

УДК 541(64+127) : 546.214

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОЗОНА С КАУЧУКАМИ

*Кефели А. А., Виницкая Е. А., Маркин В. С.,
Разумовский С. Д., Гурвич Я. А., Липкин А. М.,
Неверов А. Н.*

Исследована кинетика реакции озона с различными каучуками в твердой фазе. С помощью математической модели установлено, что реакции протекают в кинетической области. Определены кинетические параметры реакции. Показано, что экспериментальные значения константы скорости реакции озона с двойной связью полимера не зависят от скорости подачи газа, начальной концентрации озона, толщины слоя полимера и его насыпного веса. Установлено, что аналогично реакции озона с растворами полимеров, на величину константы скорости реакции в твердой фазе оказывает влияние химическая природа заместителя при двойной связи.

Несмотря на значительное количество работ, посвященных взаимодействию озона с эластомерами, кинетические закономерности этого процесса изучены совершенно недостаточно. Отсутствие надежных кинетических параметров реакции озона с C=C-связями в твердой фазе затрудняет количественную оценку процесса озонного старения каучуков и резин и делает невозможным эффективную борьбу с этим видом деструкции. Цель настоящей работы — исследование кинетики реакции озона с твердыми эластомерами и определение констант скоростей для СКИ-3, СКД, полихлоропренового и бутадиен-стирольного (СКС) каучуков.

В опытах использовали образцы серийных невулканизованных полимеров, нанесенные на аэросил с удельной поверхностью $240 \text{ м}^2/\text{г}$ [1]. Это позволило получать на инертной, непористой поверхности полимерные пленки, средняя толщина которых $l \approx 10-200 \text{ \AA}$, что соответствует количеству нанесенного на аэросил полимера $\rho \approx (10-200) \cdot 10^{-7} \text{ кг}/\text{м}^2$. Для исследования реакции навеску образца помещали в реактор барботажного типа, через который при 20° продували озono-кислородную смесь. Концентрацию озона в газе $[O_3]_0$ регистрировали автоматически на усовершенствованной модификации прибора АДС-3 (ИХФ АН СССР) по изменению оптической плотности газового потока при длине волны $\lambda = 254 \text{ нм}$ (предел чувствительности метода $[O_3]_0 \approx 10^{-7} \text{ моль}/\text{л}$). Процесс протекал в режиме «кипящего» слоя [2]; скорость реакции определяли по изменению концентрации озона в газовой смеси на входе и выходе $[O_3]_{\text{вых}}$ из реактора.

Взаимодействие озона с двойными связями подчиняется бимолекулярному закону: $w = k_0 [O_3] [C=C]$, где k_0 — константа скорости реакции. Единственно возможный критерий протекания реакции в кинетической области находится из требования, чтобы скорость абсорбции была больше скорости химической реакции и концентрация озона в образце незначительно (не более чем на 10–15 %) отличалась от термодинамически равновесной $[O_3]_0$. Полагая, что реакционная способность макромолекул в твердой фазе, по крайней мере, не выше, чем в растворе, т. е. $k_0 \leqslant \leqslant 4 \cdot 10^5 \text{ кг}/\text{моль} \cdot \text{сек}$ [3], и приняв коэффициент диффузии озона в эластомерах $D \approx 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ (расчет проведен по зависимости D от размеров диффундирующей молекулы [4]), можно дать приближенную оценку

диффузионных ограничений реакции озона с тонкими слоями эластомеров.

Рассматривая в качестве модели бесконечную плоскопараллельную пластины на непроницаемой подложке (для любой иной формы отношение поверхности к объему больше и, следовательно, облегчаются условия диффузии), решали на ЭВМ систему совместных уравнений диффузии и химической реакции

$$\begin{aligned}\frac{\partial [O_3]}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 [O_3]}{\partial x^2} - k_0 [C=C] [O_3] \\ \frac{\partial [O_3]}{\partial t} &= -k_0 [O_3] [C=C]\end{aligned}\quad (1)$$

с граничными и начальными условиями

$$\begin{cases} [O_3](0, t) = [O_3]_p & [O_3](x, 0) = 0 \\ [C=C](0, t) = 0 & [C=C](x, 0) = [C=C]_0 \end{cases}$$

При численном решении системы уравнений (1) методом конечных разностей была использована явная разностная схема с условием устойчивости

$$\frac{D\tau}{h^2} = 0,4, \quad (2)$$

где h — шаг по нормали к поверхности пластины. Для пленок с $l=30-50$ Å ($h=1-3$ Å) шаг, по времени τ определяемый условием (2), равен $\sim 10^{-10}$ сек. Это не позволяет провести численное моделирование вплоть до времени, когда в реальном эксперименте наблюдается изменение концентрации озона на выходе из реактора ($t=100$ сек.). Однако, как показало решение системы (1), уже через $6 \cdot 10^{-8}$ сек. на «закрытой» границе пленки концентрация озона составляла $\sim 70\%$ от термодинамически равновесной, а через $2 \cdot 10^{-7}$ сек. — 80% . Путем экстраполяции к большим временам скорости роста концентрации озона на «закрытой» границе было получено, что через ~ 2 сек.* отношение $[O_3]_t/[O_3]_p$ составит 0,9. Таким образом, установление кинетического режима процесса озонирования тонких пленок эластомеров должно происходить значительно раньше начала экспериментальных измерений.

Рассмотрим, как протекает реакция озона с каучуками в реальных условиях.

На рис. 1, а представлены типичные кинетические кривые поглощения озона тонкими пленками СКИ, СКД, СКС и полихлоропреновым каучуками на аэросиле. Начальные участки кинетических кривых (после установления в реакторе стационарного гидродинамического режима $\tau \approx 40$ сек.) отражают процесс взаимодействия озона с C=C-связями в образцах. На более глубоких стадиях окисления вследствие уменьшения концентрации двойных связей возрастает концентрация озона на выходе из реактора и скорость реакции замедляется **. Количественно процесс описывается уравнением

$$w = k_0 [O_3]_p [C=C]_0 \exp(-k_0 [O_3]_p t) \quad (3)$$

При малых парциальных давлениях O_3 концентрация растворенного озона пропорциональна концентрации озона в газовой фазе: $[O_3]_p = \alpha [O_3]_0$ или $[O_3]_p = \alpha \left[[O_3]_{\text{вых}} + \frac{1}{3} ([O_3]_0 - [O_3]_{\text{вых}}) \right]$, где α — коэффициент Генри.

* Эта величина является завышенной вследствие того, что при экстраполяции не учитывалось изменение концентрации реакционных центров.

** После исчерпания в полимере двойных связей в реакцию с озоном вступают группы $-\text{CH}_2-$ и продукты окисления.

Для большинства полимеров и, в частности, для каучуков коэффициент Генри изменяется в сравнительно узком интервале [4, 5] — при $20^\circ \alpha = -0,6 - 1,5$, поэтому в удовлетворительном приближении можно принять $\alpha \approx 1$. Как видно из рис. 1, б, кинетические кривые хорошо спрямляются в координатах уравнения (3). Отклонения от линейной зависимости на глубоких стадиях окисления, очевидно, связаны с накоплением и участием

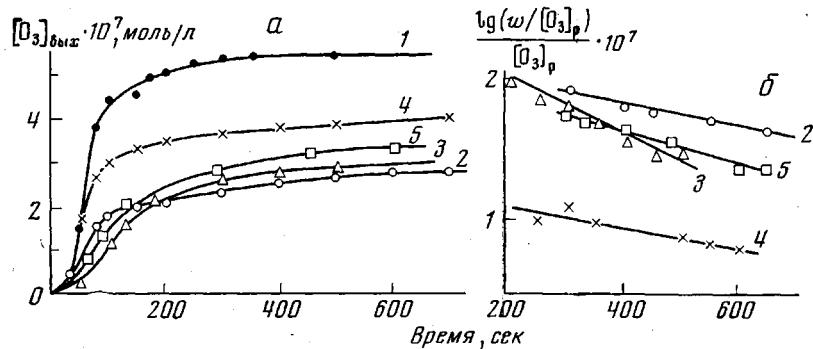


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения озона каучуками (а) и полулогарифмические анаморфозы кривых (б) при 20° :
1 — пустой реактор, 2 — СКС, 3 — СКИ-3, 4 — полихлоропрен, 5 — СКД

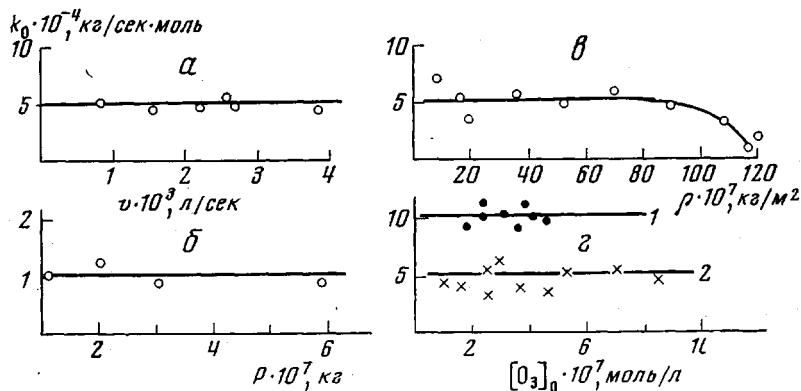


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции озона с каучуками от:

а — скорости подачи газа (СКД), б — насыпного веса образца полимера (полихлорпреновый каучук), в — количества нанесенного на аэросил полимера (СКД), г — концентрация озона в газовой фазе: 1 — СКИ-3; 2 — СКД

в процессе продуктов реакции. Константы скорости реакции озона с эластомерами, рассчитанные по угловым коэффициентам линейных анаморфоз кинетических кривых, не зависят от насыпного веса образца в реакторе и скорости пропускания газовой смеси (рис. 2, а, б), толщины слоя полимера на аэросиле при $\beta < 80 \cdot 10^{-7} \text{ кг}/\text{м}^2$ (соответственно $l < 80 \text{ \AA}$) и концентрации озона в газе (рис. 2, в, г). Если $\rho > 100 \cdot 10^{-7} \text{ кг}/\text{м}^2$, константа скорости реакции уменьшается при увеличении ρ . Полученные данные хорошо согласуются с результатами приведенных выше теоретических расчетов и свидетельствуют о том, что при $[O_3] \leq 10^{-6} \text{ моль}/\text{l}$ и $\rho < 80 \cdot 10^{-7} \text{ кг}/\text{м}^2$ ($l < 80 \text{ \AA}$) реакция озона с тонкими пленками эластомеров, адсорбированных на аэросиле, протекает в кинетическом режиме. Это подтверждается также влиянием химической природы заместителя у атома углерода при двойной связи на величину константы скорости реакции (таблица). Поскольку взаимодействие озона с группами C=C является реакцией электрофильного присоединения, для заместителей с отрицательным индукционным эффектом в полихлорпреновом каучуке наблю-

дается уменьшение k_0 по сравнению с СКД, а с положительным индукционным эффектом в СКИ — увеличение константы скорости реакции.

Представляет интерес сопоставить реакционную способность каучуков в растворе и твердой фазе. Оказалось, что константы скорости реакции озона с твердыми эластомерами и их растворами в CCl_4 различаются незначительно (таблица), в пределах ошибки эксперимента. Это хорошо согласуется с результатами, полученными в работе [6], которые свидетельствуют о том, что изменение реакционной способности макромолекул в твердой фазе по сравнению с жидкой происходит только при переходе системы через точку стеклования.

Константы скорости реакции озона с эластомерами при 20°

Полимер	Твердая фаза				Раствор $k_0 \cdot 10^{-4}$, моль/сек	
	$k_0 \cdot 10^{-4}$, моль/сек	[C=C] ₀ , моль/кг				
		эксперимент	теория	ΣO_3 , моль/кг		
Полибутадиен	5,1±2	13,2±3	18,5	12,5±4	6±1	
Цис-полизоопрен	10,5±3	9,8±3	14,7	8,1±3	14±1	
Полихлоропрен	1,0±3	7,6±2	12,4	6,6±2	0,42±1	
Сополимер бутадиена и стирола	4,6±1,5	8,2±3	6,4	7,5±3	6,0±1	

Используя данные по поглощению озона эластомерами, можно оценить и начальную концентрацию двойных связей в образце. Из уравнения (3) следует, что при экстраполяции прямых (рис. 1, б) к моменту начала реакции на оси ординат отсекается отрезок, величина которого составляет $\lg k_0 [C=C]_0 / [O_3]_p$. Подставляя в это выражение известные значения k_0 , определяли $[C=C]_0$ для исследуемых полимеров. Как видно из таблицы, экспериментально рассчитанные концентрации двойных связей удовлетворительно коррелируют с суммарным количеством поглощенного в ходе реакции озона ΣO_3 и лишь незначительно отличаются от теоретических значений $[C=C]_0$. Полученные результаты можно рассматривать в качестве независимого доказательства адекватности используемой кинетической схемы реальному процессу.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
11 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Кефели, С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A18, 3, 1976.
2. А. А. Кефели, С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A13, 803, 1971.
3. С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Озон и его реакции с органическими соединениями, «Наука», 1974.
4. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974.
5. А. С. Michaels, J. Polymer Sci., 50, 393, 1961.
6. О. Н. Карпухин, Сб. Тезисы докладов VI Всесоюзного совещания по кинетике и механизму реакций в твердом теле, Минск, 1975, стр. 301.