

## ŠTÚDIUM REAKČNEJ KINETIKY STARNUTIA PRIRODZENÉHO KAUČUKU INFRAČERVENÝM SPEKTROGRAFOM (III)

### ÚČINOK SVETLA (VPLYV ANTIOXYDANTOV)

V. KELLÖ, A. TKÁČ

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

V predchádzajúcej práci autori [1] študovali svetelné starnutie prirodzeného kaučuku za rôznych podmienok. Priebeh tohto starnutia sledovali podľa reakčných kriviek závislosti vzrastu množstva rôznych funkčných skupín (najmä C=O, O—H) od času. Vzrast sa stanovil podľa zmien v infračervených spektrách metódou, ktorú autori publikovali [2].

V technologickej praxi sa používajú rôzne látky, ktoré poskytujú účinnú ochranu proti starnutiu kaučuku a gumových materiálov a ktoré sa všeobecne nazývajú „antioxydanty“. Ako je však známe, mnohé antioxydanty nie sú účinné voči oxydácii za každých okolností, ba často môžu mať za zmenených podmienok aj opačný účinok. Tento rozdiel sa najvýraznejšie prejavuje odlišným pôsobením na surový a vulkanizovaný kaučuk.

Účinok antioxydantov silne závisí aj od povahy starnutia, t. j. od toho, či je toto starnutie spôsobené prevažne teplom, svetlom alebo mechanickým namáhaním. V tejto práci sa zaoberáme rôznymi typmi organických látok, pri ktorých možno predpokladať antioxydačné pôsobenie. Ako z meraní vyplýva, už malé množstvá týchto látok pridané do kaučuku zjavne ovplyvňujú tvar reakčných kriviek, čo svedčí o tom, že reakčný mechanizmus svetelného starnutia je na tieto látky značne citlivý. Pretože ich vplyv na priebeh oxydácie je veľmi rozmanitý a pojem „antioxydant“ často nevystihuje ich skutočný účinok, je presnejšie rozdeliť ich na inhibítory, retardéry a iniciátory oxydácie. Ako ďalej ukážeme, toto rozlíšenie sa dá vykonať na základe rozboru reakčných kriviek fotokatalytického starnutia.

Blake a Bruce [3] pozorovali, že pri pôsobení svetla na surový kaučuk väčšina obchodných druhov antioxydantov skôr urýchľuje tento typ oxydácie. Konštatovali aj to, že bežne používaný antioxydant fenyl- $\beta$ -naftylamín, ako aj di- $\beta$ -naftyl-p-fenyléndiamín sú pri nevulkanizovanom kaučuku katalyzátormi oxydácie, avšak pri vulkanizovanej gume jej zabraňujú. Podľa Fielda, Woodforda a Gelmana [4] je fenyl- $\beta$ -naftylamín neúčinný pri

ožarovaní syntetického kaučuku GRS ultrafialovými lúčmi, avšak i v tomto prípade je účinný voči tepelnému starnutiu.

Účinnosť fenyl- $\beta$ -naftylamínu pri tepelnom starnutí kaučuku zistili infračervenou spektrálnou metódou aj D'Or a Kössler [5].

Stevens [6] skúmal závislosť pevnosti v ťahu od doby starnutia kaučuku, do ktorého pridával rôzne antioxydanty. Jeho merania vedú k výsledku, že

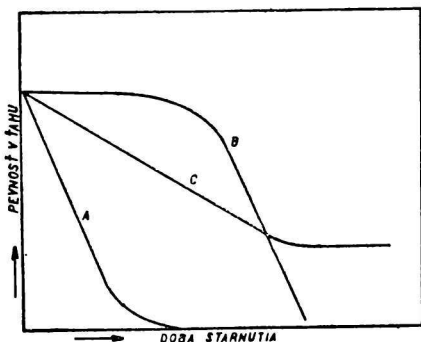


Diagram 1.

- A = bez antioxydantu
- B = antioxydant účinný na začiatku
- C = antioxydant účinný v neskoršej fáze starnutia

antioxydanty môžu byť účinné už od začiatku alebo až v konečnej fáze starnutia. *Krivka A* na diagrame 1 vyjadruje závislosť pevnosti v ťahu od trvania starnutia pri kaučuku bez antioxydantu, *krivka B* charakterizuje antioxydant účinný na začiatku, ale menej účinný ku koncu, *krivka C* vyjadruje vplyv antioxydantu účinného iba v neskoršej fáze starnutia. Ako uvedieme ďalej, naše výsledky ukazujú na väčšiu rozmanitosť v účinku rôznych látok v rôznych fázach priebehu svetelného starnutia.

Veľký priemyselný a hospodársky význam antioxydantov rozhodne vyžaduje poznať príčiny ich účinnosti a čo najpresnejšie ohodnotiť tieto látky. S teoretického hľadiska je potrebné hľadať príčiny nerovnakej účinnosti rôznych antioxydantov. Aj keď sa tohto problému týka veľké množstvo prác, teória antioxydantov ešte ani zďaleka nie je úplná a vyžaduje si čo najširšie doplnenie výsledkami získanými všetkými prístupnými metódami.

#### Postup prípravy vzoriek

V starostlivo prečistenom benzéne sa rozpustily 2% (na váhu kaučuku) skúmaného antioxydantu. Keď bola látka menej rozpustená, pripravil sa nasýtený roztok. Kaučuk sa za trepania rozpustil v tomto roztoku v takom množstve, aby vznikol 0,5% roztok. Ďalší postup bol publikovaný v predchádzajúcej práci [2]. Okrem jednej výnimky (tyrozín) všetky merania sa robily s jednou kremennou ortuťovou výbojkou. Vzdialenosť výbojky od vzorky bola 18 cm (28° C).

#### Závislosť priebehu reakčných kriviek od koncentrácie antioxydantu

Keďže sa pyrogalol prejavil pri fotokatalytickom starnutí ako jeden z najúčinnějších antioxydantov, použili sme ho na štúdium závislosti účinku

antioxydantu od jeho koncentrácie. Na diagrame 2 sú dané krivky závislosti vzrastu extinkcie absorpčného pásu  $C=O_{II}$  [1] od doby ožarovania (minúty v logaritmickú stupnici) pri rôznej koncentrácii pridaného pyrogalolu. Čiar-

kovane je vyznačená krivka pre neextrahovaný biely krep o približne rovnakej hrúbke fólie. Z kriviek je zrejmé, že zvýšený obsah pyrogalolu (antioxydantu) predlžuje počiatkovú indukčnú periódu a snižuje krivky v ich šacionárnej časti. Spomalenie vzrastu skupín  $C=O$  je zrejme mierou antioxydačného pôsobenia. S typom kriviek tesne súvisí aj fyzikálny vzhľad vzoriek: fólia s obsahom 0,2% (na váhu kaučuku) pyrogalolu bola po 110-minútovom ožiarení lepkavá a neskôr viditeľne popraskaná. Vzorka s 1% pyrogalolu bola po určitom čase ožiarenia menej lepkavá, trocha ešte pružná a popraskanie bolo pozorovateľné iba mikroskopom. Fólia s obsahom asi 4% pyrogalolu bola však ešte aj po 252 min. hladká a pomerne pružná. Na diagrame 3 je daná závislosť  $\Delta E_{C=O}$  od koncentrácie pyrogalolu po 252-minútovom ožiarení. Ako vidieť, antioxydačný účinok pyrogalolu nestúpa úmerne s jeho koncentráciou, ale pri určitej koncentrácii dosahuje optimálnu hodnotu. Ďalšie zvyšovanie jeho koncentrácie nezvýši už znateľne jeho antioxydačný účinok. Aby sme vystihli závislosť antioxydačného účinku od koncentrácie aj inými kritériami, charakterizovali sme ho na diagrame 4 závislosťou polvlnového času (času, keď krivka dosahuje polovicu prudko stúpajúcej prostrednej časti) od koncentrácie. Aj tu vidieť, že krivka dosahuje určitú limitnú hodnotu, avšak nevystihuje účinnosť v celom priebehu oxydácie, ako tomu nasvedčuje aj hodnota pre vzorku

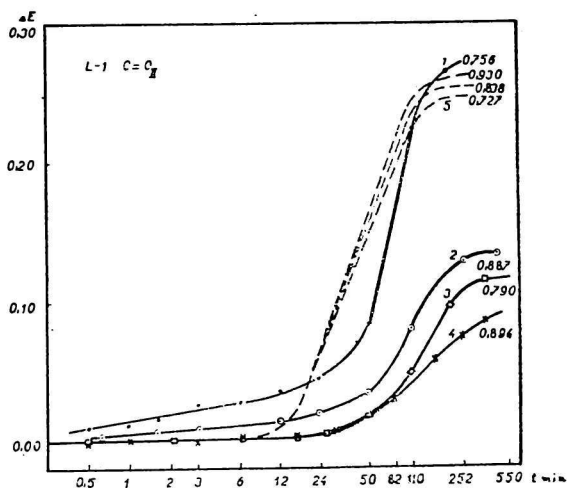


Diagram 2.

- 1 = 0,2% pyrogalolu
- 2 = 1% pyrogalolu
- 3 = 2% pyrogalolu
- 4 = asi 4% pyrogalolu
- 5 = biely krep bez pyrogalolu

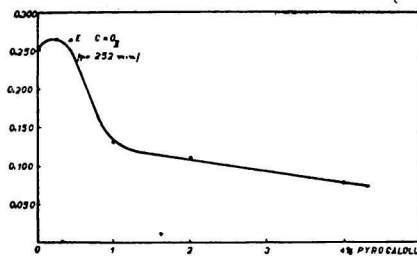


Diagram 3.

nezvýši už znateľne jeho antioxydačný účinok. Aby sme vystihli závislosť antioxydačného účinku od koncentrácie aj inými kritériami, charakterizovali sme ho na diagrame 4 závislosťou polvlnového času (času, keď krivka dosahuje polovicu prudko stúpajúcej prostrednej časti) od koncentrácie. Aj tu vidieť, že krivka dosahuje určitú limitnú hodnotu, avšak nevystihuje účinnosť v celom priebehu oxydácie, ako tomu nasvedčuje aj hodnota pre vzorku

s 0,2% pyrogalolu, kde na začiatku oxydácie pozorujeme mierne urýchlenie vzrastu C=O skupín v porovnaní s čistou vzorkou. Polvlnový čas teda nemôže byť dostatočným kritériom pre hodnotenie účinnosti antioxydantu.

Na diagrame 5 je znázornená závislosť doby, za ktorú dosiahne  $\Delta E_{C=O}$  hodnotu 0,040 (počiatok prudko stúpajúcej časti kriviek, kde možno predpokladať

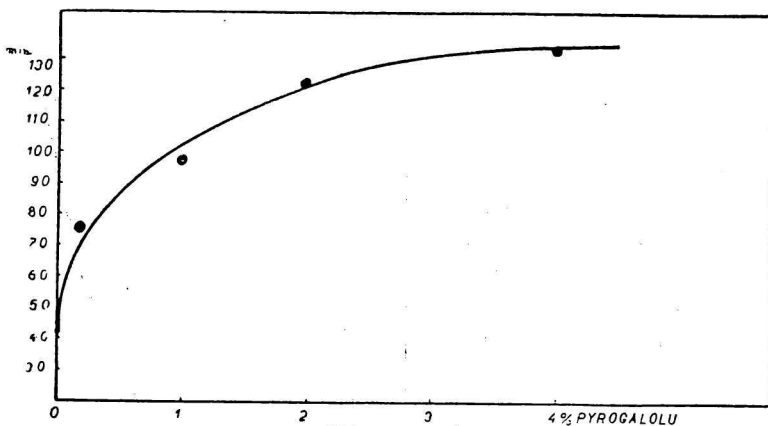


Diagram 4.

už rapídne zhoršenie fyzikálnych vlastností), od koncentrácie. Vidíme veľmi dobrý súhlas s diagramom 3, čo poukazuje na to, že antioxydant prejavuje svoj účinok počas celého priebehu starnutia. Zo všetkých diagramov vyplýva optimálna koncentrácia 1,5—2,5% pyrogalolu na váhu kaučuku. Možno teda podľa tvaru reakčných kriviek charakterizovať účinnosť antioxydantov, i keby sme predpokladali, že rozhodujúce zmeny vo fyzikálnych vlastnostiach kaučuku nastávajú v počiatkovej fáze oxydácie, keď vzrast C=O skupín je ešte celkom malý a prakticky nepozorovateľný.

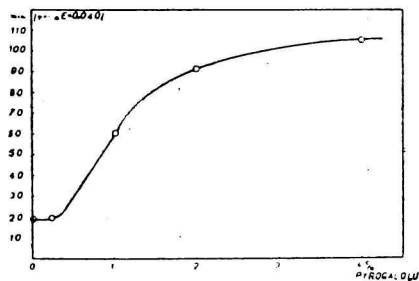
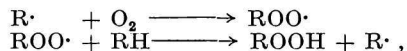


Diagram 5.

Reakčné krivky získané infračervenou spektroskopickou metódou môžu teda slúžiť ako test pre posúdenie antioxydačnej účinnosti látok.

Keďže antioxydačný účinok nie je priamo úmerný koncentrácii a pre značný antioxydačný efekt stačí pomerne malé množstvo pyrogalolu, možno usúdiť, že je zúčastnený na reakčnom mechanizme reťazovej oxydačnej reakcie. Predpokladáme, že rôzna výška reakčných kriviek v štacionárnej časti vyjadruje rôznu dĺžku reakčných reťazcov, t. j. počet cyklov reťazovej reakcie typu:



resp. niektorého z iných možných typov reakcií.

Čím je takéhto cyklov menej, tým je oxydácia pomalšia a štaionárna časť, ktorá vyjadruje dynamickú rovnováhu v systéme kaučuk-kyslík-anti-oxydant-oxydačné produkty-bočne zrefázené polyméry, je nižšia.

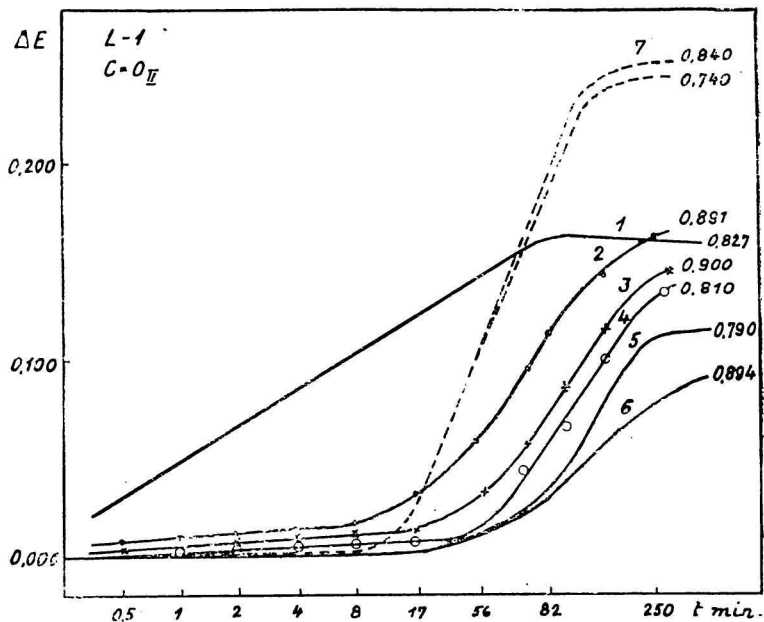


Diagram 6.

- 1 = asi 4% benzoylperoxydu
- 2 = smes benzoylperoxydu a pyrogalolu v pomere 3 : 1 (2%)
- 3 = smes benzoylperoxydu a pyrogalolu v pomere 1 : 1 (2%)
- 4 = smes benzoylperoxydu a pyrogalolu v pomere 1 : 3 (2%)
- 5 = 2% pyrogalolu
- 6 = asi 4% pyrogalolu
- 7 = biely krep bez prímiesí

*Závislosť tvaru reakčných kriviek od pomeru urýchľovačov oxydácie a antioxydantov*

Diagram 6 znázorňuje reakčné krivky pri kaučukových vzorkách s obsahom smesi benzoylperoxydu a pyrogalolu v 2% množstve na váhu kaučuku. Pomer benzoylperoxydu a pyrogalolu bol 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3. Čím je pomer antioxydantu k látke ľahko tvoriacej voľné radikály väčší, tým sú reakčné

krivky zpočiatku miernejšie, ich počiatočná, mierne stúpajúca časť je dlhšia a štacionárna časť je nižšia. Zatiaľ čo vzorka s obsahom asi 4% peroxydu sa rýchlo oxyduje, vzorka s obsahom peroxydu a pyrogalolu v pomere 3 : 1 sa oxyduje podstatne pomalšie, avšak ešte stále rýchlejšie ako čistá vzorka, ale štacionárna časť je nižšia.

Prímes v pomere 1 : 1 pôsobí už silnejšie antioxydačne a pri pomere 1 : 3 je už antioxydačný účinok dobrý.

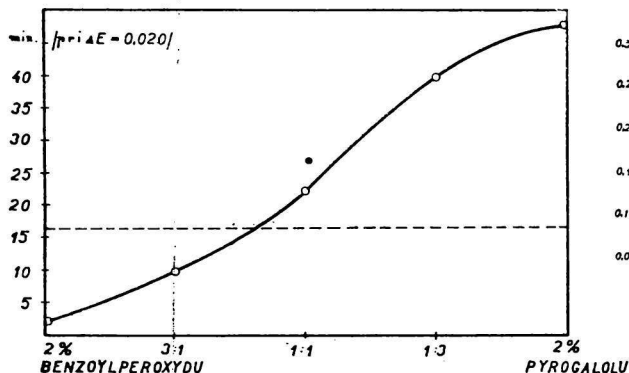


Diagram 7.

Prerušovaná čiara zodpovedá času, keď vzorka bieleho krepu bez prímiesi dosiahne hodnotu  $\Delta E_{CO} = 0,020$ .

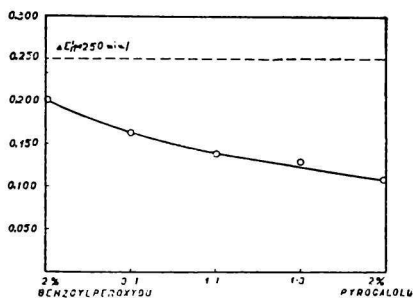


Diagram 8.

Čiarkovaná čiara zodpovedá vzrastu  $\Delta E_{CO}$  po 250 min. ožiarenia pri bielom krepu bez prímiesi.

Tieto dedukcie jasnejšie vidieť z diagramu 7, kde sú nanesené závislosti doby, za ktorú sa dosiahne  $\Delta E_{CO} = 0,020$ , od pomeru peroxyd-pyrogalol. Podobný obraz dáva aj diagram 8, kde je daná závislosť  $\Delta E_{CO}$  od pomeru prímiesi po 250-minútovom ožiarení. Vo všetkých prípadoch sa urobili korekcie na nerovnakú hrúbku fólií. Všetky tri fólie i po dlhšom ožiarení ostaly hladké, nelepivé. Je pozoruhodný vzhľad kaučukového sólu s prímiesou o rôznom pomere pyrogalol-peroxyd. Roztok s obsahom smesi 1 : 3 bol najhustejší, silne žltý, s obsahom 1 : 1 žltkastý, s obsahom 3 : 1 riedky a číry.

Za prítomnosti benzoylperoxydu a pyrogalolu sa v dôsledku rozkladajúceho peroxydu vytvára veľa iniciačných centier, avšak čím je viac antioxydantu, tým sú reakčné reťazce kratšie.

Pretože vo všetkých prípadoch je štacionárna časť kriviek nižšia ako pri kaučukovej vzorke bez prímiesi, možno v smysle predchádzajúcej práce [1] konštatovať, že vulkanizačné pôsobenie benzoylperoxydu sa i v smesiach s antioxydantom prejaví, pričom sa však oxydácia znateľne spomalí.

Závislost priebehu starnutia kaučuku od složenia oxidačno-redukčného systému  
kaučuk-kyslík-antioxydant

Na diagrame 9 sú porovnané reakčné krivky svetelného starnutia kaučuku s prímiesou 2% p-chinónu, chinhydrónu, hydrochinónu, pyragololu. Čiarkovaná krivka prislúcha čistému bielemu krepu. Ako vidíme, chinón urýchľuje oxy-

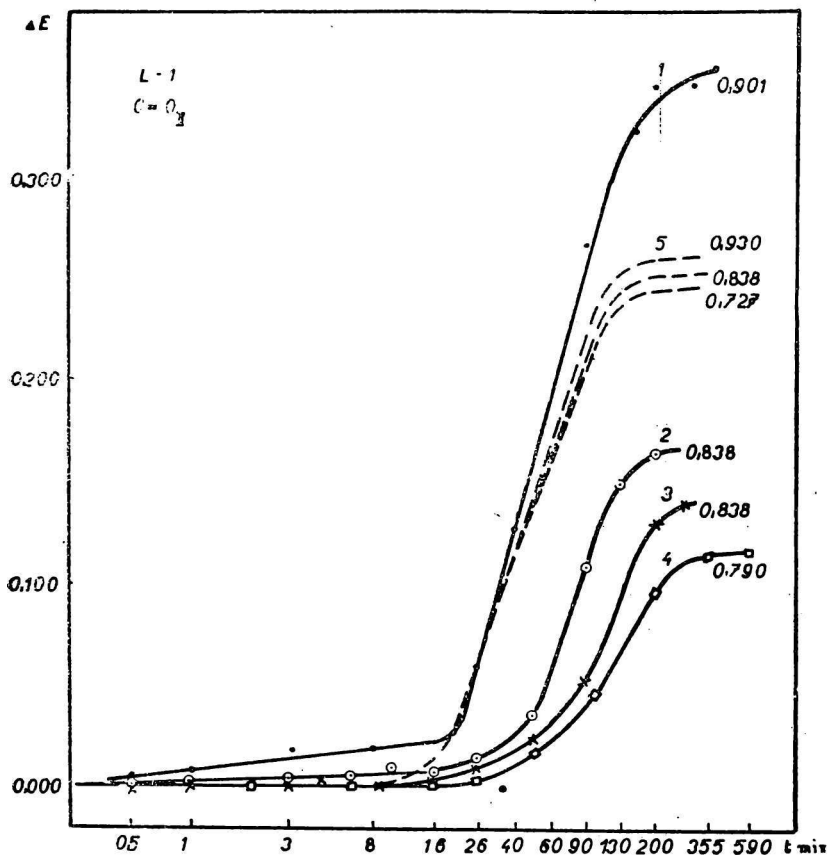

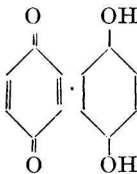
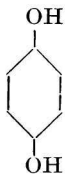
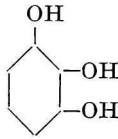


Diagram 9.

- 1 = 2% p-chinónu
- 2 = 2% chinhydrónu
- 3 = 2% hydrochinónu
- 4 = 2% pyragolu
- 5 = biely krep bez prímiesí

dáciu, kým chinhydrón, hydrochinón a pyragolol sú postupne viac a viac účinnými antioxydantmi. Ak porovnáme chemické vzorce daných látok, vidíme, že s prístupovaním elektropozitívnych atómov vodíka do molekuly sa antioxy-

dačný účinok zvyšuje. V dôsledku toho sa počiatočná, mierne stúpajúca časť kriviek predlžuje a štaionárna časť sa snižuje (schéma 1).

p-chinón	chinhydrón	hydrochinón	pyrogalol
			
urýchľuje oxidáciu	mierny antioxydant	dobrý antioxydant	výborný antioxydant

Hoci nepoznáme hodnoty normálnych oxidačno-redukčných potenciálov pre dané systémy v kaučuku, môžeme získať určité informácie z porovnania niekoľkých údajov z literatúry. Napr. potenciál chinhydrónovej elektródy (0,005 m, 18° C) vzhľadom na vodíkovú elektródu je 0,7044 V. Pridaním chinónu (0,005 m) sa tento potenciál zvýši na 0,7570 V, pridaním hydrochinónu sa sniži na 0,6185 V [7]. Efekt ukončovania reakčných reťazcov vzrastá teda s poklesom oxidačno-redukčného potenciálu antioxydantov, t. j. so vzrastom ich oxidovateľnosti. Toto skrátenie reakčných reťazcov sa v reakčných krivkách musí prejavíť snižením štaionárnej časti.

Zdá sa, že medzná hodnota sa pohybuje okolo hodnoty 0,6 V. Túto hodnotu označujú Bolland a Ten Have [8] ako hraničnú pri štúdiu oxidácie metyllinoleátov v prítomnosti fenolických antioxydantov.

A. N. Semjonov [9] opisuje povahu brzdenia oxidačných reťazových reakcií v kvapalnej fáze za prítomnosti pyrogalolu. Podľa neho je pyrogalol preto jedným z najúčinnjších inhibítorov oxidačných reakcií, lebo pri stretnutí s peroxydickými radikálmi, vznikajúcimi pri rozvoji reakčných reťazcov, ľahko odovzdá atóm vodíka. Vznikne pritom voľný radikál semichinónu, ktorý je neobyčajne málo aktívny. Súhlasí to s pravidlom M. S. Bagdasarjana [10], podľa ktorého čím je molekula aktívnejšia, tým je jej voľný radikál menej aktívny. Málo aktívny radikál sa môže rekombináciou stratíť skôr, než by mohol reagovať s izoprénovými polymérmi a iniciovať tak reakčný reťazec.

Pozorovali sme zakalenie kaučukových fólií počas ožarovania v prítomnosti pyrogalolu, podobné zákalu, ktorý vznikne srazením vodnej pary na vzorkách. To môže nasvedčovať tomu, že jedným z konečných produktov pri tomto mechanizme oxidácie, resp. antioxydačného pôsobenia pyrogalolu je voda.



## Antioxydačný účinok derivátov fenolu substituovaných v rôznych polohách

Pripravili sa vzorky kaučuku, do ktorých sa pridali 2% o-nitrofenolu, m-nitrofenolu, p-nitrofenolu, 1,2,4-dinitrofenolu. Roztok s p-nitrofenolom

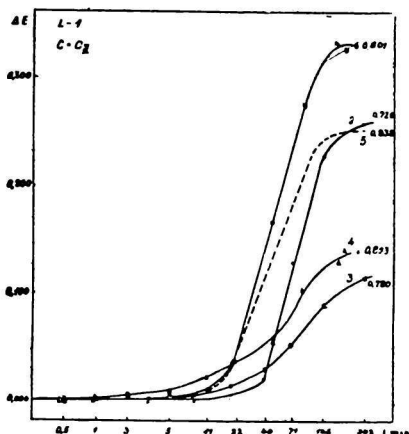


Diagram 10.

- 1 = 2% o-nitrofenolu
- 2 = 2% p-nitrofenolu
- 3 = 2% m-nitrofenolu
- 4 = 2% 1,2,4-dinitrofenolu
- 5 = biely krep bez prímiesi

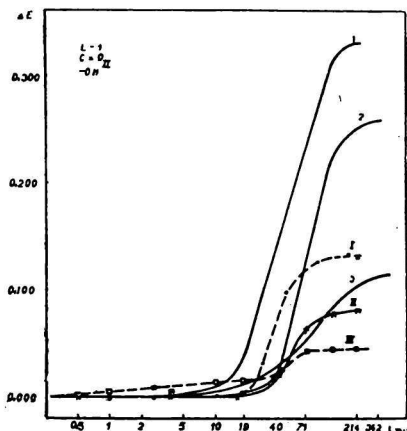


Diagram 11.

- 1,2,3 — o-,p-,m-nitrofenol, vzrast
- C=OI, II, III — o-,p-,m-nitrofenol, vzrast OHII.

bol tekutý, číry, s m-nitrofenolom hustejší, číry, s o-nitrofenolom (s chelátovým mostíkom) bol hustý gél, s 1,2,4-dinitrofenolom bol roztok tekutý, žltkastý.

Fólie z prvých troch roztokov boli číre, posledná bola zelenkastá. Na diagrame 10 sú dané krivky závislosti vzrastu C=O skupín od času. o-Nitrofenol, i keď je v počiatočnej časti takmer neúčinný, neskôr silne urýchľuje oxydáciu (fólia silne popraská, neskôr sa stáva silne lepkavou), p-nitrofenol zpočiatku pôsobí ako dobrý antioxydant, neskôr však oxydácia rýchlo prebehne a v štacionárnej časti dospeje asi do rovnakého stupňa ako pri čistej vzorke. Fólia bola popraskaná a nepružná. m-Nitrofenol účinkuje ako veľmi dobrý antioxydant. Ešte aj po 350-minútovom ožiarení bola fólia hladká, mierne pružná, avšak ostala žltohnedá. 1,2,4-dinitrofenol zpočiatku mierne urýchľuje oxydáciu, neskôr pôsobí dobre antioxydačne (fólia bola relatívne hladká a ostala hnedá). Tvar reakčných kriviek vzrastu C=O v závislosti od času je na diagrame 11 porovnaný so súčasným vzrastom OH skupín.

Ak skúmame vzťah medzi hodnotami dipólových momentov o-nitrofenolov, m-nitrofenolov, p-nitrofenolov [11] a ich účinkom na rýchlosť oxydačnej reakcie, resp. ich antioxydačným účinkom, nemožno pozorovať priamu zá-

vislosť. o-Nitrofenol s dipólovým momentom 3,10 D urýchľuje oxydáciu, m-nitrofenol s 3,90 D je výborným antioxydantom a p-nitrofenol s 5,05 D zpočiatku pôsobí ako antioxydant, neskôr oxydáciu urýchľuje.

Môžeme však predsa poukázať na vzťah medzi dipólovým momentom a reakčnou rýchlosťou [12]. Jednoduchým modelom dipólu je molekula složená z dvoch samostatných iónov. V reakciách iónového charakteru, na ktorých sa molekula nezúčastňuje ako celok, molekula sa najskôr ionizuje, na čo je potrebná ionizačná energia. Pretože ióny prakticky reagujú okamžite, rýchlosť takejto reakcie závisí od rýchlostnej konštanty ionizácie  $k$ , ktorá je daná aktivačnou energiou  $E_{i;k} \sim e^{-E_i/RT}$ . Ak predpokladáme, že na začiatku neboli prítomné ióny, potom  $E_i$  je ionizačná energia (ktorá sa rovná  $e^2/Dr$ ). Čím je náboj iónov  $e$  väčší, čím je menšia ich vzdialenosť  $r$  a čím je menšia dielektrická konštantka  $D$ , tým je ionizácia pomalšia. Pokusy ukazujú, že táto úvaha platná pre vyslovene iónové slúčeniny sa môže aplikovať aj na nepolárne slúčeniny s dipólovým charakterom. Meerwien [14] sa zaoberal aplikáciou týchto predstáv na reakcie pri slúčeninách, kde prechod jednej látky v druhú je spojený so zmenou dipólového momentu slúčeniny v dôsledku indukčného efektu molekulových silových polí. Tieto vzťahy nemôžu byť také jednoduché ako pri iných typoch reakcií už aj preto, že pri porovnávaných slúčeninách je sila elektrónových mračien medzi jednotlivými polárnymi skupinami a zvyškom molekuly značne rozdielna. V dôsledku toho nemožno jednoducho predpokladať, že zväčšenie vzdialenosti medzi ťažiskami opačných nábojov bude mať nevyhnutne za následok pokles aktivačnej energie. Môžeme porovnávať iba také slúčeniny, ktorých polárne skupiny majú rovnako silnú väzbu (napr. OH v karboxylových skupinách nemožno porovnávať so skupinami OH vo fenoloch).

Podľa rovnice  $k = \alpha_e^{-E/RT}$ , kde rýchlostná konštantka okrem aktivačnej energie závisí od sterického faktora  $\alpha$ , ťažko sa dá pri porovnaní experimentálnych výsledkov odlišiť vplyv  $E$  a  $\alpha$  na rýchlostnú konštantu  $k$ . Okrem toho účinok dipólu na aktivačnú energiu sa bude meniť podľa vzájomnej polohy dipólov v molekule. Podrobné štúdiá vplyvu substituentov na reakčnú rýchlosť ukázali, že látky so substituentmi v ortopolohe a parapolohe na benzénovom jadre sa navzájom chovajú podobnejšie ako látky so substituentmi v metapolohe [13]. Ak je substituentom halogén, aktivačná energia ortoslúčenín a paraslúčenín je menšia ako pri metaslúčeninách, kým pri nitroderivátoch je to naopak, aktivačná energia metaslúčenín je menšia.

Naše pozorovania sa shodujú s uvedeným pozorovaním. Za predpokladu, že antioxydačný účinok je podmienený vznikom málo aktívnych voľných radikálov, resp. ich priamym nadviazaním na radikály kaučuku, čím sa reakčné reťazce terminujú, z troch rôznych nitrofenolov je najreaktívnejším metade-

rivát, hoci jeho dipólový moment nie je najväčší (3,90 D). o-Nitrofenol s najmenším dipólovým momentom (3,10 D) urýchľujúci oxydáciu kaučuku pravdepodobne tvorí reaktívne voľné radikály rovnako ako p-nitrofenol, ktorý má najväčší dipólový moment a ktorý v neskoršej časti reakcie pôsobí katalyticky na oxydáciu. Vidieť teda, že na vysvetlenie závislosti reakčnej rýchlosti od dipólového momentu nestačí uvažovať len o rôznych smeroch pri o-slúčeninách, m-slúčeninách a p-slúčeninách, ale treba vziať do úvahy teóriu „striedavej indukovanej polarizácie“ [13, 15, 16].

#### Antioxydačný účinok o-aminofenolu

Prípravil sa benzénový roztok bieleho krepu s 2% o-aminofenolu. Vznikol dobre tekutý, mierne žltý sól. Diagram 12 znázorňuje reakčnú krivku vzrastu C=O skupín s dobou ožiarenia. Krivka v porovnaní s čistou vzorkou vyjadruje mierny antioxydačný účinok o-aminofenolu, hoci počiatočná časť krivky má slabú stúpajúcu tendenciu a svedčí o slabom počiatočnom urýchlení reakcie. Štacionárna časť je podstatne nižšia ako pri čistom kaučuku. Samotná fólia zpočiatku zožltla, ku koncu bola hladká, nepopraskaná, nelepavá a bola ešte trochu pružná. Ak sa teda nahradí nitroskupina o-nitrofenolu aminoskupinou, t. j. ak sa substituent elektronegatívneho charakteru nahradí elektropozitívnym, stáva sa fenolický derivát benzénu antioxydačne účinným.

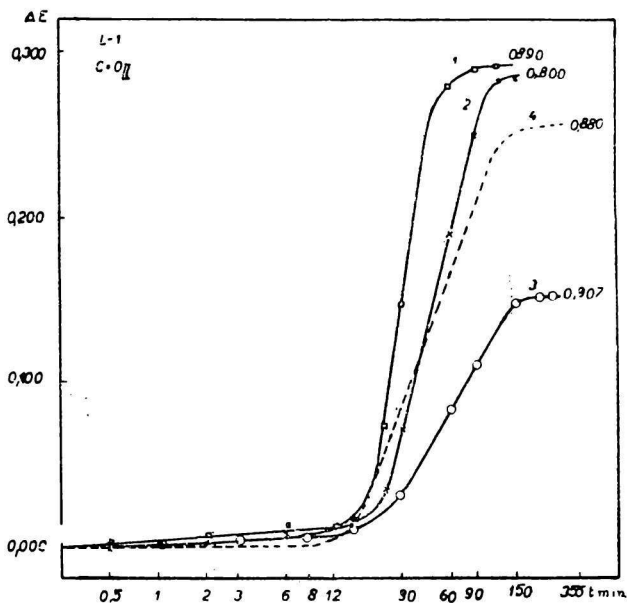


Diagram 12.

- 1 = 2 % močoviny
- 2 = 2% tiomočoviny
- 3 = 2% o-aminofenolu
- 4 = biely krep bez prísad

#### Vplyv močoviny a tiomočoviny

Ožarovali sa fólie pripravené z hustých roztokov kaučuku s prísadou 2% močoviny alebo tiomočoviny. Asi po 180 min. ožiarenia boli fólie popraskané.

Reakčná krivka (diagram 12) pri vzorke s močovinou prebieha rovnako ako pri čistom kaučuku. Avšak po bode obratu sa oxydácia prudko urýchli.

Ak do kaučuku pridáme tiomočovinu, kde je kyslík nahradený sírou, dostávame nový typ reakčnej krivky. Zpočiatku pozorujeme mierne anti-oxydačné pôsobenie, počiatočná časť krivky sa v porovnaní s čistou vzorkou mierne predĺži, neskôr však nastáva prudké urýchlenie oxydácie. Výšky kriviek v štacionárnej časti sú približne rovnaké.

Samotná primárna aminoskupina v molekule nestačí na to, aby látka bola antioxydačne účinná. Vidíme ďalej, že rôzne prímеси môžu priebeh reakcie ovplyvniť všetkými možnými spôsobmi.

### Účinok fenyl- $\beta$ -naftylamínu

Fenyl- $\beta$ -naftylamín je známy ako účinný antioxydant vulkanizovaného kaučuku. Blake a Bruce [3] udávajú, že táto látka a podobné typy obchodných antioxydantov urýchľujú starnutie kaučuku na svetle. Pri zvýšenej

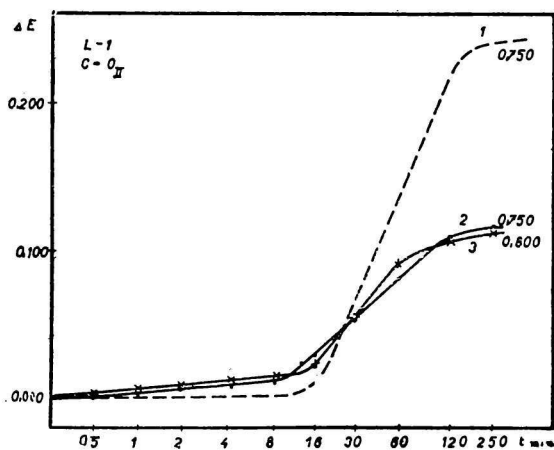


Diagram 13.

- 1 = biely krep bez prímеси
- 2 = 2% fenyl- $\beta$ -naftylamínu, ktorý bol 1 hod. ožiarený ortuťovou kremennou výbojkou
- 3 = 2% fenyl- $\beta$ -naftylamínu

lepkavosti nepozorovali podstatné zvýšenie množstva absorbovaného kyslíka. Ako ukazuje tvar našich reakčných kriviek (diagram 13), prudká oxydácia nastáva oniečo skôr ako pri čistej vzorke. Je však dôležité, že štacionárny priebeh kriviek je podstatne nižší, takže fenyl- $\beta$ -naftylamín v neskoršom priebehu pôsobí jasne antioxydačne, a to tak že skracuje oxydačné reťazce a tým umožňuje bočné reťazenie [2].

Ak bol fenyl- $\beta$ -naftylamín už pred pridaním ožiarený (1 hod.), skracuje sa ešte viac počiatočná časť. Pri ožiarení fenyl- $\beta$ -naftylamínu vznikajú teda voľné radikály, ktoré majú pomerne dlhú životnosť.

## Účinnok benzidínu

Reakčná krivka ožarovania kaučuku s pridanými 2% benzidínu (diagram 14) vykazuje podstatné predĺženie počiatočnej časti, po ktorej nastáva krátky úsek prudšieho vzrastu. Štacionárna časť krivky je najnižšia zo všetkých doteraz pozorovaných prípadov. Fólia po 3-minútovom ožiarení zožltla, po 150 min. bola žltá, hladká, nelepavá. Infračervené spektrá ukazovali, že izoprénová a vinylová štruktúra sa zachovala. Po 2000 min. sa fólia odfarbila a ostala hladká. Fólia bola hladká a nelepavá i po skončení ožarovania, t. j. po 2200 min.

Blake a Bruce [3] považujú benzidín za typický retardér, pretože značne spomaľuje oxydáciu na svetle a zabraňuje lepkavosti.

Ako naznačuje porovnanie fyzikálnych vlastností s priebehom reakčnej krivky, množstvo C=O skupín, hoci je dobrým indikátorom reakčného mechanizmu starnutia kaučuku, nemusí v počiatočnej časti kriviek vyjadrovať priamo aj zhoršovanie fyzikálnych vlastností kaučuku, úmerné množstvu C=O skupín. Celkové zhoršenie vlastností závisí aj od iných reakcií, ktoré sa môžu súčasne rozvinúť. Napr. strata pevnosti v počiatočnej fáze oxydácie, spôsobená trhaním polymérov, môže byť kompenzovaná určitým stupňom bočného reťazenia. Pritom však pozorujeme mierne stúpanie C=O skupín. Podrobnejší rozbor si však vyžaduje súčasne sledovať molekulové váhy.

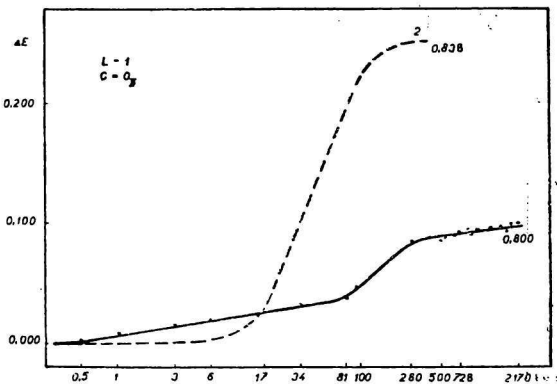


Diagram 14.

1 = 2% benzidínu

2 = biely krep bez prímiesí

## Antioxydačný účinnok nikeldietylditiokarbamátu

Fólie sa pripravili z roztoku kaučuku v nasýtenom benzénovom roztoku nikeldietylditiokarbamátu. Zelenkastá fólia bola po 90-minútovom ožiarení hladká, po 210 min. popraskala, po 350 min. sa stala lepkavou a odfarbila sa. Reakčná krivka (diagram 15) ukazuje, že prímies je asi po 60 min. antioxydačne účinná, neskôr krivka rýchlo stúpa a v štacionárnej časti dosahuje približne tú výšku ako pri čistom kaučuku. Kvalita kaučuku sa teda po počiatočnom účinnom intervale rýchlo zhoršuje.

C. Pinazzi [17] opisuje dobré účinky nikeldibutylditiokarbamátu (v množstve 1,5—2,5%) ako ochrannej látky voči svetelnému starnutiu kaučuku. Slúčenina, ktorú sme použili, nebola doteraz ohodnotená s tohto hľadiska, hoci sa svojím charakterom zaraďuje do skupiny látok, pri ktorých sa zistil antioxydačný účinok. Ako sme uviedli, antioxydačný účinok sa snižuje so stratou pôvodného zeleného zafarbenia. Musíme teda priebehom svetelného starnutia predpokladať úbytok nikeldietylditiokarbamátu či už rozkladom v dôsledku absorpcie svetla alebo priamym nadviazaním na kaučuk radikálovou reakciou.

### Účinok tyrozínu

Fólia sa pripravila z benzénového roztoku kaučuku nasýteného tyrozínom (asi 0,5%). Na diagrame 16 je daná príslušná reakčná krivka závislosti vzrastu

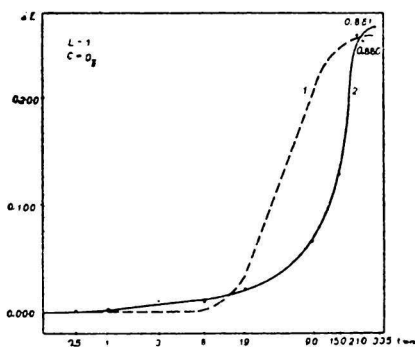


Diagram 15.

1 = biely krep  
2 = asi 1 % nikeldietylditiokarbamátu

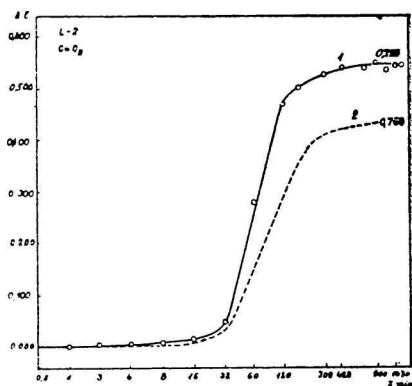


Diagram 16.

1 = asi 0,5% tyrozínu  
2 = biely krep

C=O skupín od doby ožarovania. Tyrozín znateľne urýchľuje oxydáciu, čo sa prejaví aj na vzhľade fólie, ktorá je už po 30 min. silne lepkavou. V štacionárnej časti je reakčná krivka podstatne vyššia ako pri čistej vzorke.

Tristram [18] stanovil pri analýze proteínov z latexu *Hevea brasiliensis* medzi inými tieto aminokyseliny: glutamínovú, asparágovú, tyrozín, arginín, lyzín a i. Úloha prítomných aminokyselín ako prirodzených antioxydantov je všeobecne známa. Keďže tyrozín, ktorý je aj jednou z prítomných aminokyselín, urýchľuje oxydáciu, je zrejme, že v surovom kaučuku môžu byť okrem prirodzených antioxydantov prítomné aj prirodzené katalyzátory oxydácie. Nemôžeme teda všeobecne tvrdiť, že aminokyseliny pôsobia všeobecne ako účinné antioxydanty. Z rozboru našich reakčných kriviek sa teda dobre dá vysvetliť

príčina veľkej rozmanitosti v kvalite prirodzeného kaučuku už pri tom istom druhu. Nemôžeme totiž predpokladať rovnaké složenie prirodzených redox-systémov v každom elementárnom kúsku kaučuku či už po stránke kvalitatívnej alebo kvantitatívnej.

### Záver

Ako je zrejme z diagramu 17, na ktorom sú znázornené rôzne typy reakčných kriviek, pôsobenie jednotlivých typov chemických slúčenín môže byť veľmi pestré. To znamená,

že látka môže už od začiatku pôsobiť na oxydáciu katalyticky (tyrozín) alebo sa môže jej katalytické pôsobenie prejavíť v neskoršej fáze (nikeldietylditiokarbamát), alebo zpočiatku urýchľuje, neskôr pôsobí antioxydačne (fenyl- $\beta$ -naftylamín), alebo pôsobí od začiatku ako antioxydant (pyrogalol). Skutočnosť, že tieto látky môžu mať taký vplyv na priebeh reakcie už vo veľmi malých množstvách, svedčí o tom, že sa zúčastňujú priamo na reťazovom reakčnom mechanizme vo všetkých jeho fázach. Aby sa tento reakčný mechanizmus čo najlepšie ovládol, treba voliť nielen jeden typ antioxydantu, ale treba použiť smes rôznych antioxydantov tak, aby sa ovládli všetky fázy a všetky typy reakčných mechanizmov starnutia prirodzeného kaučuku.

Toto možno vykonať na zá-

klade rozboru príslušných reakčných kriviek. Je nevyhnutné mať to na zreteli aj pri štúdiu priemyselnej vulkanizácie, kde sa antioxydanty pridávajú pri

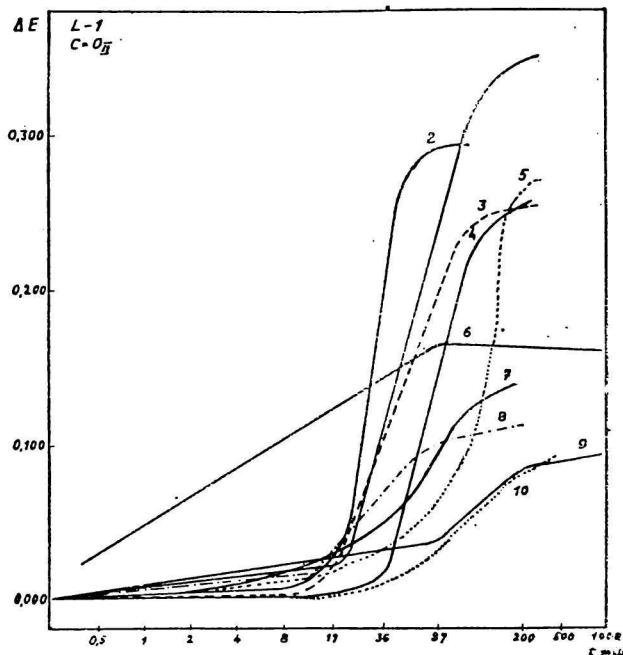


Diagram 17.

- 1 = 2% parachinónu
- 2 = 2% močoviny
- 3 = biely krep bez prímiesí
- 4 = 2% p-nitrofenolu
- 5 = asi 1% nikeldietylditiokarbamátu
- 6 = asi 4% benzoylperoxydu
- 7 = 2% 1,2,4-dinitrofenolu
- 8 = 2% fenyl- $\beta$ -naftylamínu
- 9 = 2% benzidínu
- 10 = asi 4% pyrogalolu

# CHEMICKÉ ZVESTI

ROČNÍK VII, ČÍSLO ■ 7  
1953

SLOVENSKÁ AKADÉMIA VIED, BRATISLAVA



hnetení pred vulkanizáciou. Účinkom antioxydačných smesí pri rôznych typoch starnutia, účinkom vulkanizačných činidiel a mechanizmom vulkanizácie sa budeme zaoberať v ďalších prácach.

Pri posudzovaní mechanizmu účinku antioxydantov Cole, Field [4], N. N. Semjonov [9] a iní predpokladajú, že antioxydant pôsobí tak, že izoprénovému radikálu odovzdá svoj vodík, čím sa preruší reakčný reťazec a vznikne stabilný voľný radikál, ktorý sám je málo aktívny, aby začal reťazec. Stevens [19] a iní dokazujú priamu kondenzáciu antioxydantu s kaučukom, čím sa odčerpávajú aktívne reakčné centrá. Blake, Bruce [3], Bondy [20] a iní [21, 22] pripisujú podstatnú úlohu absorpcii účinného svetla antioxydantmi. Kirchoff [23] predpokladá, že ochranný efekt spočíva už pri nízkych koncentráciách hydrochinónu v jeho redukčnej schopnosti.

Carpenter [24] na základe sledovania absorpcie kyslíka v kaučuku v závislosti od tlaku dospieva k záveru, že autokatalytická oxydácia kaučuku bez antioxydantu je reťazovou reakciou, v princípe podobnou oxydácii nekonjugovaných olefínov. Za prítomnosti antioxydantov pri konštantnom tlaku kyslíka sa dosahuje stav dynamickej rovnováhy oxydácie pri jej stálom stupni. Ako v diskusii uvedieme, toto pozorovanie súhlasí s našimi výsledkami.

Výsledky našich meraní ukazujú, že aj keď je možný vplyv všetkých uvedených faktorov, najvýznamnejším činiteľom sa javí rýchlosť tvorby voľných radikálov a ich reaktivnosť s iným radikálom i s neutrálnou molekulou. Podľa tohto pôsobenia môžeme často rozdeliť látky ovplyvňujúce starnutie na inhibítory, retardéry, iniciátory a katalyzátory oxydácie.

Pri niektorých látkach sa však prejavuje kombinovaný účinok a treba ich preto hodnotiť podľa ich pôsobenia v jednotlivých etapách starnutia, napr. ako „iniciátor-vulkanizátor“ (benzoylperoxyd) a pod.

Podľa reakčných kriviek možno rozoznať typ príslušnej látky. Postupujeme podľa tejto schémy:

I. Čím je molekula antioxydantu (AH) s radikálom kaučuku ( $R\cdot$ ) reaktívnejšia, tým viac predlžuje počiatočnú periódu reakčných kriviek:



Ďalší účinok závisí od reaktivnosti vzniknutého voľného radikálu ( $A\cdot$ ) antioxydantu:

A. s molekulou kaučuku (RH),

B. s radikálom kaučuku.

V prípade A pri type reakcie:



a) ak je radikál ( $A\cdot$ ) inaktívny, krivka je v štacionárnej časti veľmi nízka — *inhibítory*;

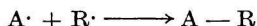
Tab. 1. Účinnok niektorých látok pri svetelnom starnutí kaučuku  
(Ortuťová kremenná výbojka L — 1; vzdialenosť 18 cm; teplota 28° C)

látka	vzhľad 0,5% roztoku kaučuku po 4 hod. trepaní	farba fólie pred ožiarením a po ožiarení	fyz. vzhľad fólie počas ožiarenia	priebeh kriviek reakčnej kinetiky pri rovnako hrubých fóliách				hodnotenie (2% látky na váhu kaučuku) *
				počiatočná perióda v min.	stúpajúci priebeh	polvlnový čas v min.	$\Delta E/CO_{II}$ v štac. časti	
surový kaučuk	hustý sól	bez farby	lepkavá, popraskaná (štac.)	13—15	normálny	45	245	
benzoylperoxyd	hustý žltkastý sól	bez farby	hladká, lesklá, nepopraskaná (štac.)	—	mierne lineárny, od začiatku stúpajúci	3	162	iniciátor-vulkanizátor
tyrozín (L—2)	tekutý sól	bez farby	silne lepkavá (po 37 min.)	25	prudko stúpajúci	60	560	(0,5%) katalyzátor
chinón	tekutý sól	bez farby	popraskaná (po 90 min.)	19	normálny	50	350	katalyzátor
chinhydrón	sól	bez farby	neskoršie popraskaná (po 140 min.)	56	normálny	56	168	inhibitor
hydrochinón	sól	bez farby	nepopraskaná (štac.)	40	zpočiatku oblúkovitý	106	135	inhibitor
pyrogalol	dobře tekutý sól	bez farby	nepopraskaná, nelepkavá, lesklá (štac.)	50	oblúkovitý	120	110	inhibitor
o-nitrofenol	hustý gél	bez farby	silne popraskaná, lepkavá (po 90 min.)	11	stúpanie dost prudké	46	336	katalyzátor
p-nitrofenol	výborne tekutý sól	bez farby	neskoršie mierne popraskaná (štac.)	34	normálny	71	260	retardér
m-nitrofenol	hustý tekutý sól	bez farby	3,5 min, nepopraskaná, hnedá, mierne relatívne pružná (štac.)	29	mierne stúpajúci	91	120	inhibitor
1,2,4-dinitrofenol	tekutý sól	žltkastá hnedá	relatívne pružná, nelepkavá (štac.)	10	oblúkovitý	63	144	katalyzátor-vulkanizátor-inhibitor
aminofenol	dobře tekutý sól	žltkastá po 15. min. silne žltá	nepopraskaná, nelepkavá, relatívne pružná (štac.)	20	normálny	56	155	inhibitor
močovina	hustý gél	bez farby	popraskaná (po 185 min.)	13	rýchlo stúpa	30	292	katalyzátor
tiomočovina	hustý sól	bez farby ružovohnedá už po 3 min.	popraskaná, hladká (štac.)	20	rýchlo stúpa	50	290	katalyzátor
fenyl- $\beta$ -naftyl-amin	sól	bez farby	ružovohnedá už po 3 min.	12	normálny	30	120	katalyzátor-vulkanizátor
nikel-dietyl-ditiokarbamat	dobře tekutý sól	zelenkastá bez farby	hladká (po 90 min.) popraskaná (po 210 min.)	20	veľký, oblúkovitý	142	260	(1,5%) retardér
benzidín	hustý gél	bez farby zožltnutá už po 3 min.	nepopraskaná, nelepkavá (i po 2000 min.)	50	malé stúpnutie po lineárnom začiatku	160	95	inhibitor-vulkanizátor

Poznámka: Urýchľovače oxydácie (iniciátory i katalyzátory) sú v zvislej osi, inhibítory a retardéry sú v horizontálnej osi.

- b) ak je radikál málo aktívny, krivka má nízku štacionárnu časť;  
 c) ak je radikál silne aktívny, reakčná krivka má vysokú štacionárnu časť — *retardéry*.

V prípade B. pri type reakcie:



štacionárna časť reakčnej krivky sa snižuje (rýchly úbytok antioxydantu; typ bočného reťazenia); *najúčinnejší inhibítor*.

II. Čím molekuly prímiesi (KH) ľahšie tvoria svojim rozpadom voľné radikály (iniciátory), tým je počiatočná perióda reakčných kriviek kratšia.

Typ reakcie:



Výška reakčných kriviek pri rovnováhe v štacionárnej časti závisí od koncentrácie katalyzátora. Ak je jeho koncentrácia malá, uplatňuje sa *schéma I*. Pri väčšej koncentrácii platí *schéma III*.

III. Veľké množstvo vznikajúcich radikálov  $R \cdot$  zväčšuje pravdepodobnosť bočného reťazenia ( $R \cdot + R \cdot \longrightarrow R-R$ ). Tým sa reakčné centrá spôsobilé na oxydáciu rýchlo odčerpávajú a vzrast  $C=O$  skupín je menší ako pri čistom kaučuku.

Ak je radikál katalyzátora  $K \cdot$  reaktívny i s radikálom izoprénu  $R \cdot$  ( $K \cdot + R \cdot \longrightarrow KR$ ), odčerpáva sa menej oxydačných centier a krivka bude vyššia ako v prvom prípade, avšak nižšia ako pri čistom kaučuku.

Ten istý priebeh reakčných kriviek sa pozoruje pri vzniku veľkého počtu centier v dôsledku intenzívneho ožiarenia pri nízkej teplote [1].

Na výšku kriviek bude mať podstatný vplyv koncentrácia kyslíka a teplota, ktorá urýchľuje oxydáciu viac ako bočné reťazenie [1]. Vplyvom koncentrácie katalyzátora a určením hraničnej hodnoty, pri ktorej je rýchlosť oxydačná v porovnaní s rýchlosťou vulkanizácie maximálna (najnižšie krivky), budeme sa zaoberať v ďalších prácach v súvislosti so štúdiom vplyvu intenzity ožiarenia a teploty.

Štúdium reakčných kriviek umožňuje sledovať reaktívnosť rôznych typov látok a ich voľných radikálov, a to nielen pri oxydácii kaučuku, ale aj pri iných reťazových mechanizmoch, akými sú polymerácia a starnutie rôznych iných vysokopolymérnych syntetických látok. Na základe našich výsledkov sme zostavili prehľadné tabuľky, kde sú jednotlivé typy slúčenín usporiadané podľa toho, ako ovplyvňujú priebeh svetelného starnutia kaučuku. Všetky merania, na základe ktorých sme tabuľky zostavili, vykonali sme za rovnakých experimentálnych podmienok s jedinou ortuťovou výbojkou. Meranie s tyrozinom sme vykonali s inou výbojkou, a preto nie je do všetkých tabuliek pojaté.

Tab. 1 udáva vlastnosti antioxydantov alebo iniciátorov, ktoré sme skúmali. V tab. 2 je uvedené poradie skúmaných prímiesí, zostavené podľa polvlnových časov. Ako sme uviedli, polvlnový čas nestačí na charakteristiku antioxydačného účinku, najmä vtedy, keď reakčné krivky nemajú rovnaký tvar. Pre charakterizáciu antioxydantu treba poznať priebeh celej reakčnej krivky, kde treba určiť počiatočnú periódu, ako aj výšku štacónárnej časti. Ďalšie dôležité informácie poskytuje štúdium závislosti priebehu kriviek od koncentrácie antioxydantu. V tab. 3 sú usporiadané jednotlivé látky podľa dĺžky počiatočnej periódy v minútach a v tab. 4 sú usporiadané podľa výšky štacónárneho priebehu reakčných kriviek. Tabuľky budú kompletne po doplnení meraniami molekulových váh.

### *Prehľadná schéma*

Dlhá počiatočná perióda — nízka štacónárna časť.

Molekula antioxydantu ľahko reaguje s radikálom kaučuku. Jej vlastné voľné radikály sú s molekulami kaučuku málo reaktívne (inhibítor).

Dlhá počiatočná perióda — vysoká štacónárna časť.

Molekula antioxydantu ľahko reaguje s radikálmi kaučuku. Jej vlastné voľné radikály ľahko reagujú s molekulami kaučuku (retardér).

Tabuľka 2

poradie	látka	polvlnový čas v min.
1	benzoylperoxyd	3
2	močovina	30
2	PBN	30
3	kaučuk	45
4	o-nitrofenol	46
5	chinón	50
5	tiomočovina	50
6	o-aminofenol	56
7	1,2,4-dinitrofenol	63
8	chinhydrón	66
9	p-nitrofenol	71
10	m-nitrofenol	91
11	hydrochinón	106
12	pyrogalol	120
13	nikeldietylditiokarbamát	142
14	benzidín	160

Tabuľka 3

	po- radie	látka	po- čiatočná perióda v min.
katalyzátory v indukčnej perióde	1	benzoylperoxyd	0
	2	1,2,4-dinitrofenol	10
	3	o-nitrofenol	11
	4	PBN	12
	5	močovina	13
	6	k a u č u k	13—15
predlžujú indukčnú periódu	7	chinón	19
	8	nikeldietylditiokarbamát	20
	8	tiomočovina	20
	8	o-aminofenol	20
	9	m-nitrofenol	29
	10	p-nitrofenol	34
	11	chinhydrón	36
	12	hydrochinón	40
	13	pyrogalol	50
	13	benzidín	50

Tabuľka 4

po- radie	látka	$\Delta E C = O_{II}$ v štacionár- nej časti	
1	chinón	350	zvyšujú štacio- nárnu časť
2	o-nitrofenol	336	
3	močovina	292	
4	tiomočovina	290	
5	p-nitrofenol	260	
5	nikeldietylditiokarbamát	260	
6	k a u č u k	245	
7	chinhydrón	168	znižujú štacionárnu časť
8	benzoylperoxyd	162	
9	o-aminofenol	155	
10	1,2,4-dinitrofenol	144	
11	hydrochinón	135	
12	PBN	120	
12	m-nitrofenol	120	
13	pyrogalol	110	
14	benzidín	95	

Krátka počiatková perióda — nízka šacionárna časť.

Molekula ľahko tvorí vlastné voľné radikály, ktoré sú reaktívne s molekulou alebo aj s radikálom kaučuku. V dôsledku veľkej koncentrácie radikálov R· prebieha v neskoršej etape bočné reťazenie (iniciátor-vulkanizátor).

Krátka počiatková perióda — vysoká šacionárna časť.

Molekula ľahko tvorí voľné radikály, pričom sa však neprekročí hodnota hraničnej koncentrácie (iniciátory).

## Súhrn

Vypracovala sa metóda pre hodnotenie účinku antioxydantov a iných látok na priebeh svetelného starnutia kaučuku. Ako kritérium sa použili reakčné krivky závislosti vzrastu C=O skupín od doby ožarovania, stanovené metódou infračervených spektier. Skúmal sa účinok týchto látok: benzoylperoxydu, fenyľ- $\beta$ -naftylamínu, o-nitrofenolu, m-nitrofenolu, p-nitrofenolu, 1,2,4-dinitrofenolu, o-aminofenolu, chinónu, chinhydrónu, hydrochinónu, pyrogalolu, nikeldietylditiokarbamátu, benzidínu, močoviny, tiomočoviny a tyrozínu. Tieto látky boli podľa svojho účinku rozdelené na inhibítory, retardéry a iniciátory oxydácie. Štúdium vplyvu rôznej koncentrácie antioxydantu ukázalo, že jestvuje určitá optimálna koncentrácia, ktorej prekročenie už podstatne nezlepšuje jej pôsobenie. Takisto sa ukázalo, že na posúdenie antioxydačného účinku treba poznať celý priebeh reakčnej krivky vo všetkých fázach starnutia. Ďalej sa ukázalo, že pridanie smesi benzoylperoxydu (iniciátora oxydácie) a pyrogalolu (antioxydantu) vykazuje účinok podľa pomeru oboch zložiek, a to tak, že sa prejaví vulkanizačné pôsobenie peroxydu, ako aj antioxydačné pôsobenie pyrogalolu približne aditívne, t. j. v miere ich vzájomného pomeru. Zo štúdia látok v rade p-chinón, chinhydrón, hydrochinón, pyrogalol vyplýva, že antioxydačné pôsobenie je v úzkej súvislosti s redox-potenciálom systému kaučuk-kyslík-antioxydant.

Porovnávalo sa antioxydačné pôsobenie o-nitrofenolu, m-nitrofenolu, p-nitrofenolu a nezistila sa súvislosť medzi účinkom derivátu a jeho dipólovým momentom. Pri sledovaní vzťahu medzi reakčnou rýchlosťou a štruktúrou prímеси treba brať do úvahy teóriu striedavej indukovanej polarity. Náhradou nitroskupiny aminoskupinou (porovnanie o-nitrofenolu s o-aminofenolom) sa fenolický derivát benzénu stáva antioxydačne účinným. Potvrdilo sa, že fenyľ- $\beta$ -naftylamín nie je v počiatkovej fáze svetelného starnutia účinný ako antioxydant, je však účinný v neskoršej časti.

Štúdium účinku tyrozínu ako jednej zložky prirodzených proteínov surového kaučuku ukázalo, že v surovom kaučuku sú okrem prirodzených antioxydantov aj prirodzené katalyzátory oxydácie a že takéto prirodzené

oxydačno-redukčný systém určuje vlastnosti surového kaučuku. Pretože tento systém môže byť po stránke kvalitatívnej i kvantitatívnej veľmi rozdielny, možno tým vysvetliť príčinu veľkej rozmanitosti v kvalite prirodzeného kaučuku už i pri tom istom druhu. V závere sa konštatuje, že pre ovládnutie reťazového mechanizmu starnutia prirodzeného kaučuku treba voľiť smes rôznych antioxydantov i iniciátorov oxydácie tak, aby sa ovládli všetky fázy a typy reakčných mechanizmov starnutia. Toto možno vykonať na základe príslušných reakčných kriviek. Ich štúdium umožňuje sledovať reaktívnosť rôznych typov látok a ich voľných radikálov, a to nielen pri oxydácii kaučuku, ale aj pri iných reakciách s reťazovým mechanizmom, ako sú polymerácia a starnutie rôznych iných vysokopolymérnych syntetických i prirodzených látok.

Výsledky meraní ukazujú ďalej, že sa antioxydanty zúčastňujú priamo na reakčnom mechanizme a že najvýznamnejším činiteľom pri antioxydačnom pôsobení je rýchlosť tvorby voľných radikálov a ich reaktívnosť s iným radikálom, ako aj s neutrálnou molekulou. Na základe výsledkov sú zostavené prehľadné tabuľky, na ktorých sú jednotlivé slúčeniny usporiadané podľa toho, ako ovplyvňujú priebeh svetelného starnutia kaučuku.

Nakoniec je daná prehľadná schéma reakčného mechanizmu pri štyroch základných typoch reakčných kriviek, a to s dlhou počiatočnou a nízkou štacionárnou časťou, s dlhou počiatočnou a vysokou štacionárnou časťou, s krátkou počiatočnou a nízkou štacionárnou časťou a konečne s krátkou počiatočnou a vysokou štacionárnou časťou.

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

ДЕЙСТВИЕ СВЕТА (влияние противостарителей)

В. КЕЛЛЕ, А. ТКАЧ

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

### Выводы

Разработан метод для оценивания действия антиоксидантов и других веществ на ход старения каучука под действием света. Критерием были кривые зависимости роста групп С=О от времени облучения, определенные методом инфракрасных спектров. Исследовано действие следующих веществ: перекиси бензоила, фенил-β-нафтамина, о-нитрофенола, м-нитрофенола, п-нитрофенола, 1, 2, 4-динитрофенола, о-аминофенола, хинона, хингидрона, гидрохинона, пирогаллола, диэтил-дитио-карбаминоксилого никеля, бензидина, мочевины, тиомочевины и тирозина. Эти вещества по своему действию разделены на ингибиторы, ретардеры и катализаторы окисления. Исследование влияния разной концентрации антиоксиданта показало, что имеется известная оптимальная концентрация, превышение которой уже существенным образом не улучшает его действие. Тем самым образом показано, что для оценивания

противоокислительного действия нужно познать весь ход кривой реакции во всех фазах старения.

Показано далее, что добавка смеси перекиси бензоила (ускорителя окисления) и пирогаллота (антиоксиданта) оказывает действие согласно отношению обоих компонентов, именно таким образом, что вулканизационное действие перекиси и антиоксидационное действие пирогаллота проявляется приблизительно адитивно, т. е. по мере их взаимного отношения. Из исследования веществ в ряду п-хинон, хингидрон, гидрохинон, пирогаллол, вытекает, что противоокислительное действие тесно связано с окислительно-восстановительным потенциалом системы каучук-кислород-антиоксидант.

Сопоставлены антиоксидационные действия о-, м-, п- нитрофенола и не обнаружена связь между действием производного и его дипольным моментом. При рассмотрении отношения между скоростью реакции и строением нужно принимать во внимание теорию переменной индуцированной полярности. Замещением нитрогруппы аминной группой (сопоставление о-нитрофенола с о-аминофенолом) фенольное производное бензола становится противоокислителем. Подтверждено, что фенол- $\beta$ -нафтиламин в начальной фазе старения вызванного светом, не действует противоокислительно, но в позднейшей фазе он является антиоксидантом. Исследование мочевины приводит к выводу, что первичная амино-группа одна не достаточна для того, чтобы вещество было антиоксидантом.

Исследование действия тирозина, который является одной из составных частей натуральных протеинов сырого каучука, показало, что в сыром каучуке кроме натуральных противоокислителей имеются также натуральные катализаторы окисления и что такая натуральная окислительно-восстановительная система определяет свойства сырого каучука. Эта система может быть с качественной и количественной точки зрения очень разнообразной; этим можно объяснить причину большей разнообразности в качестве натурального каучука, даже и у того же самого сорта. В заключении констатировано, что для овладения цепным механизмом старения каучука можно выбрать смесь разных антиоксидантов и катализаторов окисления так, чтобы овладеть всеми фазами и типами механизмов реакции старения. Это можно сделать на основании соответствующих кривых реакций. Их изучение делает возможным исследование реактивности разных типов соединений и их свободных радикалов, а именно не только у окисления каучука, но и у других реакций, имеющих цепный механизм, какими являются полимерация и старение разных других высокополимерных синтетических и натуральных соединений.

Результаты измерений показывают далее, что антиоксиданты участвуют прямо в механизме реакций и что самым значительным фактором у противоокислительного действия является скорость образования свободных радикалов и их реактивность с другим радикалом и с нейтральной молекулой. На основании результатов составлены наглядные таблицы, в которых отдельные соединения расположены по своему влиянию на ход старения под действием света.

Наконец дана наглядная схема механизма у четырех основных типов кривых, а именно кривых с длинной начальной и низкой стационарной частью, с длинной начальной и высокой стационарной частью, с краткой начальной и низкой стационарной частью и наконец, с краткой начальной и высокой стационарной частью.

Получено в редакции 14-го апреля 1953 г.



**UNTERSUCHUNG DER REAKTIONSKINETIK DER ALTERUNG  
VON NATURKAUTSCHUK MITTELS DES INFRAROT-SPEKTROGRAPHEN (III)  
WIRKUNG VON LICHT (EINFLUSS VON ANTIOXYDANTEN)**

V. KELLÖ, A. TKÁČ

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

**Zusammenfassung**

Es wurde eine Methode zur Bewertung der Wirkung von Antioxydanten und anderen Stoffen auf den Verlauf der Lichtalterung von Kautschuk ausgearbeitet. Als Kriterium wurden die Reaktionskurven der Abhängigkeit des Anwuchses der C=O Gruppen von der Bestrahlungsdauer angewendet. Die Wirkung folgender Stoffe wurde geprüft: Benzoylperoxyd, Phenyl-β-naphtylamin, o-Nitrophenol, m-Nitrophenol, p-Nitrophenol, 1,2,4-Dinitrophenol, o-Aminophenol, Chinon, Chinhydron, Hydrochinon, Pyrogallol, Nickel-diethylthiocarbamat, Benzidin, Harnstoff, Thioharnstoff und Thyrozin. Diese Stoffe wurden je nach ihrer Wirkung auf Inhibitoren, Verzögerer und Initiatoren der Oxydation eingeteilt. Das Studium des Einflusses der verschiedenen Antioxydantenkonzentration hat gezeigt, dass eine bestimmte optimale Konzentration existiert, durch deren Überschreitung keine wesentliche Besserung erreicht wird. Ebenso hat es sich gezeigt, dass zur Beurteilung des Antioxydationseffektes der ganze Verlauf der Reaktionskurve in allen Alterungsphasen erkannt werden muss. Die Zugabe eines Gemisches von Benzoylperoxyd (Oxydationsinitiator) und Pyrogallol (Antioxydant) wirkt nach dem Verhältniss beider Bestandteile u. z. äussert sich die Vulkanisierwirkung des Peroxyds, sowie die Antioxydationswirkung des Pyrogallols ungefähr additiv, d. i. je nach ihrem gegenseitigem Verhältnis. Aus dem Studium der Stoffe in der Reihe p-Chinon, Chinhydron, Hydrochinon und Pyrogallol folgt, dass die Antioxydationswirkung in engem Zusammenhang mit dem Redoxpotentialsystem Kautschuk-Sauerstoff-Antioxydant ist.

Die Antioxydationswirkung von o-Nitrophenol, m-Nitrophenol, p-Nitrophenol wurde verglichen, wobei kein Zusammenhang zwischen der Wirkung des Derivates und seinem Dipolmoment gefunden wurde. Bei der Beobachtung der Beziehungen zwischen Reaktionsschnelligkeit und Struktur der Beimischungen muss die Theorie der wechselnden induzierten Polarität in Betracht gezogen werden. Das Phenolderivat des Benzens wird durch Ersatz der Nitrogruppe durch eine Aminogruppe antioxydativ wirksam. Es hat sich bestätigt, dass Phenyl-β-naphtylamin in der Anfangsphase der Lichtalterung als Antioxydant nicht wirksam ist, doch im späteren Teil über Wirksamkeit verfügt.

Das Studium der Wirkung von Thyrozin als Bestandteil der natürlichen Proteine von Rohkautschuk hat gezeigt, dass ausser natürlichen Antioxydanten auch natürliche Oxydationskatalysatoren vorhanden sind. Dieses natürliche Redoxsystem bestimmt die Eigenschaften des Rohkautschuks. Da dieses System qualitativ und quantitativ grosse Differenzen aufweisen kann, erklärt sich die grosse Qualitätsverschiedenheit von Rohkautschuk der gleichen Sorte. Abschliessend wird konstatiert, dass zur Beherrschung des Kettenmechanismus ein derartiges Gemisch von Antioxydanten und Katalysatoren zu wählen ist, damit alle Phasen und Typen der Reaktionsmechanismen beherrscht werden. Dies kann auf Grund der betreffenden Reaktionskurven durchgeführt werden. Ihr Studium ermöglicht die Reaktivität verschiedener Substanztypen und ihrer freien Radikale zu verfolgen u. z. nicht nur bei der Oxydation von Kautschuk, sondern auch bei anderen Reaktionen mit Kettenmechanismus, wie es die Polymerisation und Alterung verschiedener anderer hochpolymerer synthetischer und natürlicher Stoffe ist.

Die Ergebnisse der Messungen zeigen weiter, dass die Antioxydanten direkt am Reaktionsmechanismus beteiligt sind. Der bedeutendste Faktor bei der Antioxydationswirkung ist die Bildungsschnelligkeit von freien Radikalen und deren Reaktivität mit einem anderen Radikal sowie mit einem neutralen Molekül. Auf Grund der Ergebnisse sind übersichtliche Tabellen zusammengestellt worden, in denen die einzelnen Verbindungen nach ihrem Einfluss auf den Verlauf der Kautschukalterung angeführt sind.

Abschliessend wird ein übersichtliches Schema des Reaktionsmechanismus bei vier Grundtypen von Reaktionskurven gegeben u. z. mit einem langen Anfangsteil und einem tiefen stationären Teil, mit einem langen Anfangsteil und einem hohen stationären Teil, mit einem kurzen Anfangsteil und einem tiefen stationären Teil und endlich mit einem kurzen Anfangsteil und einem hohen stationären Teil.

In die Redaktion eingelangt den 14. IV. 1953

## LITERATÚRA

1. Tkáč A., Kellö V., Chem. zvesti 7, 257, II (1953).
2. Kellö V., Tkáč A., Chem. zvesti 7, 129, I (1953).
3. Blake J. T., Bruce P. L., Ind. Eng. Chem. 33, 1198 (1941); Rubber Chem. Techn. 12, 181 (1939).
4. Field J. E., Woodford D. E., Gelman S. D., *High-polymer physics — Symposium — Edited by H. A. Robinson*, New York 1949, 28.
5. D'Or L., Kössler I., *Extrait du IIIe Congrès National des Sciences*, Bruxelles, 30. V.—3. VI. 1950.
6. Stevens H. P., J. Soc. Chem. Ind. 35, 872 (1916).
7. Biilmann, Ann. chim. phys. 15, 109 (1921); Trans. Faraday Soc. 19, 57 (1923).  
Biilmann, Lund, Ann. chim. phys. 16, 321 (1921);  
Biilmann, Krarup, J. Chem. Soc. 125, 1954 (1924).
8. Bolland J. L., Ten Have P., Discussions of the Faraday Soc. 2, 252 (1947).
9. Semjonov A. N., Usp. chim. 20, 673 (1951).
10. Bagdasar'jan M. S., Ž. fiz. chim. 23, 790 (1949).
11. Williams, Krichman, J. Amer. Chem. Soc. 49, 1878 (1927).
12. Hückel W., *The dipole Moment and the Velocity of Reaction*, v knihe P. Debye, *The dipole moment and chemical structure*, London 1931, 79.
13. Hückel W., *The dipole Moment and the Velocity of Reaction*, v knihe P. Debye, *The dipole Moment and the Velocity of Reaction*, London 1931, 88.
14. Meerwien, Ber. 53, 1815 (1920); 55, 2500 (1922); Annalen der Chemie 435, 207 (1924).
15. Vorländer, Ber. 37, 1646 (1904); 52, 263 (1919).
16. Allan, Oxford, Robinson, Smith, J. Chem. Soc., No 1, 404 (1926).
17. Pinazzi C., Rev. gén. Caoutchouc 28, 567 (1951).
18. Tristram G. R., Biochemical J. 34, 301 (1940).
19. Stevens H. P., *Rubber Photogels and photovulkanizates*, v knihe Kraemer E. O., *Scientific Progress in the Field of Rubber and Syntetic Elastomer*, New York 1946, 387.
20. Bondy H. F., Rev. gén. Caoutchouc 11, 1, 6, 9 (1934).
21. Spence D., Ferry J. D., J. Amer. Chem. Soc. 59, 1648 (1937).
22. Kirchoff F., Gummi Ztg. 44, 252 (1929).
23. Kirchoff F., Kautschuk 9, 70 (1933).
24. Carpenter A. S., Ind. Eng. Chem. 37, 187 (1947).

Došlo do redakcie 14. IV. 1953