

ŠTÚDIUM REAKČNEJ KINETIKY STARNUTIA PRIRODZENÉHO KAUČUKU INFRAČERVENÝM SPEKTROGRAFOM (II)

ÚČINOK SVETLA (EXPERIMENTÁLNE VÝSLEDKY)

A. TKÁČ, V. KELLÖ

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

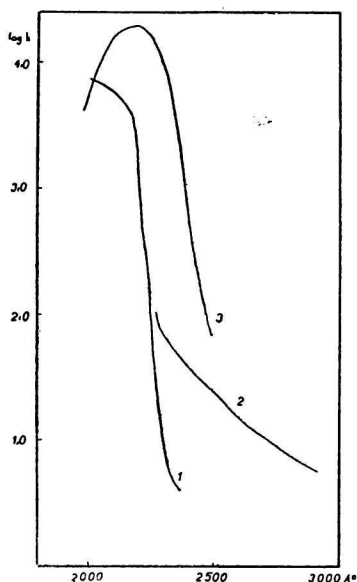
Mnohé kaučukové výrobky sú pri svojom používaní vystavené účinku svetla či už priameho alebo rozptýleného. Svetlo za prítomnosti atmosferického kyslíka mení fyzikálne vlastnosti vulkanizovaného i nevulkanizovaného prirodzeného kaučuku, čo obyčajne zhoršuje jeho kvalitu. Povrch týchto materiálov sa stáva lepkavým, nepružným, krehkým, popraskaným, elektrický odpor povrehu rapídne klesá, stratový uhol sa zväčšuje a súčasne podstatne klesá pevnosť v tahu. Všetky tieto zmeny sú shrnuté do pojmu „starnutie“ kaučuku. Ak pri dopade svetla vzniká zo vzdušného kyslíka súčasne aj ozón, zmeny sú podstatne rýchlejšie.

Viacerí autori študovali účinné spektrálne oblasti slnečného žiarenia, ako aj žiarenia ortuťových, oblúkových a elektrických lúčov. Napr. Kröger a Staude [1] určili, že kaučuk vykazuje spojitú absorpciu (obr. 1) v oblasti 2000—2500 Å. Pri ožarovaní ultrafialovým svetlom zistil Bateman [2], že najúčinnejšou je krátkovlnná ultrafialová oblasť až po 3700 Å, hoci v oblasti 2700—2800 Å nastáva pozoruhodné sníženie účinnosti. Celkový účinok v oblasti 2200—3700 Å vystihuje kvantový výťažok rádu 10^{-4} .

Asano [3] predpokladá, že žiarenie dlhšie ako 3100 Å nemá značný vplyv a že zmeny kaučuku sú v dôsledku účinku žiarenia o vlnovej dĺžke medzi 2000—2250 Å oveľa rýchlejšie. Pri vulkanizátoch je účinok svetla tým väčší, čím sú vlnové dĺžky kratšie a čím je teplota vyššia, ako to vyplýva z meraní Yamazakiho [4,5]. Podľa nich bol účinok lúčov o vlnovej dĺžke nad 4300 Å — s výnimkou prevulkanizovanej gumy — veľmi slabý.

Pokusy R. Pummerera, ktorý sledoval vznik fotogélov [6] pri ožarovaní v kaučukových roztokoch, ukazujú, že účinné svetlo je kratšie ako 3150 Å. Podľa iných jeho pokusov priame slnečné svetlo je rovnako účinné ako svetlo kremennej ortuťovej lampy. Aktívna složka slnečného svetla, ktorá podmieňuje oxidáciu, leží podľa Bondyho [7] medzi 3000—4800 Å. Jeho výsledky vedú k uzáveru, že slnečné a ultrafialové svetlo sú rovnako účinné, hoci sa

ozón tvorí len pri kratších vlnových dĺžkach, ktoré v slnečnom svetle nie sú prítomné. Niektorí autori nesúhlasia úplne s názorom, že testy svetelného starnutia *umele* urýchleného sú správnym kritériom relatívnej stability kaučuku na slnečnom svetle, aj keď iní pokladajú testy s ultrafialovým svetlom za dobrú relatívnu indikáciu [8] odolnosti surového i vulkanizovaného kaučuku voči slnečnému svetlu za normálnych prirodzených podmienok. Rozdiely medzi efektom slnka a kremennej ortuťovej lampy študoval Weightman [9], ktorý zistil, že fialový uhlíkový oblúk je čo do účinku viacej podobný slnečnému svetlu.



Obr. 1
Absorpcia. 1 sóľ kaučuku,
2 nekoagulovaný latex, 3 izo-
prén

Ako sme uviedli v predchádzajúcej práci [10], za zdroj svetla sme použili kremennú ortuťovú výbojku. V tab. 1 sú uvedené jej hlavné čiary v oblasti vlnových dĺžok od 2224,7 Å po 2534,8 Å a najintenzívnejšie čiary až po 7371,7 Å. Súčasne sú udané ich relatívne intenzity podľa N. Brodeho [11].

V tabuľke je uvedená i čiara pri 2536,5 Å, ktorá sa v dôsledku samoabsorpcie nevy-skytuje v spektre vysokotlakovej výbojky. Intenzity jednotlivých čiar nie sú však

Tab. 1

Å	rel. intenzita
2224,7	30
2247,6	30
2378,3	20
2484,8	30
2534,8	30
2536,5	1000
3131,5	300
3650,1	5000
3662,9	400
3663,3	400
4046,6	300
4358,4	500
5460,7	1000
5789,7	500
5790,6	1000

v každom prípade rovnaké a ako je známe, závisia od tlaku ortuťových pár v použitých výbojových rúrkach. O závislosti medzi priebehom starnutia a druhom použitej ortuťovej výbojky budeme hovoriť v časti IV.

Zmeny štruktúry kaučuku sú v dôsledku účinku svetla veľmi rozmanité. Kaučuk sa môže *depolymerovať* [12, 13, 14] a naopak, ultrafialové slnečné svetlo spôsobuje *polymeráciu* izoprénu a styrénu [15, 16]. Kaučukové roztoky vystavené účinku slnečného alebo ultrafialového svetla v inertnej atmosfére gélovatej [17, 18, 19, 20], prípadne sa tuhý kaučuk v bežne používaných rozpúšťadlách stáva nerozpustným [21] v dôsledku bočného refrazenia, ktoré indikuje *vulkanizáciu*.

Bernstein [22] vulkanizoval kaučuk v roztoku za prítomnosti síry ožarovaním ortuťovou lampou. Vulkanizácia ultrafialovým svetlom sa všeobecne môže vykonať v intervale 4—8 min. pri 20—90° C [23]. Kaučuk sa má ožiariť vo vákuu alebo v inertnom plyne, aby sa zabránilo jeho rozrušeniu [3, 24]. Za prítomnosti ochranných červených a žltých farieb možno vulkanizovať i na vzduchu [25]. Stern [26] predpokladá, že vulkanizácia je spojená s určitou depolymeráciou. Podľa Burghardta [27] môže svetlo poškodiť vulkanizovanú gumu len v prítomnosti iných deštruktívnych činidiel. Je to najmä kyslík a ozón.

Je už dlho známe, že kaučuk na svetle prekonáva v dôsledku pôsobenia kyslíka značné štruktúrne zmeny [28]. Značný počet prác sa zaoberá *oxydačným odbúravaním* kaučukových polymérov. Rôznymi metódami sa tu sledujú veľké zmeny fyzikálno-chemických vlastností prirodzeného a vulkanizovaného kaučuku, vystaveného slnečnému alebo ultrafialovému žiareniu za prítomnosti vzduchu alebo kyslíka [3, 29, 30, 31, 32]. Skracovanie polymérnych reťazcov sa prejavuje poklesom viskozity kaučukových roztokov [20, 33, 34, 35, 37].

Tuhý nevulkanizovaný kaučuk sa stáva na svetle *lepkavým*, ako to potvrdzujú práce Blakove a Bruceove [35, 36], ktorí stanovili kvalitatívne i kvantitatívne vzťahy medzi lepkavosťou a absorpciou kyslíka. Pokles pevnosti v ťahu a pokles medze pružnosti sa pokladá za mieru oxydácie [35]. Dogadkin a Pančenkov [39] študovali sníženie povrchového napätia kaučukových roztokov ožarovaných vo vzduchu a v dusíku. Vodné extrakty svetlom ožiareného kaučuku redukujú chlorid zlatitý na koloidálne zlato, kým neosvetlený biely krep nemá redukčné vlastnosti. Dogadkin a Ballandina [40] súčasne s týmito pokusmi sledovali elektrickú vodivosť extraktu, ktorá sa po počiatočnom malom snížení znateľne zvýšila.

Defries a Nannton [41] študovali vplyv slnečného svetla na farbu nevulkanizovaných i vulkanizovaných kaučukových smesí. Za prítomnosti

kyslíka [42, 46] sa zistilo, že účinkom ultrafialového svetla dochádza k cyklickej kaučuku.

Cole a Field [33] opisujú zmeny v infračervenom spektre syntetického kaučuku GR-S, ktoré vznikajú ožiarením ultrafialovými lúčmi. Súčasne študujú štruktúrne zmeny v prirodzenom kaučuku, zoxydovanom vplyvom tepla. Tieto zmeny sú obdobné ako pri GR-S a podrobne sa opisujú po kvalitatívnej stránke.

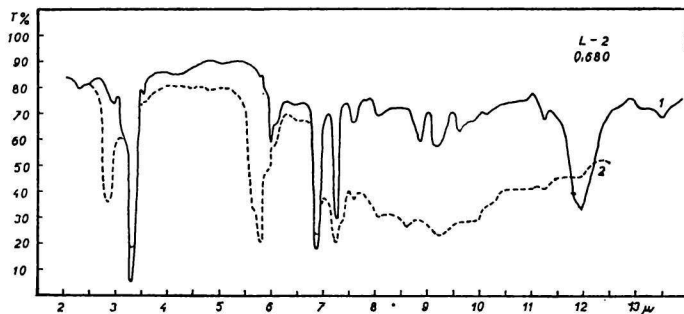
V našich meraniach sa po kvantitatívnej stránke študovaly zmeny v štruktúre kaučuku pri jeho ožarovaní. Takýto rozbor sa neobmedzuje len na objasnenie mechanizmu starnutia kaučuku, ale poskytuje aj dostatočne presný obraz o mechanizme iných reakcií, ktoré môžu pri kaučuku, ako aj pri podobných prirodzených i syntetických polyméroch prebiehať — či už súčasne viac reakcií vedľa seba alebo len jedna — podľa voľby experimentálnych podmienok. Ako ďalej ukážeme, takéto štúdium pri surovom kaučuku prispieva aj k objasneniu mechanizmu vulkanizácie i problému starnutia vulkanizovaného kaučuku.

Kvalitatívne zmeny v infračervenom spektre surového kaučuku

Na obr. 2 je znázornené jednak spektrum prirodzeného kaučuku bielyho krepu, ktorý bol 7 hod. extrahovaný acetónom, jednak jeho spektrum po 1550 min. ožiarenia na vzduchu zo vzdialenosti 18 cm (25° C). V spektre nastaly tieto zmeny: pás s maximom pri 11,95 μ príslušný izoprénovej skupine



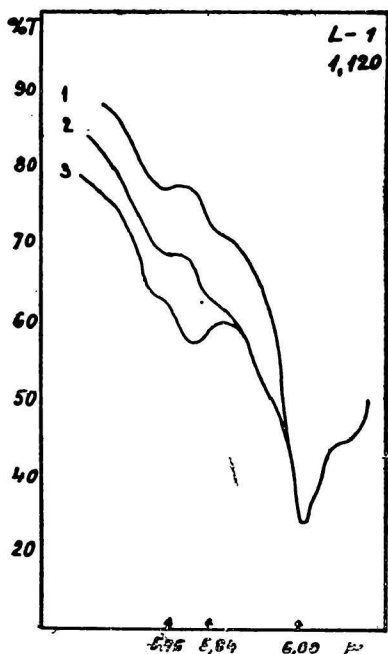
— CH₂ — C = CH — CH₂ — silne poklesol, čo značí podstatný úbytok pôvodných izoprénových článkov. Pôvodne málo intenzívny pás pri 11,25 μ vzrastá, čo môže nasvedčovať vzniku olefinických skupín typu — R₂C = CH₂, ktoré v tejto oblasti absorbujú. Tu však značne vplýva aj prekrývanie blízkou širokou absorpciou. Nová široká absorpcia v oblasti 11 až 7,5 μ pri-



Obr. 2

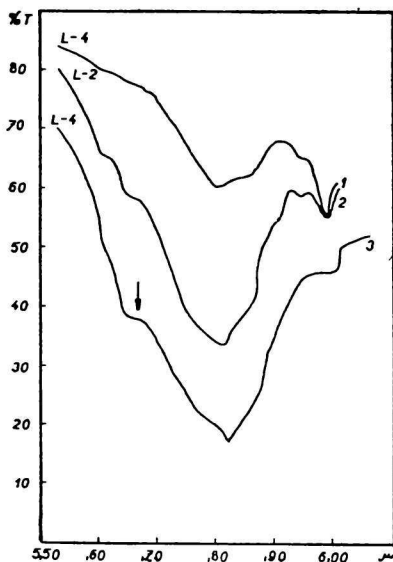
1 biely krep 7 hod. extrahovaný acetónom, 2 biely krep 1568 min. ožiarený na vzduchu (18 cm, 25° C)

pás sa vytvorí spojením veľmi málo výrazného dubletu, ktorý možno dobre pozorovať pri hrubších fóliách už v neožiarenom kaučuku, čo svedčí o jeho miernom počiatočnom zoxydovaní (obr. 4). Stredy absorpcií sú pri $5,75 \mu$ a $5,84 \mu$. Po dlhšom ožarovaní sa obidva pásy spoja v jediný pás s centrom pri $5,80 \mu$ pri nižších teplotách (okolo 14°C) a s centrom pri $5,82 \mu$ pri vyšších teplotách (nad 30°C) (obr. 5).



Obr. 4

1 biely krep neožiarený; 2 biely krep 30 min. ožiarený (18 cm, 27°C); 3 biely krep 80 min. ožiarený (18 cm, 27°C)



Obr. 5

1 biely krep 2800 min. ožiarený (2,5 cm, 16°C ; $E_k = 0,820$); 2 biely krep 2800 min. ožiarený (14 cm, 32°C ; $E_k = 0,698$); 3 biely krep 621 min. ožiarený (2,5 cm, 62°C ; $E_k = 0,769$)

Pri vzorkách ožarovaných pri vyššej teplote zo vzdialenosti 3,5 cm alebo po dlhšom ožarovaní sa objavuje náznak nového pásu pri $5,66 \mu$. Toto môže naznačovať prítomnosť neasociovaných kyselín, ktoré v tejto oblasti absorbujú. Estery všeobecne absorbujú v oblasti $5,71\text{--}5,79 \mu$, aldehydy a ketóny $5,79\text{--}5,92 \mu$ a asociované kyseliny $5,75\text{--}5,88 \mu$. Všetky tieto typy oxydačných splodín môžu byť prítomné v oxydačných produktoch kaučuku, ako to vyplýva z analytických stanovení Hiltonových [49]. Absorpcia $\text{C}=\text{O}$ skupín svojou intenzitou maskuje zmeny v absorpcii $\text{C}=\text{C}$ skupín ($6,00 \mu$), čo sťažuje ich kvantitatívne sledovanie.

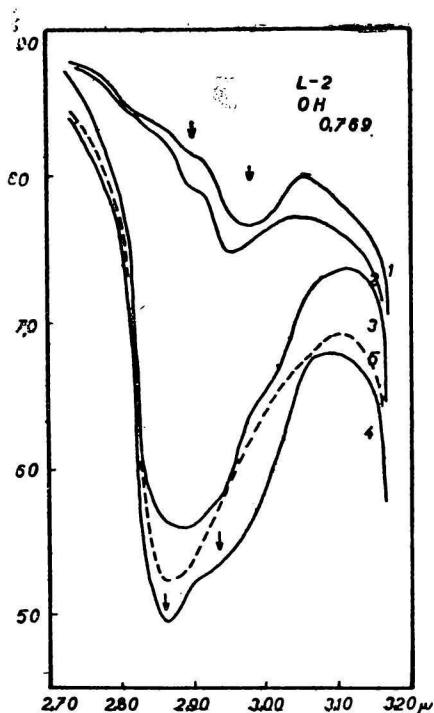
Množstvo C—H skupín ($3,3 \mu$) sa znižuje len veľmi málo.

OH skupiny, prislúchajúce oxydačným znečisteninám, pri neožiarení vzorky absorbujú pri $2,96 \mu$. V priebehu oxydácie sa množstvo týchto skupín zväčšuje. S ich vzrastom sa stred absorpcie posunuje k vyšším kmitočtom a dosiahne hodnotu $2,86 \mu$ (obr. 6). Tento posun môže byť spôsobený prechodom OH skupín asociovaných vodíkovými mostíkmi na neasociované v dôsledku pohltenia energie pri ožarovaní. Obrisy pásu $2,96—2,98 \mu$ však ostávajú zachované. Sú teda v oxydačných produktoch prítomné dva typy OH skupín. Predpokladáme pritom vzrast nového pásu, ktorý sa posunuje. Ako je známe [50], voľné OH skupiny absorbujú v oblasti $2,7—2,8 \mu$, asociované pri $2,98 \mu$. Oba pásy i posun by bolo možné vysvetliť aj prevahou OH skupín silne zoxydovateľného kaučuku nad hydroperoxydickými skupinami, ktoré sa prejavujú najmä na začiatku oxydácie, pretože kmitanie O—H skupín ľe ovplyvnené ďalším viazaným atómom, a to kyslíkom v hydroperoxydickej skupine (—O—O—H) a uhlíkom v hydroxylovej skupine (—C—O—H). Rozdiely v hmotnosti oboch týchto atómov sú však také malé, že vysvetlenie tak veľkého posunu týmto spôsobom považujeme za málo pravdepodobné.

V ďalšej práci opíšeme kvalitatívne rozdiely v spektrách vzoriek urýchlene oxydovaných svetlom a vzoriek tepelne oxydovaných, ktoré sledovali D'Or a Kössler [55].

Kvantitatívne sledovanie zmien v infračervenom spektre

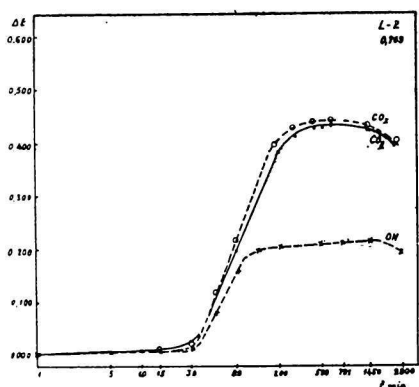
Zmeny v štruktúre kaučuku sa sledovali na tuhých fóliách. Fólie sa ožarovali určitý čas na vzduchu a hneď po skončení ožarovania sa merali tie úseky infračerveného spektra, v ktorých sa prejavovali zmeny. Sledoval sa vzrast skupín O—H, C = O, C — O, $R_2C = CH_2$, pokles skupín CH_2 , CH_3 , izoprenových článkov polyméru, ako aj zmeny v množstve C = C väzieb.



Obr. 6

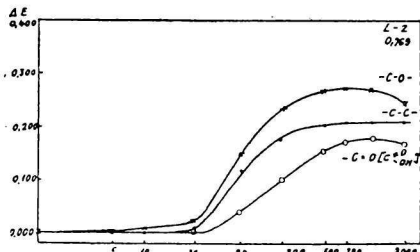
1 biely krep neožiarený; 2 biely krep 30 min. ožiarený (14 cm, $30^\circ C$); 3 biely krep 80 min. ožiarený (14 cm, $30^\circ C$); 4 biely krep 200 min. ožiarený (14 cm, $30^\circ C$); 5 biely krep 2800 min. ožiarený (14 cm, $30^\circ C$)

Sledovali sa aj zmeny v pásе (okolo 10μ), kde možno predpokladať kmitanie C—C skupín. Nameraná hodnota extinkcie sa korigovala na rozptyl tak, že sa odpočítala od nej extinkcia príslušná rozptýlenému svetlu. Graficky sa spracovávaly hodnoty $\Delta E = E_A$, ožiar. — E_A , neožiar. Na os úsečiek sa nanášal čas v logaritmickej stupnici, na os poradníc príslušné zmeny extinkcie ΔE . Tvar takto nameraných reakčných kriviek pre jednotlivé atómové skupiny pri tej istej vzorke je daný na obr. 7, 8, 9, 10.

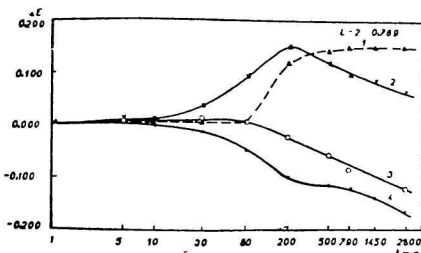


Obr. 7

Biely krep ožiarený zo vzdialenosti 14 cm, pri 30°C (OH pri 2,86)

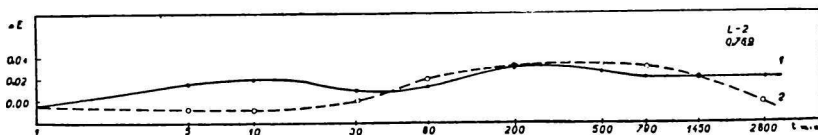


Obr. 8



Obr. 9

1 vinylové skupiny; 2 — CH_2 ; 3 — CH_2 ,
— CH_3 ; 4 izoprénové články



Obr. 10. 1 rozptyl; 2 —C = C—

mierne stúpa (blízky zdroj, účinné chladenie), pričom sa susedné vinylové skupiny (nižší kmitočet) nemenia a široká absorpcia pri vyšších kmitočtoch (9μ) už klesá. Práve tak klesá aj pás zodpovedajúci izoprénovým článkom a skupinám

CH_2 , CH_3 a CH_2 . V mnohých prípadoch krivky nadobúdajú šacionárny priebeh už po 150—200 min. Pre posúdenie druhu starnutia a príslušného reakčného mechanizmu je najdôležitejšia časť reakčnej krivky po dosiahnutie šacionárneho priebehu.

Pre detailné štúdium oxydácie sme používali prevažne merania vzrastu $\text{C} = \text{O}$ a OH skupín, pretože zmeny v pásoch týchto skupín sledujú zmeny pásov ostatných skupín zväčša relatívne rovnako.

Na kalibráciu vlnových dĺžok slúži vibračno-rotáčne spektrum atmosférickej vodnej pary. To umožňuje sledovať vzrast $\text{C} = \text{O}$ skupín pri presne rovnakej vlnovej dĺžke. Pretože sa stred pásu $\text{C} = \text{O}$ skupín ustáli v závislosti od experimentálnych podmienok na hodnotách $5,80 \mu$ až $5,82 \mu$, sledovali sme zmenu extinkcie v oboch miestach. Zistilo sa, že krivky vyjadrujúce zmenu oboch extinkcií, aj keď majú rovnaký priebeh, líšia sa čo do výšky a rýchlosti v rôznych etapách oxydácie. Krivka pre extinkciu pásu $5,80 \mu$ začína stúpať skôr, avšak pri ožarovaní zo vzdialenosti 14 cm krivka pre $5,82 \mu$ po pomerne krátkom čase (30 min.) pretne krivku pre $5,80 \mu$ a dosiahne oniečo vyššie hodnoty v šacionárnom priebehu. Pri ožarovaní zblízka a za chladenia krivka $5,82 \mu$ je počas celej reakcie nižšia ako krivka $5,80 \mu$, naproti tomu pri 60°C je stále vyššia. V diagramoch bude pás $5,82 \mu$ označený CO_{II} a pás pri $5,80 \mu$ zasa CO_{I} . Ďalší index značí hodnotu extinkcie kontrolného pásu príslušnej fólie.

Fyzikálny vzhľad vzoriek pri ožarovaní

S priebehom reakčných kriviek úzko súvisí fyzikálny vzhľad kaučukovej fólie pri jej ožarovaní. Pri ožarovaní na vzduchu povrch fólie zpočiatku nemení svoj vzhľad. Keď však končí počiatočný, mierne stúpajúci úsek reakčnej krivky a začína prudký vzrast CO skupín, vzorka začína byť lepkavou. Lepkavosť potom urýchlene stúpa potiaľ, kým sa prudký rast reakčnej krivky nezačína opäť spomaľovať. V bode ohybu reakčnej krivky k šacionárnemu stavu sa lepkavosť znova stráca, povrch fólie sa stáva tuhým, lakovitým a po dlhšom ožiarení nerozpustným v benzéne (botná). Pri extrahovaných vzorkách sa prejavuje zvýšená lepkavosť, ktorá sa po dlhšom ožarovaní stráca, pričom povrch mierne popraská. Naopak po pridaní niektorých látok do kaučuku sa lepkavosť vôbec neobjaví. V kyslíkovej atmosfére je vzorka lepkavá až do polovice prudkého rastu reakčnej krivky. V ozónovej atmosfére kaučuk počas ožiarovania úplne stekutíe. Lepkavosť závisí i od teploty, pri ktorej sa kaučuk ožaruje. So zvyšovaním teploty sa lepkavosť zväčšuje.

Blake a Bruce [35] stanovili lepkavosť ako funkciu absorpcie kyslíka a zistili, že lepkavosť s dobou ožarovania vzrastá, avšak v mnohých prípadoch po dosiahnutí maxima klesá, čo dobre súhlasí s našimi pozorovaniami.

Houwink [34] vo svojej znamenitej práci o oxydácii kaučuku a o jej koloidálno-chemických dôsledkoch vyslovuje predpoklad, že vznik lepkavosti je dôsledkom molekulového odbúrania kaučuku, čo súvisí so vznikom molekulových dipólov. Uvedený autor cituje výsledky Kohmannove, ktorý skúmal absorpciu kyslíka pri vulkanizovanom kaučuku v súvislosti so vznikom lepkavosti. Tieto výsledky uvádzame, hoci sa pri nevulkanizovanom kaučuku výsledky čiastočne líšia: Pri absorpcii 0,02—0,05 molekuly O_2 na každú skupinu $C_{10}H_{16}$ (t. j. pri 0,5—1,25 g % pohlteného O_2) sa kaučuk stáva lepkavým. Pri absorpcii 0,5 molekuly O_2 na jednu skupinu $C_{10}H_{16}$ (12% O_2) sa lepkavosť stráca. Pri pohltení 1,0 (24% O_2) molekuly O_2 na jednu $C_{10}H_{16}$ skupinu sa kaučuk stáva krehkým. Podľa toho je teda vzorka na začiatku oxydácie mäkká, čo svedčí o počiatočnom odbúraní, neskôr sa vzorka znova stane pevnejšou a nakoniec zlakovatie.

Ako sme pozorovali, tieto zmeny nesúvisia s absolútnym vzrastom $C = O$ skupín, ale závisia od reakčných podmienok a od tvaru reakčnej krivky. Napr. vzorky s rovnakým obsahom $C = O$ skupín (o rovnakej extinkcii) môžu byť v jednom prípade ešte lepkavé, v inom prípade nelepkavé (dusíková atmosféra, prímеси cudzích látok, neextrahovaná vzorka na rozdiel od extrahovanej a pod.). Lepkavosť závisí teda okrem absolútneho množstva pohlteného kyslíka aj od reakčného mechanizmu oxydácie, t. j. do akej miery pôsobí absorbovaný kyslík výlučne deštruktívne a aké iné vedľajšie typy reakcií sa môžu súčasne rozvinúť. Výsledkom toho je i rôzne rozdelenie celkového absorbovaného kyslíka na rôzne typy oxydačných produktov, čo vysvetľuje pozorovanie Blakovo a Bruceovo [35], že sa pri rovnakej absorpcii kyslíka objavuje rôzny stupeň lepkavosti. V tom spočíva aj príčina rozdielnych tvarov reakčných kriviek vzrastu karbonylových skupín a absorpcie kyslíka, ktorá je podľa Blaka a Brucea [35] lineárna. Všeobecne však možno konštatovať, že ak je vzrast $C = O$ pásu v spektre kaučuku dostatočne veľký (vyjadrený vzrastom extinkcie ΔE okolo 0,140—0,200), lepkavosť sa vždy objaví. Pri najčistejších, dlho extrahovaných vzorkách sa lepkavosť prejavuje už pri $\Delta E = 0,040$.

Asano [3] a Garner [24] ožarovaním kaučuku v inertnej atmosfére, prípadne vo vákuu dosiahli, že sa kaučuk stal nerozpustným, bez toho že by sa počas ožarovania objavila lepkavosť. Takýto kaučuk sa chová, ako keby bol slabo vulkanizovaný. Nie je však odolný voči povrchovej oxydácii na vzduchu. Čím je produkt dlhšie vystavený žiareniu, tým viac odoláva rozpúšťadlám a vplyvu kyslíka. Neochotu rozpúšťať sa v organických rozpúšťadlách pripisuje Farmer [42] a iní autori [45] určitému stupňu *bočného retazenia*, uľahčeného blízkosťou jednotlivých molekúl v tuhom stave. Uvedený autor vyslovuje názor, že ak veľmi malé množstvo pohlteného kyslíka môže podstatne snížiť

molekulovú váhu kaučuku, stačí i relatívne malý stupeň bočného refazenia, aby to spôsobilo jeho neochotu rozpúšťať sa. Počet priamych bočných väzieb medzi susednými makromolekulami je určovateľom dobrých vlastností vulkanizátov, aj keď nemusí byť veľmi veľký.

Z uvedeného môžeme usúdiť, ako o tom budeme podrobne hovoriť pri riešení reakčného mechanizmu, že v tej fáze oxydácie, keď sa reakčné krivky začínajú ohýbať a nadobúdajú šacionárny priebeh, pričom sa povrch vzorky stáva nerozpustným, uplatňuje sa značne bočné refazenie. Je isté, že takáto vulkanizácia po radikálnej degradácii molekulovej váhy (spôsobenej trhaním polymérov na začiatku oxydácie) nikdy nedá produkty rovnako pevné a s inými dobrými vlastnosťami normálnych vulkanizátov, pri výrobe ktorých je snahou čo najviac zabrániť oxydácii. Povrch kaučuku po takejto „vulkanizácii“, ktorá prebieha súčasne s oxydáciou, je lakovitý, nerozpustný, nepružný a krehký. Avšak aj tieto vlastnosti budú veľmi závisieť od reakčných podmienok a od povahy prímiesí. Pri veľmi intenzívnom ožiarení na vzduchu (2,5 cm a pri nízkej teplote) sa lepkavosť nielenže neobjavuje alebo sa objavuje len na veľmi krátky čas, ale konečný produkt je aj po 2800 min. ožiarenia relatívne pružný a hladký.

Súvislosť medzi priebehom oxydácie a hrúbkou fólie

Keby sa kaučukové fólie oxydovaly rovnako intenzívne v celej svojej hrúbke, musel by byť vzrast $C = O$ skupín za určitý čas úmerný hrúbke fólie. Pomer medzi extinkciou $C = O$ pásu E_{CO} (úmernou množstvu $C = O$ skupín) a extinkciou kontrolného pásu E_k (úmernou hrúbke fólie) by teda musel byť konštantný. Ako ukazujú merania, nie je to tak. Pomer E_{CO}/E_k pri rôznych fóliách ožarovaných rovnaký čas nie je konštantný a so zväčšovaním hrúbky klesá. To svedčí o tom, že oxydácia je tým intenzívnejšia, čím je oxydovaná vrstva bližšie k povrchu. Svetelné starnutie má teda jasný povrchový charakter (obr. 11). Všetky merania fotokatalytického starnutia kaučuku založené na absorpčných metódach, najmä pri hrubších vzorkách sledujú určitú priemernú hodnotu oxydácie, ktorá nevyjadruje veľmi intenzívny priebeh oxydácie na povrchu kaučuku.

Autori [10] vypracovali metódu na prípravu dokonale reprodukovateľných, extrémne tenkých fólií, čo umožňuje sledovať priebeh oxydácie v rôzne hrubých vrstvách pomocou infračervených spektier. Preto infračervená spektrografia je veľmi cennou metódou pre výskum povrchovej stálosti vysokopolymérnych látok, ako aj účinnosti rôzne veľkých fotónov, prípadne poklesu ich účinnosti v rôznych hĺbkach pod povrchom.

Naskytá sa tu otázka, či intenzívnejšia oxydácia pri povrchu nie je spôsobená rôznou koncentráciou kyslíka, prípadne ozónu, ktorý difunduje do

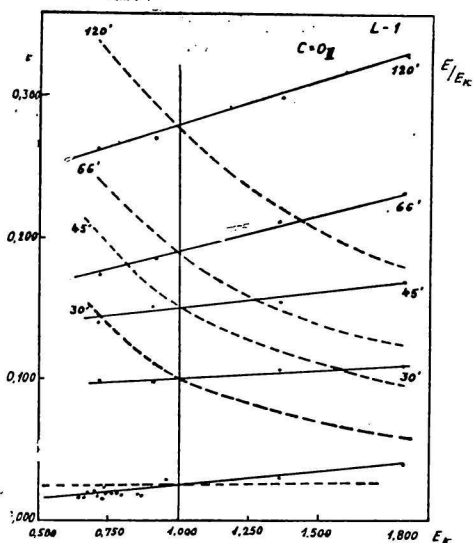
kaučuku. Pri ožiarení ortuťovou výbojkou je koncentrácia ozónu veľmi nízka, pretože ozón vzniká najmä žiarením o vlnových dĺžkach 1200—1800 Å, kým žiarením v oblasti 3000—3300 Å sa ozón rozkladá [51].

N. S. Kuzminskij, L. L. Šanin, N. N. Ležnev [52] udávajú závislosť koncentrácie absorbovaného kyslíka od hĺbky vo vzorke o hrúbke 1 cm. Podľa týchto meraní je pokles koncentrácie difundovaného kyslíka 0,5 cm pod povrchom 40—60% a tesne pod povrchom (v hrúbke 0,01—0,03 cm) je koncentrácia prakticky rovnaká. Môžeme teda povrchový charakter oxydácie pripísať značnej absorpcii účinných fotónov už v tenkých vrstvách. Nemožno však vylúčiť ani určitý vplyv zvýšenej koncentrácie kyslíka na povrchu, pretože ako ďalej uvedieme, koncentrácia kyslíka značne vplyva na priebeh reakčných kriviek.

Obr. 11 znázorňuje závislosť extinkcie pásu $C = O_{II}$ ($5,80 \mu$) od extinkcie kontrolného pásu pri rôznych hrúbkách fólií ožarovaných 30, 45, 66, 120 min. Čiarkovaná krivka označuje vypočítané hodnoty pomeru E_{CO}/E_k . Závislosť extinkcie pásu CO neožiarenej fólie od extinkcie kontrolného pásu je lineárna a ich pomer je teda konštantný.

Neprirodavné popraskanie povrchu, ktoré sa prejavuje najmä pri extrahovaných vzorkách kaučuku, pravdepodobne je spôsobené radikálnym trhaním polymérnych reťazcov v dôsledku oxydácie. (Toto trhanie môže uľahčovať mierna vulkanizácia, pretože priestorové spojenie skrátených reťazcov pravdepodobne oslabuje sekundárne sily medzi jednotlivými makromolekulami.) Týmto popraskaním povrchu sa odkrývajú vnútorné vrstvy a sprístupňujú sa tak priamej povrchovej oxydácii, trhliny sa zväčšujú a starnutie postupuje stále hlbšie. Môžeme teda predpokladať, že aj reologické vlastnosti kaučuku sa pri tomto type oxydácie budú meniť smerom od povrchu do hĺbky materiálu.

Rôzna oxydácia rôznych hrúbok fólií spôsobuje, že reakčné krivky fotokatalytickej oxydácie kaučuku môžeme presne porovnať len vtedy, ak sú fólie rovnako hrubé a majú rovnakú extinkciu kontrolného pásu alebo ak graficky urobíme korekciu na rôznu hrúbku.



Obr. 11

— biely krep ožiarený zo vzdialenosti 18 cm, pri 28° C (E)
 - - - biely krep ožiarený zo vzdialenosti 18 cm, pri 28° C (E/E_k)

Túto korekciu možno urobiť takto: zostrojíme krivky závislosti extinkcie $E_{C=O}$ od extinkcie kontrolného pásu E_k pri rovnakom čase ožarovania (obr. 11). Podľa týchto kriviek ľahko zostrojíme teoretickú porovnávaciú reakčnú krivku pre fóliu o rovnakej extinkcii kontrolného pásu, ako má meraná fólia. Pravda, všetky merania musíme robiť za rovnakých experimentálnych podmienok (intenzita ožiarenia, teplota). Pretože pri našich meraniach sme použili rôzne výbojky (L 1, L 2, L 3...), označili sme na diagramoch použitý zdroj žiarenia príslušnou značkou. Je zrejmé, že pre každú výbojku treba skonštruovať osobitné korekčné krivky.

Povrchovú povahu svetelného starnutia sme dokázali aj iným spôsobom: silne ožiarené (100 min., 14 cm) kocky kaučuku (o malom relatívnom povrchu) sme rozpustili v benzéne a z tohto roztoku sme zhotovili fólie. V ich spektre sme pozorovali len nepatrný vzrast pásu $C = O$, čo svedčí o tom, že z celej vzorky sa zoxidovala len malá časť tesne pri jej povrchu.

Vzrast $C = O$ a $O-H$ skupín pri prirodzenom kaučuku, urýchlene zoxydovanom teplom ($125^\circ C$), je oveľa väčší ako pri fotokatalytickom starnutí. Vyplýva to z práce, ktorú uverejnili D'Or a Kössler [55], ako aj z našich meraní na fóliách rovnako hrubých ako pri svetelnom starnutí. Povrchový charakter svetelného starnutia dobre vysvetľuje i tento jav. Stupeň oxydácie s hĺbkou pod povrchom klesá, kým pri rovnomerne prehriatej celej vzorke sa oxyduje fólia súčasne v celej hrúbke, pretože kyslík je v celej vrstve prítomný v dostatočnom množstve.

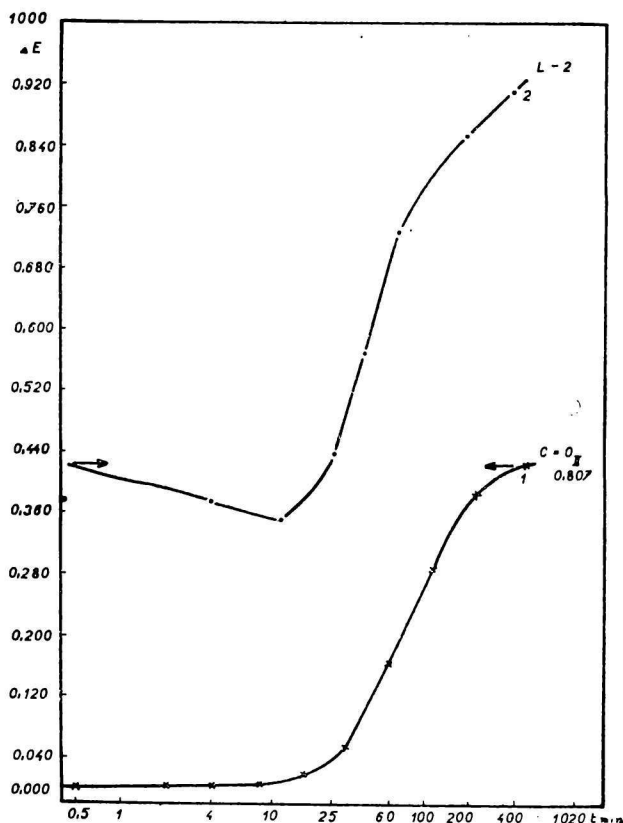
Reakčné krivky sa po dlhšom ožarovaní ustávajú pri určitej limitnej hodnote. Pri štúdiu príčin tohto zabrzdenia sme vykonali toto meranie:

Dve vzorky extrahovaného kaučuku ožarované tak dlho, aby reakčné krivky dosiahly štacionárny priebeh (785 a 475 min.), zahrialy sa v termostate pri $125^\circ C$. Po počiatočnej perióde nastal prudký vzrast skupín $C = O$ a $O-H$ (obr. 12). To ukazuje, že oxydácia môže prebiehať ďalej pôsobením tepla, hoci krivka dospela pri svetelnom starnutí do štacionárnej časti. Čas potrebný na začatie prudkého vzrastu je však kratší v dôsledku čiastočne už rozvinutých reakčných reťazcov. Z asi 300 min. sa skrúti približne na 30 min. Týmto problémom sa budeme zaoberať neskôr.

Vplyv dusíka a kyslíka na priebeh reakcie

Kaučukové fólie sa ožarovali zo vzdialenosti 11 cm v kremennej plynovej kyvete. Kyvetou sa plynule presával vzduch, čistý dusík alebo čistý kyslík. Namerané krivky sú na obr. 13. Za ten istý čas (230 min.) vzniká v dusíkovej atmosfére podstatne menej $C = O$ skupín. Malú oxydáciu možno vysvetliť tým, že vzorku nebolo možné úplne zbaviť kyslíka, pretože pracovná metodika

vyžadovala v priebehu merania časté otváranie kyvety. Nemohlo preto prebehnúť výlučne len bočné retazenie — vulkanizácia — aj keď sa vzorka počas ožarovania nestala lepkavou a až do konca ožarovania (230 min.) ostala rela-



Obr. 12

1 biely krep 432 hod. extrahovaný smesou acetón-metanol, ožiarený zo vzdialenosti 14 cm, pri 30° C;
 2 biely krep po 475 min. ožiarovania a po zahriatí pri 125° C

tívne pružnou a hladkou. Rovnako sa ani pri vzorke extrahovanej 700 hod. acetónom neobjavila v priebehu ožarovania lepkavosť, hoci reakcia prebehla rýchlejšie ako pri neextrahovanej vzorke vo vzduchu. Vzorke vo vzduchu bola lepkavá v intervale 50—100 min. rovnako ako vzorka v kyslíku. Po 150 min. sa však stratila aj lepkavosť vzorky v kyslíkovej atmosfére a na konci ožiarovania boli vzorky lakovité.

Na priebeh fotokatalytickej oxydácie má koncentrácia kyslíka zrejme značný vplyv. (Musíme však uvážiť aj prípadnú vyššiu koncentráciu ozónu, hoci jeho atmosféra vedie až k stekuteniu a nie k zlakovateniu vzorky.)

Ako vidieť z reakčných kriviek a fyzikálneho chovania vzoriek, čím sú podmienky vhodnejšie pre vulkanizáciu (nízka teplota, vulkanizácia ultrafialovými lúčmi v dusíku), tým sú reakčné krivky po dosiahnutí konečného šacionárneho stavu nižšie.

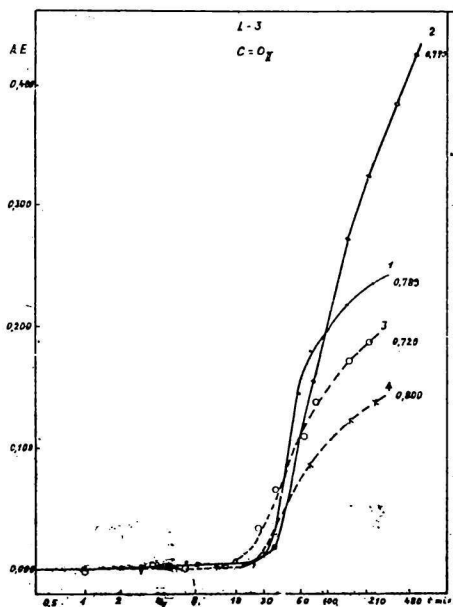
Blake a Bruce [35] poukazujú vo svojich prácach na to, že stupeň oxydácie nie je úmerný parciálnemu tlaku kyslíka. Podľa prác Williamsových a Nealových [53], Morganových a Nanntonových [54] oxydácia nezávisí od tlaku kyslíka, ak je rozmer vzorky taký, že kyslík môže cez ňu difundovať s dostatočnou rýchlosťou.

Hoci sme pri našich meraniach nesledovali presnú závislosť oxydácie od koncentrácie kyslíka, predsa sa dá z nich bezpečne usúdiť, že vzrast $C = O$ skupín a s ním súvisiaci vzrast $O-H$ skupín závisí od koncentrácie kyslíka, s ktorým je kaučuk pri ožarovaní v styku.

Vplyv extrakcie

Surový kaučuk pred svojím technickým spracovaním pomerne dobre odoláva starnutiu. Príčinou toho, ako je známe, sú prirodzené antioxydanty. Z priebehu reakčných kriviek vidieť, že tieto látky sú účinné nielen voči tepelnému [55], ale aj voči fotokatalytickému starnutiu.

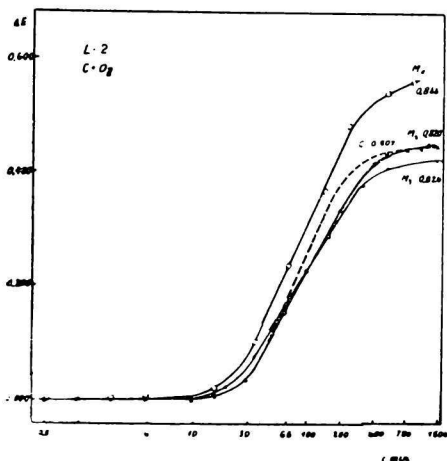
Vzorky bieleho krepu sa extrahovali rôzne dlhý čas (216, 432, 648 hod.) acetónom, metanolom alebo smesou acetón-metanol (v objemovom pomere 1 : 1). Extrahoval sa 1 g kaučuku v 100 ml extrahovadla, ktoré sa vždy po 72 hod. vymenilo. Priebeh reakčných kriviek pri týchto vzorkách je znázornený na diagramoch 14, 15, 16.



Obr. 13

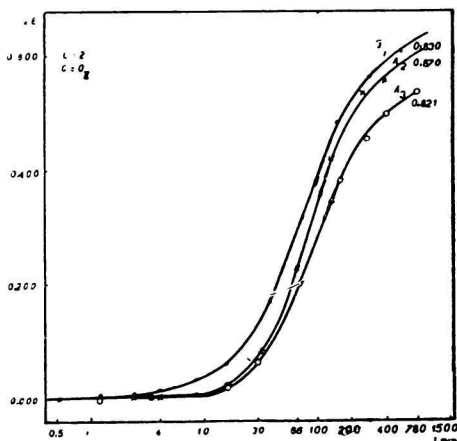
1 biely krep ožiarený v kremennej kyvete zo vzdialenosti 11 cm, pri 28° C vo vzduchu; 2 biely krep ožiarený v kremennej kyvete zo vzdialenosti 11 cm, pri 28° C v kyslíku; 3 biely krep 700 hod. extrahovaný acetónom, ožiarený v kremennej kyvete zo vzdialenosti 11 cm, pri 28° C v dusíku; 4 biely krep ožiarený v kremennej kyvete zo vzdialenosti 11 cm, pri 28° C v dusíku

Acetón a metanol majú rôzny účinok. Acetón zrejme silne skrakuje počiatočnú, mierne stúpajúcu časť kriviek, pričom tieto dosahujú konečný štacionárny priebeh neskôr. Vzrast $C = O$ skupín je tým väčší, čím dlhšie trvala



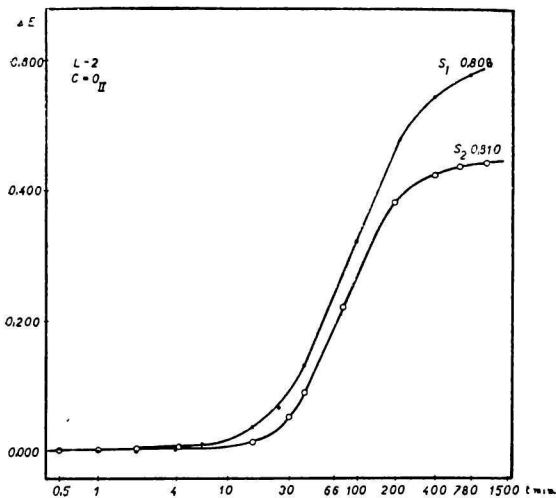
Obr. 14

Biely krep extrahovaný acetónom, ožiarený zo vzdialenosti 14 cm, pri 30° C. A₁ — 648 hod. extrahovaný, A₂ — 432 hod. extrahovaný, A₃ — 216 hod. extrahovaný, C — neextrahovaný



Obr. 15

Biely krep extrahovaný metanolom, ožiarený zo vzdialenosti 14 cm, pri 30° C; M₁ — 648 hod. extrahovaný, M₂ — 432 hod. extrahovaný, M₃ — 216 hod. extrahovaný, C — neextrahovaný



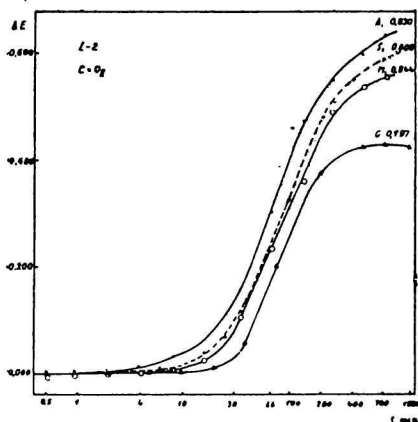
Obr. 16

Biely krep extrahovaný smesou acetón-metanol 1 : 1, ožiarený zo vzdialenosti 14 cm, pri 30° C; S₁ — 648 hod. extrahovaný; S₂ — 432 hod. extrahovaný

extrakcia, t. j. čím viac sa odstránilo prirodzené antioxydanty. Pri extrakcii metanolom sa môže štacionárny priebeh dosiahnuť i skôr ako pri vzorke neextrahovanej, pričom sa môže snížiť stupeň oxydácie (výška krivky). Všeobecne extrakcia metanolom má na počiatočné štádium len veľmi malý efekt, a to len pri veľmi dlhých extrakciách (diagram 15).

To svedčí o tom, že v prirodzenom kaučuku sú okrem prirodzených antioxydantov prítomné aj prirodzené katalyzátory fotooxydácie. Acetón odstra-

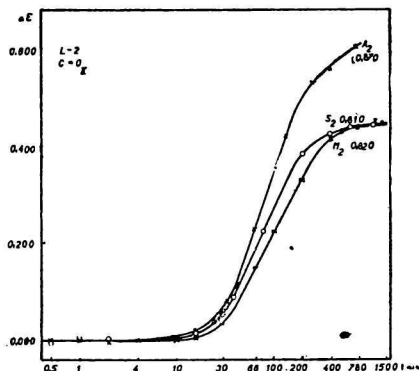
ňuje prevažne antioxydanty, kým metanol odstraňuje aj katalyzátory oxydácie. Účinok ich smesi je aditívny (diagram 16, 17, 18). Na prítomnosť prirodzených katalyzátorov oxydácie v prirodzenom kaučuku poukazujú i ďalšie merania, pri ktorých sa do kaučuku primiešalo asi 0,4% tyrozínu (na váhu kaučuku). (Tyrozín okrem iných aminokyselín zistil pri analýze proteínov z latexu *Hevea brasiliensis* Tristram [57]). Pri týchto vzorkách nastala zvýšená oxydácia, ako o tom budeme neskôr hovoriť pri štúdiu katalyzátorov oxydácie.



Obr. 17

Biely krep ožiarený na vzduchu zo vzdialenosti 14 cm, pri 30° C. C neextrahovaný, A₁ 648 hod. extrahovaný acetónom, M₁ 648 hod. extrahovaný metanolom, S₁ 648 hod. extrahovaný smesou acetón-metanol

1 : 1



Obr. 18

Biely krep 432 hod. extrahovaný. A₂ acetónom, M₂ metanolom, S₂ smesou acetón-metanol 1 : 1

V prirodzenom kaučuku sú teda prítomné prirodzené oxydačno-redukčné systémy (antioxydanty + katalyzátory oxydácie), od povahy ktorých závisí odolnosť kaučuku voči starnutiu. Umelá úprava redox-systémov v kaučuku bude teda dôležitým faktorom pri ochrane kaučuku pred starnutím.

Pri spektrách neožiarených vzoriek, dlhší čas extrahovaných, vidíme takmer úplný pokles pôvodných C = O a O—H skupín. Vzorku však treba po odstránení extrahovadla uchovávať v inertnej atmosfére a v tme. Sníženie množstva C = O a O—H skupín extrakciou neznačí len odstránenie prirodzených redox-systémov, ale aj čiastočné odstránenie zoxydovaných kratších reťazcov. Potvrdzujú to aj pokusy s extrahovanými vzorkami, mierne zoxydovanými na vzduchu, ktoré po opätovnej extrakcii znova vykazovali pokles C = O a O—H skupín.

Toto pozorovanie potvrdzuje pokusy A. R. Kempa a H. Petersa [56], ktorí určovali pomer množstva sólu a gélu v roztokoch emulzie kaučuku

**CHEMICKÉ
ZVESTI**

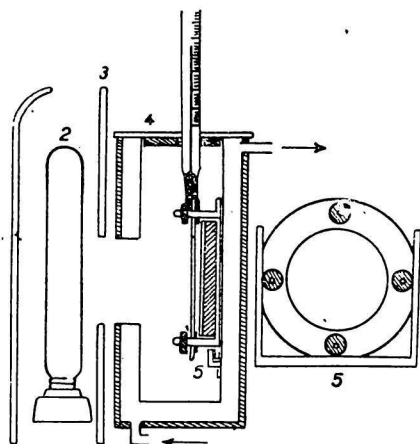
ROČNÍK VII, ČÍSLO 5—6
1953

SLOVENSKÁ AKADÉMIA VIED, BRATISLAVA

a v jeho oxydačných produktoch na základe rozpustnosti v petroléteri. Podľa týchto meraní predpokladajú, že sól-kaučuk je oxydačným produktom gélu-kaučuku, ktorý pravdepodobne zodpovedá vzorcu $(C_5H_3)_nO_2$. Toto vysvetlenie však môžeme použiť len pre polyméry, pri ktorých ešte nepreběhlo bočné refazenie.

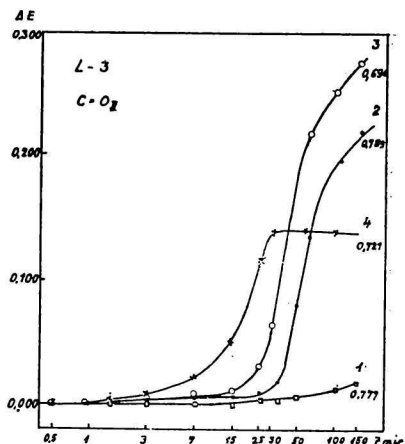
Závislosť medzi priebehom oxydácie a intenzitou ožiarenia

Pri meraniach závislosti priebehu oxydácie od intenzity žiarenia sme postupovali zásadne tromi metódami. Alebo sme vzorky ožarovali v kremennej kyvete za presávania vzduchu, pričom sme teplotu v kyvete udržiavali na $27^\circ C$, alebo sme vzorky ožarovali priamo na vzduchu, pričom teplota v priebehu ožarovania stúpala, alebo sme vzorku ožarovali priamo na vzduchu pri konštantnej teplote. Pretože pri ožarovaní z malých vzdialeností (2,5 cm) teplota stúpne až na $60^\circ C$ a v dôsledku toho sa pri reakčnej krivke prejavujú v neskoršom štádiu určité anomálie (po dosiahnutí maxima krivka značne klesá), merali sme za veľmi presného udržiavania teploty. Kaučukovú fóliu na doštičke z NaCl v zasunovateľnom ráme sme ožarovali v kovovom puzdre s dvojitém plášťom, v ktorom cirkulovala voda, termostaticky udržiavaná na stálej teplote. Puzdro (opatrené teplomerom) malo vstupné okienko v tesnej blízkosti zdroja (2,5 cm, obr. 19).



Obr. 19

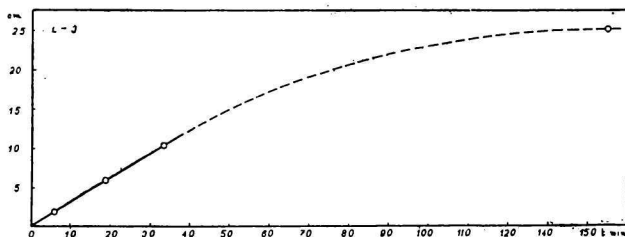
1 hliníkové tienidlo — zrkadlo; 2 kremená ortuová výbojka; 3 azbest; 4 mosadzný plášť s vekom, izolačnou vrstvou korku, s teplomerom a s prívodom a odvodom vody z ultratermostatu; 5 mosadzný rám s doštičkou z NaCl potiahnutou kaučukovou fóliou, zasunovateľnou do žliabkov



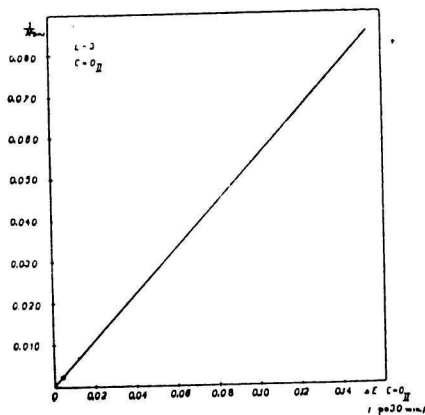
Obr. 20

Biely krep ožiarený v kremennej kyvete pri $28^\circ C$ zo vzdialenosti 1. 25 cm, 2. 11 cm, 3. 6 cm, 4. 3,5 cm

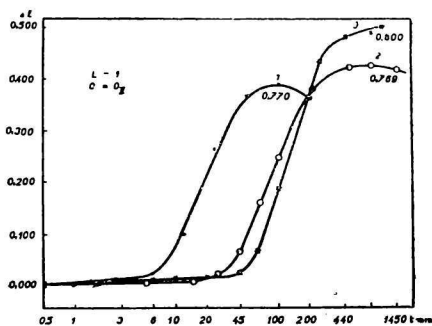
Na grafe 20 sú znázornené reakčné krivky vzrastu $C = O$ skupín pri ožarovaní v kremennej kyvete. Vzdialenosti zdroja od fólie boli 3,5; 6; 11; 25 cm. Vzťah medzi vzdialenosťou zdroja a časom (v minútach), za ktorý sa dosiahne vzrast extinkcie $\Delta E_{C=O} = 0,020$ (t. j. približná hodnota, keď krivky začínajú prudko stúpať), je zpočiatku lineárny (obr. 21). Rovnako ak graficky znázorníme vzťah medzi $1/r^2$ (r... vzdialenosť zdroja) a vzrastom $\Delta E_{C=O}$ za 30 min. ožiarovania, dostávame priamku (obr. 22). Pretože $\Delta E = k \cdot 1/r^2 = k' \cdot J$ (J ... intenzita osvetlenia), môžeme predpokladať, že rýchlosť fotokatalytickej oxydácie pri rovnakej teplote je úmerná intenzite ožiarovania. Vzťahy sú komplikovanejšie, ak súčasne rastie aj teplota vzorky (graf 23).



Obr. 21
 $\Delta E_{CO_{II}} = 0,020$ pri ožiarení v kremennej kyvete

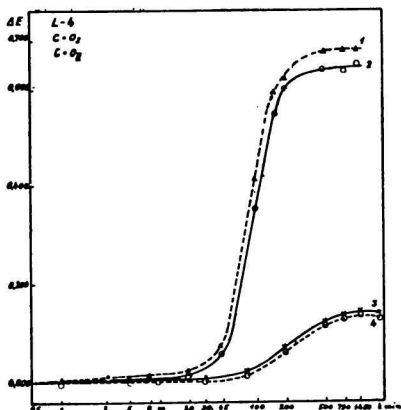


Obr. 22
 Biely krep ožiarený v kremennej kyvete



Obr. 23
 1 biely krep ožiarený zo vzdialenosti 3,5 cm, pri 55° C; 2 biely krep ožiarený zo vzdialenosti 14 cm, pri 30° C; 3 biely krep ožiarený zo vzdialenosti 18 cm, pri 27° C

Sníženie kriviek so zvyšovaním intenzity možno vysvetliť intenzívnejšou vulkanizáciou pri rovnakej koncentrácii kyslíka. Oxydácia síce zpočiatku beží podstatne rýchlejšie, avšak centrá citlivé na oxydáciu sa rýchlo vyčerpajú bočným reťazením (priamym i cez kyslík, rýchlejšie trhanie hydroperoxydic-kých skupín). Ak sa však teplota podstatne sníži (14° C), nastáva i značné spo-malenie oxydácie, čo sa okrem sníženia kriviek prejaví aj predĺžením počia-točnej periódy (obr. 24).



Obr. 24

Biely krep ožiarený v termostate
zo vzdialenosti 2,5 cm.

- 1 $C = O_I$ pri 62° C
- 2 $C = O_{II}$ pri 62° C
- 3 $C = O_{II}$ pri 14° C

viek kratšia. Táto časť kriviek poskytuje teda relatívne informácie o rýchlosti iniciácie, resp. o ochote tvorby aktívnych voľných radikálov.

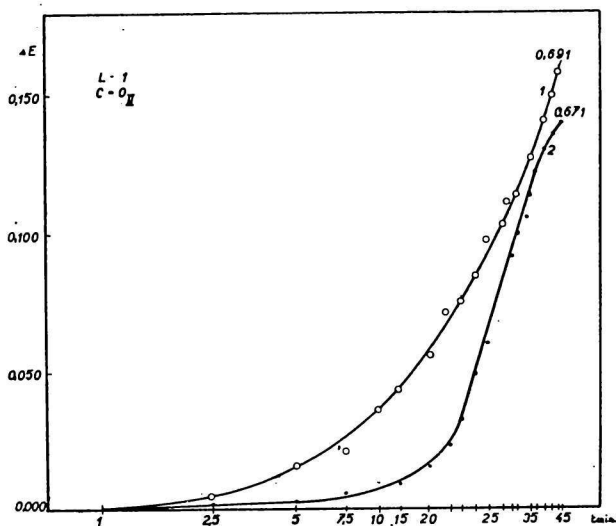
Pretože z našich meraní vyplýva, že vzťahy pri kombinovanom účinku svetla a tepla sú veľmi složité a že ich štúdium môže podstatne prispieť k poznaniu reakčného mechanizmu, budeme sa touto problematikou zaoberať v jednej z ďalších prác.

Pri štúdiu závislosti oxydácie od doby ožarovania sme vzorky bieleho krepu ožarovali vždy v rovnakých časových intervaloch, kratších, ako je čas potrebný na prudký vzrast reakčných kriviek (2,5 min.). Reakčné krivky boli úplne totožné s krivkami nameranými normálnym spôsobom (t. j. ožarovaním po dvojnásobných časových intervaloch 2, 4, 8, 16, 32... min.) (obr. 25). Z toho vyplýva, že reakcia po prerušení a opätovnom ožarení postupuje po rovnakej

Počiatočná, mierne stúpajúca časť reakčných kriviek je pri tenších fóliách oniečo kratšia ako pri hrubších. Súvisí to s povrchovým charakterom oxydácie, pričom je absorpcia fotónov v povrchovej vrstve intenzívnejšia a ich účinok s hrúbkou klesá. Čím sa absorbuje viac fotónov, tým sa vytvára viac voľných radikálov, ktoré iniciujú oxydáciu (napr. $RH + h\nu \rightarrow R\cdot + H\cdot$, RH — uhľovodík, $R\cdot$ — voľný radikál).

Oxydácia sa časom urýchľuje, čo svedčí o reťazovom mechanizme fotokatalytického starnutia. Indukčná perióda pri takomto mechanizme závisí od množstva vytvorených voľných radikálov. Čím je ožiarenie intenzívnejšie, tým vzniká viac voľných radikálov a tým je aj počiatočná, mierne stúpajúca časť reakčných kri-

reakčnej krivke nezávisle od dĺžky jednotlivých intervalov ožarovania. Záleží teda len na množstve fotónov a nie na čase trvania ich účinku.



Obr. 25

1 biely krep extrahovaný, ožiarený zo vzdialenosti 18 cm, pri 28° C, 2 biely krep neextrahovaný, ožiarený zo vzdialenosti 18 cm, pri 28° C

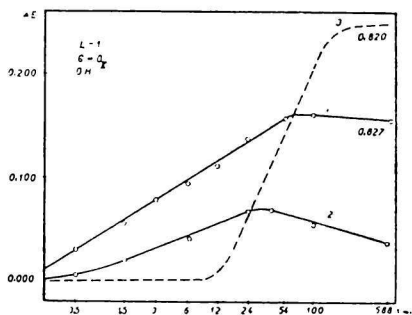
Iniciácia oxydácie voľnými radikálmi

Keď sa ožiari biely krep s obsahom 5% benzoylperoxydu, oxydácia prebehne tak rýchlo, že pri reakčnej krivke nepozorujeme počiatočnú, mierne stúpajúcu časť, ale krivka hneď od začiatku pomerne strmo stúpa (po priamke). Kaucuk na svetle rýchlo starne. Ako vieme, benzoylperoxyd po absorpcii fotónov ochotne tvorí voľné radikály ($R-CO-O\cdot$), ktoré skracujú indukčnú periódu svetelnej oxydácie kaučuku. Peroxydická väzba $-O-O-$ je relatívne slabá a môže sa fotochemicky štiepiť (svetlom pod 3000 Å) alebo sa stáva katalyzátorom oxydácie poskytovaním radikálov $H-O\cdot$ a $R-CO-O\cdot$ [58].

Na grafe 26 je zvlášť pozoruhodné aj podstatné sníženie reakčnej krivky (v štacionárnej časti) vzhľadom na vzorku bez benzoylperoxydu. Toto sníženie je tým pozoruhodnejšie, že oxydácia hneď od začiatku ožarovania beží veľmi prudko. Efekt je podobný účinku veľmi intenzívneho ožarovania (zblízka), keď voľné radikály vznikajú prevažne fotochemicky. Zrejme teda priebeh počiatočnej periódy i priebeh konečnej štacionárnej fázy určujú rôzne faktory.

To znamená, že z dĺžky počiatočnej periódy nemožno usudzovať na výšku kriviek v štacionárnej fáze.

Aj tu možno pozorovať podobný jav ako pri vzorkách intenzívne (zblízka) ožarovanych, že $C = O$ skupiny — rovnako ako $O—H$ skupiny — po dlhšom ožarovaní mierne klesajú. Podobný pokles skupín $O—H$ pozorovali D'Or a



Obr. 26

Biely krep ožiarený zo vzdialenosti 18 cm, pri 28° C.

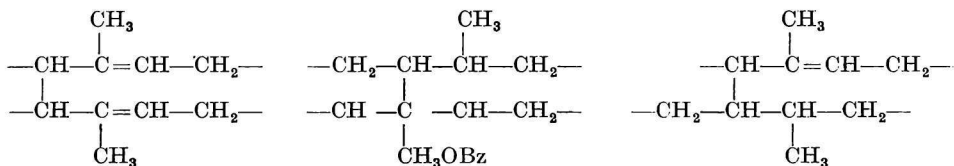
- 1 5% benzoylperoxydu, $C = O_{II}$
- 2 5% benzoylperoxydu, $O—H$
- 3 bez peroxydu

Kössler [55] pri tepelnom starnutí kaučuku. Menovaní autori vysvetľujú tento pokles dodatočným rozpadom hydroperoxydických skupín, keď už nové skupiny z nedostatku iniciačných centier nevznikajú. Pri meraniach so strednými intenzitami ožarovania a bez látok uvoľňujúcich voľné radikály takýto pokles pozorujeme, čo je pochopiteľné v dôsledku povrchového charakteru fotokatalytickej oxydácie. Reakčné krivky i v štacionárnej časti po dlhšom ožarovaní mierne stúpajú, pretože oxydácia môže pomaly

postupovať do hĺbky. Keď sa za zvláštnych podmienok (inhibítory, dusíková atmosféra a i.) vytvorí dostatočne odolný nepopraskaný povrchový film, môže tento chrániť pred postupujúcou oxydáciou a môže tak úplne zastaviť ďalší vzrast oxydačných produktov. Je možné, že pokles oxydačných produktov $C = O$ a $O—H$ skupín pozorovaný po veľmi dlhom ožarovaní (280 min.) znamená premenu týchto skupín na vyššie oxydované formy v dôsledku ďalšej oxydácie.

Samotné sníženie štacionárnej časti za prítomnosti benzoylperoxydu vysvetľujeme tým, že súčasne s oxydáciou prebieha aj účinná vulkanizácia, podmienená dostatočným množstvom voľných radikálov. Pritom prebiehajúce bočné reťazenie odčerpáva centrá citlivé na oxydáciu. V súhlase s tým takéto vzorky s peroxydom sú už napr. po 60-minútovom ožarení nelepivé, hladké, nepopraskané.

Dibenzoylperoxyd reaguje s kaučukom veľmi ľahko pri 140° C [48]. Je tiež známe, že sa dibenzoylperoxyd nad 100° C rýchlo rozpadá na voľné radikály, ktoré sa môžu kombinovať, prípadne iniciovať reťazové procesy pri olefínoch [18, 60, 61]. Najvýznamnejším dôsledkom rôznej reaktivity týchto radikálov je schopnosť priečne viazať olefinické a aromatické molekuly, a to či už bez priameho alebo s priamym naviazaním fenylových alebo benzoylových skupín na bočne viazané produkty. Tri typy takejto vulkanizácie opisuje Farmer [44]:



Najvhodnejšou vulkanizačnou koncentráciou pri tepelnej reakcii je 10% dibenzoylperoxydu na váhu kaučuku [59], pričom 1/3 z tohto množstva zreaguje priamo s kaučukom. Najnižšou teplotou pre dosiahnutie dobrého vulkanizátu je 80° C. Podľa Stevensa [46] reakciu kaučuk-peroxyd umožňujú teplo i svetlo, pričom je fotochemický účinok silnejší. Ak bude pri ožarovaní prebiehať hociktorý z troch typov bočného refazenia, bude to vždy na úkor vzrastu C = O skupín.

Ak je obsah peroxydu malý, vzorka sa nestane nerozpustnou, ale lepka-vou. Blake a Bruce [35, 37] pridávali do vzorky kaučuku 2% benzoylperoxydu a pozorovali v týchto vzorkách absorpciu kyslíka. Tieto vzorky sa v krátkom čase stali veľmi lepkavými, čo zrejme súviselo s vysokým stupňom oxy-dácie.

Môže teda benzoylperoxyd — podľa voľby experimentálnych podmienok — rôznou mierou ovplyvňovať či už vulkanizáciu alebo oxydáciu. Na reakč-ných krivkách sa prevažná oxydácia prejaví prudkým vzrastom C = O skupín hneď od začiatku, kým vulkanizáciu bude naznačovať nižší vzrast $\Delta E_{C=O}$. To sa prejaví tým, že krivka v štacionárnej časti bude nižšia.

Ak sme ožarovali vzorku, hnetenú 32 min. s prídavkom 5% benzoylperoxydu, vzrast oxydácie bol oveľa prudší a krivky v štacionárnej časti podstatne vyššie ako pri čistých vzorkách nehnetených a bez benzoylperoxydu. Nesúhlas medzi našimi výsledkami a meraniami J. T. Blaka a P. L. Brucea, ktorí namerali podstatne vyššiu absorpciu kyslíka, môžeme si dobre vysvetliť tým, že hnetením sa kaučuk stáva podstatne citlivejším na fotokatalytickú oxydáciu (najmä v prítomnosti benzoylperoxydu). Ako o tom neskôr budeme hovoriť, táto citlivosť vyjadrená vzrastom $\Delta E_{C=O}$ stúpne po 2 min. hnetenia už i bez peroxydu asi o 20% a po 32 min. až o 50%. Sníženie štacionárnej časti reakčných kriviek pri vzorkách s peroxydom v porovnaní so vzorkami bez peroxydu vedie k predpokladu, že hoci bola oxydácia zpočiatku veľmi prudká a začala už i pred ožarovaním, celková oxydácia (vyjadrená vzrastom C = O) nemôže dosiahnuť podstatne vyšší stupeň. Pretože Blake a Bruce pripravovali svoje vzorky lisovaním kaučuku, ktorý bol predtým krátky čas hnetený, staly sa tieto vzorky citlivejšími na fotochemickú oxydáciu, t. j. aj na zvýšenú absorpciu kyslíka.

Pri štúdiu pôsobenia rôznych negatívnych katalyzátorov fotochemickej oxydácie sme získali reakčné krivky veľmi rozmanitých typov. Tieto negatívne katalyzátory, ktorými sú rôzne typy organických látok, oxydáciu buď len spomaľujú (retardéry), alebo ju súčasne aj znižujú (inhibítory). Pretože tieto merania sú pomerne rozsiahle, uverejníme ich výsledky v osobitnej práci.

„Dobeh“ oxydácie po prerušení ožarovania

Tvar reakčných kriviek, ako aj uvedené výsledky svedčia o tom, že foto-katalytická oxydácia surového kaučuku prebieha reťazovým reakčným mechanizmom. Potom za predpokladu dostatočného množstva voľných radikálov (aktívnych reakčných centier) musí reakcia i po prerušení ožarovania pozorovateľne prebiehať ďalej.

Zo série pokusov, pri ktorých sa merala zmena množstva $C = O$ a $O-H$ skupín, vzniknutých po uschovaní ožiarenej kaučukovej vzorky určitý čas vo vysušovači a v tme, vyplýva:

Ak sa vzorky ožiaria len krátko, t. j. kratší čas, ako trvá počiatková indukčná perióda, nenastávajú za tmy nijaké pozorovateľné štrukturálne zmeny. To si pomerne jednoducho vysvetlíme nedostatkom voľných radikálov, potrebných na rozvoj reťazovej reakcie.

Ak sa vzorka ožaruje dlhšie, ako je iniciačná perióda, t. j. tak dlho, až krivka začína prudko stúpať, možno pozorovať tieto zmeny:

Pri bielom krepce neextrahovanom sa množstvo $C = O_I$ i $C = O_{II}$ skupín prakticky nemenilo.

Pri bielom krepce extrahovanom acetónom $E_{C=O_I}$ (pri nižšom kmitočte) mierne stúpa, zatiaľ čo $E_{C=O_{II}}$ (pri vyššom kmitočte) mierne klesá. Tento jav možno vysvetliť čiastočnou asociáciou $C = O$ skupín prostredníctvom vodíkových mostíkov, ktoré boli väčšinou v dôsledku pohltenej energie roztrhané.

Dublet $C = O$ v spektre viacej zoxydovaných vzoriek sa spája. Tu môžeme pokles ramena pri vyššom kmitočte a vzrast pri nižšom vysvetliť miernym posunom celého spojeného pásu k nižším kmitočtom. Príčiny sme vyššie uviedli. Túto zmenu sme však pozorovali len pri extrahovanom kaučuku, kde boli prirodzené redox-systémy zčasti odstránené. Pokiaľ sú tieto oxydačno-redukčné systémy v kaučuku prítomné, nepozorovať za tmy posun k nižším kmitočtom. Obzvlášť prudký je vzrast $C = O$ a $O-H$ skupín pri dlho extrahovaných kaučukových vzorkách, ak boli tieto ožiarené približne 30 min. (do začiatku stúpajúcej časti kriviek; L-1).

O—H skupiny pri neextrahovanom, ako aj pri extrahovanom kaučuku za tmy stúpnu (napr. pri extrahovanej vzorke je $\Delta E = 0,072$, pri neextrahovanej $\Delta E = 0,041$). Po kratšom ožiarení sa tento vzrast prejaví len vtedy, keď sa do kaučuku primieša benzoylperoxyd. Toto potvrdzuje uzáver, že oxydáciou vznikajú najskôr O—H skupiny (pravdepodobne hydroperoxydické) a rýchlosť ich vzniku podmieniajú voľné radikály (obr. 27).

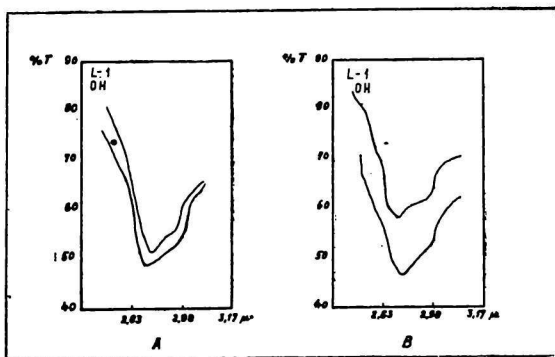
Množstvo dvojitych väzieb sa prakticky nezmenilo.

Po dlhšom ožiarení sme pozorovali aj pokles $C = O_I$ a $C = O_{II}$ pásov (napr. po ožiarení 876 minútovom a po jednom týždni v tme $\Delta E_{C=O_I} = -0,025$, $\Delta E_{C=O_{II}} = -0,045$). To nasvedčuje tomu, že oxydácia prebehne aj za tmy, a to pri dlho ožarovaných vzorkách zo skupín $C = O$ na iné skupiny. Benzoylperoxyd toto klesanie $C = O$ skupín urýchli.

Pridanie benzoylperoxydu spôsobuje mierny vzrast množstva O—H a $C = O$ skupín aj bez intenzívnejšieho ožarovania vzorky.

Ak sa do kaučukových vzoriek primiešajú účinné antioxydanty, nenastanú za tmy v spektre nijaké zmeny ani po niekoľkých dňoch.

Zmeny za tmy po predchádzajúcom vytvorení dostatočného množstva voľných radikálov ožiarením kaučuku potvrdzujú predpoklad reťazového mechanizmu svetlom katalyzovaného starnutia.



Obr. 27

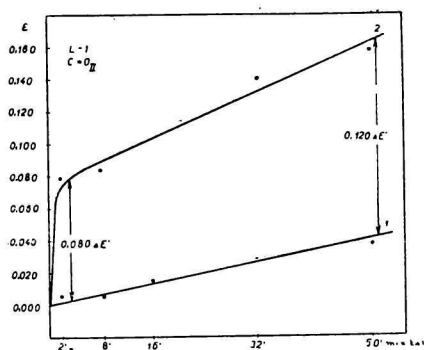
- A. 1. biely krep 876 min. ožiarený zo vzdialenosti 18 cm, pri 28° C
2. biely krep 876 min. ožiarený zo vzdialenosti 18 cm, pri 28° C, po 1 týždni v tme
- B. 1. biely krep extrahovaný acetónom, 876 min. ožiarený zo vzdialenosti 18 cm, pri 28° C
2. biely krep extrahovaný acetónom, 876 min. ožiarený zo vzdialenosti 18 cm, pri 28° C, po 1 týždni v tme

Závislosť fotokatalytického starnutia od doby hnetenia (kalandrovania)

Pri hnetení sa polyméry kaučuku skracujú súčasne so zmenami štruktúry, ako to neskôr opíšeme. Do akej miery fotokatalytické starnutie kaučuku závisí od týchto zmien, ukazujú tieto merania:

Fólie sme zhotovili zo vzoriek bieleho krepu hneteného 2, 8, 32 a 50 min. Tieto vzorky sa za normálnych experimentálnych podmienok ožarovali 60 min. Pretože hrúbka fólií nebola dokonale rovnaká, vzrast $\Delta E_{C=O}$ pri rôznych dlhých hnetených vzorkách sme porovnali pomocou diagramu 11. Z grafu sme

určili hodnotu extinkcie pre nekalandrovanú, 60 min. ožiarenú vzorku E_{CO}^n o takej extinkcii kontrolného pásu, akú mala fólia pripravená z kalandrovaného kaučuku. Táto hodnota sa odpočítala od E_{CO}^k hnetenej vzorky ožiarenej 60 min. Rozdiel $E_{CO}^k - E_{CO}^n$ udáva pre vzorku 60 min. ožarovanej vzrast ΔE_{CO} zapríčinený hnetením surového kaučuku. Na diagrame 28 sú graficky vyjadrené diferencie vzrastu oxydácie vzoriek hnetených rôzne dlhú dobu a vzoriek nehnetených. Ako sa tým budeme zapodievať v jednej z ďalších prác, vzrastajú však C = O skupiny už v dôsledku hnetenia. Spodná krivka na diagrame značí vzrast ΔE týchto skupín v dôsledku samotného hnetenia (ešte neožiarenej vzorky). Hodnoty ΔE sú tu opäť rozdielom extinkcie E_{CO}^k vzorky hnetenej a E_{CO}^n rovnako hrubej nehnetenej vzorky (o rovnakom kontrolnom pásu). Priebeh tejto krivky je totožný s reakčnou krivkou vzrastu C = O skupín v závislosti od doby hnetenia, zostrojenou metódou delenia extinkciou kontrolného pásu, opísanou v predechádzajúcej práci [10].



Obr. 28

1 biely krep neožiarený;

$$\Delta E = E_{CO}^n - E_{CO}^k$$

2 biely krep 60 min. ožiarený zo vzdialenosti 18 cm, pri 28° C

$$\Delta E = E_{CO}^n - E_{CO}^k$$

$\Delta E'$ vzrast v dôsledku hnetenia

Obidve metódy dávajú shodné výsledky, čo potvrdzuje správnosť prepočtu. Rozdiely oboch kriviek (pre ožiarenú a neožiarenú vzorku) sú mierou zvýšenia citlivosti kaučuku na fotokatalytické starnutie v dôsledku mastifikácie (hnetenia).

Ako vidíme, na začiatku hnetenia (asi do 2 min.) táto citlivosť prudko rastie, potom však s dĺžkou hnetenia stúpa už len mierne a rovnomerne. Túto zvýšenú citlivosť možno vysvetliť čiastočne vzrastom dvojitéh väzieb (čo sme spektroskopicky pozorovali), čiastočne snížením viskozity, čoho dôsledkom môže byť väčšia pohyblivosť voľných radikálov. Sledovali sme aj zmenu množstva O—H skupín v rôzne dlho hnetenom kaučuku po ožiarení 60 min. Výsledky sú uvedené v tab. 2.

OH skupiny pri ožarovaní narastajú tým viac, čím dlhšie sa vzorka hnetie. Po 50-minútovom hnetení však už OH skupiny klesajú, pravdepodobne prechodom na CO, ako sme to už pozorovali pri vzorkách ožarovaneých z malých vzdialeností a s prímiesou benzoylperoxydu.

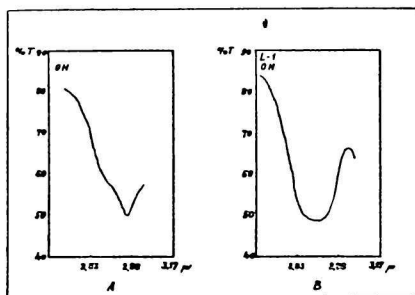
Pri analýze štruktúrnych zmien spôsobených hnetením, ako v ďalšej práci ukážeme, hydroxylové skupiny mierne vzrastajú v oblasti voľných O—H skupín, a to pri 2,96 μ . Pri ožarovaní však narastajú v oblasti neasocio-

Tab. 2

$\Delta E = E_{\text{OH}}^k - E_{\text{OH}}^n$ (ožarované 60 min.)		
doba hnetenia min.	$\Delta E_{\text{OH}}^{\text{voľný}}$	$\Delta E_{\text{OH}}^{\text{asoc.}}$
2	0,092	0,035
8	0,094	0,054
32	0,143	0,089
50	0,117	0,071

vaných O—H skupín pri 2,86 μ . Ak sa ožiari hnetená vzorka, objavia sa okrem O—H skupín v oblasti nižších kmitočtov aj O—H skupiny v oblasti vyšších kmitočtov. V dôsledku toho pozorujeme v spektre širokú absorpciu (diagram 29).

Hnetené vzorky sa mastifikáciou stávajú lepkaými a mazlavými, pričom sa ožarovaním zväčšuje lepkavosť fólií. Ak sme ožiarili vzorku, ktorá sa predtým hnetla 32 min. s prísadou 5% benzoylperoxydu, oxydácia bola oveľa prudšia. Ak sme dlho hnetené lepkaé vzorky nechali dlhý čas stáť na vzduchu, po niekoľkých mesiacoch sa aj bez dopadu svetla staly na povrchu lakovitými a hladkými, zatiaľ čo pod povrchom ostaly mazlavé a lepkaé.



Obr. 29

A biely krep 50 min. hnetený;
B biely krep 50 min. hnetený, 600 min. ožiarený zo vzdialenosti 18 cm, pri 28° C

Súhrn

1. V práci sa opisujú kvalitatívne zmeny v infračervenom spektre surového kaučuku pri ožarovaní 0,02—0,03 mm hrubých fólií kremennou ortuťovou lampou. Kontúra nového pásu, ktorý sa po dlhšom ožarovaní objavuje pri 5,66 μ , indikuje okrem aldehydických a ketonických skupín (pás s centrom 5,80—5,82 μ) aj prítomnosť karboxylových skupín. Okrem pôvodných hydroxylových skupín pozorovaných v surovom kaučuku, ktoré absorbujú pri 2,98—2,96 μ , objavuje sa ožiarením nový intenzívny pás pri 2,86 μ . Pri hnetenom kaučuku narastá pás pri 2,96 μ , t. j. v oblasti OH skupín asociovaných vodíkovými mostíkmi. Predpokladá sa, že nový pás prislúcha neasociovaným OH skupinám. Stredy obidvoch pásov sa pri ožarovaní posunujú k vyšším kmitočtom.

2. Kvantitatívne sa sledoval vzrast skupín $C = O$, $O-H$, $C-O$, pokles CH_2 , CH_3 , izoprénových článkov a zmeny skupín $C = C$, ako aj pás pri 10μ , v okolí ktorého kmitajú pravdepodobne skupiny $C-C$. Reakčné krivky vyjadrujúce vzrast extinkcie príslušného pásu v závislosti od logaritmu času majú tvar S. Po počiatkovej, mierne stúpajúcej perióde nastáva prudký vzrast, po ktorom krivka znova nadobúda štacionárny, málo sa meniaci priebeh. Zmeny v tvare reakčných kriviek poskytujú dôležité informácie o reakčnom mechanizme fotochemickej oxydácie.

3. Fyzikálny vzhľad vzoriek je v úzkom súvisi s priebehom reakčných kriviek. Vzorky ožiarené na vzduchu sú najviac lepkavé v tej fáze oxydácie, ktorej prislúcha prudko stúpajúca časť krivky. Po dosiahnutí štacionárneho priebehu sa lepkavosť stráca a vzorka sa stáva tuhou, lakovitou, nerozpustnou v benzéne, prípadne i popraská. Tento priebeh reakcie svedčí o počiatkovom trhaní polymérov na začiatku oxydácie a o prevažnom bočnom reťazení po dlhšom ožarovaní.

4. Poukazuje sa na povrchový charakter svetelného starnutia. Opisuje sa spektrografická metóda sledovania povrchovej stálosti vysokopolymérnych látok na svetle, ako aj sledovanie účinnosti rôzne veľkých fotónov, dopadajúcich na povrch materiálu, a pokles ich účinnosti v rôznych hĺbkach pod povrchom.

5. Ožiareníím v dusíkovej atmosfére sa konečná štacionárna časť reakčných kriviek sníži, kým v kyslíkovej atmosfére sa v porovnaní so vzduchom zvýši.

6. Obdobne pôsobí aj čas extrakcie surového kaučuku. Čím viac sa odstraňujú prirodzené antioxydanty, tým je priebeh oxydácie od začiatku rýchlejší, čo sa prejaví skrátením počiatkovej, mierne stúpajúcej časti reakčných kriviek. V tomto smere je účinnosť acetónu a metanolu ako extrahovadla rozdielna. Metanol na rozdiel od acetónu odstraňuje na začiatku extrakcie aj prirodzené katalyzátory oxydácie, čo sa môže prejavíť malým predĺžením počiatkovej, miernej fázy reakčných kriviek alebo snížením v štacionárnej časti. Priebeh oxydácie teda podstatne závisí od prirodzených oxydačno-redukčných systémov v kaučuku.

7. Dokázalo sa, že počiatková perióda fotokatalytickej oxydácie je pri konštantnej teplote úmerná intenzite. Avšak pri veľmi silných ožiareníach za nízkych teplôt nízka štacionárna časť kriviek, ako aj vzhľad povrchu vzoriek poukazujú na súčasné intenzívne bočné reťazenie. Zvýšenou absorpciou fotónov sa podstatne urýchli tvorba voľných radikálov, ktoré iniciujú reťazový mechanizmus starnutia. Radikálový charakter reakcie sa potvrdil štúdiom smesi surového kaučuku s benzoylperoxydom. Ak sa ožiareníím alebo priamym pridaním látok poskytujúcich voľné radikály vytvorí dostatočné množstvo

reakčných centier, reakcia beží i po prerušení ožarovania (v tme) určitý čas pozorovateľne ďalej. Takýto dobeh reakcie sa nepozoruje, ak sa do kaučuku pridá účinný inhibitor oxydácie.

8. Pri hnetených vzorkách prirodzeného kaučuku podstatne stúpne citlivosť voči starnutiu na svetle. Závislosť tejto zvýšenej citlivosti od trvania hnetenia sa vyjadřila graficky.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ СТАРЕНИЯ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА С ПРИМЕНЕНИЕМ ИНФРАКРАСНОГО СПЕКТРОГРАФА (II)

ДЕЙСТВИЕ СВЕТА (экспериментальные результаты)

А. ТКАЧ, В. КЕЛЛЕ

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

Выводы

1. В работе рассмотрены качественные изменения в инфракрасных спектрах сырого каучука при облучении пленок (толщины 0,02—0,03 мм) кварцевой ртутной лампой. Контур новой полосы, которая после длительного облучения появляется при 5,66 μ , обозначает кроме альдегидных и карбонильных групп (полоса с центром 5,80—5,82 μ) тоже присутствие карбоксильных групп. Кроме первоначальных гидроксильных групп наблюдаемых в сыром каучуке, которые абсорбируют при 2,98-2,96 μ , облучением получается новая интенсивная полоса при 2,86 μ . В каландрованном каучуке возрастает полоса при 2,96 μ , т. е. в области групп O—H ассоциированных с помощью водородной связи. Центры обеих полос при облучении передвигаются в направлении более высоких частот.

2. Количественно изучено возрастание групп C=O, O—H, C—O, падение CH_2 , CH_3 , изопреновых звеньев, изменения групп C=C и полоса при 10 μ , где вероятно происходит колебание групп C—C. Кривые, выражающие возрастание экстинкции в зависимости от логарифма времени имеют форму S. После начального умеренно возрастающего периода начинается быстрый рост, после которого кривая снова приобретает стационарный, мало изменяющийся ход. Изменения вида кривых реакции дают важные информации о механизме реакции фотокаталитического окисления.

3. Физический взгляд образцов находится в тесной связи с видом кривых. Образцы облученные в воздухе являются наиболее клейкие в той фазе окисления, которой соответствует быстро поднимающаяся часть кривой. После достижения стационарного хода клейкость теряется и образец станет твердым, осмолившимся, нерастворимым в бензоле; в некоторых случаях он ломается. Этот ход реакции свидетельствует о начальном разрывании полимеров в начале окисления и о преимущественном пространственном структурировании после более длительного облучения.

4. Показан поверхностный характер фотокаталитического старения. Описан спектральный метод наблюдения поверхностной стабильности высокополимерных соединений при облучении; исследовано действие фотонов разной величины, попадающих на поверхность материала и понижение их действия в разных расстояниях под поверхностью.

5. После облучения в атмосфере азота наблюдаются понижение окончательной стационарной части кривых, между тем как в атмосфере кислорода эта часть кривых в сравнении с воздухом, повышается.

6. Подобно действует время экстракции сырого каучука. По мере устранения натуральных антиоксидантов, ход окисления сначала является быстрее, что проявляется укорочением начальной, умеренно поднимающейся части кривых. Здесь действия ацетона и метанола различны. Метанол, в отличие от ацетона устраняет в начале реакции также натуральные катализаторы окисления, что может проявляться малым удлинением начальной, умеренной фазы кривых или понижением их стационарной части. Ход окисления таким образом существенно зависит от натуральных окислительно-восстановительных систем в каучуке.

7. Доказано, что начальный период фотокаталитического окисления при постоянной температуре пропорционален интенсивности освещения. Но при очень сильных облучениях при низких температурах, низкая стационарная часть кривых и взгляд поверхности образцов свидетельствуют о современно протекающем сильном пространственном структурировании. Повышенной абсорбцией фотонов существенным образом ускорено образование свободных радикалов, которые инициируют цепный механизм старения. Радикаловый характер реакции подтвержден исследованием смеси каучука с перекисью бензоила. Если облучением или прямой добавкой соединений доставляющих свободные радикалы, образуется достаточное количество активных центров, реакция протекает также после прекращения облучения (в темноте) в течение известного времени. Такой добор реакции не наблюдается, если в каучук прибавлен действительный ингибитор окисления.

8. У каландрированных образцов натурального каучука существенным образом повышается чувствительность к старению вследствие света. Зависимость этой повышенной чувствительности от времени каландрирования выражена графическим путем

Получено в редакции 23-го марта 1953 г.

UNTERSUCHUNG DER REAKTIONSKINETIK DER ALTERUNG VON NATURKAUTSCHUK MITTELS DES INFRAROT-SPEKTROGRAPHEN (II) WIRKUNG VON LICHT (EXPERIMENTALERGEBNISSE)

A. TKÁČ, V. KELLÖ

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

Zusammenfassung

1. Es werden die qualitativen Änderungen im infrarotem Spektrum von Rohkautschuk bei Bestrahlung von 0,02—0,03 mm dicker Folien mittels einer Quecksilberquarzlampe beschrieben. Die Kontur des nach längerer Bestrahlung bei 5,66 μ erscheinenden Bandes indiziert ausser aldehydischen und ketonischen Gruppen (Band mit dem Zentrum 5,80—5,82 μ) auch die Anwesenheit von Karboxylgruppen. Ausser den im Rohkautschuk beobachteten Hydroxylgruppen, die bei 2,98—2,96 μ absorbieren, erscheint durch die Bestrahlung ein neues intensives Band bei 2,86 μ . Bei geknetetem Kautschuk wächst das Band bei 2,96 μ , d. i. im Gebiet der durch Wasserstoffbrücken assoziierten OH Gruppen an. Es wird angenommen, dass das neue Band nicht assoziierten Gruppen angehört. Die Mitten beider Streifen verschieben sich bei der Bestrahlung in Richtung der höheren Frequenzen.

2. Quantitativ wurde der Anwuchs der C=O, O-H und C-O Gruppen, die Senkung der CH₂ und CH₃ Gruppen von Isoprenelementen, die Änderungen der C=C Gruppen und das Band bei 10 μ , in dessen Umgebung wahrscheinlich die Gruppen C-C schwingen, verfolgt. Die den Extinktionsanwuchs des betreffenden Bandes in Abhängigkeit vom Zeitlogarithmus veranschaulichenden Reaktionskurven sind S-förmig. Nach einer beginnenden, sanft ansteigenden Periode folgt ein plötzliches Anwachsen, nach welchem die Kurve neuerdings einen stationären, sich wenig ändernden Verlauf annimmt. Formände-

rungen der Reaktionskurven liefern wichtige Informationen über den Reaktionsmechanismus der photochemischen Oxydation.

3. Das physikalische Bild der Proben ist in engem Zusammenhange mit dem Verlauf der Reaktionskurven. Die an der Luft bestrahlten Proben sind in der Oxydationsphase am klebringsten, der stark ansteigende Kurventeil angehört. Nach Erreichung des stationären Verlaufes verliert sich die Klebrigkeit und die Probe wird fest, lackartig, in Benzin unlöslich, es entstehen auch Sprünge. Dieser Reaktionsverlauf zeugt von beginnendem Reissen der Polymere am Anfang der Oxydation und von überwiegender Bildung von Seitenketten nach längerer Bestrahlung.

4. Es wird auf den Oberflächencharakter der Lichtalterung hingewiesen. Mittels einer spektrographischen Methode wird die Oberflächenstabilität der hochpolymeren Stoffe im Licht als auch die Wirksamkeit verschieden grosser Photone, die auf die Oberfläche einwirken, verfolgt.

5. Durch Bestrahlung in Stickstoffatmosphäre sinkt der stationäre Endteil der Kurven ab, während er in Sauerstoffatmosphäre in Vergleich mit Luft ansteigt.

6. Ähnlich wirkt auch die Zeit der Extrahierung von Rohkautschuk. Je mehr die natürlichen Antioxydanten entfernt werden, umso schneller ist der Anfangsverlauf der Oxydation, was sich durch Verkürzung des sanft ansteigenden Anfangsteiles der Reaktionskurven äussert. In dieser Hinsicht ist die Wirksamkeit von Azeton und Methanol als Extrahiermittel verschieden. Methanol entfernt zu Beginn der Extrahierung auch die natürlichen Oxydationskatalysatoren. Der Verlauf der Oxydation hängt also wesentlich von den natürlichen Redoxsystemen im Kautschuk ab.

7. Es ist bewiesen worden, dass die Anfangsperiode der photokatalytischen Oxydation bei konstanter Temperatur der Intensität proportional ist. Bei sehr starker Bestrahlung und tiefen Temperaturen weist der tiefe stationäre Teil der Kurven sowie das Aussehen der Proben auf eine gleichzeitige intensive Bildung von Seitenketten hin. Durch erhöhte Absorption von Photonen wird die Bildung von freien, den Reaktionsmechanismus der Alterung iniszierenden Radikalen beschleunigt. Wenn durch Bestrahlung oder direktes Beimischen von freie Radikale liefernden Stoffen eine genügende Menge von Reaktionszentren gebildet wird, verläuft die Reaktion auch nach Unterbrechung der Bestrahlung (im finstern) eine zeitlang weiter. Wenn dem Kautschuk ein wirksamer Oxydationsinhibitor beigemischt wird, wird dieser Endverlauf der Reaktion nicht beobachtet.

8. Bei gekneteten Proben von Naturkautschuk steigt die Empfindlichkeit der Lichtalterung gegenüber wesentlich. Die Abhängigkeit dieser erhöhten Empfindlichkeit von der Dauer des Knetens ist graphisch veranschaulicht worden.

In die Redaktion eingelangt den 23. III. 1953

LITERATÚRA

1. Kröger M., Staude H., Gummi-Ztg. 43, 22 (1928); C. A. 23, 306 (1929).
2. Bateman L. C., Trans. Inst. Rubber Ind. 21, 118 (1945).
3. Asano K., India-Rubber J. 70, 307, 347, 389, 395 (1925); C. A. 19, 3616 (1925).
4. Yamazaki T., J. Soc. Chem. Ind. Japan 30, 804 (1927); Brit. C. A. B, 615 (1928); J. Soc. Chem. Ind. Japan 31, 233, 243 (1928); C. A. 22, 3066 (1928).
5. Yamazaki T., Okuyama K., J. Soc. Chem. Ind. Japan 32, 367 B (1919); Brit. C. A. B, 250 (1930);
6. Pummerer R., Kehlen H., Ber. 66, 1107 (1933).
7. Bondy H. F., Rev. gen. caoutchouc 11, No 1, 6, 9 (1934); C. A. 29, 4207 (1935).
8. L. K., Gummi-Ztg. 41, 417 (1926); C. A. 21, 510 (1927).
9. Weightman H. E., Rubber Age (N. Y.) 23, 75 (1928); C. A. 22, 2290 (1928).
10. Kellö V., Tkáč A., Chem. zvesti (1953).
11. Brode N., Chemical Spectroscopy, New York 1946, 520.
12. Gallay W., Canadian J. Res. 7, 671 (1932); C. A. 27, 1561 (1933).
13. Dogadkin B., Lavrenenko M., Kautschuk 9 (1933); C. A. 27, 4953 (1933).
14. Garner T. L., Trans. Inst. Rubber Ind. 4, 413 (1929); Brit. C. A. B, 445 (1929).
15. Pummerer R., Kehlen H., Ber. 66 B, 1107 (1933); C. A. 27, 6018 (1933).
16. Spence D., Ferry J. D., J. Amer. Chem. Soc. 59, 1648 (1937).
17. Farmer E. H., Trans. Faraday Soc. 38, 340 (1942).
18. Farmer E. H., Michael S. E., J. Chem. Soc. 513 (1942).
19. Nannton W. J. S., Trans. Faraday Soc. 33, 332 (1932).

20. Helbronner A., *India Rubber World* 130 (1914); noté also *Compt. rend.* 138, 1343 (1914); *Chem. Ztrbl.* 326 (1914); *Kolloid Z.* 4 (1913); *French P.* 460, 780 (July 26. 1913).
21. Williams I., *Ind. Eng. Chem.* 18, 367 (1926).
22. Bernstein G., *British P.* 17 195 (July 26. 1913); *USP* 1 240 116 (Sept. 11. 1917).
23. Ditmar R., Grünfeld O., *Gummi-Ztg.* 43, 2801, 2859 (1929); *C. A.* 23, 2602, 4374 (1929).
24. Garner T. L., *Trans. Inst. Rubber Ind.* 4, 419 (1929).
25. Kirchhof F., *Gummi-Ztg.* 44, 252 (1929); *C. A.* 24, 750 (1930).
26. Stern E., *Chem. Ztg. Rep.* 422 (1913).
27. Burghardt C. A., *J. Soc. Chem. Ind.* 2, 119 (1883).
28. Spiller, *J. Chem. Soc.* 18, 44 (1865).
29. Fickendey E., *Kolloid Z.* 9, 81 (1911).
30. Ahrens F., *Kunststoffe*, 3, 478 (1900).
31. Peachy S. J., Leon M., *J. Soc. Chem. Ind.* 37, 56 T (1918).
32. Henzi V., *Caoutchouc Gutta-percha* 7, 4372 (1910).
33. Cole J. O., Field J. E., *Ind. Eng. Chem.* 39, 174 (1947).
34. Houwink R., *Kautschuk* 17, 77 (1941).
35. Blake J. T., Bruce P. L., *Ind. Eng. Chem.* 33, 1198 (1941).
36. Blake J. T., Bruce P. L., *Proc. Rubber Techn. Conf.*, London 1938, 736.
37. Dogadkin B. A., Soboleva I. G., *Ž. fiz. chim.* 26, 72 (1951).
38. Stevens A. P., *India Rubber J.*, 108, 9, 35, 65, 91, 122 (1945).
39. Dogadkin B., Pančekov G., *Kolloid Z.* 65, 350 (1933); *C. A.* 28, 1890 (1934).
40. Dogadkin B., Balladina V., *Kautschuk* 9, 146 (1933); *Rubber Chem. Tech.* 7, 18 (1934); *C. A.* 28, 4936 (1934).
41. Defries R., Nannton W. J. S., *Trans. Inst. Rubber Ind.* 4, 298 (1928); *C. A.* 23, 2068 (1929).
42. Farmer E. H. v knihe E. O. Kreamer, *Scientific Progress in the Field of Rubber and Synthetic Elastomers*, New York 1946, 302—305.
43. Farmer E. H. v knihe Kreamer E. O., *Scientific Progress in the Field of Rubber and Synthetic Elastomers*, New York 1946, 313.
44. Farmer E. H. v knihe Kreamer E. O., *Scientific Progress in the Field of Rubber and Synthetic Elastomers*, New York 1946, 315.
45. Stevens H. P. v knihe Kreamer E. O., *Scientific Progress in the Field of Rubber and Synthetic Elastomers*, New York 1946, 323.
46. Stevens H. P. v knihe Kreamer E. O., *Scientific Progress in the Field of Rubber and Synthetic Elastomers*, New York 1946, 367.
47. Ostromyslensky I. I., Davis C. C., Blake J. T., *Chemistry and Technology of Rubber*, New York 278.
48. Ostromyslensky I. I., Davis C. C., Blake J. T., *Chemistry and Technology of Rubber*, New York 279.
49. Hilton F., *Trans. Inst. Rubber Ind.* 17, 325 (1942).
50. Barnes R. B., Gore R. C., Liddel U., Williams Z., *Infrared Spectroscopy-Industrial Applications and Bibliography*, New York 18—19 (1944).
51. Koehler W. A., *Principles and applications of Electrochemistry II*, New York 1944, 497.
52. Kuzminskij N. S., Šanin L. L., Ležnev N. N., *Doklady AN SSSR* 79, 467 (1951).
53. Williams, Neal, *Ind. Eng. Chem.* 22, 874 (1930).
54. Morgan, Nannton, *Proc. Rubber Techn. Conf.* 537 (1938).
55. D'Or, Kössler J., *Extrait du IIIe Congrès National des Sciences*, Bruxelles, 30. V až 3. VI. 1950. (Etude par spectrométrie infra-rouge de l'oxydation du caoutchouc naturel.)
56. Kemp A. R., Peters H., *J. phys. Chem.* 43, 301 (1940).
57. Tristram I. G. R., *Biochem. J.* 34, 301 (1940).
58. Waters W. A., *The Chemistry of free radicals*, Oxford 1945, 246.
59. van Roosen A., Delker P., Prawirodipoero R. S., *Kautschuk* 7, 202, 220 (1931).
60. Gelissen H., Hermans P. M., *Ber.* 59, 662 (1926).
61. Hey D. M., Waters W. A., *Chem. Rev.* 21, 169 (1937).

Došlo do redakcie 23. III. 1953