molekulargewichtes und des Durchschnittspolymerisationsgrades der makromolekulären Stoffe sind äußerst langdauernd, schwerfällig und beanspruchen größte Präzision. Wir

würden deshalb große Bedeutung einer oszillopolarographischen Methode auf diesen Gebieten zumessen.

Zur Unterstützung der Methode benützten wir im späteren auch die polarographischen Maximadämpfungen, da diese sich laut früherer Erfahrungen zu den Beobachtungen von oberflächenaktiven Erscheinungen sehr gut eigneten [5, 6].

Experimenteller Teil

Fraktionierung

Zur Gewinnung der Fraktionen wurden die PVA und CMC Polymere 24 Stunden in Wasser gequollen, so dann in Wasser gelöst. Zu den Lösungen wurde, unter intensivem Rühren, solange tropfenweise Azeton hinzugefügt, — bis eine bleibende Trübung entstand. Die Lösung wurde nach der Sedimentation des Niederschlages dekantiert, letzterer mit Wasser schnell durchgespült und die so gewonnene Flüssigkeit zur weiteren Fraktionierung der dekantierten Lösung hinzugefügt. Das Fraktionieren wurde so lange wiederholt, bis auch infolge eines sehr großen Überschusses von Azeton keine Trübung mehr entstand. Die so gewonnenen Fraktionen wurden bis zur Gewichtskonstante bei 60 °C getrocknet. Nachher konnten die Molekulargewichte im Ostwald'schen, bzw. die Viskositäten im Höppler'schen Viskosimeter bei 20 °C ermittelt werden. Die Durchschnittspolymerisationsgrade der gewonnenen 16 PVA Fraktionen wurden mit der Formel von R. Houwink berechnet [4]:

$$M = \sqrt[\alpha]{\frac{t - t_0}{t_0} \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{1}{K}},$$

wobei $\alpha = 0,68$,

$K = 1,76 \cdot 10^{-4}$,

c = Konzentration g/100 ml,

t = Ausflußzeit der Lösung,

t_0 = Ausflußzeit des reinen Lösungsmittels (H_2O).

Da beim CMC die Konstanten der Berechnungsformel in der Literatur bis heute noch nicht zur Verfügung stehen, mußten wir uns mit den Viskositäten der 7 Fraktionen am Höppler Viskosimeter gemessen, begnügen.

Die Viskositäten wurden auf Grund folgender Formel berechnet:

$$\eta = F (S_K - S_F) \cdot K,$$

wobei η = Viskosität in cP,

F = Fallzeit der Kugel in der Lösung (in Sek.),

S_K = spezifisches Gewicht der Kugel,

S_F = spezifisches Gewicht der Flüssigkeit,

K = Kugelkonstante.

Gearbeitet wurde mit einer Kugelkonstante $K = 0,07279$, $S_K = 2,407$, die spezifischen Gewichte der Lösungen betragen $S_F = 1,000$.

Oszillographische Messungen

Alle oszillographischen Messungen wurden an einem Polaroskop Typ P 576 in 5 m-LiCl-Lösungen durchgeführt. Die Tropfzeit betrug 2 Sek. Die Fraktionen wurden in 10 mg/ml Mengen hinzugefügt.

Polarographische Messungen

Zu den polarographischen Messungen benützen wir einen Apparat mit einem Linien-schreiber und elektronischer Verstärkung, Typ RADELKISZ 7-77-4/b. In jedem Falle wurde eine Verstärkung von $3 \cdot 10^{-7}$ angewendet, womit am Polarogramm 1 mm = $3 \cdot 10^{-7}$ A entspricht. Die Polarogramme wurden offen, an der Luft in 10 ml 10^{-3} m-KCl-Lösungen aufgenommen; die Fraktionen in 0,1 mg/ml Mengen hinzugefügt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Versuchsergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen bzw. der Viskositätsmessungen sind in Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Technische Daten der PVA Fraktionen. Gemessen wurden
0,0600 g/100 ml wäßrige Lösungen

Zahl der Fraktionen	$\frac{t - t_0}{t_0}$	M
1	0,0166	50 830
2	0,0180	56 600
3	0,0211	71 440
4	0,0221	76 460
5	0,0222	76 530
6	0,0223	78 590
7	0,0229	80 830
8	0,0230	80 890
9	0,0238	85 380
10	0,0269	103 400
11	0,0275	106 010
12	0,0284	110 650
13	0,0338	140 600
14	0,0363	158 720
15	0,0410	189 950
16	0,0416	193 940

Abbildung 1 veranschaulicht die Oszillogramme dreier, sich im Molekulargewicht wesentlich unterscheidender PVA Fraktionen. Aus den Abbildungen ist ersichtlich, daß sich die Einschnitte mit ansteigenden Molekulargewichten vertieften. Abbildung 2 veranschaulicht die Einschnittiefen in

mm, in der Funktion der Molekulargewichte. Wie ersichtlich, ist der Zusammenhang zwischen den Einschnittiefen und den Molekulargewichten linear.

Abbildung 3 zeigt die Oszillogramme dreier CMC Fraktionen. Die Viskositäten der einzelnen angezeigten Fraktionen waren stark unterschiedlich.

Die Einschnittiefen stiegen mit ansteigender Viskosität ebenfalls an, oder, wie aus Abbildung 4 ersichtlich, war der Zusammenhang zwischen den, in mm gemessenen Tiefen und den Viskositäten linear.

Unsere oszillographischen Messungen ergänzten wir auch mit polarographischen Maximadämpfungen. Abbildung 5 veranschaulicht die Sauer-

Tabelle 2

Technische Daten der CMC Fraktionen. Gemessen wurden
1,000 g/100 ml wäßrige Lösungen

Zahl der Fraktionen	Fallzeit F in Sek.	Viskosität in cP
1	60,12	6,157
2	65,20	6,677
3	74,00	7,579
4	87,27	8,927
5	91,50	9,371
6	94,55	9,683
7	121,06	12,397

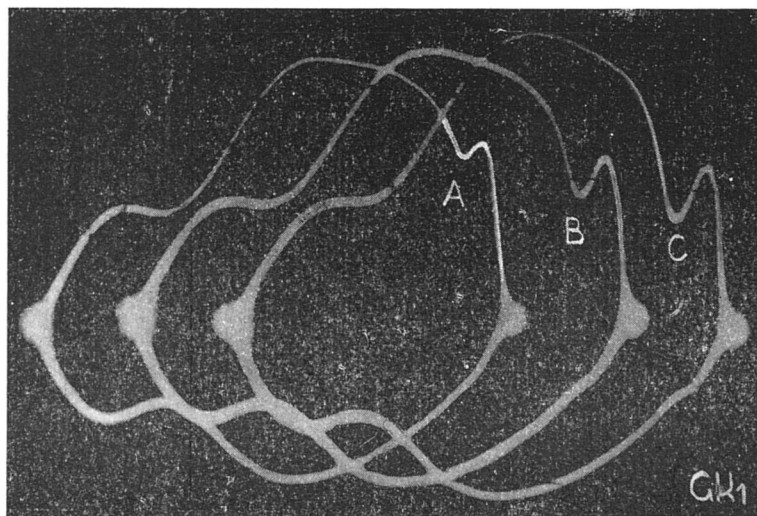


Abb. 1. Kurven $dE/dt = f(E)$ verschiedener PVA Fraktionen.
10 mg PVA in 10 ml 5 M-LiCl-Grundlösungen. Molekulargewichte: A. 50 830; B. 103 400;
C. 193 940.

stoffmaximadämpfungen der einzelnen PVA Fraktionen in der Funktion der Molekulargewichte.

Der Zusammenhang ist sowohl hier, als auch auf Abbildung 6 bei den CMC Fraktionen zwischen Dämpfung und Viskosität linear.

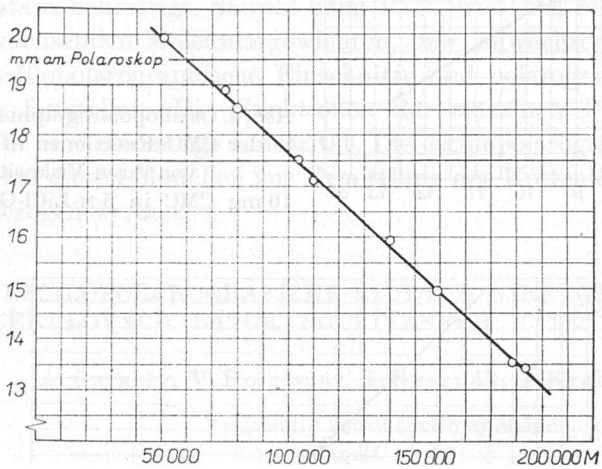


Abb. 2. Oszillographische Einschnitte der PVA Fraktionen in Abhängigkeit von den Molekulargewichten.
10 mg PVA in 10 ml 5 M-LiCl-Grundlösungen.

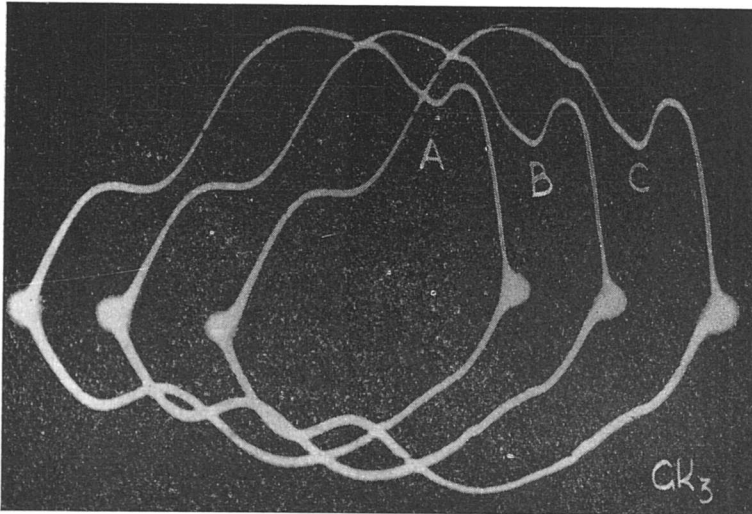


Abb. 3. Die Kurven $dE/dt = f(E)$ verschiedener CMC Fraktionen.
10 mg CMC in 10 ml 5 M-LiCl-Grundlösungen. Viskositäten in cP: A. 6,157; B. 8,927;
C = 12,397.

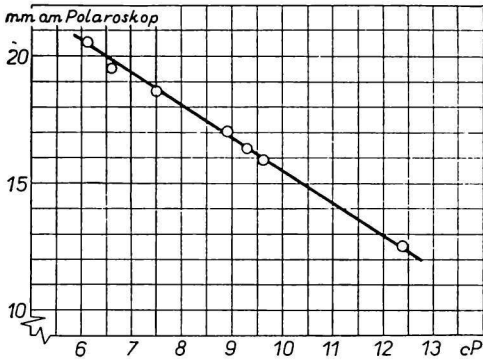


Abb. 4. Oszillopolarographische Einschnitte der CMC Fraktionen in Abhängigkeit von ihren Viskositäten.
10 mg CMC in 5 M-LiCl-Grundlösungen.

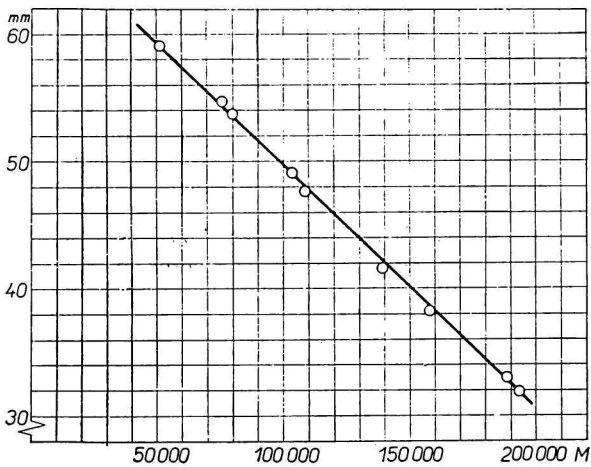


Abb. 5. Maximadämpfungen der PVA Fraktionen in Abhängigkeit von den Molekulargewichten.
0,01 mg PVA in 10 ml 10^{-3} M-KCl-Grundlösungen.

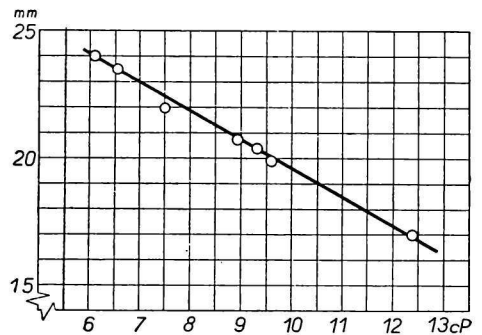


Abb. 6. Maximadämpfungen der CMC Fraktionen in Abhängigkeit von ihren Viskositäten.
0,01 mg CMC in 10 ml 10^{-3} M-KCl-Grundlösungen.

Die angeführten Abbildungen bestätigten unsere Ausgangsvermutungen. Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Einschnitte sowohl des PVA, wie des CMC in einem linearen Zusammenhang mit den Molekulargewichten, bzw. Viskositäten der einzelnen Fraktionen stehen. Dieser lineare Zusammenhang wurde durch unsere eigenen polarographischen Maximadämpfungsuntersuchungen weitaus bekräftigt. Sowohl beim PVA, wie auch beim CMC konnten wir mit anwachsenden Molekulargewichten, bzw. anwachsenden Viskositäten steigende oszillographische Einschnitte und polarographische Maxima-dämpfungen feststellen. Die Funktionen der einzelnen Parameter zeigten in jedem Falle eine eindeutige Linearität. Die oszillographische Methode kann somit bei diesen Modellen zur Ermittlung der Kettenlänge, bzw. Viskosität herangezogen werden.

OSCILOPOLAROGRAFICKÉ ŠTÚDIUM NIEKTORÝCH
MAKROMOLEKULOVÝCH LÁTKOK POUŽÍVANÝCH V TEXTILNEJ CHÉMII

Á. Gergely, V. Komiszár, I. Rusznák, I. Králik

Výskumný ústav textilnej chémie,
Budapešť

Vypracovala sa oscilopolarografická metóda stanovenia polyvinylalkoholu a karboxymetylcelulózy. Hĺbka získaných katodických zárezov, charakteristických pre jednotlivé látky s odlišnou molekulovou váhou, vykazuje lineárnu závislosť od molekulovej váhy. Získané výsledky sú v súlade s výsledkami nameranými viskozimetricky.

ОСИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
НЕКОТОРЫХ ПРИМЕНЯЕМЫХ В ТЕКСТИЛЬНОЙ ХИМИИ
МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

A. Гергель, В. Комисар, И. Руснак, И. Кралик

Исследовательский институт текстильной химии,
Будапешт

Было разработано осциллополярографическое определение фракций поливинилалкоголей и карбоксиметилцеллюлозы. Глубина катодного зубца отдельных фракций указывает на линейную зависимость от молекулярного веса или от вязкости.

Preložil I. Smoleť

LITERATUR

1. Koldinsky O., Barták I., *Techn. Digest.* 5, 42 (1961).
2. Á. Gy. Gergely, *Oszillographische textilanalytische Untersuchungen.* Interner Bericht des Forschungsinstitutes für die Textilindustrie, Budapest 1962.

3. Rusznák I., Á. Gy. Gergely, Komiszár V., *Z. Chem.* **8**, 260 (1962).
4. Houwink R., *Elastomers and Plastomers*, II, 446. Elsevier, Amsterdam 1950.
5. Gosman B., Heyrovský J., *Trans. Electrochem. Soc.* **49**, 249 (1931).
6. Rusznák I., Fukker K., Králik I., *Magyar Kém. Folyóirat* **64**, 401 (1958).

Eingegangen am 17. September 1963

Diskussionsbeiträge

J. Komenda ist der Meinung, daß es sich im Falle der linearen Abhängigkeit der Einschnitttiefe vom Molekulargewicht sicher um einen Zufall handeln müsse, da ja die Tiefe der Kapazitätseinschnitte auch nicht eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration aufweist.

I. Králik antwortet, daß sie ihre Resultate nicht verallgemeinern möchten, da noch weitere Experimente mit anderen Substanzen gemacht werden müssen. Es wird dann auch noch notwendig sein, die Resultate theoretisch zu bearbeiten. Es wird betont, daß bei anderen Konzentrationen von PVC lineare Abhängigkeit erzielt wurde; man hat aber immer im Konzentrationsbereich gearbeitet, wo es noch nicht zum Bedecken der Elektrodenoberfläche durch den adsorbierten Stoff gekommen ist.

H. Jehring bemerkt, daß er bei seinen Versuchen mit der Wechselfspannungspolarographie eine sehr langsame Diffusion des PVC zum Quecksilbertropfen an Hand der Abhängigkeit des Stromes von der Tropfzeit beobachtet hat. Da sich aber im gegebenen Falle die Einschnitte mit dem steigenden Molekulargewicht vertiefen, kann man annehmen, daß hier der Diffusionseinfluß keine Rolle spielt, da es sonst umgekehrt sein müßte. Aus den vorgeführten Versuchen geht auch hervor, daß in diesem Falle die oszillographische Polarographie empfindlicher ist als die Wechselfspannungspolarographie, bei der man in den erwähnten Konzentrationen keinen Peak bekommen könnte.