

УДК 541.64:546.214

ДИНАМИКА ПОГЛОЩЕНИЯ ОЗОНА ПОЛИАМИДНЫМИ ПЛЕНКАМИ И ВОЛОКНАМИ¹

© 2004 г. О. В. Алексеева, М. Л. Константинова, С. Д. Разумовский

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля

Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 26.02.2004 г.
Принята в печать 01.04.2004 г.

Исследованы закономерности поглощения озона полиамидными пленками и волокнами. Обнаружено, что реакция макромолекул с озоном протекает в приповерхностном слое волокна и пленок. Рассчитаны эффективные константы скорости реакции.

ВВЕДЕНИЕ

Действие озона на полимеры и связанное с ним изменение свойств полимерных материалов привлекает пристальное внимание, особенно в последнее время. Это обусловлено стремлением изменить свойства исходных полимерных материалов и расширить области их применения благодаря приобретению ими новых эксплуатационных свойств. Существуют также проблемы защиты полимеров от агрессивных сред и в том числе от агрессивных примесей в атмосфере. Полиамиды являются одними из лучших конструкционных термопластов [1] и работают в агрессивных условиях (в авто-, авиа- и тракторостроении, в нефтеперерабатывающей, нефтедобывающей, текстильной промышленности [2]), а также в контакте с электролитами. Существуют несколько способов улучшения потребительских свойств пленок и волокон из полиамидов, основанные на химических или физических методах их модификации [3, 4].

В настоящей работе рассмотрены процессы, происходящие в нитях и пленках из полиамида под воздействием озона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили комплексная полиамидная нить ПА-6 и полиамидные плен-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Москвы (грант ГА 150-03).

E-mail: alexol@yandex.ru (Алексеева Ольга Валерьевна).

ки ПА-6. Нить состояла из 50 волокон толщиной 30 мкм, линейная плотность волокна 100 Текс. Масса образца волокна для проведения реакции 1.15×10^{-3} г. Пленки (производитель "Bayer", торговая марка Durethan A 40 E) имели толщину 50 и 20 мкм. Волокна и пленки обрабатывали при комнатной температуре озоно-кислородной смесью, подаваемой в реактор. Озон получали пропусканием струи кислорода, через зону электрического разряда (4 кВ) со скоростью 10–100 мл/мин. Концентрацию озона измеряли спектрофотометрически по изменению оптической плотности газового потока при $\lambda = 254$ нм [5]. Использовали реактор проточного типа, в который помещали пленки и волокна для изучения поглощения озона полимером. При прохождении озоно-кислородной смеси через реактор часть озона расходовалась на реакцию с полиамидом. Типичные кривые поглощения представлены на рис. 1. По разнице концентраций озона на входе и выходе из реактора $[O_3]_i = [O_3]_0 - [O_3]_g$ судили о глубине и скорости реакции. Для расчета скорости реакций использовали методику [6]. Площадь, ограниченная линиями 1, 3 и 3', отображает потери озона на продувку пустого реактора; площадь, ограниченная линиями 2 и 3 отображает расход озона на реакцию плюс потери на продувку. Разница между площадями под кривыми (в см^2) для пустого реактора и реактора, содержащего образец нити или пленки, соответствует затратам озона на химический процесс. Их рассчитывали в соответствии с калибровкой, проведенной по раствору стильбена (расчет показал, что один квадратный санти-

метр площади соответствует 7.42×10^{-7} молям озона).

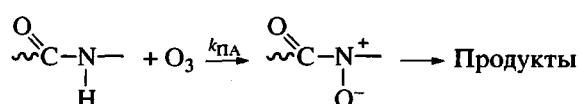
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости изменения концентрации озона на входе и выходе из пустого реактора (кривая 1) и реактора, содержащего образец ПА-6 нити (кривая 2) от времени реакции. Области, ограниченные осями ординат, абсцисс и экспериментальными кривыми, эквивалентны расходу озона на заполнение реактора и на реакцию с образцом. Из рисунка видно, что материал нити поглощает заметное количество озона (в нашем случае – это 1.6×10^{-4} моль O_3 на 1 г вещества). Оказалось, что поглощение озона протекает значительно быстрее, чем в случае полиолефиновых волокон [7, 8]. Это можно объяснить более высокой реакционной способностью амидной группы по отношению к озону по сравнению с группами С–Н полиолефинов. По сложившимся представлениям основной канал реакции озона с полиолефинами может быть представлен схемой



в которой первой стадией реакции является образование триоксида, который быстро превращается в сложный набор продуктов. Усредненное значение константы скорости первой стадии, по данным для ряда полиолефинов, при комнатной температуре составляет $\sim 10^{-2}$ л/моль с [9].

Реакция озона с полиамидом, по-видимому, протекает в соответствии со схемой



Из рис. 1 видно, что в условиях опытов по истечении ~ 5 мин поглощение озона прекращалось. Разница между площадями под кривыми 1 и 2 эквивалентна количеству поглощенного озона. Оценка соотношения поглощенного озона к массе образца показала, что в реакции участвовало 10–13 монослоев приповерхностного слоя ($1.4\text{--}1.6 \times 10^{-6}$ м). Остановка реакции обусловлена расходованием реакционноспособных групп в этом слое.

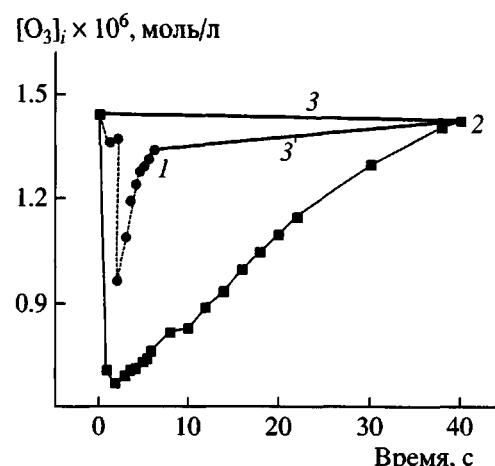
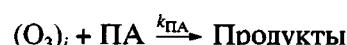


Рис. 1. Зависимость от времени изменения концентрации озона $[O_3]_g$ на входе и выходе из реактора для пустого реактора (1) и содержащего образец ПА-6 нити (2). Пояснения в тексте.

Для любой произвольной точки на кинетических кривых, наблюдаемое изменение концентрации озона в газовой фазе на выходе из реактора $[O_3]_g$ связано с изменением скорости реакции. С использованием разработанной ранее методики [6] рассчитаны эффективные константы скорости реакции для нескольких, произвольно выбранных времен процесса, протекающего по реакции



Выражение для эффективной константы скорости озонирования k_{PA} имеет следующий вид [6]:

$$k_{PA} = \{\ln 1 - \ln(1 - [O_3]_i/[O_3]_0)\}/\tau \alpha [PA]_0 \gamma$$

Здесь время контакта газовой смеси с волокнами полиамида $\tau = V_g/V_t = 4.6$ с, где V_t – объем реактора, V_g – скорость потока газа; $\alpha = [O_3]_0/[O_3]_g = 2$ – растворимость O_3 в приповерхностном слое полиамида, принятая равной его растворимости в этилбензоле; γ – объем слоя полиамида; $[PA]$ – концентрация полиамидных звеньев в образце.

На рис. 2 представлена зависимость эффективной константы скорости реакции от количества прореагированного вещества v_{PA} . Видно, что в начале процесса, когда прореагировало 1.47×10^{-6} г полиамида, реакция идет с большей скоростью, а по мере исчерпания реакционноспособ-

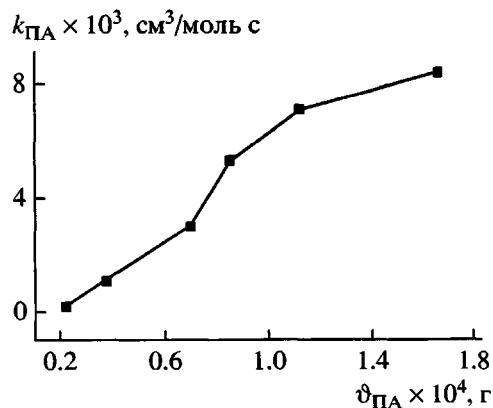


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции полиамидной нити с озоном от количества пропущенного ПА.

ных групп замедляется, по-видимому, в результате диффузионного торможения.

Из данных по поглощению озона ПА было рассчитано количество озона ϑ_{O_3} , израсходованное на реакцию с ПА-нитью при разной глубине превращения приповерхностных слоев ПА (рис. 3). Видно, что в широком интервале превращений сохраняется достаточно хорошая линейная корреляция: 1 моль озона затрачивается на ~1 моль ПА (112.2 г ПА).

При исследовании кинетики присоединения озона к пленкам из ПА-6,6 наблюдалась схожие закономерности. Вначале озон быстро поглощался, после присоединения определенного количества озона реакция резко замедлялась, и концентрация озона на выходе из реактора возрастила (рис. 4). Изучение топохимических особенностей процесса озонирования ПА-нитей и пленок и волокон, как образцов, имеющих различное отношение площади поверхности к массе образца, позволило установить идет ли реакция с озоном только на поверхности или по всей глубине нити [10, 11]. Были изучены ПА-пленки разной толщины. На рис. 4 представлены кривые поглощения озона пленками толщиной 20 и 50 мкм в виде изменения концентрации озона на входе и выходе из реактора.

Видно, что независимо от толщины пленки количество присоединившегося озона практически не изменяется (для 50 мкм – это 7.3×10^{-7} моль О₃,

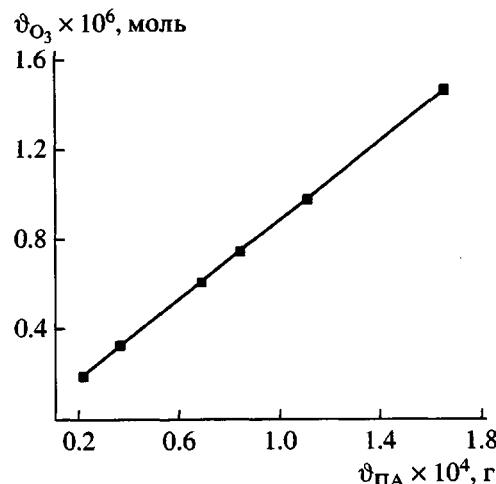


Рис. 3. Количество озона, израсходованного на реакцию с ПА при разной глубине превращения.

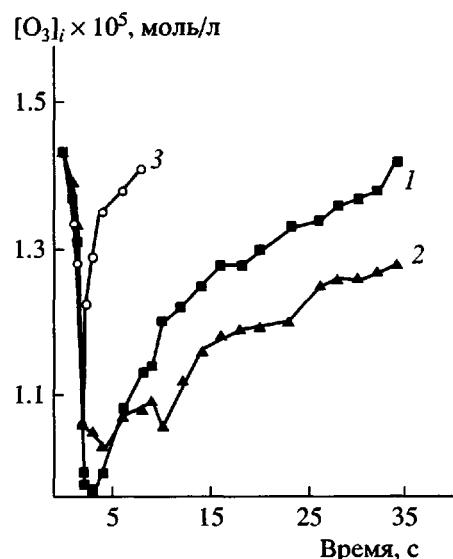


Рис. 4. Кинетика поглощения озона [O₃]_i пленками ПА толщиной 20 (1) и 50 мкм (2); кривая 3 – для пустого реактора.

а для 50 мкм – 4.8×10^{-7} моль О₃), что подтверждает сделанное выше предположение о протекании реакции в приповерхностном слое пленок и волокон.

Топохимические эффекты, обнаруженные для реакций озона с макромолекулами ПА-волокон и пленок, возможно, имеют более общий характер и могут быть значимы при действии других окислителей, особенно в условиях, когда реакции протекают быстро или образцы имеют развитую поверхность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В., Фрунзе Т.М. Синтетические гетероцепные полiamиды. М.: Химия, 1962.
2. Пиллер Б., Травничек З. // Синтетические волокна и особенности их переработки в текстильной промышленности. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
3. Anbarasan R., Jayaseharan J., Sudha M., Gopalan A. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 86. № 12. P. 3108.
4. Wa-Oh K., Kim S.H., Kim E.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 81. № 3. P. 684.
5. Заиков Г.Е., Разумовский С.Д. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 513.
6. Alexeeva O., Razumovsky S.D. // Abstrs The First Youth Conf. on Chemical Physics "Oxidizing by Ozone of Shallow Layers of Polystyrene Marked on a Hard Substrate". Moscow, 2001.
7. Sunil Dasgupta // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 41. № 1–2. P. 233.
8. Hwei-Hsiung Wang, Chyung-Chyung Wang, Hsin-Jen Kuo// J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 76. № 14. P. 2105.
9. Razumovskii S.D., Rakovskii S.K., Shopov D.M., Zaikov G.E. // Ozone and its Reactions with Organic Compounds. Sofia: Publishing house of the Bulgarian Academy of Sciences, 1983.
10. Kyung Wha Oh, Seong Hun Kim, Eun Ae Kim // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 81. № 3. P. 684.
11. Zeynep Ergunor, Miko Cakmak, Celal B. // Macromol. Symp. 2002. V. 185. № 1. P. 259.

Dynamics of Ozone Absorption by Polyamide Films and Fibers**O. V. Alekseeva, M. L. Konstantinova, and S. D. Razumovskii***Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—Ozone absorption by polyamide films and fibers was studied. Polyamide macromolecules were found to interact with ozone in the near-surface layer of the fibers and films. For these interactions, the effective reaction rate constants were calculated.