

678 012

ŠTÚDIUM REAKČNEJ KINETIKY STARNUTIA PRIRODZENÉHO KAUČUKU INFRACERVENÝM SPEKTROGRAFOM (IV)

VPLYV VLNOVEJ DĹŽKY ŽIARENIA A TEPLOTY NA SVETELNÉ STARNUTIE

A. TKÁČ, V. KELLÖ, J. HRIVÍKOVÁ

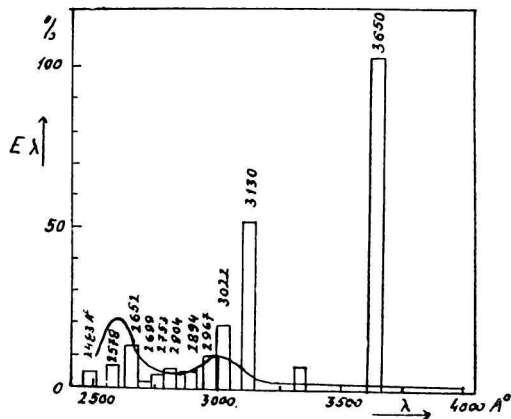
Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v spolupráci s Výskumným ústavom káblov a izolantov v Bratislave

*(Přesuneno z
chem. list. 21
1953)*

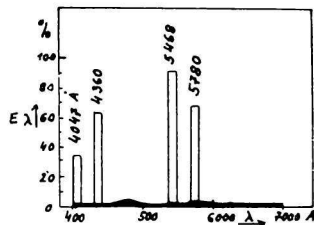
Ako sme v jednej z predchádzajúcich prác [1] naznačili, priebeh svetelného starnutia prirodzeného kaučuku podstatne závisí od vlnovej dĺžky použitého žiarenia, od jeho intenzity, ako aj od pracovnej teploty. Tieto faktory sa sledovali doteraz iba kvalitatívne. Pre ich zásadnú dôležitosť skúmali sme vzájomný vzťah týchto činiteľov, ako aj ich súvis so starnutím kaučuku, pokiaľ to umožňuje metóda infračervenej spektrografie [2].

Všetky merania, uverejnené v predchádzajúcich prácach [1, 10], robili sme s rôznymi ortuťovými výbojkami s kremenným plášťom, ktoré sme označovali ako L-1, L-2, L-3 atď. Jednotlivé zdroje sme takto odlišovali preto, lebo tvar kriviek reakčnej kinetiky starnutia kaučuku značne závisí od spektrálneho zloženia príslušného žiarenia, ktoré pri rôznych výbojkách môže byť odlišné. Dokonalé porovnanie reakčných kriviek je možné len vtedy, ak je zdroj vždy presne definovaný.

Všeobecne sme používali vysokotlakové ortuťové výbojky PHILORA, typy HP-300, HP-500, najčastejšie zbavené vonkajšieho plášťa, ako aj vysokotlakovú



Obr. 1.

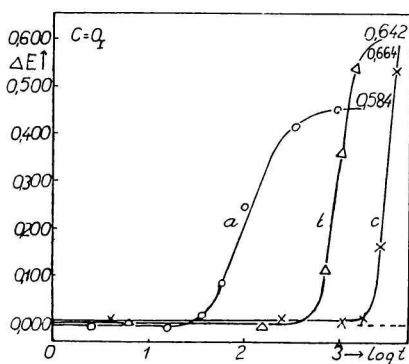


Obr. 2.

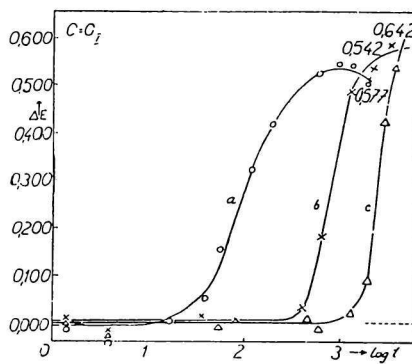
ultrafialovú výbojku HPW-125 W. Na obr. 1 a 2 podávame spektrálne charakteristiky týchto lúčok, ako ich udáva Oran je [3].

Tieto výbojky boli napájané zo stabilizátora VILNES 250 VA (stabilita $\pm 0,5\%$).

Na obr. 3 a 4 sú znázornené krivky reakčnej kinetiky vo forme závislosti



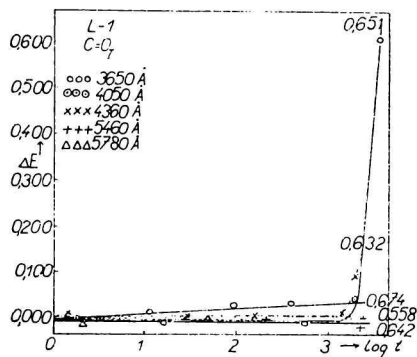
Obr. 3.



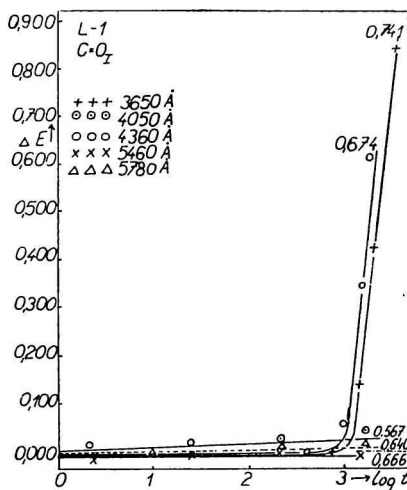
Obr. 4.

vzrastu $C=0$ skupín od logaritmu času ožarovania pri neextrahovanom a extrahovanom kaučuku. Ak sa výbojka pozbaví vonkajšieho skleneného obalu, ktorý ultrafialovú zložku žiarenia takmer neprepúšťa, priebeh oxydácie znázorňujú krivky *a*. Ak sa ultrafialová zložka vonkajším obalom odstráni, indukčná perióda sa podstatne predĺži (z 30 na 400 min. pri neextrahovanom kaučuku a z 15 na 200 min. pri extrahovanom kaučuku; krivky *b*). Ak sa použije lampa rovnakého výkonu, pri ktorej sú všetky spektrálne čiary, okrem jednej ultrafialovej (3655 \AA), odfiltrované, indukčná perióda je ešte dlhšia (1600 min. pri neextrahovanom kaučuku a 800 min. pri extrahovanom kaučuku; krivky *c*). Toto posunutie nie je prirodzene spôsobené tým, že príslušná ultrafialová čiara bola menej aktívna, ale preto, že v žiarení chýbajú ostatné aktívne čiary. O aktivite jednotlivých čiar spektra ortuťovej výbojky svedčia diagramy na obr. 5 a 6, ktoré udávajú reakčné krivky oxydácie pri rôznych vlnových dĺžkach pôsobiaceho žiarenia. Monochromatické žiarenie sme získali absorpčnými filtermi (Zeiss), ktoré prepúšťali zo spektra ortuťovej výbojky len jednu čiaru. Pretože však relatívne intenzity týchto čiar sú rôzne, merania bolo potrebné upraviť tak, aby sa mohla porovnávať účinnosť jednotlivých vlnových dĺžok čo možno pri rovnakej intenzite ožarovania I . Toto sa dá približne dosiahnuť úpravou vzdialenosti zdroja od ožarovaneho povrchu r ($I = \frac{E}{r^2} \cos \alpha$). Relatívne hodnoty spektrálnych žiarivostí E jednotlivých

čiar spektra vysokotlakových ortuťových výbojok sú zrejme z obr. 1 a 2. Pre porovnanie žiarivosti čiar 5460 Å a ultrafialovej čiar 3650 Å sme použili Westove údaje [16].



Obr. 5



Obr. 6

Tab. 1 uvádza dáta pre výpočet použitých vzdialeností za predpokladu, že žiarenie dopadlo na povrch fólie kolmo ($\cos \alpha = 1$).

Tabuľka 1

čiar λ Å	relatívna intenzita E'	transmisia filtra T %	intenzita prepust- ného žiarenia E ($E = E' T$)	vypočítaná vzdialenosť r (pre $I = 1$)	použitá vzdialenosť d v cm (= 2r)
5780	60	71,0	42,5	6,51	13,0
5460	88	76,0	66,8	8,16	16,3
4360	64	31,0	19,8	4,45	8,9
4050	34	70,0	23,8	4,87	9,7
3650	100	29,5	29,5	5,42	10,8

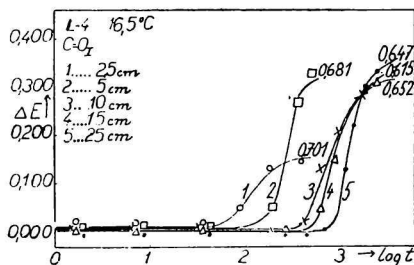
Obr. 5 a 6 jasne ukazujú, že z viditeľnej oblasti spektra sú čiar 5780 Å a 5460 Å neaktívne. Aktívnou však je už čiar 4360 Å, kým aktivita čiar 4050 Å je malá. Ultrafialová čiar 3650 Å je opäť silne aktívna a priebeh krivky sa prakticky zhoduje s krivkami c na grafoch 3,4 získaných s monochromatickou lampou HPW-125 W. Tieto výsledky sa zhodujú s údajmi tých autorov, ktorí udávajú hornú hranicu účinnosti žiarenia na oxydáciu kaučuku v oblasti 4400 Å [4,5,6,7,8]. Všetky výsledky v doterajších prácach o účinnosti jednot-

lívých spektrálnych oblastí na oxydáciu kaučuku boli získané inými metódami. Dobrá zhoda ich záverov s našimi výsledkami ukazuje, že sledovanie vzrastu $C=O$ skupín vedie k rovnakým výsledkom ako iné metódy, založené na sledovaní priemerných vlastností celej vzorky.

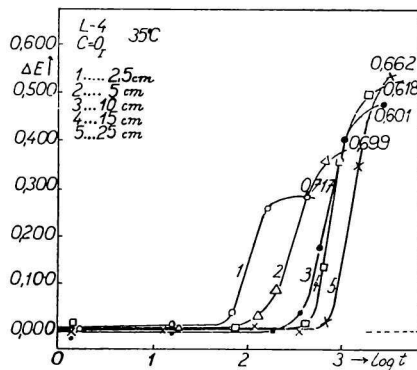
Indukčné periódy pri extrahovanom kaučuku v porovnaní s neextrahovaným boli pri všetkých vlnových dĺžkach kratšie asi o 50% (obr. 3, 4, 5, 6). Pretože extrakcia bola dôkladná (zmes acetón-metanol 1:1, vyše 3 mesiacov), možno predpokladať, že vo vzorke je prítomné len minimálne množstvo prirodzených antioxydantov. To dokazuje, že indukčná perióda nie je podmienená vyčerpaním prirodzených antioxydantov, ale je dôsledkom reťazového mechanizmu, najpravdepodobnejšie s degenerovaným vetvením. Pretože účinok odstránenia prirodzených antioxydantov je pri všetkých skúmaných vlnových dĺžkach prakticky rovnaký, nemožno predpokladať, že ochranný účinok prirodzených antioxydantov je založený na selektívnej absorpcii účinného žiarenia.

Skúmali sme ďalej vplyv intenzity ožiarenia na priebeh oxydácie kaučuku pri konštantnej teplote. Použili sme pritom už opísané [1] termostatické zariadenie, v ktorom sa teplota udržiavala s presnosťou $\pm 0,5^{\circ}C$. Ako zdroj sme zvolili ortuťovú výbojku HP-300. Aby sme predišli prílišnému prehrievaniu skúmanej vzorky, najmä pri veľmi malých vzdialenostiach, znížili sme výkon výbojky na 35 W. V dôsledku zníženia intenzity zdroja a čiastočne pozmeneného spektrálneho zloženia sú indukčné periódy kriviek dlhšie. Pretože však pri všetkých meraniach bol zdroj presne definovaný, relatívne porovnanie jednotlivých kriviek a z neho vyplývajúce závery sa tým neovplyvňujú.

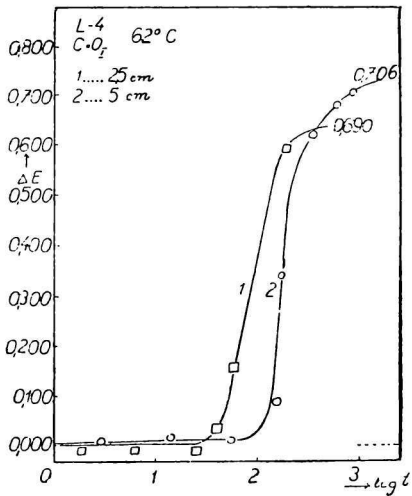
Na obr. 7, 8, 9, 10 sú znázornené reakčné krivky závislosti vzrastu $C=O_I$ skupín od času pri rôznych intenzitách ožarovania a konštantných teplotách. Vzdialenosti zdroja od skúmanej fólie boli 2,5; 5; 10; 15; 25 cm, pri teplotách 16,5, 35, 62, 80°C.



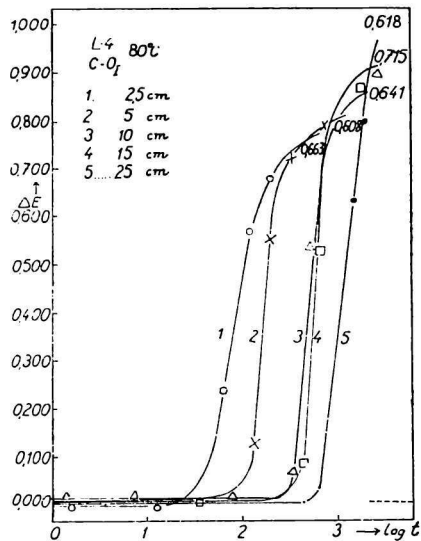
Obr. 7.



Obr. 8.



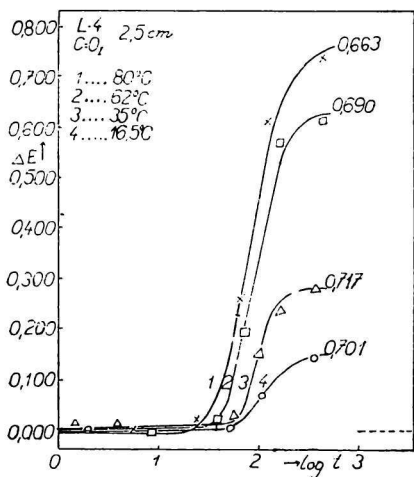
Obr. 9.



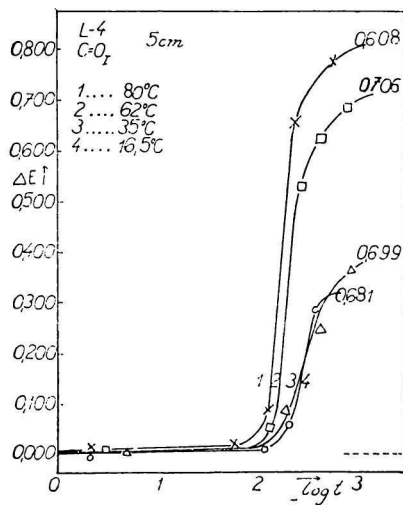
Obr. 10.

Ako je zrejmé, indukčná perióda sa pri konštantnej teplote so zvýšenou intenzitou vo všeobecnosti skracuje, kým výška stacionárnej časti kriviek sa znižuje.

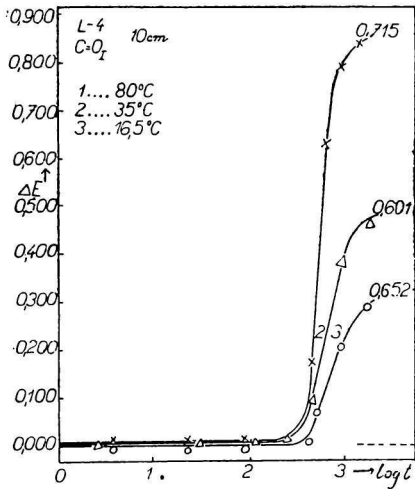
Ak porovnáme krivky získané pri rôznych teplotách a konštantných intenzitách (obr. 11, 12, 13, 14, 15), vidíme, že zvýšená teplota skracuje indukčnú periódu a zvyšuje stacionárnu časť.



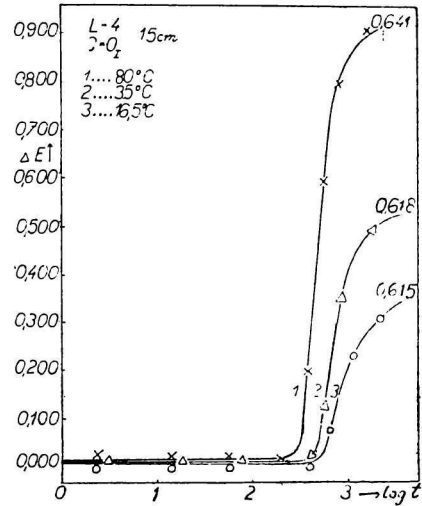
Obr. 11.



Obr. 12.



Obr. 13.



Obr. 14.

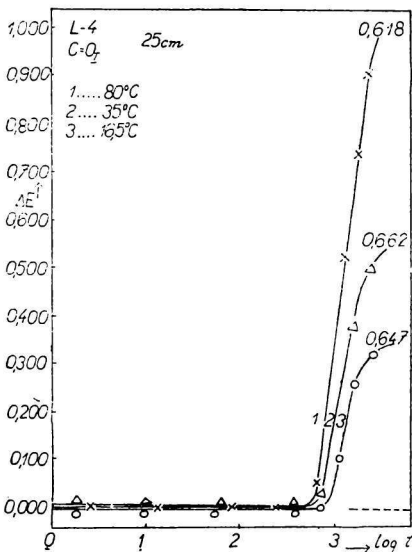
Kvantitatívne zhodnotenie indukčných períód vo forme závislosti ich dĺžky od intenzity ožiarenia (nepriamo úmernej štvorcu vzdialenosti) vedie ku krivkám znázorneným na obr. 16.

Ako podrobnejší rozbor ukazuje, tieto krivky možno v skúmanej oblasti teplôt a intenzít vyjadriť vzťahom:

$$I \cdot t^a = K,$$

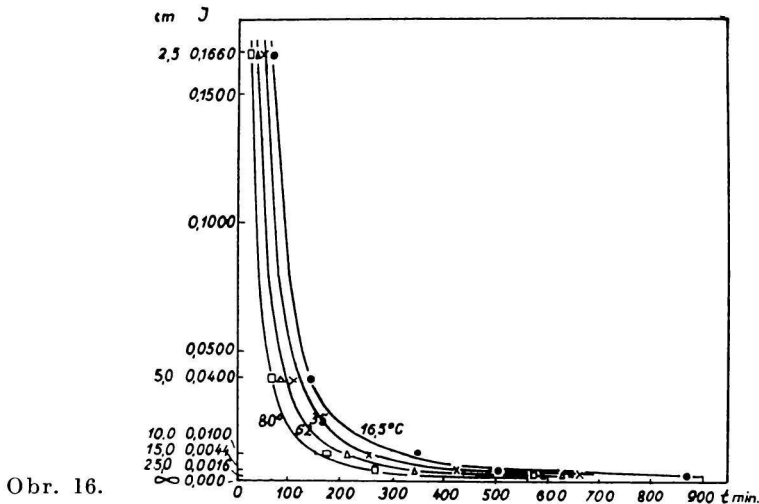
kde I je prevrátená hodnota štvorca vzdialenosti ($I = 1/r^2$), úmerná intenzite ožiarenia, t je dĺžka indukčnej periódy, a, K sú konštanty, ktoré závisia len od teploty. Hodnoty konštant a , K sa dajú jednoducho stanoviť, pretože uvedený vzťah, vyjadrený v logaritmicknej stupnici, spĺňa priamkovú závislosť (obr. 17).

Úsek na osi $\log I$ vyjadruje hodnotu $\log K$, kým úsek na osi $\log t$ vyjadruje pomer $\log K/a$. Konštanty a je teda vyjadrená pomerom úsekov na osiach $\log I$ a $\log t$. V meranom teplotnom rozmedzí sa číselná hodnota konštanty a po-



Obr. 15.

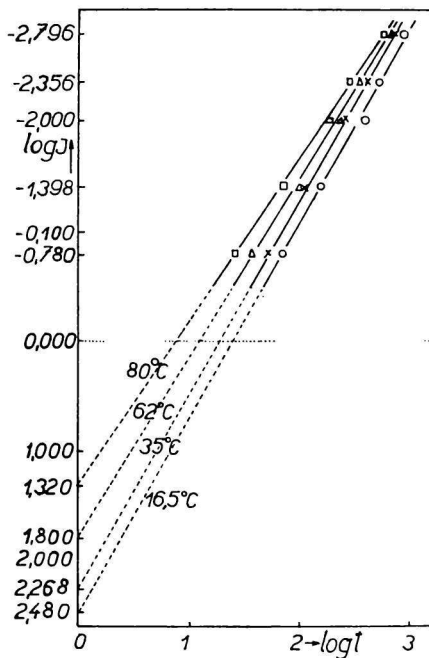
hybuje v medziach 1,5 (pri 80° C) až 1,8 (pri 16,5° C). Hodnota veličiny K s teplotou veľmi rýchlo klesá; napr. z 300 pri 16,5° C klesne na 20 pri 80° C (ak sa vzdialenosť zdroja udáva v cm, čas v minútach). Hodnota K klesá s vyššou mocninou absolútnej teploty, čo úzko súvisí s veľkou citlivosťou rýchlosti re-



Obr. 16.

fazovej reakcie voči teplote. Orientačný výpočet ukazuje, že okolo 230° C sú hodnoty konštánt a, K rovné jednej a krivka závislosti dĺžky indukčnej periódy od intenzity ožiarenia by prešla v hyperbolu veľmi blízku súradnicovým osiam. Ako vyplýva z porovnania kriviek na obr. 16 s výsledkami dosiahnutými pri skúmaní tepelného starnutia za tmy (ešte neuvěřené, tak isto 9), možno dĺžku indukčnej periódy pri tepelnom starnutí odhadnúť za predpokladu, že starnutie za tmy je vyjadrené veľmi malou hodnotou súradnice I. Dĺžka indukčnej periódy je potom daná miestom, kde sa krivky prakticky dotýkajú osi t.

Ako vidieť z obr. 18, pri zvyšovaní teploty sa indukčná perióda t rapídne skracuje. Pre oxydáciu pentánu, butánu a buténu odvodil Nejmán so spolu-

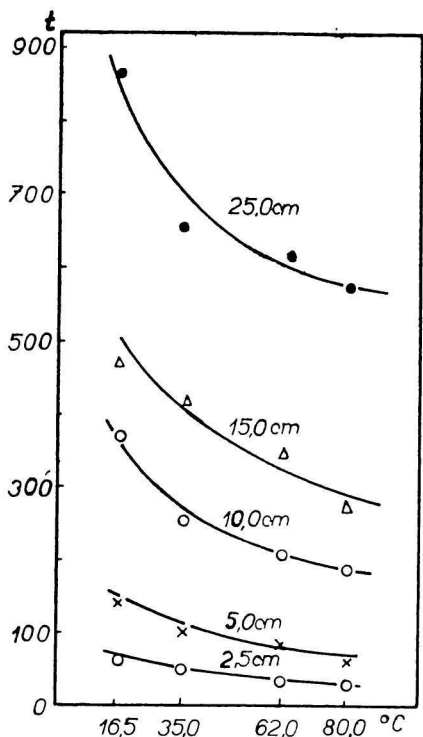


Obr. 17.

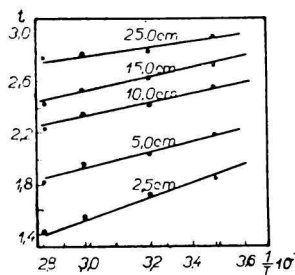
pracovníkmi [18, 19, 20, 21], že indukčná perióda sa mení s teplotou podľa rovnice:

$$t \cdot e^{\frac{\gamma}{T}} = C.$$

Lineárny priebeh kriviek závislosti $\log t$ od $T/1$ (obr. 19; T — absolútna teplota) ukazuje platnosť tohto vzťahu aj pre oxydáciu kaučuku. Hodnoty konštant γ a C závisia pritom od intenzity ožiarenia.



Obr. 18.

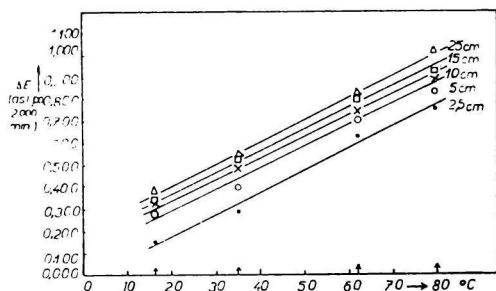


Obr. 19.

Výška stacionárnej časti reakčných kriviek pri konštantnej intenzite ožiarenia s teplotou stúpa. Lineárnu závislosť výšky reakčných kriviek od teploty zobrazuje diagram na obr. 20. Jednotlivé čiary prislúchajú rôznym intenzitám ožiarenia.

Je teda zrejmé, že teplota značne podporuje oxydáciu, kým zvýšená intenzita ju potlačuje. Z kvantitatívneho porovnania účinku teploty a intenzity na oxydáciu vynikne ich odlišné pôsobenie. Zatiaľ čo zvýšenie teploty o 60°C pri ožarovaní z 25 cm zvýši stacionárnu časť, t. j. oxydáciu asi trojnásobne, stonásobné zvýšenie intenzity zníži naproti tomu pri teplote 80° stacionárnu časť kriviek asi o jednu tretinu.

Týmto sa zásadne doplňujú naše kvalitatívne závery, ktoré sme naznačili v predchádzajú-



Obr. 20.

cich prácach [1,10]. Čím je ožarovanie intenzívnejšie, tým viac sa vytvára voľných radikálov polyizoprénu ($R\cdot$). V prítomnosti kyslíka vzájomný pomer rýchlosti oxydácie V_0 ($R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$) a terminácie reťazcov V_v vzájomnou rekombináciou voľných radikálov ($R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$) závisí od množstva vznikajúcich primárnych radikálov. Z uvedených rovníc je zrejmé, že kým rýchlosť vzniku oxydovaných radikálov $ROO\cdot$ V_0 je pri konštantnej koncentrácii kyslíka priamo úmerná okamžitému množstvu vytvorených radikálov $R\cdot$, rýchlosť ich rekombinácie, t. j. bočného reťazenia V_v je úmerná dvojmoji množstva primárnych radikálov $\left(V_0 = \frac{d [ROO\cdot]}{dt} = k_1 [R\cdot] [O_2], V_v = \frac{d [R-R]}{dt} = k_2 [R\cdot]^2 \right)$.

Pri veľkom množstve vznikajúcich voľných radikálov, t. j. pri vysokej intenzite ožarovania sa bočným reťazením odčerpáva značné množstvo centier citlivých voči oxydácii, čo podstatne znižuje výšku reakčných kriviek závislosti vzrastu oxydovaných skupín od času. Pri starnutí kaučuku prebiehajú teda vždy súčasne obidva procesy, t. j. oxydácia, vedúca k trhaniu polymérov, a bočné reťazenie (vulkanizácia), vedúce k vzrastu molekulovej váhy [11]. Je isté, že okrem týchto najvýraznejších reakcií prebiehajú aj iné reakcie, ako depolymerácia, cyklizácia a vytváranie bočných éterických mostíkov. Vzájomný pomer rýchlosti týchto reakcií závisí od voľby reakčných podmienok starnutia. Napr. optimálne podmienky pre vulkanizáciu pri súčasnom účinnom potláčaní oxydácie sú dané nízkou teplotou a vysokou intenzitou ožarovania. Je prirodzené, že reakčný mechanizmus sa značne ovplyvní pridaním antioxydantov, iniciátorov a retardérov v zmysle predchádzajúcej práce [10].

Predpoklad súčasného priebehu odbúrania, ako aj výstavby polymérov vyplýva prirodzene zo samotnej povahy mechanizmu reťazových reakcií. Kým oxydačné reakcie možno považovať za reakcie rozvoja reťazí, reakcie vulkanizácie sú reakciami terminačnými. Pretože výška našich reakčných kriviek je daná vzájomným pomerom oxydácie a vulkanizácie, možno ju považovať za mieru dĺžky reakčných reťazcov.

Vplyv teploty na priebeh reakcií spočíva aj v tom, že pri vyššej teplote je odvádzanie energie uvoľnenej termináciou spomalené. Ak sa teda teplota zníži, je odvádzanie energie povrchom vzorky intenzívnejšie, čo umožňuje reakciu $R\cdot + R\cdot + X \rightarrow R-R + X^*$ (X je častica prijímajúca uvoľnenú energiu). Tým sa reakčné reťazce skracujú a rovnováha sa posunie v prospech vulkanizácie.

Naše závery o súčasnom priebehu vulkanizácie a oxydácie sú v zhode s predpokladmi niektorých autorov, ktorí sledovali starnutie rôznych syntetických i prirodzených kaučukov inými metódami. V tomto zmysle možno uviesť práce

J. Coleho a E. Fielda [12], ďalej práce R. Houwinka [13], C. Dufraissa [14], H. P. Stevensa [15], J. T. Blakeho [17].

Vhodnou voľbou intenzity žiarenia, jeho zloženia (najaktívnejšie čiary snečného spektra) a pracovnej teploty môžu sa vytvoriť laboratórne umelé testy svetelného starnutia, ktoré v dostatočnej miere zodpovedajú prirodzeným testom. To si zrejme vyžaduje porovnanie prirodzeného a umelého testu za rôznych poveternostných podmienok a v rôznych ročných obdobiach.

Súhrn

Metódou infračervenej spektroskopie sa sledoval vplyv vlnovej dĺžky žiarenia na priebeh fotokatalytického starnutia kaučuku, ako aj vzájomný pomer účinku intenzity ožiarenia a teploty. Horná hranica účinnosti svetla leží v oblasti 4360 Å. Zatiaľ čo zvyšovanie teploty oxydáciu značne urýchľuje, zvýšenie intenzity ožiarenia ju brzdí. Početný rozbor vedie k exponenciálnej závislosti dĺžky indukčnej periódy od intenzity ožiarenia pri konštantnej teplote a k lineárnej závislosti výšky reakčných kriviek od teploty pri konštantnom ožiarení.

Pri starnutí prirodzeného kaučuku prebieha prevažne súčasne oxydačné odbúrание i bočné refazenie (vulkanizácia). Vzájomný pomer týchto reakcií závisí od reakčných podmienok, pričom teplota urýchľuje najmä oxydáciu, intenzita ožiarenia zasa podporuje vulkanizáciu.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ СТАРЕНИЯ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА С ПРИМЕНЕНИЕМ ИНФРАКРАСНОГО СПЕКТРОГРАФА (IV) ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ ИЗЛУЧЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ

А. ТКАЧ, В. КЕЛЛЕ, И. ГРИВИКОВА

Кафедра физической химии Словацкого ВТУЗа, Братислава, в сотрудничестве с Институтом кабелей и изоляционных материалов в Братиславе

Выводы

По инфракрасным спектрам исследованы влияние частоты излучения на ход фотокаталитического старения и взаимное отношение между действием интенсивности облучения и температурой. Верхний предел действия света лежит в области 4360 Å. Повышение температуры значительно ускоряет окисление, а повышение интенсивности облучения оказывает тормозящее действие. Даны показательная зависимость длительности индукционного периода от интенсивности облучения при постоянной температуре и линейная зависимость высоты кинетических кривых от температуры при постоянной интенсивности.

Старение натурального каучука сопровождается преимущественно одновременными распадом полимеров и структурированием (вулканизацией). Взаимное отношение этих реакций зависит от условий реакции. При этом повышение температуры ускоряет главным образом окисление, а интенсивность облучения поддерживает вулканизацию.

Получено в редакции 1-го октября 1953 г.

STUDIUM DER REAKTIONSKINETIK DER ALTERUNG VON NATURKAUSCHUK MITTELS DES INFRAROT-SPEKTROGRAPHEN (IV)

EINFLUSS DER WELLENLÄNGE DER STRAHLUNG UND DER TEMPERATUR AUF DIE LICHTALTERUNG

A. TKÁČ, V. KELLÖ, J. HRIVÍKOVÁ

*Lehrstuhl für physikalische Chemie der Slowakischen technischen Hochschule unter Mitarbeit
des Forschungsinstituts für Kabel und Isolanten in Bratislava*

Zusammenfassung

Mit der Infraroten-Spektrographie wurde der Einfluss der Wellenlänge der Strahlung auf den Vorgang der fotokatalytischen Alterung von Kautschuk, sowie auch das gegenseitige Verhältnis der Wirkung der Intensität des Bestrahleens und der Temperatur beobachtet. Die obere Lichtwirkungsgrenze liegt in dem Gebiete 4360 Å. Die erhöhte Temperatur beschleunigt ziemlich die Oxydation, die Erhöhung der Bestrahlungsintensität hemmt sie wieder. Die zahlmässige Analyse führt zum exponentialen Zusammenhang zwischen der Länge der Induktionsperiode und Bestrahlungsintensität bei konstanter Temperatur und zum linearen Zusammenhang zwischen den Höhen der Reaktionskurven und der Temperatur bei konstanter Bestrahlung.

Beim Altern des Naturkautschuks kommt gleichzeitig zum Oxydationsabbau und zur Vulkanisation. Das gegenseitige Verhältnis diesen Reaktionen hängt von den Reaktionsbedingungen ab, bei dem meistens die Wärme die Oxydation beschleunigt, die Bestrahlungsintensität unterstützt wiederum die Vulkanisation.

In die Redaktion eingelangt den 1. X. 1953

LITERATÚRA

1. Tkáč A., Kellö V., Chem. zvesti 7, 257 (1953).
2. Kellö V., Tkáč A., Chem. zvesti 7, 129 (1953).
3. Oranje P. J., *Les lampes a décharge Philips*.
4. Yamazaki T., J. Soc. Chem. Ind. Japan 30, 804 (1927).
5. Yamazaki T., J. Soc. Chem. Ind. Japan 31, 233, 243 (1928).
6. Yamazaki T., Okuyama K., J. Soc. Chem. Ind. Japan 32, 367 B (1929).
7. Yamazaki T., Okuyama K., *Caoutchuc-gutta-percha* 27, 15, 16 (1930).
8. Bondy H. F., *Rev. gen. Caoutchouc* 11, 1, 6, 9 (1934).
9. D'Or D., Kössler I., *Extrait du IIIe Congrès National des Sciences, Bruxelles*, 30. V.-3.VI. 1950.
10. Kellö V., Tkáč A., Chem. zvesti 7, 385 (1953).
11. Dogadkin B. A., Soboleva I. G., *Ž. fiz. chim.* 26, 72 (1952).
12. Cole J. O., Field E., *Ind. Eng. Chem.* 39, 765 (1942).
13. Houwink R., *Kautschuk* 17, 77 (1941).
14. Dufraisse C., *Chemistry and Technology of Rubber*, New York 1937, 524.
15. Stevens H. P., *Rubber photogels and photovulcanisates* v knihe: E. O. Kraemer, *Scientific Progress in the Field of Rubber and Synthetic Elastomers*, New York 1946.
16. West W., *Spectroscopy and Spectrophotometry*, str. 1281 v knihe: A. Weissberger, *Physical Methods of Organic Chemistry I/II*, New York 1949.
17. Blake J. T., *The effects of light and ozone on Rubber (Symposium on Aging of Rubbers*, New York 1951.
18. Nejman M. B., Tutakin P. M., *Izv. AN SSSR, otd. chim. nauk* 1, 329 (1938).
19. Ajvazov B. V., Nejman M. B., Chanova I. I., *Izv. AN SSSR, otd. chim. nauk* 1, 307 (1938).
20. Avramenko V. J., Nejman M. B., *Acta Phys.-Chim. URSS* 10, 60 (1939).
21. Dobrinskaja A. A., Nejman M. B. v knihe: A. B. Nalbandan, N. M. Emanuel: *Kinetika cepnych reakcij okislenija*, Moskva-Leningrad 1950, 164.

Došlo do redakcie 1. X. 1953