CHEMICKÉ ZVESTI ROČNÍK VII ČÍSLO 3—4
MAREC—APRÍL 1953

ŠTÚDIUM REAKČNEJ KINETIKY STARNUTIA PRIRODZENÉHO KAUČUKU INFRAČERVENÝM SPEKTROGRAFOM (I) EXPERIMENTÁLNA TECHNIKA

V. KELLÖ, A. TKÁČ
Katedra fyzikálnej chémie SVŠT v Bratislave a Výskumný ústav kábelov a izolantov v Bratislave

Pri starnutí kaučuku a iných vysokopolymérnych látok prebiehajú súčasne viaceré složité chemické reakcie, ktoré spôsobujú nežiadúce zmeny ich mechanických a reologických vlastností. Tieto reakcie majú najčastejšie reťazový mechanizmus v podstate podobný polymerácii [1, 2, 3, 4, 5] a vedú buď k tvrdnutiu a tuhnutiu polymérov, buď sa materiál stáva lepkavým, popraskaným, pričom stráca pevnosť, pružnosť a menia sa jeho elektrické vlastnosti. Tvrdnutie spôsobuje bočné reťazenie, pokračujúca polymerácia alebo cyklizácia, zatiaľ čo lepkavosť a strata pevnosti je dôsledkom trhania polymérnych reťazcov. Tieto reakčné mechanizmy sa uplatňujú pri rôznych vysokopolymérnych látkach v rôznej miere podľa povahy ich chemickej štruktúry a podľa vonkajších vplyvov, ktorým sú za používania vystavené.

Hlavné faktory, ktoré spôsobujú starnutie kaučukových materiálov, sú teplo, svetlo, mechanické namáhanie, kyslíková a ozónová atmosféra. Zmeny fyzikálnych i chemických vlastností prirodzeného kaučuku spôsobené uvedenými faktormi sú už po desaťročia dobre známe [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14]; nie tak však samotný reakčný mechanizmus. Údaje z bohatej literatúry o starnutí kaučuku a iných podobných látok mnohokrát obsahujú nesúhlasné výsledky a vysvetľujú sa rôznym spôsobom. Príčinou toho je veľká rozmanitosť a nesúrodosť prirodzeného kaučuku, složité reakcie, ktoré pri starnutí prebiehajú súčasne vedľa seba, a obrovské zmeny v pôvodných fyzikálnych vlastnostiach, spôsobené malým množstvom viazaného kyslíka. Stačí, aby sa kaučuk viazal s 1% kyslíka na svoju váhu, pričom sa poruší iba 4% kaučuku a produkt už nie je prirodzenému kaučuku podobný a je na svoje pôvodné určenie celkom nevhodný [15]. Všetky štúdiá oxydácie kaučuku sú sťažené jednak z tohto dôvodu, jednak tým, že kyslík môže napadnúť kaučuk viacerými rôznymi spôsobmi (vulkanizácia, trhanie reťazcov, katalýza polymerácie). Výsledky

meraní objemových a tlakových zmien pri umelej oxydácii kaučuku v oxydačných bombách sú často ovplyvnené vývojom plynov v neskoršom štádiu oxydácie, ako aj nemožnosťou jej kontroly predtým, ako sa pokus začal [10, 9, 16]. Počiatočný priebeh oxydácie, keď sa na polyméry kaučuku naviazalo ešte len malé množstvo molekúl kyslíka, nedá sa sledovať pri týchto metódach s požadovanou presnosťou, hoci je rozhodujúcim pri určení reakčného mechanizmu oxydácie. Mnohým z týchto ťažkostí a nepresností sa dá vyhnúť, ak sa zmeny štruktúry priebehom prirodzeného alebo urýchleného starnutia kaučuku sledujú infračerveným spektrografom. Veľkou prednosťou tejto metódy je ďalej to, že možno ňou súčasne sledovať nezávisle od seba rôzne atómové skupiny.

Viacerí autori použili už metódu infračervenej spektrografie pri štúdiu štruktúry kaučuku [3, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23] a boly vypracované mnohé analytické rozbory rôznych smesových kaučukov, prípadne smesí syntetických kaučukov s kaučukom prirodzeným [25, 26, 27, 29]. Opísaly sa aj zmeny v spektrách nenasýtených polymérov pri ich oxydácii [3, 17, 22, 23, 26, 29]. Tieto zmeny sa však donedávna nesledovaly kvantitatívne. Až r. 1950 rieši L. D'Or a I. Kössler [28] prvýkrát formálnu kinetiku oxydácie na základe zmien v spektre surového kaučuku, ktorý sa postupne rôzne dlhý čas udržiaval pri teplote 120° C. Autori poukazujú na to, že oxydácia kaučuku urýchlená teplom prebieha reťazovou reakciou. Pre jej rýchlosť odvodili všeobecný matematický výraz, vyhovujúci mechanizmu reťazových reakcií s degenerovaným vetvením, ktoré predpokladá teória reťazových reakcií N. N. Semjonova [5].

Menovaní autori riešia principiálne reakčnú kinetiku starnutia prirodzeného kaučuku urýchľovaného teplom, pričom otvoreným problémom ostáva kvantitatívne sledovanie a riešenie reakčného mechanizmu fotokatalytického starnutia, ako aj priebeh štrukturálnych zmien, ktoré nastávajú vo vysokopolymérnych molekulách kaučuku pri jeho mechanickom namáhaní.

Cieľom tejto práce je podať ucelený obraz o starnutí prirodzeného kaučuku, vytvorený na základe štúdia kriviek reakčnej rýchlosti, stanovených metódou infračervenej spektrografie. Podrobne sa opíše priebeh fotokatalytického starnutia kaučuku a zmeny štruktúry pri jeho mechanickom namáhaní. Porovnajú sa tri hlavné typy starnutia, t. j. katalyzovaného teplom, svetlom a mechanickým namáhaním a poukáže sa na rozdiely v ich reakčnom mechanizme. Študoval a klasifikoval sa účinok inhibítorov, retardérov a katalyzátorov starnutia, ako aj vplyv koncentrácie kyslíka a ozónu. Porovná sa priebeh reakčných kriviek so zmenami molekulovej váhy a elektrických vlastností prirodzeného kaučuku. Pri všetkých meraniach, ktorých výsledky sa postupne uverejnia, postupovalo sa zásadne rovnakou experimentálnou technikou. V ďalšom sa opíše metóda meraní.

Experimentálna technika

Pre všetky pokusy sa použil surový kaučuk — biely krep — druh Hevea Brasiliensis. Spotreba tejto suroviny bola malá, takže starnutie bolo možno študovať na vzorkách o prakticky rovnakom složení, hoci často i ten istý druh surového kaučuku sa čiastočne líši v rôznych svojich miestach čo do složenia (v obsahu nečistôt) i čo do fyzikálnych vlastností.

Pri extrakcii vzoriek sa použil alebo Soxhletov aparát, alebo sa malé kocky kaučuku extrahovaly v reagenčných fľašiach pri laboratórnej teplote a za občasného trepania. Extrakt sa po troch hodinách slial a nahradil čistým extrahovadlom. Pri dlhých extrakciách (až 700 hodín) sa extrahovadlo (acetón, metanol alebo ich smes v objemovom pomere 1 : 1) vymieňalo po 72 hodinách. Extrahované kocky kaučuku sa zbavily extrahovadla vo vákuovom vysušovači.

Zmeny v štruktúre surového kaučuku pri jeho starnutí sa sledovaly na tuhých fóliách. Veľká citlivosť meraní infračerveným spektrografom vyžaduje fólie dokonale hladké, o malej, dokonale rovnomernej hrúbke. Tieto požiadavky sa zvyšujú, ak sa má sledovať reakčná kinetika na viacerých fóliách, pričom hodnoty stanovené pri rôznych fóliách sa majú vzájomne porovnať. Hrúbka takýchto fólií musí preto byť dokonale reprodukovateľná. Bežné metódy prípravy fólií [3, 17, 21, 22, 26, 28] sú zdĺhavé, a preto nevhodné pri potrebe takého veľkého počtu fólií, aký sa vyžaduje pri sledovaní reakčnej kinetiky. Vypracovala sa preto nová experimentálna technika, ktorá umožňuje prípravu fólií o hrúbkach 0,02—0,03 mm s presnosťou $\pm$ 0,003 mm v čase kratšom ako 10 minút.

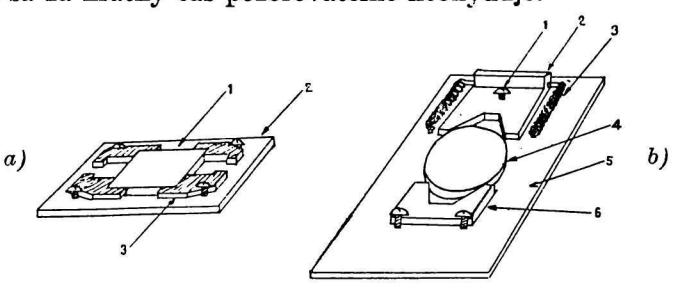
Kocky skúmaného surového kaučuku sa za laboratórnej teploty rozpustia v predestilovanom benzéne p. a., zbavenom tiofénu, za neustáleho mechanického trepania. Rýchlosť prípravy fólií závisí od viskozity kaučukového sólu. Pre neextrahovaný kaučuk je najvhodnejší roztok, v ktorom je 0,5 g kaučuku rozpusteného v 25 ml benzénu. Pri vzorkách dlhší čas extrahovaných sa vyžaduje koncentrácia oniečo vyššia. Keď sa skúmaly vzorky s rôznym obsahom antioxydantov alebo iniciátorov, tieto sa najprv rozpustily v benzéne — najčastejšie 2% na váhu kaučuku — a potom za mechanického trepania sa v tomto roztoku rozpustil kaučuk. Rôzne prímesi silne pôsobia na viskozitu sólu, prípadne na pomer vzniknutého sólu a gélu podľa toho, či sú tieto látky antioxydanty alebo katalyzátory oxydácie. V prvom prípade je výhodné pripravovať roztoky o nižšej koncentrácii kaučuku, čím sa zabráni nežiadúcej tvorbe gélu, v druhom prípade sú vhodné roztoky o vyššej koncentrácii.

Technika meraní infračervených spektier vyžaduje zhotovenie fólií na doštičkách z kamennej soli. Na to bola vypracovaná rotačná metóda:

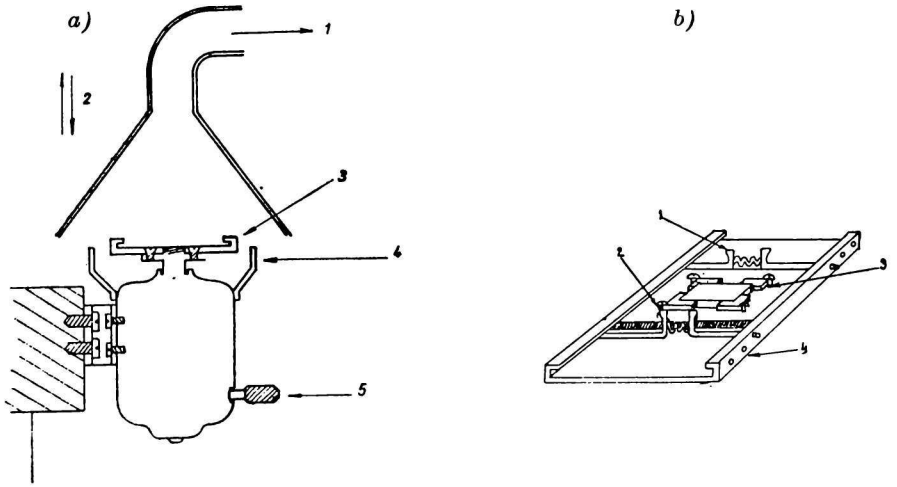
Doštičky z NaCl sa upevnia v nosných rámikoch s pohyblivými čeľusťami pritiahnutými skrutkami (obr. 1). Pohyblivé čeľuste umožňujú pripevniť doštičku ľubovoľného tvaru. Iný spôsob znázorňuje obr. 1 b. Upevnená doštička sa rovnomerne poleje malým množstvom roztoku skúmanej vzorky. Nosič sa potom upevní na „rotačnom aparáte" (obr. 2). Elektromotor (max. 5000 obrátok/min.) má na svislej rotujúcej osi pripevnené vodorovné sánky, ktoré slúžia na upevnenie nosičov s doštičkami z NaCl. Rýchlosť obrátok sa reguluje potenciometrom, ovládaným spúšťacou pákou. Asi za 20 sekúnd sa na rotujúcej doštičke vytvorí tuhý, hladký, rovnomerný kaučukový film. Rýchlosť obrátok upravíme podľa viskozity roztoku a požadovanej hrúbky fólie (najčastejšie medzi 800—1600 obrátok/min.). Po opätovnom poliatí fólie skúmaným roztokom sa nanesie na ňu ďalšia vrstva. Nosný rámik s fóliou sa zasunie pred štrbinu spektrografu a zistí sa hrúbka fólie podľa hodnoty absorpcie „kontrolného absorpčného pása", za ktorý sa zvolil absorpčný pás deformačného kmitania C—H v skupinách CH_2 a CH_3 ($\varrho = 1458\ cm^{-1}$). Optimálnej hrúbke fólie zodpovedá hodnota extinkcie okolo 0,800. Ak je hrúbka nedostačujúca, fólia sa na rotačnom aparáte poleje tretí, prípadne štvrtý raz a tak sa upraví na žiadanú hrúbku. Pred posledným naliatím je výhodné zriediť skúmaný roztok. Zmenšením viskozity zabránime vytvoreniu príliš hrubej fólie. Ak je fólia len málo hrubšia, môže sa jej hrúbka upraviť nalievaním čistého rozpúšťadla na rýchle rotujúcu fóliu. Nežiadúce rozprášené kvapky a pary rozpúšťadla sa odsávajú zo zvona nad aparatúrou vodnou vývevou.

Výhody metódy:

a) rýchla príprava fólií (5—10 min.),
b) veľmi dobrá reprodukovateľnosť hrúbky,
c) všade rovnaká hrúbka,
d) dokonalá hladkosť povrchu,
e) rýchle a dokonalé odstránenie rozpúšťadla,
f) fólia sa za krátky čas pozorovateľne neoxyduje.



Obr. 1. a) 1. doštička z NaCl. 2. pohyblivé čeľuste. 3. nosný kovový rámik. — b) 1. zaisťovacia skrutka. 2. pohyblivá čeľusť. 3. spružina. 4. doštička z NaCl. 5. nosný rámik. 6. vymeniteľná čeľusť.



Obr. 2. a) 1. odsávanie. 2. pohyblivý zvon zo skla. 3. sánky na upevnenie nosných rámikov. 4. ochranný obal. 5. spúšťacia páka. — b) 1, 2. zaisťovacia spružina. 3. nosný rámik s doštičkou z NaCl. 4. sánky rotačného aparátu.

Vzrast extinkcie kontrolného pása s počtom nanášaných kaučukových vrstiev u troch fólií vidieť z nasledujúcej tab. 1.

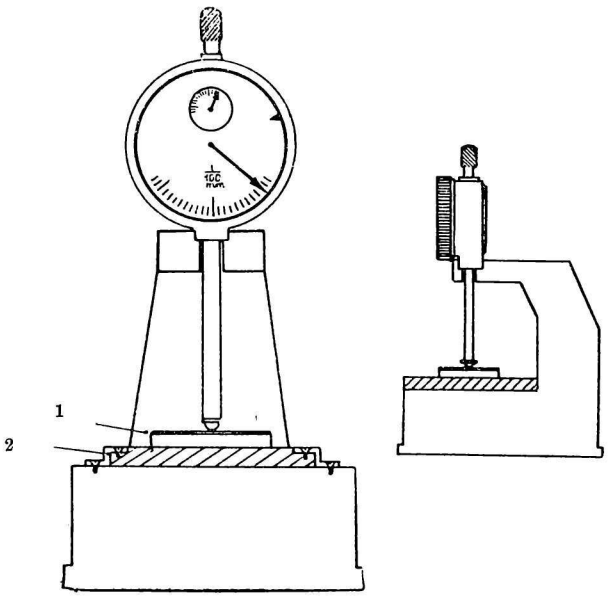
Tabuľka 1

FÓLIA		I			II			III		
intenzita v mm výchylky		I_0	I	E'_k	I_0	I	E'_k	I_0	I	E'_k
vrstva	prvá	129,0	80,1	0,207	127,0	76,8	0,219	122,3	80,0	0,181
	druhá	129,1	60,0	0,334	127,0	55,2	0,362	122,3	51,4	0,376
	tretia	129,2	29,5	0,642	127,0	30,1	0,635	122,0	28,3	0,631
	štvrtá	129,2	20,2	0,806	126,0	19,9	0,805	123,0	18,1	0,832
rozptyl na fólii E_r *		158,0	141,5	0,049	158,0	145,2	0,037	154,4	145,0	0,028
extinkcia kontrolného pásu $E_k = E'_k - E_r$			0,757			0,768			0,804	

* Hodnota E_r je súčtom rozptylu a odrazu dopadajúceho žiarenia o intenzite I_0 na kaučukovej fólii a rozptylu odrazu a absorpcie na doštičke z NaCl.

Absolútna hrúbka fólií sa stanovila dotykovým meracím prístrojom (hodinkový mikrometer, obr. 3) s presnosťou $\pm$ 0,004 mm. Pohyblivý kolíček tlačený spružinou vždy rovnakou silou, na spodu zakončený kovovou guľôčkou

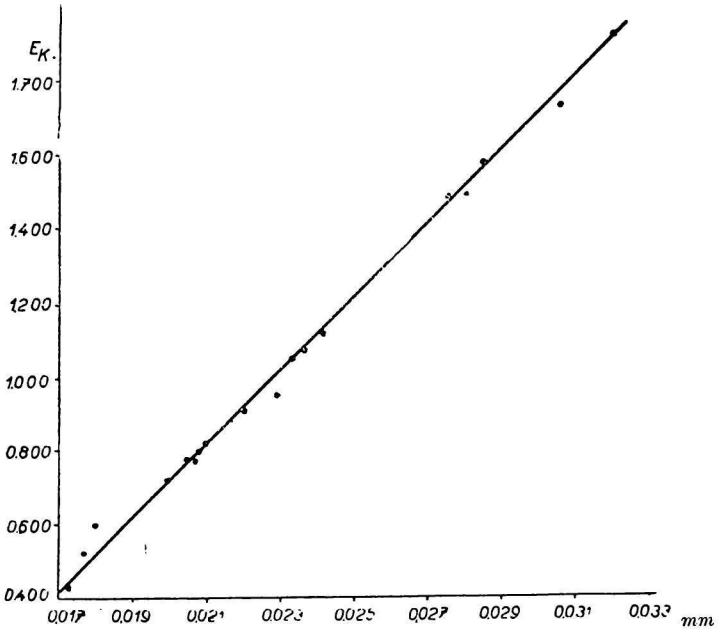
spojený je pákovým prevodom s ukazovateľom, ktorý sa pohybuje na kruhovej stupnici dielkovanej na 0,01 mm (D. R. Pat. Carl Mahr Essingen A. N.). Vyleštená doštička z NaCl sa položí na vybrúsenú sklenú podložku a kolíček sa sosunie, až sa guľôčka zľahka dotkne povrchu. Rovnakým spôsobom sa zmeria doštička po potiahnutí kaučukovou fóliou. Diferencia údajov stupnice udáva hrúbku fólie. Berie sa vždy priemer z desiatich meraní na rôznych miestach fólie.



Obr. 3. 1. doštička z NaCl s fóliou. 2. zabrúsená sklená podložka.

Závislosť hodnoty extinkcií kontrolného pása od hrúbky príslušných kaučukových fólií je znázornená na obr. 4. Lineárna závislosť extinkcie E od hrúbky d ($E = k.d$) je v súhlase s Lambert-Beerovým zákonom a potvrdzuje správnosť uvedenej techniky merania hrúbok. Možno teda zhotovovať rovnako hrubé kaučukové fólie bez priameho zmerania ich hrúbky. Táto sa sleduje len spektroskopicky. Pre vzájomné porovnanie dvoch meraní na dvoch rôzne hrubých fóliách stačí vydeliť zmeranú extinkciu meniacej sa skupiny (CO, OH a pod.) E ($= k_1.d$) extinkciou kontrolného pása E_k ($= k_2.d$) príslušnej fólie. Pomer $E/E_k = k_1/k_2$ je konštantný a nezávisí teda od hrúbky fólie. Značí extinkciu daného pása pri takej fólii, ktorá má jednotkovú extinkciu kontrolného pása. Namerané hodnoty sa teda takto prepočítajú stále na tú istú hrúbku fólie.

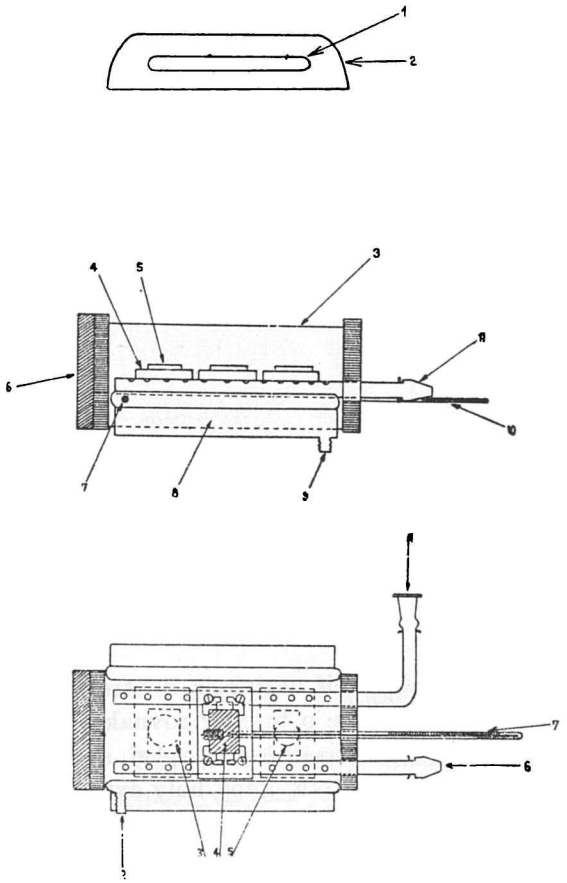
Ako z diagramu 4 vyplýva, pri zmene extinkcie kontrolného pása z hodnoty 0,500 na hodnotu 1,830, t. j. viac ako na trojnásobok, zmení sa hrúbka fólie iba o 0,015 mm. Najvýhodnejšie je pracovať s extinkciami kontrolného pása od 0,700 do 0,900, t. j. s fóliami (od 0,020 do 0,023 mm), ktoré sa líšia len o 0,003 mm. Potom je v spektre najvhodnejší rozklad pásov, zmeny



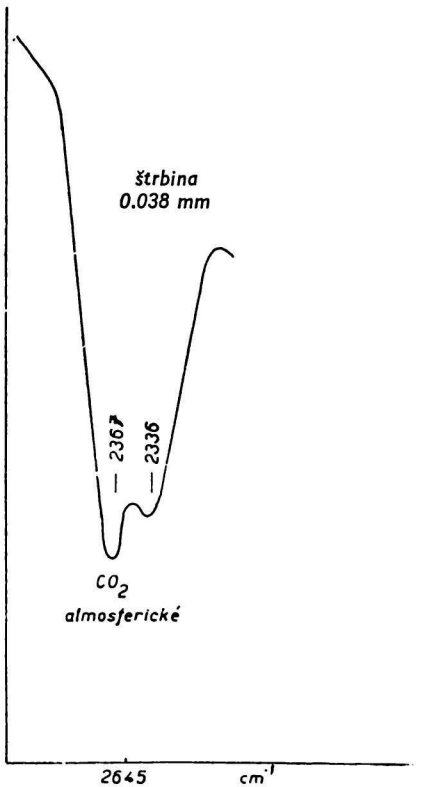
Obr. 4.

v spektre sú najlepšie merateľné a presne sa dá určiť extinkcia kontrolného pása. Hoci sa rotačnou metódou dajú pripraviť fólie o takmer rovnakej extinkcii kontrolného pása, nastáva na každej fólii čiastočný rozptyl svetla, ktorý často pri rôznych fóliách má inú hodnotu. Preto aj keby boly extinkcie kontrolných pásov pri dvoch rôznych fóliách rovnaké, môžu sa tieto v svojej hrúbke predsa líšiť. Treba teda pri každej fólii určiť hodnotu rozptylu svetla v jednotkách extinkcie E_r a túto hodnotu odčítať od hodnoty kontrolného pása E'_k ($E_k = E'_k - E_r$). Všetky hodnoty extinkcií E budú udané po odčítaní korekcie na rozptyl. Rozptyl sa určoval stanovením extinkcie v tej oblasti spektra, kde kaučuk nemá nijakú absorpciu ($\varrho = 1910$ cm^{-1}). Emisná krivka sa stanovovala bez doštičky z NaCl a bez fólie. Na kalibráciu vlnových dĺžok v merných oblastiach spektra slúžilo spektrum vodných pár v atmosfére a pary amóniaku. Kaučukové fólie, ktoré sa pred stanovením absorpčných spektier udržiavaly za tmy vo vákuovom vysušovači, spracovaly sa podľa

toho, či sa študovalo fotokatalytické starnutie, starnutie vyvolané mechanickým namáhaním alebo tepelné starnutie. Zdrojom žiarenia pri štúdiu fotokatalytického starnutia boly ortuťové výbojky (L-1, kremenná, 120 W; L-2, 75 W, zn. LUMA — E 27). Skúmaná fólia na doštičke z NaCl sa upevnila v nosnom rámiku na pevnom stojane vo vzdialenosti 17 cm od výbojky. Teplota bola 30° C.



Obr. 5. a) 1. ortuťová výbojka. 2. tienidlo-reflektor. 3. kremenná kyveta. 4. kovová nosná doštička. 5. doštička z NaCl s fóliou. 6. kovový závit. 7. prívod chladiacej vody (z termostatu). 8. kovový chladiaci plášť. 9. odtok vody. 10. teplomer. 11. odvod plynu. b) Pohľad shora. 1. prívod plynu. 2. prívod chladiacej vody. 3., 4., 5. doštičky z NaCl s fóliami na nosných rámikoch. 6. odvod plynu. 7. teplomer.



Obr. 6.

Merania v atmosfére dusíka, kyslíka alebo ozónu sa robily v kremennej plynovej kyvete s teplomerom a bočným kovovým tesnením. Doštičky s fóliami na nosných rámikoch sa vsunovaly do kyvety, ktorá sa uzatvárala kovovým závitom, a boly ožarované ortuťovou výbojkou, umiestenou nad kyvetou (obr. 5) vo vzdialenosti 11 cm. Kyveta mala vodné chladenie, teplota sa udržiavala pri 25° C.

Štrukturálne zmeny v kaučuku v dôsledku mechanického namáhania sa sledovaly na vzorkách kalandrovaných rôzne dlhý čas. Tento postup bude opísaný v ďalšej práci. Starnutie urýchľované teplom sa sledovalo rovnakou metódou, akou pracovali D'Or a Kössler [28]. Kaučukové fólie na doštičkách z NaCl sa udržiavaly rôzne dlhý čas v termostate pri 125° C.

Zmeny v štruktúre starnúcich vzoriek sa postupne v rôznych časových intervaloch sledovaly infračerveným spektrografom. Používal sa infračervený spektrograf Perkin-Elmer, model 12-C, séria 234. Citlivosť termočlánku 24 μ V pri maximálnej emisii (štrbina 0,1 mm); napätie na globare (zdroji infračerveného žiarenia) 35 V. Rozptyl v optickej časti 16,5% pri vlnovej dĺžke 14,5 μ (počítané proti filtru LiF). Záznam 6 ukazuje rozlišovaciu schopnosť aparátu na dublete CO_2 (2367; 2336 cm^{-1}).

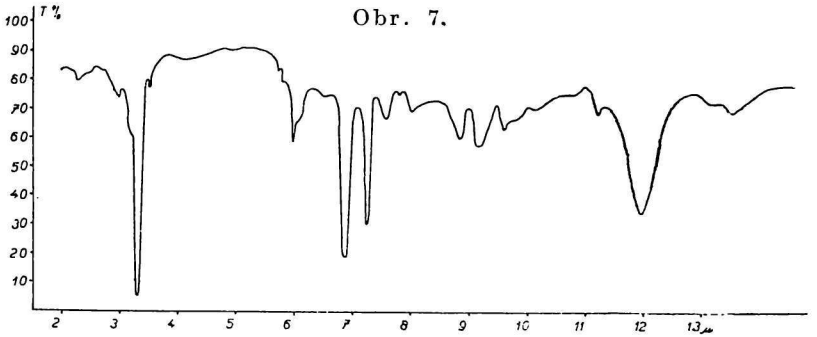
Tepelná stabilita veľmi dobrá, pokles nuly približne 8 až 10 mm za 60 min. Použil sa hranol z NaCl. Šírka štrbín podľa tabuľky:

šírka štrbín mm	vlnová dĺžka v μ	
	od	do
0,200	12,80	10,50
0,140	10,50	8,75
0,085	8,75	7,50
0,070	7,50	5,80
0,065	5,80	5,20
0,040	5,20	3,80
0,028	3,80	3,20
0,023	3,20	2,00

Reprodukovateľnosť meraní

Na určenie chýb merania sa vykonal väčší počet stanovení extinkcií absorpčných pásov rovnakých atómových skupín (—C = C—, izoprén) na tej istej kaučukovej fólii, ako aj pri rôzne hrubých fóliách. Extinkcie sa podľa uvedeného prepočítaly na rovnakú hrúbku vydelením hodnotou extinkcie kontrolného pása. Zistilo sa, že priemerná chyba v určení hodnoty extinkcií je $\pm$ 0,006, maximálna chyba $\pm$ 0,012. Pokusne určené hodnoty chýb sú v dobrej shode s teoretickým výpočtom (30), podľa ktorého sú hodnoty meraní zaťažené priemernou chybou 4%, pravdepodobnou chybou 6% a maximálna chyba dosahuje 12%.

Pri meraniach na tej istej fólii je však presnosť oveľa väčšia. Najčastejšie sú hodnoty takmer na 100% reprodukovateľné, o čom svedčí i hladkosť reakčných kriviek s minimálnym rozptylom bodov. Namerané spektrum (obr. 7) sa prakticky shoduje so spektrom prirodzeného kaučuku, opísaného



Obr. 7.

viacerými autormi [3, 17, 18, 21, 22, 25, 26, 28]. Stanovené hodnoty vlnočtov absorpčných pásov v spektre skúmaného kaučuku sú zahrnuté do tab. 5.

Tabuľka 2

druh kmitania		pozorovaná dĺžka vĺn v μ	vlnové dĺžky podľa údajov literatúry					
			17	20	23	29	3	26
slabé kombinačné $C_{-H} + \delta_{C-H}$	C—H	2,50			2,50			
slabé kombinačné alebo CH základ.	C—H	3,10			3,10			3,05
valenčné ν_{C-H}	$-CH_3$	3,37	3,43	3,20—3,40	3,40			3,42 a 3,37
valenčné ν_{C-H}	$-CH_3$, $>CH_2$	3,52						3,5
plytká absorpcia a veľmi slabá absorp.		4,25 4,95			4,98			4,98 sa nenašiel
valenčné v polyizoprénovej reťazi $\nu_{C=C}$	$-C=C-$	6,00	6,00	5,90	6,00	6,07		6,00
valenčné vo vinylových skupinách	$-C=C-$	6,10						6,10
prvé harmonické kmity	$-C-C$	6,50		6,50				
deformačné δ_{C-H}	$-CH_2$ $-CH_3$	6,90	6,95	6,90—7,10	6,9	6,85		6,90
deformačné δ_{C-H}	$-CH_3$	7,26	7,30	7,30—7,40	7,30	7,26		7,25
skeletálne, vinylová skupina	$R_2C=CH_2$	11,25					11,23	
skeletálne, izoprénová skupina	$-C(CH_3)=CH-$	11,95	12,00			11,92		11,95

Kvalitatívne zmeny v spektrách pri umele urýchľovanom starnutí teplom a svetlom boly prediskutované v práci Coleho a Fielda [3] a kvantitatívne zmeny pri tepelnom starnutí sledovali D'Or a Kössler [28]. Pozorované zmeny v spektrách sú v dobrej shode s meraniami uvedených autorov.

Kvantitatívne sa sledoval vzrast C = O (5,75—5,85μ) a OH (2,8—3μ) pása, pokles pásov CH_2, CH_3 (6,90 μ) a pása, ktorý prislúcha kmitaniu izoprénovej štruktúry (11,95μ), vzrast absorpcie v oblasti 7,7 až 9,1 μ a čiastočná zmena v množstve dvojitých väzieb (6 μ). Tieto zmeny sú spôsobené, ako je známe, oxydáciou kaučuku pri jeho starnutí [3, 17, 23, 26, 29].

Súhrn

V prvej časti série prác, ktoré majú prispieť k štúdiu kinetiky starnutia prirodzeného kaučuku infračerveným spektrografom, opisuje sa experimentálna technika meraní. Starnutie katalyzované svetlom, mechanickým namáhaním a teplom sa sledovalo na tuhých kaučukových fóliách. Opisuje sa rýchla rotačná metóda prípravy reprodukovateľných kaučukových fólií o hrúbkach 0,01 až 0,1 mm s presnosťou ± 0,003 mm.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СТАРЕНИЯ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРОГРАФОМ (I) ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

В. КЕЛЛЕ, А. ТКАЧ

Кафедра физической химии и Институт кабелей и изоляционных материалов. Братислава

Выводы

В первой части серии работ, которые имеют помочь при исследовании кинетики остарения натурального каучука по инфракрасным спектрам, описывается экспериментальная техника измерений. Старение, катализированное светом, механическим напряжением и теплотой исследовано на твердых каучуковых пленках. Описан скорый вращательный метод получения репродуцируемых каучуковых пленок толщиной 0,01—0,1 мм с точностью ± 0,003 мм.

Получено в редакции 10-го февраля 1953 г.

UNTERSUCHUNG DER REAKTIONSKINETIK DER ALTERUNG VON NATURKAUTSCHUK MITTELS DES INFRAROT-SPEKTROGRAPHEN (I) DIE EXPERIMENTALTECHNIK

V. KELLÖ, A. TKÁČ

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen technischen Hochschule und Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Zusammenfassung

Im ersten Teil einer Serie von Arbeiten, welche zum Studium der Kinetik der Alterung von Naturkautschuk mittels des Infrarot-Spektrographen beitragen sollen, wird die experimentelle Messtechnik beschrieben. Durch Licht, mechanische Beanspruchung und Wärme katalysierte Alterung wurde an festen Kautschukfolien verfolgt. Es wird eine schnelle Rotationsmethode zur Bereitung von reproduzierbaren Kautschukfolien der Dicke 0,01—0,1 mm mit ± 0,003 mm Präzision beschrieben.

In die Redaktion eingelangt den 10. II. 1953

LITERATÚRA

1. Farmer E. H., Rubber Chemistry and Technology *15*,765 (1942).
2. Bolland J. L., Gee G.. Trans. Faraday Soc. *42*, 236, 244 (1946).
3. Cole J. O., Field E., Ind. Eng. Chem. *39*, 174 (1947).
4. Taylor S., Tobolsky A. V., J. Amer. Chem. Soc. *67*, 2063 (1945).
5. Semjonov N. N., *Cepnyje reakcii*, Moskva-Leningrad 1934.
6. Bierer J. M., Dovis C. C., Ind. Eng. Chem. *16*, 711 (1924).
7. Asano K., India-Rubber J. *70*, 307 (1925).
8. Hanshalter F. M., Jones W. N., Schade J. W., Ind. Eng. Chem. *20*, 300 (1928).
9. Kohman G. T., J. Phys. Chem. *33*, 226 (1929).
10. Cotton F. M., *Chemistry and Technology of Rubber*, New York 1937, 524.
11. Blake J. T., Bruce P. D., Ind. Eng. Chem. *33*, 1198 (1941).
12. Dogadkin B. A., Pančenkov G. M., Ž. obšč. chim. *4* (1944).
13. Shelton J. R., Winn H., Ind. Eng. Chem. *38*, 71 (1946).
14. Dogadkin B. A., Soboleva I. G., Ž. fiz. chim. *26*, 72 (1952).
15. Dufraisse C., *Chemistry and Technology of Rubber*, New York 1937, 459.
16. Williams I., Neal A. M., Ind. Eng. Chem. *22*, 874 (1930).
17. Stair R., Coblentz W. W., J. Research Nat. Bur. Stand. *15*, 295 (1935).
18. Williams D., Physics *7*, 399 (1936).
19. Williams, Phyter, J. Chem. Phys. *4*, 460 (1936).
20. Williams D., Taschek R., J. Applied Phys. *8*, No 7 (1937).
21. Sears, J. Applied Phys. *12*, 35 (1941).
22. Williams, Dale, J. Applied Phys. *15*, 585 (1944).
23. Sheppard, Sutherland, Trans. Faraday Soc. *41*, 261 (1945); J. Chem. Soc. 1699 (1947).
24. Houwink R., Kautschuk *17*, 77 (1941).
25. Barnes, Linddell, Williams, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *15*, 83 (1943).
26. Dinsmore, Smith, Anal. Chem. *20*, 11 (1948).
27. Burgova M. P., Korotkov A. A., Izv. AN SSSR (Fiz.) *14*, 452 (1950).
28. D'Or D., Kössler I., *Extrait du IIIe Congrès National des Sciences*, Bruxelles, 30.V.—3. VI. 1950.
29. Thompson, Torkington, Trans. Faraday Soc. *41*, 246 (1945).
30. Martin A. E., Trans. Faraday Soc. *47*, 1182 (1951).

Došlo do redakcie 10. II. 1953