

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

1972

№ 11

УДК 541.64 : 546.214

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОЗОНА С ПОЛИЭТИЛЕНОМ И ПОЛИСТИРОЛОМ
С УЧЕТОМ ТОПОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ РЕАКЦИЙ**

*A. A. Кефели, С. Д. Разумовский, В. С. Маркин,
Г. Е. Заиков*

При изучении взаимодействия агрессивных газовых сред с твердыми полимерными материалами часто приходится сталкиваться с реакциями, осуществлямыми в газовом потоке, проходящем через реактор с порошком, либо с пленками полимера. Исследование кинетики таких реакций затруднено рядом обстоятельств и, в первую очередь, тем, что реагирующие компоненты находятся в разных фазовых состояниях, а реакция протекает на поверхности раздела и в прилегающем к ней объеме. В общем случае суммарная скорость процесса w_x выражается уравнением

$$w_x = w_n + w_{ob}, \quad (1)$$

где w_n и w_{ob} — скорости реакции на поверхности и в объеме образца соответственно.

В зависимости от внешних факторов (концентрация агрессивного газа, температура опыта, размеры образца), а также от химического строения полимера реализуются различные режимы протекания реакции: диффузионный, кинетический или переходный.

Целью работы является изучение химической активности агрессивной газовой среды в условиях, когда диффузия не влияет на кинетику процесса. Ранее были рассмотрены некоторые аспекты деструкции полимеров с насыщенной углеродной цепочкой под действием озона [1—3]. Данная работа является развитием этих исследований и посвящена определению кинетических параметров реакции озона-кислородных смесей с полиэтиленом и полистиролом.

Экспериментальная часть

Для исследования использовали порошкообразные образцы полиэтилена низкого давления (ПЭНД) и полистирола (ПС), а также промышленные нестабилизированные пленки полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и ПС. Физические характеристики полимеров представлены в табл. 1.

Таблица 1
Физические характеристики полимеров

Полимер	$M \cdot 10^{-5}$	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	Степень кристалличности $\alpha, \%$	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Средний радиус зерна, $\cdot 10^{-3}, \text{м}$
ПЭНД, порошок	4,0	0,940	50 ± 8	21	15
ПЭВД, пленки	1,0	0,922	30 ± 6	—	—
ПС, порошок	4,7	1,040	Аморфный	190	1,5
ПС, пленки	2,0	1,040	»	—	—

Образцы ПЭ предварительной очистке не подвергали. Порошкообразный ПС очищали переосаждением метанолом из толуола. Удельную поверхность определяли по адсорбции азота при низких температурах, а кристалличность ПЭ рассчитывали из данных рентгеноструктурного анализа по методике [5]. Пленки озонировали в цилиндрическом термостатируемом реакторе барботажного типа, через который продували газовую смесь, содержащую озон. Озонирование полимерных порошков проводили в «кипящем слое» [3], причем концентрацию озона в газе варьировали в пределах $(1-6) \cdot 10^{-2}$ моль/м³ и измеряли спектрофотометрически на приборе СФ-4А при $\lambda = 254$ мкм.

Результаты и их обсуждение

Изучение влияния концентрации озона в газовой смеси на скорость процесса озонирования порошков ПС и ПЭНД показывает (рис. 1, а), что в широком диапазоне концентраций газа скорость реакции изменяется пропорционально концентрации. Как следует из рис. 1, б, эффективная

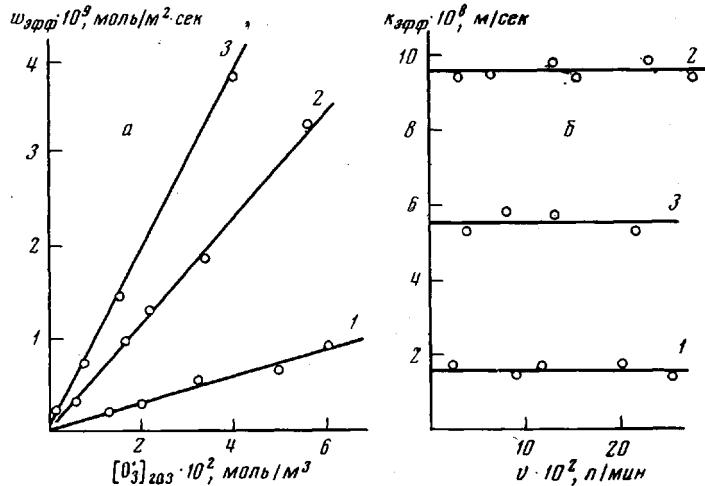


Рис. 1. Зависимость эффективной скорости процесса, отнесенной к 1 м² поверхности образца, от концентрации озона в газе (а) и эффективной константы скорости реакции от скорости подачи озono-кислородной смеси (б) для ПЭНД (1, 2) и ПС (3) при 30 (1); 70 (2) и 20° (3)

константа скорости реакции $k_{\text{эфф}} = k[\text{пол}] \beta$, (где k — константа скорости реакции, [пол] — концентрация реакционноспособных групп в полимере, β — коэффициент сорбции озона) не зависит от скорости газового потока и при переходе от ПЭНД к ПС увеличивается более чем на 1 порядок. Приведенные данные свидетельствуют о том, что диффузия озона к поверхности образца не является лимитирующей стадией процесса, и реакция на поверхности раздела фаз протекает в кинетической области

$$w_{\text{n}} = k[\text{пол}][\text{O}_3]_{\text{ад}},$$

где $[\text{O}_3]_{\text{ад}}$ — концентрация адсорбированного озона.

Известно, что при низких парциальных давлениях газа адсорбция пропорциональна давлению или концентрации газа (область «закона Генри»). Так как в условиях опытов содержание озона в газовой смеси не превышает 1%, а общее давление ~ 760 мм, можно принять, что $[\text{O}_3]_{\text{ад}} = k_r [\text{O}_3]_{\text{газ}}$, где k_r — коэффициент Генри; $[\text{O}_3]_{\text{газ}}$ — концентрация озона в газовой смеси. Скорость реакции между адсорбированным озоном и полимером на единице поверхности образца выражается уравнением

$$w_{\text{n}} = k[\text{пол}]k_r \cdot \tau [\text{O}_3]_{\text{газ}}, \quad (2)$$

где τ — толщина адсорбционного слоя.

Суммарная реакция включает в себя еще и процесс, протекающий в объеме, который удобнее изучать на пленках, где можно варьировать отношение объем: поверхность в широких пределах, меняя толщину пленки. На рис. 2 приведена зависимость суммарной скорости реакции, отнесенной к 1 м^2 поверхности, от толщины пленки. Отчетливый линейный характер этой зависимости позволяет сделать вывод, что реакция озона как с пленками ПЭВД и ПС, так и с порошками полимеров, средний радиус зерна которых на 2–3 порядка меньше толщины пленки, протекает в кинетическом режиме, и скорость реакции в объеме образца описывается уравнением $w_{\text{об}} = k[\text{пол}][O_3]_{\text{раz}}$, где $[O_3]_{\text{раz}}$ — концентрация озона, растворенного в полимере.

Полагая, что количество озона в единице объема полимера линейно зависит от его концентрации в газовой фазе, имеем: $[O_3]_{\text{раz}} = s[O_3]_{\text{газ}}$, где s — коэффициент растворимости.

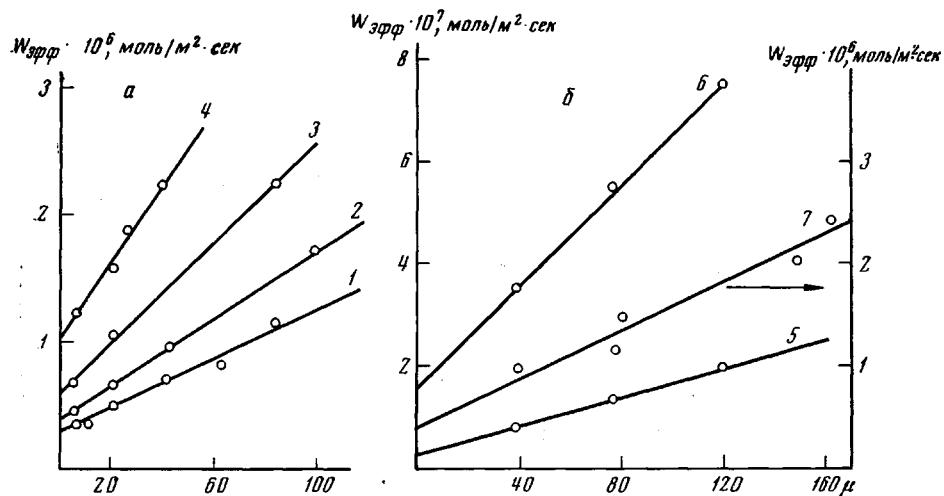


Рис. 2. Зависимость эффективной скорости процесса озонирования от толщины пленки полимера для ПС (а) и ПЭВД (б) при 20 (1); 30 (2, 6); 40 (3); 50 (4); 60 (5) и 70° (7)

При температурах ниже точки плавления кристаллические области физически недоступны для большинства сорбируемых веществ [5] и, в частности, для озона [6], поэтому существование объемов, не принимающих участие в процессе сорбции, требует учета лишь содержания аморфной части, вследствие чего $[O_3]_{\text{раz}} = (1 - \kappa)s[O_3]_{\text{газ}}$, и уравнение, выражающее скорость реакции в объеме, отнесенную к единице поверхности раздела фаз, принимает вид

$$w_{\text{об}} = k[\text{пол}](1 - \kappa)s[O_3]_{\text{газ}}l, \quad (3)$$

где l — толщина пленки или $1/3$ радиуса зерна полимера.

Подставляя уравнения (2) и (3) в формулу (1), получаем следующее выражение для суммарной скорости реакции озона с полимером:

$$w_z = k[\text{пол}][O_3]_{\text{газ}}[k_r\tau + (1 - \kappa)ls] \quad (4)$$

или

$$w_z = k[\text{пол}][O_3]_{\text{газ}}\beta \quad (4a)$$

В этом уравнении можно найти объемную или поверхностную составляющую, варьируя либо толщину пленки, либо поверхность порошка.

Действительно, как следует из рис. 2, тангенс угла наклона прямых определяется соотношением

$$\Delta w_z / \Delta l = k(1 - \kappa)s[O_3]_{\text{газ}}[\text{пол}],$$

откуда

$$k = \frac{\Delta w_2}{\Delta l} = \frac{1}{[\text{пол}]s[\text{O}_2]_{\text{рас}}(1-\chi)} \quad (5)$$

Поскольку распределение реакционноспособных групп в полимере имеет статистический характер, то их концентрации, усредненные по объему аморфной фазы, равны: $[\text{пол}]_{\text{рас}} = 10^4 \text{ моль}/\text{м}^3$ и $[\text{пол}]_{\text{рас}} = 6,1 \cdot 10^4 \text{ моль}/\text{м}^3$.

Растворимость озона в полимерах была определена тремя расчетными методами: по газовым силовым постоянным Леннарда — Джонса [5]; по эмпирической формуле, предложенной Амеронгеном [7] и по уравнению

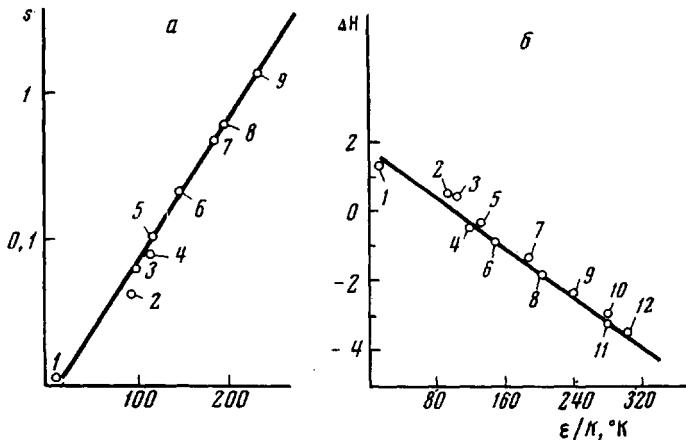


Рис. 3. Зависимость коэффициента растворимости (а) и теплоты растворения (б) He (1); N₂ (2); CO (3); O₂ (4); Ar (5); CH₄ (6); CO₂ (7); O₃ (8); C₂H₆ (9); C₃H₈ (10); C₃H₆ (11) и C₃H₄ (12) в аморфной фазе ПЭ от величины силовой постоянной Леннарда — Джонса

Джи [8]. Во всех случаях были получены совпадающие значения коэффициентов растворимости и теплот растворения. Ниже в качестве примера приведен расчет коэффициента растворимости озона в аморфной фазе ПЭ по уравнению Джи и по газовым силовым постоянным. Известно, что растворимость газов в жидкостях повышается с увеличением температуры конденсации газа [9]. Эта тенденция сохраняется и при растворении газов в полимерах [8]. Джи на основе термодинамических соображений пришел к полуэмпирическому выражению для коэффициента растворимости и теплоты растворения газов в полимерах:

$$\ln s \cong 4,5 + \mu - 10T_{\text{конд}}/T; \Delta H \cong -RT(4,5 + \ln s),$$

которое удовлетворительно коррелирует с экспериментальными данными. Удалось установить, что значение постоянной μ меняется в сравнительно узких пределах. В ПЭ $\mu_{\text{CO}_2} = 2,3$; $\mu_{\text{N}_2} = 1,12$; $\mu_{\text{SO}_2} = 1,23$; $\mu_{\text{NH}_3} = 1,65$. Так как озон специфическим средством к полимеру не обладает [10], можно принять $\mu_{\text{O}_3} = 1,7 \pm 0,5$; при 25° коэффициент растворимости озона в аморфной фазе ПЭ $s_{\text{O}_3} = 0,45 \pm 0,16$, а $\Delta H_{\text{O}_3} = -(2,2 \pm 0,7) \text{ ккал}/\text{моль}$.

Другой способ расчета параметра s основан на существовании простой зависимости между $\lg s$ и величиной силовой константы Леннарда — Джонса ϵ/R (°К) (рис. 3, а). Аналогичная зависимость наблюдается также и для ΔH (рис. 3, б). Значения силовой постоянной большинства газов и принципы ее определения изложены в работе [11]. Для озона величина ϵ/R составляет 201°К. Пользуясь данными рис. 3, можно вычислить коэффициент растворимости и теплоту растворения озона в ПЭ. При 25° $s_{\text{O}_3} = 0,56 \pm 0,14$, $\Delta H_{\text{O}_3} = -1,7 \pm 0,5 \text{ ккал}/\text{моль}$.

Константы скорости реакции, определенные из уравнения (5), представлены в табл. 2. При расчете использовали средние значения коэффициентов растворимости, зависимость которых от температуры выражается формулами

$$s_{\text{ПЭ}}^{O_3} = (1,86 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} \exp(1900 \pm 300 / RT)$$

$$s_{\text{ПС}}^{O_3} = (1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \exp(2800 \pm 500 / RT)$$

Для сравнения в табл. 2 приведены также константы скорости реакции озона с ПС и аналогом ПЭ тетрадеканом в растворе CCl_4 [1, 12].

Таблица 2

Кинетические параметры реакции озона с ПЭ и ПС в растворе и твердой фазе ($k=10^6$, л/моль·сек)

T, °C	Тетрадекан в CCl_4 , раствор	ПЭ, твердая фаза	ПС	
			раствор	твердая фаза
20	1,82	—	280	17,7
30	3,24	2,06	415	28,5
40	—	—	658	56,5
50	12,9	9,35	—	—
60	—	—	1560	106,0
70	45,7	21,3	—	—
Уравнение Аррениуса	$k = (7,2 \pm 0,8) \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-13 \pm 1}{RT}\right)$	$k = (4,5 \pm 1) \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-11,5 \pm 1}{RT}\right)$	$k = (6,28 \pm 0,5) \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-8,6 \pm 0,5}{RT}\right)$	$k = (55 \pm 5) \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-8,8 \pm 0,8}{RT}\right)$

Видно, что при переходе от растворов ПС к конденсированному состоянию константы скорости реакции значительно уменьшаются, при этом энергия активации в пределах ошибки измерения остается постоянной. Менее отчетливо эта тенденция наблюдается и для ПЭ. Понижение реакционной способности макромолекул в твердофазных процессах отмечалось также в работах [13, 14] для систем O_2 — полиметилметакрилат, O_2 — поливинилацетат, O_2 — ПС, O_2 — ПЭ и, по-видимому, может быть объяснено трудностью реализации оптимальной конфигурации активированного комплекса в переходном состоянии.

Приведенные в табл. 2 результаты были использованы для определения количественного соотношения между скоростями реакций на поверхности и в объеме полимера. Как следует из уравнения (4) и (4а), произведение равновесного коэффициента адсорбции на толщину адсорбционного слоя выражается уравнением

$$k_{\text{r}\tau} = \beta - s(1 - \alpha)l$$

Коэффициент сорбции β в качестве сомножителя входит в величины эффективных констант скорости реакций озона с порошками ПЭНД и ПС (табл. 3) [1, 2]. Сопоставляя эти данные с результатами, полученными в настоящей работе, можно рассчитать $k_{\text{r}\tau}$ для соответствующих температур. Следует отметить, что существует другой путь определения $k_{\text{r}\tau}$, который заключается в измерении скорости реакции на поверхности пленки полимера по отрезкам, отсекаемым прямыми на оси ординат (рис. 2)

$$k_{\text{r}\tau} = \frac{w_n}{k[\text{O}_3]_{\text{раэ}}[\text{пол}]}$$

Однако в этом случае величина $k_{\text{r}\tau}$ оказывается существенно завышенной, если расчет эффективной скорости реакции озонирования проводится

без учета внутренней поверхности пленки, которая во много раз превышает внешнюю поверхность [15].

Обращает на себя внимание тот факт, что концентрация озона в адсорбционном слое (толщина адсорбционного слоя при мономолекулярной адсорбции определяется молекулярным диаметром $\tau \leq 10 \text{ \AA}$) значительно превышает концентрацию озона в объеме образца.

Таблица 3

Расчет параметров s и $k_{\text{r}}\tau$ для ПЭ и ПС

$T, ^\circ\text{C}$	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^8, \text{м/сек}$	$\beta \cdot 10^7$	s	$k_{\text{r}}\tau \cdot 10^7$
Полиэтилен				
30	1,6	1,28	0,42	1,17
50	4,5	0,80	0,35	0,72
70	9,6	0,72	0,25	0,63
Полистирол				
-42	1,14	38	5,25	37,7
-20	1,6	10	3,10	9,8
0	2,94	5,2	2,04	5,1
20	5,5	3,1	1,45	3,0
30	7,41	2,6	1,23	2,5

баланс превращения. Очевидно, при некотором среднем радиусе зерна полимера, назовем его предельным радиусом ($r_{\text{пп}}$), реакцией в объеме можно пренебречь, и брутто-скорость процесса определяется только реакцией на поверхности. Положим, что $r = r_{\text{пп}}$, если $w_{\text{об}} / w_{\text{n}} \leq 5\%$. Тогда $r_{\text{пп}} = 5 \cdot 10^{-2} k_{\text{r}}\tau_s / [s(1 - \kappa)]$. Аналогичное выражение получается и для пленочных образцов при 30° , $r_{\text{пп}}(\text{ПЭНД}) = 0,8 \cdot 10^{-7}$, $r_{\text{пп}}(\text{ПС}) = 0,3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$.

Ускорение реакции на поверхности образца имеет существенное значение для понимания процесса старения полимерных материалов в агрессивных средах. Поскольку озон каким-либо специфическим средством к полимерам не обладает [10], то вышеуказанное о реакциях озона можно распространить и на другие виды старения полимеров, например термоокислительную деструкцию, которая, как правило, приводит к сильному разрушению поверхности (окраска, наличие трещин, появление жесткой «корки» и т. д.).

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность В. И. Герасимову за определение степени кристалличности образцов полимеров.

Выводы

1. Исследован процесс взаимодействия озона с полиэтиленом (ПЭ) и с полистиролом (ПС). Проведен расчет кинетических параметров реакции. Константа скорости реакции для ПЭ $k = (4,5 \pm 1) \cdot 10^5 \cdot \exp [(-11500 \pm 1000) / RT]$, для ПС $k = (5,5 \pm 5) \cdot 10^5 \exp [(-8800 \pm 1000) / RT]$.

2. Установлено, что при переходе от растворов полимера к конденсированному состоянию константы скорости реакции озона с полимерами уменьшаются.

3. На основании данных о растворимости различных газов в ПЭ и ПС рассчитаны коэффициент растворимости и произведение коэффициента адсорбции на толщину адсорбционного слоя.

4. Показано, что скорость реакции в поверхностном слое полимера значительно превышает скорость реакции в объеме образца за счет различия в концентрациях растворенного и адсорбированного газа.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Д. Разумовский, О. Н. Карпухин, А. А. Кефели, Т. В. Поколок, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., **A13**, 782, 1971.
2. А. А. Кефели, С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., **A13**, 803, 1971.
3. С. Д. Разумовский, А. А. Кефели, Г. Е. Заиков, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, стр. 285.
4. J. B. Nichols, J. Appl. Phys., **25**, 840, 1954.
5. A. S. Michaels, J. Polymer Sci., **50**, 393, 1961.
6. А. А. Кефели, С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., **B14**, № 12, 1972.
7. L. J. Van Amerongen, J. Polymer Sci., **5**, 307, 1950.
8. L. S. Lee, Quart. Revs. London Chem. Soc., **1**, 265, 1947.
9. Д. Гильдербрандт, Растворимость незелектролитов, ГИТИ, 1938.
10. С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 2687.
11. J. O. Hirschfelder, Molecular Theory of Gases and Liquids, N. Y., 1954.
12. С. Д. Разумовский, А. А. Кефели, Г. Р. Трубников, Докл. АН СССР, **192**, 1313, 1970.
13. П. А. Иванченко, Диссертация, 1970.
14. Э. Н. Казбеков, Диссертация, 1963.
15. С. Грег, К. Синг, Адсорбция. Удельная поверхность, пористость, изд-во «Мир», 1970, стр. 13.

DETERMINATION OF THE KINETIC PARAMETERS OF INTERACTION OF OZONE WITH POLYETHYLENE AND POLYSTYRENE WITH ALLOWANCE FOR TOPOCHEMICAL PECULIARITIES OF THE REACTION

A. A. Kefeli, S. D. Razumovskii, V. S. Markin, G. E. Zaikov

Summary

The rate constants of interaction of ozone with polyethylene and polystyrene in solid phase have been determined. It is shown that the reaction occurs mostly in the surface layer of the sample. The solubility coefficients and the apparent adsorption coefficients (product of the adsorption coefficient and the adsorption layer thickness) have been calculated.
