

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. С. ЗУЕВ и А. С. КУЗЬМИНСКИЙ

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СВЕТОСТАРЕНИЯ ВУЛКАНИЗАТОВ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 21 IV 1953)

1. Воздействие света на резиновые изделия почти всегда сопровождается повышением их температуры; кроме того, на основании ряда литературных данных можно предположить, что существует более тесная связь между процессами светового и теплового старения вулканизатов.

Как известно, скорость чисто фотохимических реакций мало зависит от температуры. Эта зависимость будет заметной, например, в следующих случаях: 1) при параллельном развитии фото- и термореакции, причем если обе эти реакции развиваются независимо друг от друга, должна наблюдаться аддитивность их скоростей; 2) при общности отдельных этапов и промежуточных продуктов реакций, а также при взаимной активации фото- и термопроцессов. В этом случае изменение температуры (до известного предела) должно приводить к изменению скорости фотохимической реакции большему, чем аддитивное. Для ряда вулканизатов это подтверждается опытом. Так например, имеются данные, что светостарение вулканизата НК резко ускоряется при увеличении температуры от 25 до 75—100° (1, 2), то же относится и к вулканизату бутилкаучука (3).

Нами исследовалось тепловое, световое и тепло-световое старение пленок толщиной около 100  $\mu$  ненаполненных вулканизатов типичного структурирующегося каучука СКБ и деструктурирующегося бутилкаучука. Освещение пленок СКБ производилось в термостате при 25 и 80° ртутно-кварцевой лампой ПРК-7 через стекло пирекс и слой дистиллированной воды.

Расстояние от центра лампы до образца 15 см. В качестве чувствительного показателя изменений, происходящих при старении вулканизата, было выбрано отношение условного модуля эластичности освещенной пленки через 30 мин. от начала растяжения к соответствующему модулю неосвещенной пленки. Вулканизат бутилкаучука испытывался на приборе с катящейся тележкой, описанном ранее (4). Пленки освещались с расстояния 5 см лампой ПРК-2 через стекло пирекс и дистиллированную воду при одновременном растяжении.

Определялось отношение  $a = E'/E^0$  условного модуля освещенной пленки через 30 мин. от начала растяжения  $E'$  к модулю неосвещенной

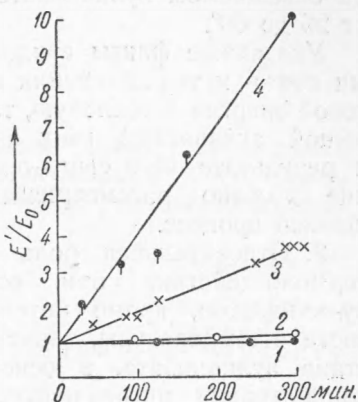


Рис. 1. Кинетика старения вулканизата СКБ. 1 — 25°, в темноте; 2 — 80°, в темноте; 3 — 25°, освещение; 4 — 80°, освещение

пленки  $E^0$ . Для характеристики влияния добавок на светостарение вулканизата бралось отношение  $a_1/a_0$ , где  $a_1$  — значение  $a$  для пленки с добавкой,  $a_0$  — значение  $a$  для исходной пленки. В случае деструктурирующегося бутилкаучука значение  $a_1/a_0 > 1$  указывает на защитное действие добавки, значение  $a_1/a_0 < 1$  — на ее сенсibiliзирующее действие.

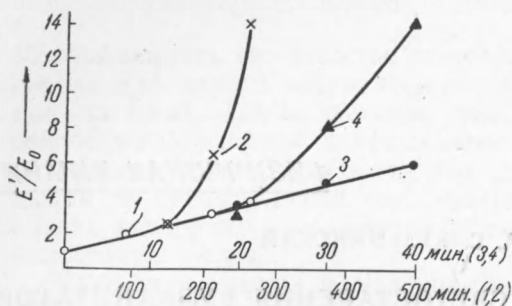


Рис. 2. Уменьшение фотосенсибилизирующего действия ФβНА на вулканизат СКБ при повышении температуры. 1 и 2 — 25°; 3 и 4 — 80°; 1 и 3 — без ФβНА; 2 и 4 — 0,93% ФβНА

Из рис. 1 видно, что при 25° в отсутствие облучения изменения модуля пленки вулканизата СКБ практически не наблюдается; при 80° модуль увеличивается с незначительной скоростью. При освещении пленки нагрев до 80° вызывает непропорционально сильное увеличение скорости процесса по сравнению со светостарением при 25°. Аналогичное непропорционально большое увеличение скорости старения наблюдалось нами на освещаемом вулканизате бутилкаучука при изменении температуры от 25 до 60°.

Указанные факты свидетельствуют о тесной связи между процессами свето- и теплостарения вулканизатов, вызванной как переходом световой энергии в тепловую, так и взаимной активацией этих процессов, в результате чего свето-теплостарение должно рассматриваться как единый процесс.

2. Относительная роль свето- и термовоздействия при освещении вулканизатов, кроме интенсивности света и температуры, зависит от состава вулканизата, в основном от концентрации ингредиентов, сильно поглощающих свет. Введение в вулканизат веществ, сильно поглощающих свет (сажа, красители, противотеплостарители), должно уменьшать относительную роль световоздействия по сравнению с термовоздействием\*; также должно влиять увеличение температуры при неизменной интенсивности света.

Ввиду тесной взаимосвязи тепло- и светостарения естественно было применить в качестве защитных веществ от свето-теплостарения различные противотеплостарители, а также светофильтрующие вещества. Исследование, проведенное на вулканизатах СКБ и бутилкаучука, показало что ряд хороших противотеплостарителей при обычной температуре является сенсibiliзаторами этих вулканизатов к свету. Например, фенил-β-нафтиламин (ФβНА), динафтиламин и *n*-оксифенилен-β-нафтиламин (*n*-окси-ФβНА) в концентрации 1 г на 100 г каучука сенсibiliзируют оба вулканизата

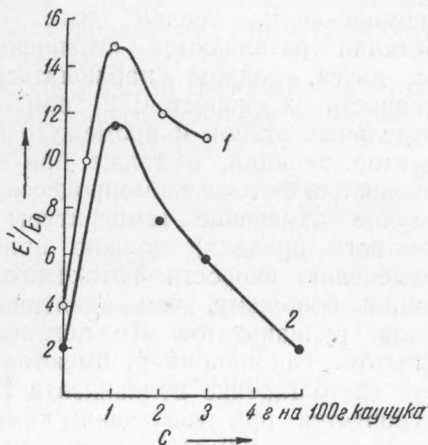


Рис. 3. Сенсibiliзация вулканизата СКБ к свету при разных концентрациях сенсibiliзатора. 1 — ФβНА, через 270 мин. освещения; 2 — АαНА, через 210 мин. освещения

\* За исключением тех специфических случаев, когда эти вещества сенсibiliзируют вулканизат к свету.

Таблица 1

Кинетика изменения условного модуля эластичности вулканизата на основе СКБ при его сенсibilизации к свету

№ п/п	Сенсibilизатор	Продолжительность облучения в мин.							
		90	150	210	270	290	330	370	410
1	Контроль (без сенсibilизатора) . . . . .	2	2,6	3,6	3,6	3,6	—	3,5	6
2	Фенил-β-нафтиламин 0,9% . . . . .	1,5	2,7	6,6	15	—	—	—	—
3	Альдоль-α-нафтиламин 0,9% . . . . .	1,9	—	1	—	14	—	—	40
4	<i>p</i> -оксифенилен-β-нафтиламин 1,8% . . . . .	1,5	—	2,5	3,3	15	—	—	—
5	Фенантрен 0,9% . . . . .	2,5	—	4,6	—	—	5,5	—	6,9
6	Антрацен 0,9% . . . . .	3,9	—	7,7	—	12	—	—	—
7	Антрахинон 0,9% . . . . .	4,6	—	—	—	6	—	—	12
8	Динитрофенон 0,9% . . . . .	1,9	1,8	3,2	6,3	—	—	15	—
9	Салол 0,9% . . . . .	1,5	—	2,6	—	8,0	—	12	—
10	Кетамин 0,9% . . . . .	2,5	3,3	4,7	—	11	—	—	—
11	Дитретичный бутилгидрохинон 1,8% . . . . .	2,6	—	2,6	—	5,0	—	7,5	—
12	Диоксифенил 1,8% . . . . .	2,0	—	3,5	—	4,5	—	—	—
13	Меркаптобензимидазол 0,9% . . . . .	1,8	—	3,0	—	—	4,5	—	6,5
14	Фенил-β-нафтиламин 0,9% . . . . .	2,5	—	2,5	—	6	—	—	—
15	Черный судан 0,9% . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
	Фенил-β-нафтиламин 0,9% . . . . .	1,4	—	1,6	—	2,4	—	3,4	—
	Альдоль-α-нафтиламин 0,9% . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—

(см. табл. 1 и 2); кетамин, альдоль-α-нафтиламин (АαНА), дитретичный бутилгидрохинон и ряд других сенсibilизируют вулканизат СКБ. Сенсibilизаторами вулканизата СКБ к свету является и ряд светофильтров, сильно поглощающих в области ближнего ультрафиолета (табл. 1, №№ 5—9).

Нами уже ранее отмечалось сенсibilизирующее действие ФβНА на СКБ, бутилкаучук и его вулканизат и полиизобутилен (4); известно также, что и для НК ФβНА является сенсibilизатором к фотоокислению (5).

В данной работе более подробно исследовалось влияние ФβНА на светостарение вулканизатов при: а) разных температурах; б) разных концентрациях ФβНА, в) при введении светофильтрующих веществ.

а) Как видно из рис. 2, ФβНА в количестве 1 вес. ч. на 100 ч. каучука при 25° сенсibilизирует к свету вулканизат СКБ. При увеличении температуры до 80° сенсibilизирующее действие уменьшается за счет

увеличения относительной роли ФβНА как противотеплостарителя. В вулканизате бутилкаучука ФβНА ведет себя аналогичным образом (табл. 2). Еще более сильно выраженное влияние температуры наблюдалось нами при светостарении вулканизата бутилкаучука, содержащего 0,9% *p*-окси-ФβНА. Если при 25° *p*-окси-ФβНА является сенсibilизатором, то при 60° превалирует его действие как противотеплостарителя (табл. 2).

На примере фенантрена, фенилнитрометана, кетамина также можно видеть, что при 25° эти вещества практически не влияют на светостарение

Таблица 2

Влияние различных добавок (0,9%) на светостарение пленок вулканизата бутилкаучука

№ п/п	Добавка	Темп. в °	
		25	60
		α <sub>1</sub> /α <sub>0</sub>	
0	Без добавки . . . . .	1	1
1	Фенил-β-нафтиламин . . . . .	0,65	0,85
2	Динафтиламин . . . . .	0,43	—
3	<i>p</i> -оксифенил-β-нафтиламин . . . . .	0,8	1,2
4	Фенантрен . . . . .	1,0	1,3
5	Фенилнитрометан . . . . .	1,0	1,6
6	Кетамин . . . . .	1,1	1,5

вулканизата бутадиенового каучука, а при температуре 60° они проявляют защитное действие (табл. 2).

б) При увеличении концентрации ФЭНА его сенсibiliзирующее действие проходит через максимум (рис. 3). Последующее уменьшение этого действия ФЭНА, видимо, связано с сильным поглощением света в поверхностном слое вулканизата самим ФЭНА. Такое поведение типично и для других фотосенсибилизаторов (6). Аналогично ФЭНА ведет себя в вулканизате СКБ и АαНА (рис. 3).

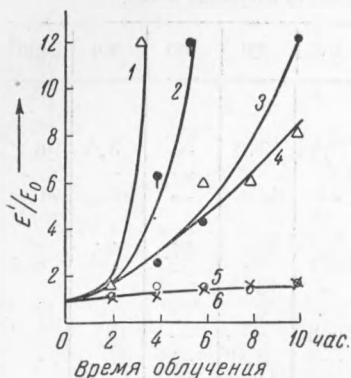


Рис. 4. Кинетика старения свежих вулканизатов СКБ при освещении: 1, 2 и 6—без ФЭНА; 3, 4 и 5—с ФЭНА; 1 и 3—3 г сажи на 100 г каучука; 2 и 4—10 г сажи; 5 и 6—60 г сажи; температура 25°

в) Введение светофильтров, в особенности сажи (свыше 3—5%), сильно смещает соотношение между свето- и тепловоздействием в сторону последнего и может нацело подавить сенсibiliзирующее действие противотеплоstarителя, позволив полностью проявиться его ингибирующему действию. Таким образом, светофильтр защищает от света не только каучуковую часть вулканизата, но и сенсibiliзатор.

На рис. 4 видно, что в присутствии 3 и более частей сажи на 100 ч. каучука ФЭНА оказывает на вулканизат только защитное против света действие. Влияние, аналогичное саже, оказывает также краситель черннй судан (табл. 1).

Если два противотеплоstarителя сенсibiliзируют вулканизат к свету разной длины волны, то может случиться, что они будут играть роль защитного светофильтра по отношению друг к другу, т. е. смесь двух таких сенсibiliзаторов будет защищать вулканизат от действия света. Это, по видимому, имеет место при одновременном применении ФЭНА и АαНА (табл. 1).

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступило  
23 I 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. M. Ball, jr., C. E. Bradley, Rubber Age, 50, No. 6, 425 (1942).
- <sup>2</sup> A. V. Tobolsky, D. J. Metz, R. B. Mesrobian, J. Am. Chem. Soc., 72, 1942 (1950).
- <sup>3</sup> R. B. Mesrobian, A. V. Tobolsky, J. Pol. Sci., 5, 463 (1947).
- <sup>4</sup> Ю. С. Зуев, А. С. Кузьминский, Колл. журн., 13, 6, 436 (1951).
- <sup>5</sup> J. T. Blake, R. L. Вгисе, Ind. Eng. Chem., 33, № 9, 1199 (1941).
- <sup>6</sup> А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, изд. АН СССР, 1947.