

УДК 541(64+127):546.214

**КИНЕТИКА ПОГЛОЩЕНИЯ ОЗОНА ЭЛАСТОМЕРАМИ
РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ**

Разумовский С. Д., Подмастерьев В. В., Заиков Г. Е.

Исследована кинетика реакции озона с различными каучуками в твердой фазе. Установлено, что в условиях эксперимента реакция проходит в диффузионной области. Оценены концентрации озона в приповерхностных слоях полимера и газовой фазы.

При действии атмосферного озона на изделия из резин скорость присоединения озона — одна из основных характеристик процесса разрушения. Между тем, несмотря на большое количество публикаций по старению резин в атмосфере озона, данные по кинетике поглощения приведены только в одной работе [1].

Влияние природы заместителей при связи C=C на скорость поглощения озона ранее не рассматривали. В настоящем сообщении приведены результаты исследования кинетики поглощения озона вулканизатами, содержащими разные концентрации двойных связей в образце и разные заместители при связях C=C (CH_3 , H, Cl).

Использовали резины на основе НК, цис-полиизопренового марки СКИ-3, бутадиен-стирольного марки СКС-30 АРКП, полибутиданового марки СБД, бутилкаучука (БК) и полихлоропренового (СКХ). Для испытаний из пленки вырезали ленты размером $0,5 \times 3,0$ см. Растигнутые на 20% ленты помещали в индивидуальную стеклянную ячейку, где они обдувались током кислорода с заданным содержанием озона. Концентрация озона на входе в ячейку составляла $6,85 \cdot 10^{-8}$ моль/л, скорость подачи газовой смеси $1,7 \cdot 10^{-3}$ л/с. Концентрацию озона на входе и выходе измеряли спектрофотометрически при $\lambda = 254$ нм. Перед испытаниями образцы выдерживали в растянутом на 20% состоянии в течение $7,2 \cdot 10^3$ с.

На рис. 1 приведены в сопоставимом масштабе результаты измерения скорости присоединения озона к образцу вулканизата из НК по данным работы [1] и настоящей работы. Стрелками отмечен момент появления первой трещины. Видно, что кинетика поглощения озона в наиболее интересном начальном периоде сильно отличается. Согласно работе [1], скорость поглощения озона V_o , увеличивается в течение 1800 с. Судя по кривой 2, после очень короткого периода (~ 180 с), когда скорость нестационарна, наблюдается весьма продолжительный период (5400–6000 с), когда V_o почти постоянна и очень медленно уменьшается.

Начальный период нестационарной скорости обусловлен главным образом временем заполнения реактора газовой смесью. Он наблюдается и на пустом реакторе, не содержащем образец эластомера (рис. 1, кривая 3). Наличие продолжительного участка с постоянной скоростью поглощения озона легко объяснить с позиций формальной кинетики. Действительно, образец вулканизата в камере содержит заданное количество двойных связей, поступающий озон реагирует в первую очередь с наиболее доступными из них. По мере протекания реакции уменьшается общее количество связей C=C и их доступность. Поэтому скорость реакции по ходу процесса должна уменьшаться в соответствии с вкладом обоих процессов. Длительный период относительного постоянства скорости свидетельствует о том, что озон довольно легко проникает в глубь образца, в реакцию вовлекается большая масса полимера и расход связей C=C во времени невелик.

Характер кривой 1 (рис. 1) мог бы иметь объяснение, если бы на ранних стадиях наблюдения кривые поглощения озона шли бы не из нуля,

а начинались с некоторых конечных значений. Можно было бы предполагать тогда, что образующиеся микротрещины, увеличивая общую поверхность образца, ускоряют поглощение озона, если оно лимитируется проницаемостью образца. По-видимому, этот эффект не очень заметен. Во всяком случае зависимости скорости поглощения озона полимерами, не образующими трещин (СКХ, БК), в данном временном интервале имеют сходный характер.

На рис. 2 представлены зависимости концентрации озона на выходе из реактора $[O_3]_r$ от времени контакта газового потока, содержащего озон, с образцами вулканизатов различной природы. За время контакта с

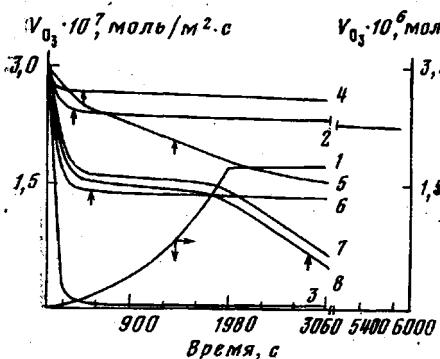


Рис. 1

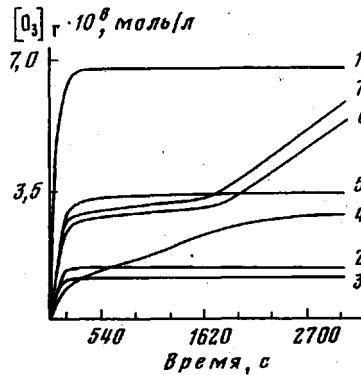


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости V_{O_3} от времени экспозиции образца в атмосфере озона: 1 – НК (по данным работы [1]); 2 – НК (настоящая работа), 3 – пустой реактор, 4 – СКИ-3, 5 – СКД, 6 – СКС-30 АРКП, 7 – СКХ, 8 – БК. Стрелками указан момент появления первой трещины.

Рис. 2. Зависимость $[O_3]_r$ от времени действия газового потока: 1 – пустой реактор, 2 – НК, 3 – СКИ-3, 4 – СКД, 5 – СКС-30 АРКП, 6 – СКХ, 7 – БК

образцом в реакторе (~20 с) успевает поглотиться от 40 до 70% озона, поступающего с газовой смесью. Кривые поглощения имеют три отчетливые фазы. Первая, охватывающая период от 0 до 180–240 с, характеризует «мертвое» время системы, когда она заполняется газовой смесью и в ней устанавливается постоянная концентрация озона. Вторая фаза соответствует поглощению озона образцом вулканизата в относительно стационарном режиме. Ее продолжительность зависит от природы полимера: для СКХ и БК она охватывает временной интервал 300–1800 с, а для полизопреновых и бутадиен-стирольных вулканизатов – гораздо большие промежутки времени. Эти участки кривых характеризуются наклонами, очень слабо заметными в случае образцов СКИ-3 и более четко выраженным в случае БК и СКХ. Третья фаза, когда происходит увеличение $[O_3]_r$ за счет исчерпания двойных связей в доступном для озона приповерхностном слое и начинается диффузионное торможение процессов поглощения озона, наблюдалась на вулканизатах БК и СКХ (рис. 2, кривые 6, 7).

В фазе стационарного протекания реакции, когда двойные связи на поверхности в основном уже прореагировали и реакция протекает в объеме, в результате конкуренции процессов расходования озона за счет реакции с двойными связями и поступления свежих порций озона за счет диффузии устанавливается некое стационарное распределение концентраций озона в образце. Удельная скорость реакции

$$V_p = k\alpha[C=C] \int_0^{x_{\max}} [O_3]_x dx, \quad (1)$$

где k – константа скорости, α – коэффициент растворимости озона в массе полимера, $[C=C]$ – объемная концентрация связей C=C в образцах вул-

канализаторов разной природы; $[O_3]_x$ — концентрация озона на расстоянии X от поверхности X_{\max} — глубина максимального проникновения озона в полимер [2]

$$X_{\max} = \sqrt{\frac{D}{k[C=C]}}, \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии озона в полимер.

$[O_3]_x$ в подынтегральном выражении в формуле (1) можно выразить как функцию концентрации озона в приповерхностном слое полимера $[O_3]_n$ [3]

$$[O_3]_x = [O_3]_n \exp\left(\sqrt{\frac{k_{\text{eff}}}{D}} X\right) \quad (3)$$

Это уравнение, описывающее зависимость $[O_3]_x$ от X для реакции, протекающей в диффузионном режиме, справедливо и в нашем случае, поскольку концентрация связей $C=C$ значительно выше концентрации озона и их расходованием на стационарном участке можно пренебречь.

Подставляя уравнение (3) в уравнение (1) и интегрируя в заданных пределах, получаем выражение для V_p

$$V_p = \frac{\alpha k_{\text{eff}} [O_3]_n (e-1)}{(k_{\text{eff}}/D)^{1/2} \cdot e}, \quad (4)$$

преобразованием которого нетрудно получить соотношения, связывающие концентрацию озона в приповерхностном слое полимера $[O_3]_n$ и эффективную константу скорости k_{eff} с коэффициентом диффузии озона в полимер

$$[O_3]_n = \sqrt{\frac{V_p^2 \cdot 2,5}{k[C=C]D}} \quad (5)$$

$$k_{\text{eff}} = \frac{V_p^2 \cdot 2,5}{\alpha^2 [O_3]_n^2 D} \quad (6)$$

Численные значения $[O_3]_n$ и k_{eff} , характерные для использованных полимеров, приведены в таблице. В связи с тем, что коэффициенты диффузии и растворимости озона в полимерах определить не представлялось возможным вследствие его быстрой реакции со связями $C=C$ материала, в расчетах $[O_3]_n$, k_{eff} и $[O_3]_r$ использовали значения D и α , характерные для близкой по размерам молекулы CO_2 [4].

Основные показатели скорости диффузии и реакции озона со связями $C=C$ в эластомерах различной природы

Эластомер	$[O_3]_n \cdot 10^{10}$, моль/л	$[O_3]_r \cdot 10^{10}$, моль/л	$D \cdot 10^6$, см ² /с	α	$k_{\text{eff}} \cdot 10^{-2}$, кг/моль·с [5]	$k \cdot 10^{-4}$, кг/моль·с [5]	$X_{\max} \cdot 10^7$, см
НК	2,8	3,1	1,0	0,9	8,1	10,5	7
СКИ-3	3,2	3,5	1,0	0,9	37,0	10,5	7
СКД	3,4	3,8	1,0	0,9	4,2	5,1	10
СКС-30 АРКП	2,9	2,4	1,3	1,24	0,3	4,6	13
СКХ	14,0	17,0	0,2	0,83	3,6	1,0	18
БК	36,0	53,0	0,1	0,68	8,6	10,5	22

Как видно из таблицы, значения k_{eff} , характеризующие удельную скорость поглощения озона образцом в условиях опыта, на два порядка меньше констант скорости поглощения, наблюдаемых в том случае, когда реакция протекает в кинетической области [5]. Это свидетельствует о том, что исследуемый процесс носит в основном диффузионный характер.

В условиях опыта, когда поток реагента идет из газового объема в образец полимера, концентрацию озона в газовой фазе вблизи поверхности

образца можно рассчитать, пользуясь соотношением

$$[O_3]_r = \frac{1}{\alpha} [O_3]_\pi$$

Из результатов расчета следует (таблица), что величины $[O_3]_r$, сравнительно близки для разных полимеров, реакционная способность которых различается на порядок, а если учесть, что концентрация связей C=C в БК мала, то и более. Это свидетельствует о том, что основное диффузионное сопротивление в системе сосредоточено в газовой фазе.

Сказанное согласуется с отсутствием пропорциональных колебаний в рядах $k_{\text{аф}}$ и $k_{\text{лат}}$ ($k_{\text{лат}}$ взято из работы [5]) и с результатами простых приблизительных оценок диффузионных сопротивлений L_m/D для газовой и полимерной фаз ($3/10^{-1} \sim 30$ и $10^{-6}/10^{-6} \sim 1$ соответственно).

Полученные данные приводят к выводу, что в озонных камерах, используемых в отечественной и зарубежной практике для испытаний резин на озоностойкость, трудно наблюдать влияние природы полимера на скорость поглощения озона ввиду больших объемов камер. Использованная в настоящей работе ячейка имела наибольшее расстояние от образца до стенки (~3 см), но и в этом случае диффузионное сопротивление газовой фазы определяло скорость процесса. По-видимому, оптимальные расстояния от образца до стенки должны быть меньше 0,1 см, но это требование трудно выполнить по конструктивным причинам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зуев Ю. С., Кошелев Ф. Ф., Огопкова М. А., Михалева С. Б. Каучук и резина, 1965, № 8, с. 12.
2. Разумовский С. Д., Кефели А. А., Виницкая Е. А., Заиков Г. Е. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 5, с. 1173.
3. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 2-е изд. М.: Наука, 1967, с. 96.
4. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 43.
5. Кефели А. А., Виницкая Е. А., Маркин В. С., Разумовский С. Д., Гуревич Я. А., Липкин А. М., Неверов А. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2633.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29.III.1982

KINETICS OF OZONE ABSORPTION BY ELASTOMERS OF VARIOUS STRUCTURE

Razumovskii S. D., Podmaster'ev V. V., Zaikov G. Ye.

Summary

The kinetics of reaction of ozone with various rubbers in solid phase has been studied. In conditions of experiment the reaction was found to proceed in diffusional region. The concentration of ozone in boundary layers of polymer and gas phase was evaluated.