

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1976

УДК 541.64:546.214

О СООТНОШЕНИИ СКОРОСТНОЙ РЕАКЦИИ ОЗОНА С ПОЛИСТИРОЛОМ НА ПОВЕРХНОСТИ И В ОБЪЕМЕ ОБРАЗЦА

A. A. Кебели, С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков

Определены удельные скорости реакции озона с ПС на поверхности и в объеме образца. Установлено, что на поверхности реакция протекает значительно быстрее, чем в объеме. Показано, что причина наблюдаемого явления заключается в различии концентраций адсорбированного и растворенного озона.

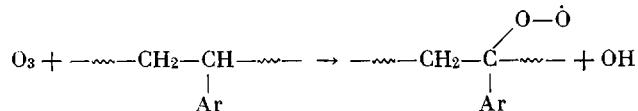
В последние годы опубликовано несколько работ [1–3], посвященных изучению влияния агрессивных газовых сред на деструкцию и старение полимеров, где была предложена удобная и простая модель для исследования многих проблем деструкции – реакция озона с полимером. Модель использована для сравнения реакционной способности C–C-связи в макромолекуле и мономере [3], для исследования поведения и превращения полимерных пероксирадикалов в окисляющем ПС, ПЭ, поливинилциклогексане [2, 4].

В настоящей работе эта реакция использована для сравнения скоростей взаимодействия озона на поверхности и в объеме полистирола с целью выяснения специфики поверхностного слоя твердого полимера в гетерогенном процессе.

Озон получали пропусканием струи кислорода, через зону электрического разряда (~4 ке) со скоростью 20–100 мл/мин. Концентрацию озона регистрировали автоматически на приборе АДС-3 (ИХФ АН СССР) по изменению оптической плотности газового потока при $\lambda=254$ нм. Отдельные измерения проводились на спектрофотометре СФ-4А. ПС, полученный эмульсионной полимеризацией, $M_n=1,2 \cdot 10^5$, очищали переосаждением из раствора в бензоле метанолом. Порошкообразные образцы (аэрогели) с высокой удельной поверхностью $s_{уд}$ готовили сублимацией растворителя из замороженного 5–10%-ного бензольного раствора. В течение 8–9 час. при остаточном давлении $10^{-2} - 10^{-3}$ тор из полимера удаляется практически весь растворитель. Хроматографический анализ показал, что содержание бензола в лиофилизованном ПС составляет $0,06 \pm 0,04\%$. Удельную поверхность порошкообразных образцов определяли методом термической десорбции Ar [5].

Для получения молекулярных слоев ПС полимер наносили на поверхность аэросила ($s_{уд}=180 \text{ м}^2/\text{г}$). Сам аэросил с озоном не реагирует. После нанесения ПС поверхность образца уменьшается до $s_{уд}=140-150 \text{ м}^2/\text{г}$. Количество ПС на аэросиле рассчитывали двумя независимыми способами: 1) по уменьшению концентрации сорбата, 2) прокаливанием образца с нанесенным полимером при 500° в течение 2 час. За это время ПС полностью разлагается (что подтверждено независимыми опытами) и количество ПС рассчитывали по разности двух навесок. Оба метода приводили к взаимосогласующимся результатам. Озонирование аэрогелей проводили в кипящем слое. Скорость реакции измеряли по изменению концентрации озона в газовой смеси на входе и выходе из реактора.

Механизм реакции озона с ПС изучен в нашей предыдущей работе [2]:



По ИК-спектрам, кинетике деструкции и на модельных соединениях было показано, что реагируют преимущественно СН-группы у третичного углеродного атома. Доля реакции азона с ароматическими кольцами составляет всего 1–2% в суммарном балансе превращения. Этот механизм подтвержден и исследованием природы хемилюминесценции при взаимодействии алкилароматических углеводородов с озоном [6].

При пропускании озоно-кислородной смеси через реактор с порошком ПС или с ПС на аэросиле наблюдалось уменьшение концентрации озона в газовом потоке на выходе из реактора, обусловленное расходованием озона на химическую реакцию. В режиме опытов диффузия озона из газового потока к поверхности полимера не лимитировала процесс [7].

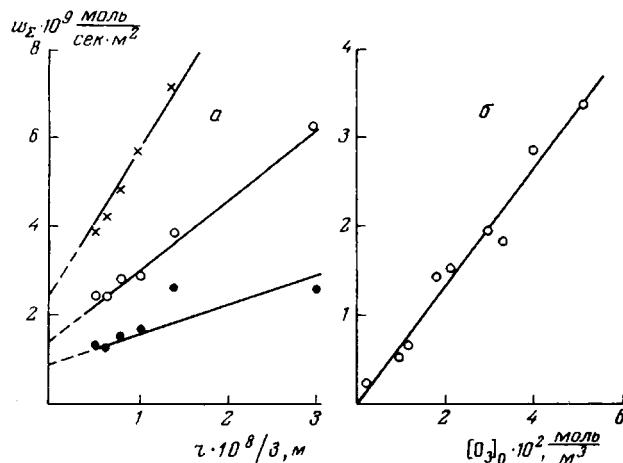


Рис. 1. Зависимость скорости реакции озона с аэрогелями ПС от толщины образца ($r/3$) (а) и концентрации озона в газовой фазе (б)

а: 1 — 37, 2 — 18, 3 — 1°, $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; б: $w_{уд} = 97$ m^2/s , 20°

В связи с тем, что концентрации озона в газе малы ($[O_3] \leq 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л), объем газовой фазы в ходе реакции оставался практически постоянным. Окисление проводили на небольшую глубину (не более 5–10% в расчете на поверхностный слой). Это позволило не учитывать изменение концентрации СН-групп в течение опыта. Взаимодействие озона с ПС описывается уравнением реакции первого порядка по концентрации озона (рис. 1).

$$w = k_1 [O_3],$$

где k_1 — константа скорости реакции псевдопервого порядка.

Для сравнения скоростей реакции озона с ПС в объеме и на поверхности твердой фазы были использованы два параметра: скорость реакции, отнесенная к $1\ m^2$ поверхности полимера (w_z моль/сек· m^2) и удельная скорость реакции, отнесенная к 1 молью мономерных звеньев ПС ($w_{уд}$ моль/сек·моль). Концентрацию мономерных звеньев в объеме ПС принимали равной $[CH]_v = 10^4$ моль/м³. Подсчет числа третичных СН-групп на поверхности менее достоверен, чем в объеме, но поддается приближенной оценке. Для расчета были использованы объемные модели «Эугон» и данные рентгеноструктурного анализа [8]. Во всех случаях получены совпадающие значения средней площади, занимаемой одним мономерным звеном $(36 \pm 8) \cdot 10^{-16}\ cm^2$, что соответствует концентрации третичных углеродных атомов на поверхности образца $[CH]_p = (4 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$ моль/м².

Ранее нами было показано [7], что скорость реакции озона с твердыми полимерами может быть представлена в виде суммы двух слагаемых

$w_z = w^{\pi} + w^v$ (w^{π} и w^v — соответственно скорости реакции на поверхности и в объеме образца). Для порошков ПС на рис. 1, а приведены зависимости w_z от параметра $r/3$, характеризующего толщину образца ПС ($r=3/d \cdot s_{\text{уд}}$; d — удельный вес) и от концентрации озона в озono-кислородной смеси (рис. 1, б). Известно, что в кинетической области концентрация газа в образце не зависит от расстояния до поверхности раздела:

$$[\text{O}_3]_h = [\text{O}_3]_p = [\text{O}_3]_l \quad \text{и} \quad w_z = k_1 [\text{O}_3]_p l + w_{\pi},$$

где $[\text{O}_3]_h$ — концентрация озона на расстоянии h от поверхности, $[\text{O}_3]_p$ — равновесная концентрация растворенного озона, l — толщина образца. По-

Таблица 1
Скорости реакции озона с ПС на поверхности и в объеме полимера
($[\text{O}_3]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

$T, {}^\circ\text{C}$	Аэрогели ПС					ПС на аэросиле				
	$w_{\pi} \cdot 10^4$, моль/сек. $\cdot \text{м}^2$	$w_{\text{уд}}^{\pi} \cdot 10^4$, моль/сек. $\cdot \text{моль}$	w_v^{π} , моль/сек. $\cdot \text{м}^3$	$w_{\text{уд}}^v \cdot 10^4$, моль/сек. $\cdot \text{моль}$	$w_{\text{уд}}^v$	$w_{\pi} \cdot 10^4$, моль/сек. $\cdot \text{м}^2$	$w_{\text{уд}}^{\pi} \cdot 10^4$, моль/сек. $\cdot \text{моль}$	w_v^{π} , моль/сек. $\cdot \text{м}^3$	$w_{\text{уд}}^v \cdot 10^4$, моль/сек. $\cdot \text{моль}$	$w_{\text{уд}}^v$
1	0,90	2,25	0,067	6,7	33	1,43	1,43	0,032	3,2	45
18	1,40	3,5	0,130	13,0	27	2,8	0,28	0,100	10,0	28
37	2,55	6,4	0,30	30,0	21	5,0	5,0	0,22	22,0	23

Таблица 2
Константы скорости реакции озона с ПС и концентрации адсорбированного и растворенного озона
($[\text{O}_3]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

$T, {}^\circ\text{C}$	$[\text{O}_3]_p$		$[\text{O}_3]_{\text{ад}}$		$\frac{[\text{O}_3]_{\text{отн}}^{\pi}}{[\text{O}_3]_{\text{отн}}^v} \cdot 10^4$	Аэрогели ПС		ПС на аэросиле	
	$[\text{O}_3]_p \cdot 10^2$, моль/ м^3	$[\text{O}_3]_{\text{отн}}^v \cdot 10^6$	$[\text{O}_3]_{\text{ад}} \cdot 10^4$, моль/ м^2	$[\text{O}_3]_{\text{отн}}^{\pi} \cdot 10^3$		k_1^{π}	k_1^v	k_1^{π}	k_1^v
1	7,0	7,0	4,3	1,1	157	0,20	0,97	0,13	0,46
18	5,9	5,9	3,0	0,7	120	0,50	2,20	0,40	1,70
37	4,5	4,5	1,8	0,4	90	1,60	6,60	1,25	5,00

 $w_z = k_1 \alpha [\text{O}_3]_0 (r/3), \quad (1)$

где α — константа растворимости озона в ПС ($\alpha = (1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{2800 \pm 500}{RT}\right)$) [7], $[\text{O}_3]_0$ — концентрация озона в газе.

Скорости взаимодействия озона с ПС в объеме образца определяются значениями угловых коэффициентов прямых (рис. 1, а) и приведены в табл. 1. Подставляя соответствующие значения w_z^v и $\alpha [\text{O}_3]_0$ в уравнение (1), находим константы скорости реакции k_1 озона с СН-группами в

объеме аэрогеля ПС (табл. 2) и макроскопическую константу скорости

$$k_0 = \frac{k_1}{[\text{CH}]} = (6,9 \pm 8) \cdot 10^9 \exp \left(-\frac{14000 \pm 1200}{RT} \right)$$

Таким образом, в твердой фазе по сравнению с растворами ПС, где $k_0 = (6,28 \pm 2,5) \cdot 10^5 \cdot \exp \frac{-8600 \pm 500}{RT}$ [1], происходит увеличение как энергии активации реакции, так и предэкспоненциального множителя. В то же время абсолютное значение k_0 изменяется незначительно.

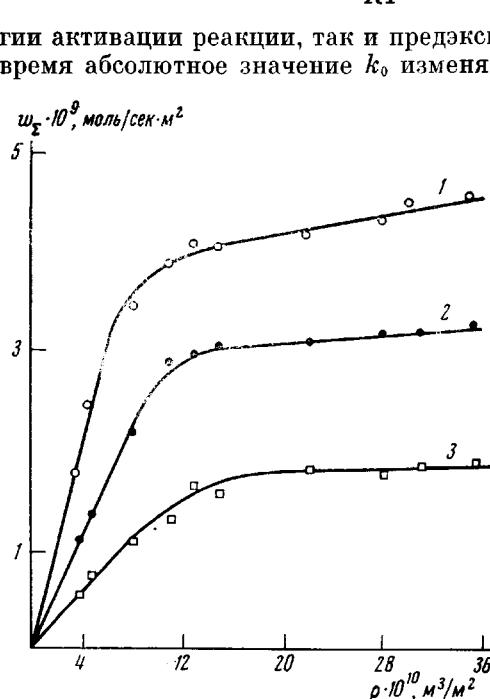


Рис. 2. Зависимость скорости реакции озона с ПС, нанесенным на поверхность аэросила, от количества полимера при $[\text{O}_3]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л и 37 (1), 18 (2) и 1° (3)

Экстраполяция прямых (рис. 1, a) к оси ординат позволяет определить и скорость реакции на поверхности ПС w_n , которая, как видно из табл. 1, более чем в 20 раз превышает скорость реакции в объеме образца.

Следует отметить, что линейная экстраполяция имеет физический смысл только в случае сохранения характера функциональной зависимости $w_n = f(r/3)$ при приближении $r/3$ к толщине мономолекулярного слоя. В связи со значительными экспериментальными трудностями, возникшими при получении аэрогелей ПС с $\delta_{\text{ух}} > 180 \text{ м}^2/\text{г}$, реакцию озона с мономолекулярными слоями ПС оказалось удобнее изучать на полимере, предварительно адсорбированном на поверхности аэросила. На рис. 2 приведены зависимости скорости поглощения озона от количества ПС в образце при 1, 18 и 37°. Концентрация озона в газе в этих опытах составляла

$4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Из рис. 2 следует, что при объеме нанесенного полимера на 1 м^2 поверхности аэросила $\rho = (8-14) \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{м}^2$ происходит заметное изменение удельной скорости реакции $w_{\text{уд}} = w_z / \rho [\text{CH}]_0$. Наиболее вероятная причина этого явления заключается в том, что в процессе сорбции ПС на поверхности аэросила образуется монослой вытянутых вдоль поверхности адсорбированных макромолекул, причем бензольные ядра становятся мостиками в системе макромолекула — поверхность [9]. При $\rho \leq 8 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{м}^2$ не вся поверхность аэросила занята адсорбированным слоем полимера. Скорость реакции возрастает с увеличением поверхности этого слоя и соответственно количества адсорбированного ПС. При этом удельная скорость реакции на поверхности образца остается постоянной (табл. 1). Участки перегиба кривых соответствуют полному заполнению поверхности аэросила мономолекулярным слоем ПС, эффективная толщина которого τ определяется значением $\rho^* = 10 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{м}^2$, т. е. $\tau_p = 10 \text{ \AA}$. Эта величина хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа [8], результатами определения толщины монослоя ПС на аэросиле по изотермам адсорбции [9] и лишь незначительно превышает толщину монослоя ПС, рассчитанную по объемным моделям ($\tau_p = 7 \pm 1 \text{ \AA}$). После заполнения поверхности аэросила монослоем полимера дальнейшее уве-

личение содержания ПС в образце приводит к образованию полимолекулярных слоев. Вследствие этого часть реакционных центров макромолекул (СН-группы) утрачивает непосредственный контакт с газовой фазой и адсорбированным озоном, что приводит к уменьшению $w_{\text{уд}}$ до удельной скорости реакции в объеме образца. Значения удельных скоростей реакции озона с ПС на поверхности и в объеме полимера, а также их соотношение приведены в табл. 1. Видно, что при одних и тех же условиях наблюдается удовлетворительная корреляция удельных скоростей реакций для порошков ПС и для ПС на аэросиле. Это свидетельствует о том, что взаимодействие ароматических циклов полимерной цепочки с OH-группами поверхности аэросила сравнительно слабо отражается на реакционной способности СН-групп.

Обращает на себя внимание факт значительного ускорения реакции на поверхности полимера, причем при понижении температуры отношение $w_{\text{уд}}^{\text{n}}/w_{\text{уд}}^{\text{v}}$ возрастает. Причина этого явления может заключаться как в различии констант скоростей реакции на поверхности и в объеме полимера, так и в относительном увеличении концентрации адсорбированного озона по сравнению с концентрацией озона, растворенного в образце. Для проверки этих предположений нами была изучена адсорбция озона на порошках ПС с различной удельной поверхностью при температурах 220–169° К [10]. Определены температурная и концентрационная зависимости количества адсорбированного озона, полученные экстраполяцией этих данных к условиям настоящих опытов (табл. 2). Как видно из таблицы, относительные концентрации адсорбированного озона ($[O_3]_{\text{отн}}^{\text{n}} = [O_3]_{\text{ад}}/[CH]_{\text{n}}$) значительно превышают относительные концентрации растворенного газа ($[O_3]_{\text{отн}}^{\text{v}} = [O_3]_{\text{р}}/[CH]_{\text{v}}$). Подставляя концентрации адсорбированного и растворенного озона, а также соответствующие значения скоростей реакции w_{n} и w_{v} в уравнение (1), находим константы скорости реакции на поверхности k_1^{n} и в объеме k_1^{v} полимера. Наблюдаемое различие в величинах k_1^{n} и k_1^{v} может быть связано или с неточностью экстраполяции $[O_3]_{\text{ад}}$ к температурам опытов (известно, что теплота адсорбции озона $Q_{\text{ад}} = f(T, \text{ °К})$ [10]) или с экспериментальными ошибками при определении w_{n} и расчете k_1^{n} по уравнению (1). Не исключено также, что $(k_1^{\text{n}}/k_1^{\text{v}}) < 1$ вследствие чисто геометрического ограничения подвижности сегментов и полимолекулярных структурных образований на поверхности, что приводит к уменьшению числа возможных конформаций макромолекул и изменению энтропийного фактора [9, 12]. Однако, как было сказано выше, эти изменения находятся в пределах экспериментальных и расчетных ошибок.

В грубом приближении можно считать, что ускорение реакции на поверхности связано только с относительным увеличением концентрации озона в адсорбционном слое. Поскольку теплота адсорбции озона на ПС на ~2–3 ккал превышает теплоту растворения озона, с понижением температуры концентрация озона на поверхности будет возрастать быстрее, чем в объеме, и, следовательно, отношение $w_{\text{n}}/w_{\text{v}}$ будет увеличиваться, что и наблюдается на опыте (табл. 1 и 2).

При визуальном осмотре изделий из полимерных материалов можно наблюдать, что их поверхность, как правило, сильнее подвергается разрушению (окраска, наличие трещин, появление жесткой «корки» и т. д.). Однако естественно в этих случаях предполагать, что поверхность чаще соприкасается с агрессивными реагентами, которые и являются причиной более интенсивного разрушения. Поэтому факт значительного ускорения реакции озона с ПС на поверхности твердого образца при отсутствии дополнительных воздействий имеет существенное значение для понимания этого явления при других видах старения полимеров, например, окислительной деструкции. Как известно, озон каким-либо специфическим сродством к СН-связям не обладает [7], и сказанное выше о реакциях озона можно распространить и на кислород. Если принять, что окислительная

деструкция инициируется в результате би- или тримолекулярных реакций с участием кислорода [11], то можно ожидать значительного ускорения инициирования на поверхности, поскольку концентрация кислорода в адсорбционном слое будет много больше, чем в объеме.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
6 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Д. Разумовский, А. А. Кефели, Г. Е. Заиков, Европ. Polymer J., 7, 275, 1971.
 2. С. Д. Разумовский, О. М. Карпухин, А. А. Кефели, Т. В. Похолок, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A13, 782, 1971.
 3. С. Д. Разумовский, Л. М. Реутова, Г. А. Ниазашвили, Н. А. Тугорский, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 194, 1127, 1970.
 4. А. А. Кефели, С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., B15, 20, 1973.
 5. А. В. Киселев, В. П. Древинг, Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии, Изд-во МГУ, 1973.
 6. В. Я. Шляпнитох, А. А. Кефели, В. Н. Гольденберг, С. Д. Разумовский, Докл. АН СССР, 186, 1132 1969.
 7. А. А. Кефели, С. Д. Разумовский, В. С. Маркин, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A14, 2413, 1972.
 8. G. Natta, J. Polymer Sci., 16, 143, 1955; C. W. Bunn, E. R. Newels, J. Polymer Sci., 18, 307, 1955.
 9. Ю. А. Эльтеков, Сб. Поверхностные явления в полимерах, «Наукова думка», 1970.
 10. А. А. Кефели, С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Коллоидн. ж., 38, 1976.
 11. C. H. Hinshelwood, Disc. Faraday Soc., 14, 240, 1953; Е. Т. Денисов, Докл. АН СССР, 130, 1055, 1962.
 12. C. A. J. Hoeve, Polymer Preprints, 2, 1232, 1970.
-