

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

С. М. МАШТАКОВ

**О МЕТОДИКЕ ИЗУЧЕНИЯ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТОЯНИЯ
КАУЧУКА В РАСТЕНИЯХ**

(Представлено академиком Н. А. Максимовым 12 VI 1947)

В последние годы все чаще применяется метод измерения вязкости как один из наиболее точных показателей качественных изменений каучука в растениях. Однако при применении этого метода часто не учитывается то обстоятельство, что каучук, находящийся в растительном организме, и каучук, добытый из растения путем переработки сырья, — продукт далеко не один и тот же. Как уже указывалось в литературе (1), качество каучука под влиянием предварительной обработки растений изменяется иногда чрезвычайно сильно, если не принять соответствующих мер предосторожности.

Главнейшими факторами, влияющими на качество полипрена, являются кислород воздуха (2, 3), солнечный свет (4-7) и температура среды (8-11). Поэтому при изучении качественного состояния полипрена в растениях по методу измерения вязкости растворов совершенно необходимо проводить работу в темной комнате при слабом искусственном освещении и при постоянной комнатной температуре. Точность измерений вязкости зависит от общей предварительной подготовки растительного образца и от степени очищения полипрена от сопутствующих компонентов, в особенности от воднорастворимых и от смол.

Известно, что при механическом воздействии на полипрен (удары, расплющивание и т. п.) могут иметь место разрыв связей, термическая или окислительная деструкция (12). В связи с этим недопустимо применять разбивание органов растений молотком на твердом предмете, да еще после 2-часовой варки в воде. Как показали наши наблюдения, измельчение сухого растительного материала нельзя производить даже на мельнице, так как это ведет к снижению вязкости растворов полипрена. В этом случае измельчение каучуконосных растений можно производить только ножницами (табл. 1).

Удаление воднорастворимых, как показали наши наблюдения, также значительно повышает вязкость растворов углеводорода каучука (табл. 2).

Таблица 1

Относительная вязкость растворов углеводорода каучука из корней кок-сагыза в зависимости от способа измельчения материала

В а р и а н т ы	Концентрация в %				
	0,025	0,05	0,15	0,25	0,5
Мат. риа л, изм. ельч. ный ножницами	1,118	1,23	1,88	3,56	9,65
Мат. риа л, изм. ельч. ный на мельнице «Эксельсиор»	4,076	1,15	1,71	2,54	7,00

Таблица 2

Относительная вязкость полипрена в зависимости
от предварительной обработки материала водой

В а р и а н т ы	Концентрация в %				
	0,025	0,05	0,125	0,25	0,5
Материал, предварительно обработанный холодной водой (16 час.)	1,145	1,30	2,19	4,14	11,97
Материал, не обработанный водой.	1,124	1,26	1,92	3,40	8,72

Изучение влияния смол на вязкость растворов полипрена наших отечественных каучуконосов (кок-сагыза и тау-сагыза) показало, что добавление смол уменьшает вязкость гель-растворов тем сильнее, чем выше вязкость⁽¹⁵⁾. При измерении вязкости растворов полипрена смолы нужно обязательно удалять. Но это удаление необходимо проводить так, чтобы, по возможности, сохранить исходный полипрен в том виде, в каком он в данный момент содержится в растении. Для этого необходимо прежде всего исключить метод горячих экстракций, при которых возможна термическая и тем более окислительная деструкция полипрена, ведущая к понижению вязкости его растворов (табл. 3).

Таблица 3

Относительная вязкость углеводорода каучука
в зависимости от температуры растворителя (ацетон)

В а р и а н т ы	Концентрация в %				
	0,025	0,05	0,125	0,25	0,5
Холодная экстракция ацетоном и бензолом	1,118	1,23	1,88	3,56	9,65
Горячая экстракция ацетоном, холодная — бензолом	1,095	1,20	1,79	3,21	7,93

Нельзя применять также осаждение полипрена спиртом или ацетоном из растворов с последующим высушиванием коагулюма⁽¹⁾, ибо подобная подготовка полипрена может значительно изменять исходный продукт и, следовательно, существенно повлиять на вязкость его растворов (табл. 4).

Нельзя производить определение качества полипрена в растениях, добытых путем коагуляции млечного сока (латекса)⁽¹⁸⁾. Известно, что товарный каучук содержит нерастворимую фракцию^(19, 20), содержание которой увеличивается по мере хранения каучука⁽²¹⁾. Несмотря на то, что в млечном соке растений нерастворимая фракция каучука отсутствует, она легко появляется в значительном количестве после высыхания латексовых пленок⁽²²⁾. Даже в некоагулиро-

Таблица 4

Влияние осаждения ацетоном углеводорода каучука из бензольного раствора на относительную вязкость полипрена
кок-сагыза

В а р и а н т ы	Концентрация в %				
	0,025	0,05	0,125	0,25	0,5
Холодная экстракция ацетоном, затем бензолом	1,12	1,23	1,88	3,56	9,65
Холодная экстракция бензолом, затем однократное осаждение ацетоном	1,079	1,16	1,70	2,79	6,63

ванном латексе вскоре после подсочки обнаруживается до 20% нерастворимой фракции каучука, в то время как в продажном латексе (т. е. после того или иного времени хранения) обнаруживается до 40% нерастворимого гель-каучука (23).

На основании изложенного можно допустить, что при образовании наплывов* могут произойти значительные изменения, в результате которых получается продукт, отличающийся от каучука, находящегося в растениях. Работа с наплывами с целью изучения качества полипрена по методу измерения вязкости может протекать в двух направлениях: или предварительно наплывы подвергаются очистке, или они непосредственно отвешиваются для получения растворов той или иной концентрации. И тот и другой путь не могут дать истинного отражения качества полипрена, находящегося в растении. Очищение каучука от примесей путем, например, осаждения полипрена в растворах может привести к изменениям, указанным выше.

Что же касается получения растворов непосредственно из наплывов (18), то в этом случае в раствор переходят и смолы, которые, как известно, снижают вязкость гель-растворов полипрена. Кроме того, та или иная растворенная навеска наплыва не может отвечать искомому процентному содержанию полипрена, потому что, во-первых, наплыв — не чистый продукт, а смесь веществ, переходящих и не переходящих в раствор, а во-вторых, с увеличением навески наплыва увеличивается содержание нерастворимого гель-каучука, который, с одной стороны, не переходит в раствор, а с другой — связывает часть растворителя, проникающего между молекулами ограниченно набухающей нерастворимой фракции полипрена. И то и другое ведет к изменению концентрации раствора, а следовательно, и к изменению вязкости.

Вязкость растворов полипрена зависит от времени и полноты экстракции анализируемых растений. Чем меньше время растворения, тем ниже вязкость раствора полипрена при одной и той же концентрации (13, 25). Наши данные показывают, что вязкость растворов значительно изменяется в зависимости от времени экстракции полипрена, если экстракция проводится непосредственно из растительного материала (табл. 5).

Поэтому время растворения или экстракции полипрена необходимо измерять с точностью не до одного дня (15), а буквально до одного часа, сохраняя одну и ту же экспозицию во всех случаях при однородных условиях. С целью унификации метода изучения качественных изменений углеводорода каучука (полипрена) в растениях рекомендуется следующий порядок работы. Отобранные средние пробы растений отмываются в воде от загрязнений, затем фиксируются в парах воды в аппарате Коха в течение 15 мин. После фиксации растительный материал сушится сначала в тени, а затем в сушильном

Таблица 5
Относительная вязкость углеводорода каучука кок-сагыза в зависимости от времени экстракции

Время экстракции в час.	Корни кок-сагыза, выкопанные					
	в августе			в октябре		
	концентрация в %			концентрация в %		
	0,125	0,25	0,5	0,125	0,25	0,5
24	—	—	4,54	—	—	6,90
48	1,76	2,93	5,95	2,10	3,73	9,77
72	1,83	3,02	6,39	2,15	3,80	10,20
96	—	—	6,42	—	3,80	10,40

* Наплывы представляют собой коагулят млечного сока, вытекшего при подрезке корней.

шкафу при температуре около 35° С. Перед анализом высушенный материал измельчается ножницами. Перед экстракцией смол и полипрена измельченный материал предварительно промывается в водопроводной (лучше текущей) воде в течение 16 час. для удаления воднорастворимых веществ. После высушивания растительный материал экстрагируется сначала ацетоном (для удаления смол), а затем, после высушивания материала, бензолом (для растворения полипрена).

Экстракция смол и углеводорода каучука производится в склянках, специально приспособленных для этой цели. Экстракция проводится в темном термостате при 30° С. Время экстракции смол 48 час. Время экстракции полипрена 72 часа. Один раз в день содержимое склянок осторожно взбалтывается, а после окончания экстракции полученный бензольный раствор полипрена фильтруется. Фильтрование и другие операции с растворами полипрена проводятся в помещении, где исключен доступ дневного света. Все работы по измерению вязкости производятся в определенных постоянных концентрациях углеводорода каучука (0,025; 0,5; 0,125; 0,25; 0,50%), содержание которого определяется обычным образом. Относительная вязкость

бензольных растворов полипрена измеряется при помощи вискозиметра Оствальда, приспособленного для работы с легко испаряющимися органическими растворителями. Измерение вязкости проводится также в темной комнате при слабом искусственном освещении.

Полученные данные относительной или удельной вязкости для разных концентраций могут быть изображены соответствующими кривыми (рис. 1), которые одновременно являются весьма надежным показателем качественных особенностей каучука. Чем выше качество полипрена, тем круче поднимается кривая вязкости с увеличением концентрации раствора.

Научно-исследовательский институт
натурального каучука

Поступило
12 VI 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Ничипорович, Диссертация, Инст. физиол. раст. АН СССР, 1946.
- ² H. Staudinger, Proc. Rubber Technology Conference, L., May 23—25, No. 98 (1938).
- ³ R. Houwink, Булл. Всесоюзн. об-ва им. Д. И. Менделеева, **3**, 30 (1945). ⁴ T. L. Garner, Trans. Inst. Rubb. Ind., **4**, 413 (1928—29). ⁵ K. Asano, Chem. Z., **40**, 154 (1925). ⁶ Б. Догадкин и Панченков. ЖОХ, **4**, 492 (1933). ⁷ В. D. Porrit, India Rubber J., **60**, 1159 (1920). ⁸ В. Б. Маргаритов. Физико-химия каучука и резины, 1942. ⁹ Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения. Каучук и целлюлоза, пер., 1935. ¹⁰ Б. Догадкин и М. Лавриненко, ЖОХ, **3**, 742 (1933). ¹¹ Б. Догадкин и Д. Певзнер, Ж. рез. пром., **5**, № 4—5 (1931). ¹² W. S. Penn, Ind. Rubb. J., **109**, 25 (1945). ¹³ H. Steavens, ibid., **46**, 345 (1913). ¹⁴ G. Whitby, Ind. Rubb. World, **70**, 795 (1924). ¹⁵ А. М. Игнатьев и О. Устимова, Кауч. и рез., **7**, 21 (1939). ¹⁶ С. М. Маштакон, Диссертация, Всесоюзн. инст. каучуконосов, 1939. ¹⁷ С. М. Маштакон, Вестн. технич. культ., **3** (1940). ¹⁸ Л. Г. Добрунов, ДАН, **51**, № 4 (1946). ¹⁹ H. Fauchter, Koll. Beih., **20**, 434 (1925). ²⁰ P. Vaugu и E. Hauser, Kautschuk, **5**, 96 (1928). ²¹ Memmler, Handbuch, 1930, стр. 191 и след. ²² A. R. Kemp and H. Peters, J. Phys. Chem., **43**, 923 (1939). ²³ D. Spence and Ferry, J. Soc. Chem. Ind., **58**, 346 (1939). ²⁴ Ф. П. Мазанко, ДАН, **19**, № 1—2 (1938). ²⁵ J. G. Fol, Ind. Rubb. J., **45**, 679 (1913).