

Štúdium tepelnej deštrukcie prírodného kaučuku odrazovou metódou

P. KRÁLIK

*Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Počas tepelnej deštrukcie polymérnych látok nastáva podstatná zmena ich vnútornej štruktúry, čo vplýva aj na mechanické vlastnosti. Mechanické vlastnosti polymérov sa skúmajú statickými a dynamickými metódami. Pozoruhodné výsledky o priebehu tepelnej deštrukcie kaučuku a iných polymérov sa dosiahli štúdiom napäťovej relaxácie [1—6]. Porovnaním prerušovaných a kontinuálnych testov vykonaných touto metódou možno posúdiť zmeny, ktoré sú spôsobené prerušením, resp. priečnym reťazením makromolekulových reťazcov [1, 7—9]. Aplikácia uvedenej metódy umožňuje posúdiť vplyv inhibítorov, antioxydantov a pod. [9—12].

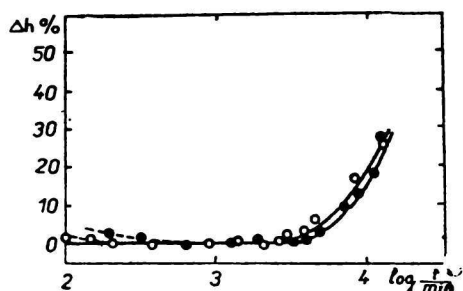
Viskozitno-elastické vlastnosti polymérnych látok charakterizujeme relaxačným, resp. retardačným spektrom [1] (str. 40). Oblasť vyšších relaxačných časov možno stanoviť statickými metódami. Aplikácia dynamických metód umožňuje rozšíriť spektrum aj na veľmi nízke hodnoty relaxačných časov. Spektrum v tejto oblasti závisí od niektorých parametrov, ktoré značne vplývajú na mechanické vlastnosti polymérnych látok (vplyv distribúcie molekulovej váhy, rozličných substituentov, priečneho reťazenia a pod.) [14—16].

Stanovenie odrazovej elasticity predstavuje jednoduchú a rýchlu dynamickú metódu. Okrem starších výsledkov štúdia odrážavosti rozličných druhov kaučukov [17—19] pozoruhodné výsledky dosiahli touto metódou G. Natta, G. Crespi a M. Bruzzzone [20] pri sledovaní kopolyméru etylén—propylén. Ukázalo sa, že na závislosť odrazu testovacieho telieska od teploty vplýva hodnota strednej molekulovej váhy, distribúcie reťazcov i zloženie kopolyméru. Odrazová metóda umožňuje študovať vplyv substituentov [21], vulkanizácie [22] a pod. Novšie výsledky štúdia starnutia izolačných filmov [23] poukazujú na uspokojivú zhodu s inými metódami, čo je dobrým predpokladom použitia metódy pre úplnejšie posúdenie deštrukčných zmien fyzikálnych vlastností prírodného kaučuku.

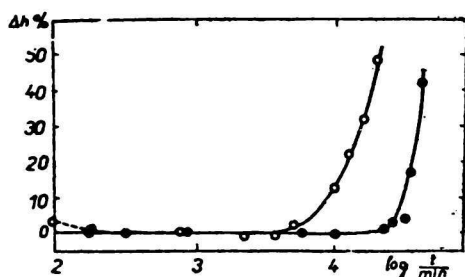
Experimentálna časť

Meracie zariadenie

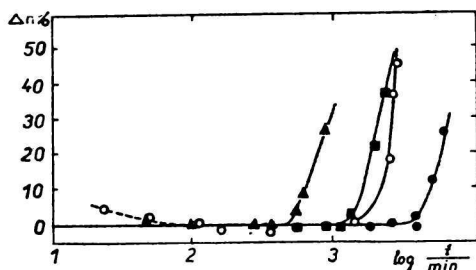
Odrazová výška ocelevej guľôčky pri teplotách deštrukcie 80—150 °C v závislosti od času sa stanovila v zariadení podľa M. Gordona a B. M. Griesonsa [24]. Vzorky sa na konštantnej teplote udržiavali impulzovým regulátorom teploty (zn. Metra Kritzv)



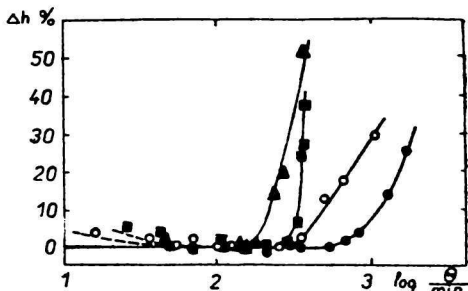
Obr. 1. Závislosť relatívneho poklesu odrazovej výšky Δh % od $\log t/\text{min}$ vzoriek bieleho krepu pri 80 °C.
○ 2,15 mm; ● 2,35 mm.



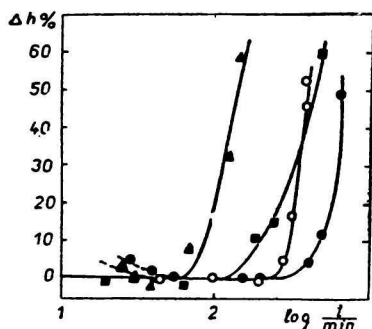
Obr. 2. Závislosť relatívneho poklesu odrazovej výšky Δh % od $\log t/\text{min}$ vzoriek bieleho krepu pri 80 °C.
○ 2,7 mm; ● 3,9 mm.



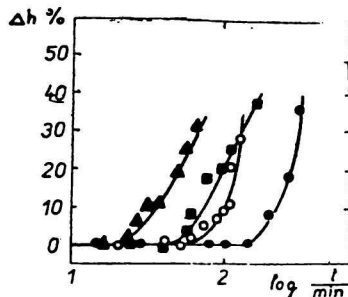
Obr. 3. Závislosť relatívneho poklesu odrazovej výšky Δh % od $\log t/\text{min}$ vzoriek bieleho krepu pri 100 °C.
▲ 1,75 mm; ■ 2,6 mm; ○ 3,15 mm; ● 4,1 mm.



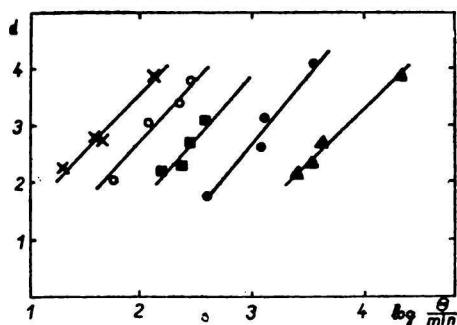
Obr. 4. Závislosť relatívneho poklesu odrazovej výšky Δh % od $\log \Theta/\text{min}$ vzoriek bieleho krepu pri 120 °C.
▲ 2,2 mm; ■ 2,3 mm; ○ 2,7 mm; ● 3,1 mm.



Obr. 5. Závislosť relatívneho poklesu odrazovej výšky Δh % od $\log t/\text{min}$ vzoriek bieleho krepu pri 130 °C.
▲ 2,05 mm; ■ 3,05 mm; ○ 3,4 mm; ● 3,8 mm.

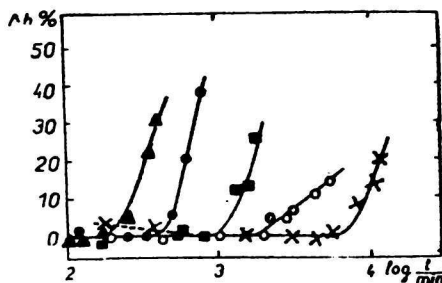


Obr. 6. Závislosť relatívneho poklesu odrazovej výšky Δh % od $\log t/\text{min}$ vzoriek bieleho krepu pri 150 °C.
▲ 2,25 mm; ■ 2,75 mm; ○ 2,8 mm; ● 3,9 mm.



Obr. 7. Vplyv hrúbky vzorky d (v mm) bieleho krepu na dĺžku indukčnej periódy Θ .

▲ 80 °C; ● 100 °C; ■ 120 °C; ○ 130 °C; × 150 °C.



Obr. 8. Závislosť relatívneho poklesu odrazovej výšky Δh % od $\log t/\text{min}$ vzoriek latexu.

× 100 °C; ○ 120 °C; ■ 130 °C; ● 140 °C; ▲ 150 °C.

s pomocným relé, ktorým sa vypína elektrické zahrievanie vzorky pri prekročení danej teploty. Ako indikátor teploty sa použil termočlánok Pt/Rh-Pallaplat-Pt/Rh. Teplota sa určovala z kalibračnej závislosti $\text{EMS} = f(T)$, pričom napätie sa zisťovalo krátkodobým prepnutím na milivoltmeter (vnútorný odpor 113,3 Ω , zn. Metra tDLL). Teplota sa udržiavala na konštantnej hodnote s presnosťou $\pm 0,5$ až 1 °C. Odrazová výška testovacieho telieska o hmotnosti $m = 0,13$ g sa odčítavala vizuálne, pričom chyba v odčítaní bola ± 1 % z dopadovej výšky 15 cm.

Príprava vzoriek

Vzorky sme získavali odlieváním a odparením 3 % roztoku bieleho krepu v benzéne, resp. z latexu. Z takto pripravených fólií sa vykrojili kruhové vzorky s povrchom 1 cm². Po kontinuítnej extrakcii studeným metanolom a potom acetónom sa vzorky sušili prúdom dusíka a nad P₂O₅. Extrahované vzorky obsahovali:

biely krep	0,25 % popola,	0,76 % dusíka;
latex	0,40 % popola,	0,55 % dusíka.

Odrážavosť ovplyvňuje podložka vzorky podľa druhu a hrúbky skúmaného materiálu [24]. Stanovili sme preto minimálnu hrúbku vzoriek kaučuku pri teplotách destrukcie, nad ktorou sa už neuplatňuje materiál podložky. Pre použitú testovaciu guľôčku minimálna hrúbka bola 1,7 mm.

Výsledky

Pri posúdení stability vzoriek sa sledovala závislosť relatívneho poklesu maximálnej odrazovej výšky Δh % pri danej teplote od času destrukcie na vzduchu. Výsledky pre vzorky bieleho krepu o rôznej hrúbke sú znázornené na obr. 1 až 6. Počiatočný vzostup odrazovej výšky na maximálnu hodnotu (na obrázkoch vyznačený čiarkovane) je pravdepodobne spôsobený zvyškami extrahovadiel, ktoré sa postupne odstraňujú difúziou. Zmena elasticity vzoriek sa na kinetických krivkách prejavuje po určitom čase — indukčnej perióde. Vzrast jej dĺžky Θ s hrúbkou vzorky vidieť na obr. 7. Jej hodnota klesá

zvýšením teploty. Pokles odrazovej výšky na nízke hodnoty vykazuje veľký rozptyl nameraných hodnôt, pretože vzorky sa stávajú značne lepkavými. Stanovenie latexových vzoriek o rovnakej hrúbke 3 mm je uvedené na obr. 8.

Diskusia

Podľa výsledkov spektroskopického štúdia [25–27], chemickej napäťovej relaxácie [1] a iných metód sa predpokladá, že pri tepelnooxydačnej deštrukcii kaučuku dochádza k prerušovaniu makromolekulových reťazcov, ako aj k ich priestorovému reťazeniu [28], čo závisí od podmienok reakcie, prímiesí a pod. Základným problémom tohto procesu sa javí vplyv kyslíka. Už malé množstvo absorbovaného kyslíka spôsobuje podstatnú zmenu molekulovej váhy [29–32], s čím súvisí i zmena fyzikálnych vlastností [33]. Ako ukázali spektroskopické merania, mechanické vlastnosti kaučuku sa menia omnoho skoršie, než môžeme zistiť štruktúrne viazaný kyslík spektroskopicky [34]. S týmito zmenami súvisí aj strata elastických vlastností, čo sme sledovali odrazovou metódou.

Odrazová výška h_r závisí od množstva absorbovanej mechanickej energie, čo súvisí so štruktúrou skúmanej látky. Pri tepelnej deštrukcii nastáva podstatné odbúranie prírodného kaučuku, v dôsledku čoho poklesne odrazová výška Δh . Zmena štruktúry reťazcov pri danej teplote vplýva na hodnoty segmentálneho pohybu, čo sa prejaví v tej oblasti relaxačného spektra, ktorá zodpovedá príslušnej frekvencii deformácie.

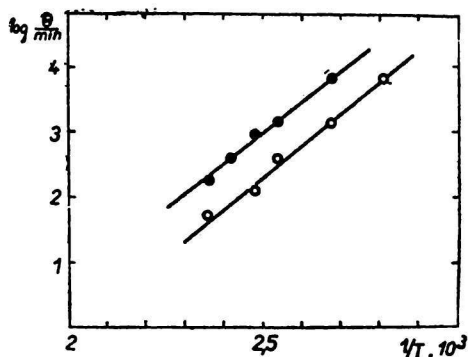
Zmeny odrazovej elasticity sme kineticky sledovali nad teplotou maximálnej absorpcie mechanickej energie pri uvedenej metóde. Táto oblasť je citlivá na zmenu distribúcie molekulových váh [35], čo súvisí s pohyblivosťou reťazcov, ktorá závisí od substituentov reťazca a vzájomného prepletenia. Vytvorenie priečných väzieb zabrzďuje pohyblivosť segmentov reťazcov; prejaví sa to poklesom absorpcie mechanickej energie v uvedenej oblasti [22], ako aj rozšírením odrazového relaxačného spektra v okolí teploty minimálneho odrazu $T_{\min}$. Primiešanie plastifikátorov do polyméru znižuje vzájomné pôsobenie reťazcov, čo sa prejaví znížením teploty sklovitosti T_g , rozšírením absorpčnej oblasti a jej posunom k nižším teplotám [14, 22]. Pri nadbytku plastifikátora vznikajú dve absorpčné oblasti [35], pretože dochádza k oddeleniu plastifikátora od polymérnej fázy.

V našich podmienkach, ako sa zistilo pri neextrahovaných vzorkách rovnakého kaučuku [32], dochádza k podstatnej zmene molekulovej váhy. Podľa uvedeného môžeme predpokladať, že pokles odrazovej výšky súvisí predovšetkým so zmenou molekulovej váhy. Pri dostatočnom stupni deštrukcie sa podstatne zníži prepletenie reťazcov, čím sa zvyšuje ich pohyblivosť a nastáva väčšia absorpcia mechanickej energie. Súčasne sa môže uplatňovať vplyv vznikajúcich nízkomolekulových látok, ktoré môžu pôsobiť ako plastifikátor.

Tento vplyv je markantný až v neskorších štádiách deštrukcie. V tomto štádiu sú už merania nereprodukovateľné.

Uvedené predpoklady zodpovedajú výsledkom M. Gordona a B. M. Grievsona [24], ktorí študovali vplyv molekulovej váhy polyvinylacetátu na odrazivosť pri rôznych teplotách. Zistilo sa, že podstatnejší pokles odrazovej výšky nastáva v oblasti $T > T_{\min}$ až po dostatočnom znížení molekulovej váhy. Vplyv prepletenia reťazcov i medzimolekulových síl môžeme kvalitatívne prirovnať ku vplyvu sieťovania. Vzrast pričných väzieb v tejto oblasti zvyšuje odrazovú výšku. Ak medzimolekulové sily i prepletenie dosahujú značné hodnoty, možno predpokladať, že sa to prejaví podobným spôsobom ako pri pričnom reťazení. Pri poklese vzájomnej súdržnosti odrazová výška klesá.

Priame porovnanie našich meraní so spektroskopickými výsledkami nie je možné, pretože uvedenou metódou nemôžeme merať tenké fólie. Kinetické štúdium ukázalo [25], že lepkavosť pri tepelnej deštrukcii extrahovaných vzoriek rovnakého kaučuku nastáva na začiatku náhleho vzrastu štruktúrne viazaného kyslíka. S postupným vzrastom oxydácie sa lepkavosť zväčšuje. Predpokladáme preto, že náhla zmena fyzikálnych vlastností, vyjadrená markantnou zmenou odrazovej výšky, nastáva až po určitej rýchlosti dezagregácie, ktorá sa dosiahne po určitom čase — indukčnej perióde. Zo závislosti dĺžky indukčnej periódy θ od absolútnej teploty sa stanovila aktivačná energia tepelnej deštrukcie pre vzorku o hrúbke 3 mm (obr. 9). Príslušné hodnoty θ sme získali interpoláciou hodnôt uvedených na obr. 7, pre vzorky latexu zo závislosti na obr. 8. Vypočítaná aktivačná energia deštruktívneho procesu je 21 ± 1 kcal/mól, čo sa prakticky zhoduje s hodnotami, ktoré získal S. Ůre [9] z kinetických údajov chemickej napätovej relaxácie, ako aj s hodnotami spektroskopického stanovenia a iných metód [36, 37]. Podobný výsledok sme získali pre vzorku latexu o rovnakej hrúbke. Rozdiel v obidvoch materiáloch sa prejavuje nerovnakou stabilitou, čo pravdepodobne súvisí s rozdielnym obsahom zvyškových prímiesí, prípadne s rozdielnymi hodnotami prepletenia reťazcov.



Obr. 9. Závislosť logaritmu indukčnej periódy od T^{-1} .
● latex; ○ biely krep.

Súhrn

Aplikovala sa odrazová dynamická metóda na posúdenie stability vzoriek prírodného kaučuku, pripravených z bieleho krepu a z latexu. Meralo sa metódou podľa M. Gordona a B. M. Griesona v teplotnom intervale 80—150 °C.

Počiatočná maximálna odrazová výška pri určitej teplote ostáva konštantná v určitom časovom intervale, ktorý pre danú teplotu a danú látku charakterizuje príslušnú indukčnú periódu. Po uplynutí indukčnej periódy nastáva náhly pokles odrazovej výšky, čo súvisí s rýchlosťou deštrukcie kaučukových reťazcov. Pri veľkej dĺžke reťazcov značne vplýva ich prepletenie na elastické vlastnosti skúmaného kaučuku. Vplyv tohto prepletenia je podstatne nižší pri kratších reťazcoch. Možno teda predpokladať, že pokles odrazovej výšky nastáva po určitom stupni deštrukcie, ktorý je sprevádzaný podstatným poklesom molekulovej váhy.

Zo závislosti dĺžky indukčnej periódy od teploty sa stanovila efektívna aktivačná energia tepelnej deštrukcie prírodného extrahovaného kaučuku na vzduchu. Táto je pri oboch vzorkách v rámci experimentálnych chýb rovnaká (21 ± 1 kcal/mol) a dobre súhlasí s výsledkami iných metód.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА МЕТОДОМ ОТРАЖЕНИЯ

П. Кралик

Кафедра физической химии Словацкого политехнического института, Братислава

Был применен отражательный динамический метод для оценки устойчивости образцов натурального каучука, приготовленных из светлого крепа и из латекса. Измерения проводились по методу Гордона и Гривсона в интервале температур 80—150°C.

Первоначальная максимальная высота отражения при определенной температуре остается постоянной в определенном интервале времени, который при данной температуре для данного вещества характеризует соответствующий индукционный период. После окончания индукционного периода происходит резкое понижение высоты отражения, что связано со скоростью деструкции каучуковых цепей. Переплетение при большой длине цепей оказывает сильное влияние на эластические свойства исследуемого каучука. При более коротких цепях переплетение влияет на много меньше и следовательно можно предполагать, что понижение высоты отражения происходит после определенной степени деструкции, сопровождающейся существенным понижением молекулярного веса.

На основе зависимости продолжительности индукционного периода от температуры была установлена эффективная энергия активации термодеструкции натурального экстрагированного каучука на воздухе. Она для обоих образцов в пределах ошибки опыта является одинаковой (21 ± 1 ккал/моль) и хорошо согласуется с результатами других методик.

STUDIUM DER THERMISCHEN DESTRUKTION VON NATURKAUTSCHUK
MITTELS RÜCKPRALLMETHODE

P. Králik

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Zur Beurteilung der Stabilität der aus Weisscrepe und Latex hergestellten Naturkautschukproben wurde die dynamische Rückprallmethode angewandt. Die Messungen wurden mittels Methode von Gordon und Grieseson im Temperaturbereich von 80—150 °C durchgeführt.

Die anfängliche maximale Rückprallhöhe bei einer bestimmten Temperatur bleibt in einem gewissen Zeitintervall konstant. Dieser Zeitabschnitt stellt für die betreffende Temperatur und untersuchte Substanz die entsprechende Induktionsperiode dar. Nach dem Ablauf der Induktionsperiode tritt ein rasches Herabsinken der Rückprallhöhe ein; dies ist im Zusammenhang mit der Destruktionsgeschwindigkeit der Kautschukketten. Im Falle grosser Kettenlänge werden die elastischen Eigenschaften des untersuchten Kautschuks durch die Kettendurchflechtung beträchtlich beeinflusst. Bei kürzeren Kautschukketten ist der Einfluss dieser Kettendurchflechtung wesentlich geringer. Man kann also annehmen, dass die Verminderung der Rückprallhöhe nach einem bestimmten Destruktionsgrad unter wesentlicher Abnahme des Molekulargewichtes eintritt.

Die effektive Aktivierungsenergie der thermischen Destruktion (an der Luft) des extrahierten Naturkautschuks wurde auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Induktionsperiode ermittelt. Der Wert dieser Aktivierungsenergie ist im Rahmen der experimentellen Fehler bei beiden Kautschukproben derselbe (21 ± 1 kcal/Mol) und ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Methoden.

LITERATÚRA

1. Berry J. P., Treloar L. R. G., v knihe: *Die Physik der Hochpolymeren IV* (red. H. A. Stuart), 361. Springer-Verlag, Berlin 1956.
2. Tobolsky A. V., Prettyman I. B., Dillon J. H., *J. Appl. Phys.* **15**, 380 (1944).
3. Tobolsky A. V., Andrews R. D., *J. Chem. Phys.* **13**, 3 (1945).
4. Andrews R. D., Mesrobian R. B., Tobolsky A. V., *India Rubber World* **1945**, May, 112.
5. Tobolsky A. V., Andrews R. D., Hanson E. E., *J. Appl. Phys.* **17**, 352 (1946).
6. Tobolsky A. V., *J. Appl. Phys.* **27**, 673 (1956).
7. Tobolsky A. V., Andrews R. D., *J. Chem. Phys.* **13**, 145 (1945).
8. Tobolsky A. V., Mercurio A., *J. Appl. Polymer Sci.* **2**, 186 (1959).
9. Øre S., *On the Oxydative Stress Relaxation of Natural Rubber Vulcanised with Di-tert-butyl peroxide*. Oslo University Press (1958); *Acta Chem. Scand.* **9**, 1024 (1955).
10. Mesrobian R. B., Tobolsky A. V., *Ind. Eng. Chem.* **41**, 1496 (1949).
11. Dunn J. R., Fogg S. G., *J. Appl. Polymer Sci.* **2**, 367 (1959).
12. Dunn J. R., *J. Appl. Polymer Sci.* **4**, 161 (1960); *Kautschuk u. Gummi* **14**, WT 114 (1961).
13. Dunn J. R., Scalan J., *Trans. Faraday Soc.* **57**, 160 (1961).
14. Schmieder K., Wolf K., *Das Relaxationsverhalten der Materie* (Editor F. H. Müller) II. Marburger Diskussions-tagung 2.—4. 10. 1953, 157. Steinkopf, Darmstadt.

15. Nagamatsu K., *J. Japan Soc. Test. Mater* **8**, 326 (1959).
16. Nagamatsu K., Yoshitomi T., *J. Colloid Sci.* **14**, 377 (1959).
17. Boonstra B. B. S. T., *J. Rubber Ind.* **119**, 4 (1950).
18. Mullins L., *Trans. Inst. Rubber Ind.* **22**, 235 (1947).
19. Stöcklin P., *Kautschuk* **15**, 118 (1938); **18**, 151 (1942); **19**, 3 (1943).
20. Natta G., Crespi G., Bruzzone M., *Kautschuk u. Gummi* **14**, WT 54 (1961).
21. Dingle A. D., *Chem. Canad.* **12**, 32 (1960).
22. Jenckel E., Klein E., *Naturforsch.* **7a**, 609 (1952).
23. Bridge L., Simpson W., *Symposium of Thermostability of Polymers*, London, 21. až 23. 9. 1960.
24. Gordon M., Grieverson B. M., *J. Polymer Sci.* **29**, 9 (1958).
25. Tkáč A., Kellö V., Hrivíková J., *Chem. listy* **49**, 1587 (1955).
26. Tkáč A., Kellö V., Hrivíková J., *Chem. zvesti* **8**, 3 (1954).
27. Tkáč A., Kellö V., *J. Polymer Sci.* **31**, 291 (1958).
28. Grassie N., *Chemistry of High Polymers*, London 1956; ruský preklad Moskva 1959, 163.
29. Farmer E. H., Sundralingham A., *J. Chem. Soc.* **1943**, 125.
30. Kohman G. T., *J. Phys. Chem.* **33**, 226 (1929).
31. Dogadkin B. A., Soboleva I. G., *Ž. fiz. chim.* **26**, 72 (1952).
32. Vávra J., *Kandidátska dizertačná práca*. Komenského univerzita, Bratislava 1961.
33. Houwink R., *Kautschuk* **17**, 77 (1941).
34. D'Or L., Kössler I., *Extrait du IIIe Congrès National des Sciences*, Bruxelles, 30. 5. až 3. 6. 1950.
35. Karas G. C., Wartburton S., *British Plastics* **34**, 131 (1961).
36. Kellö V., Tkáč A., Hrivíková J., *Chem. listy* **49**, 1433 (1955).
37. Kuzminskij A. S., Ležnev N. N., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **70**, 1021 (1950).

Do redakcie došlo 20. 2. 1963

Adresa autora:

Inž. Peter Králík, Katedra fyzikálnej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.