

УДК 66.095.262.21

Г. Р. Ярулина, Д. Н. Земский

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОСПИРТОВ С ОЗОНОМ

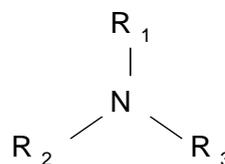
Ключевые слова: ароматические аминоспирты, противостарители, антиозонанты.*Реферат:* Изучается кинетика взаимодействия ароматических аминоспиртов с озоном. В работе определены эффективные константы скоростей реакций взаимодействия озона с исследуемыми ароматическими аминоспиртами.*Keywords:* aromatic amino alcohols, antiagers, antiozonants.*Abstract:* It is studied kinetic interactions aromatic amino alcohols with ozone. In work effective constants of speeds of reactions of interaction of ozone with investigated aromatic amino alcohols are defined.**Введение**

Полимерные изделия, каучуки и резины в процессе их эксплуатации подвергаются различным видам окисления, в частности термоокислительному и озонному старению. При повышенных температурах, в присутствии деструктантов полимерные изделия быстро теряют работоспособность [1].

Для защиты полимерных изделий от озонного и термоокислительного старения применяются как физические, так и химические методы. К физическим методам относятся способы защиты, заключающиеся в покрытии той части изделия, которая контактирует с атмосферными окислителями, инертными к воздействию различных окислителей. К химическим методам защиты относятся: химическая модификация поверхности полимера, в результате которой уменьшается ненасыщенность поверхностного слоя; добавление реакционно-способных антиоксидантов [2].

Эффективность действия антиозонанта является суммой различных проявлений его свойств: должен каталитически разлагать озон; образовывать защитный слой, являющийся физическим барьером, предотвращающим дальнейшую реакцию озона с полимером; реагировать с продуктами присоединения озона к полимеру, связывая концы разорванных цепей; накапливаясь на поверхности резин, за счёт плохой растворимости в каучуках являться мощным конкурентом двойных связей полимера в реакции с озоном. Во всех механизмах показано, что защитным действием обладают только соединения, у которых скорость реакции с озоном на порядок больше, чем у двойной связи, причем антиозонант должен быстро мигрировать на поверхность резинового изделия.

В данной работе рассмотрен вопрос о реакционной способности ароматических аминоспиртов с озоном. В предыдущей работе [5] была рассмотрена структура опытных образцов антиоксидантов. Структурные формулы ароматических аминоспиртов представлены на рисунке 1.



Соединение 1 – $R_1 = Ph$; $R_2 = H$; $R_3 = CH_2 - CH(CH_3) - OH$ (N – монооксипропилированный анилин);

Соединение 2 – $R_1 = Ph$; $R_2 = CH_2 - CH(CH_3) - OH$; $R_3 = CH_2 - CH(CH_3) - OH$ (N, N' -диоксипропилированный анилин)

Рис. 1 – Структурные формулы N – монооксипропилированного анилина и N, N' -диоксипропилированного анилина

Основной задачей поставленной в работе является определение эффективной константы скорости взаимодействия озона с опытными образцами.

Экспериментальная часть

Для исследования модельной реакции ароматических аминоспиртов с озоном, в качестве модели был выбран полиизопреновый каучук (СКИ-3). Исследуемыми образцами являлись следующие ароматические аминоспирты: N -монооксипропилированный анилин (МОПА), N, N' -диоксипропилированный анилин (ДОПА).

Для проведения экспериментов была использована вискозиметрическая методика. Для проведения реакции озонирования использовался реактор барботажного типа. Температурный режим в реакторе поддерживался в пределах 20-25⁰С. Концентрацию озона измеряли на входе и на выходе из реактора. За концентрацией озона следили спектрофотометрически на спектрофотометре при длине волны 254 нм. Концентрацию озона поддерживали на уровне $6,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Зная относительную вязкость каучука можно рассчитать характеристическую вязкость раствора по следующему уравнению (1):

$$[\eta] = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C} / (1 + 0,33\eta_{\text{уд}}) \quad (1)$$

где $\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1$; C – концентрация каучука в граммах на 100 мл раствора; $\eta_{отн}$ – относительная вязкость каучука.

Обсуждение результатов

Измерить константу скорости взаимодействия озона с ароматическими аминоспиртами достаточно сложно вследствие высоких скоростей реакции, поэтому нам необходимо определить реакцию способность ароматических аминоспиртов по использованию ряда методик по изменению молекулярной массы каучука.

Зависимость изменения относительной вязкости каучука в присутствии ароматических аминоспиртов и без них в процессе озонирования от времени представлена на рисунке 2.

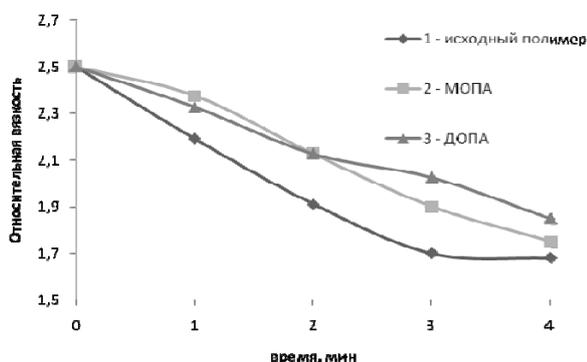


Рис. 2 – Зависимость изменения относительной вязкости каучука в присутствии ароматических аминоспиртов и без них в процессе озонирования от времени: 1 – исходный полимер с концентрацией $C=0,393$ гр на 100 мл раствора; 2 – полимер в присутствии ароматического аминоспирта МОПА с концентрацией $C=1,15 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 3 – полимер в присутствии ароматического аминоспирта ДОПА с концентрацией $C=7,11 \cdot 10^{-3}$ моль/л

На представленном графике, изображающем изменение относительной вязкости каучука в процессе озонирования, можно наблюдать падение вязкости ещё на ранних стадиях реакции (рисунок 2 кривая 1). После добавления ароматического аминоспирта происходит сильное замедление падения вязкости каучука (рисунок 2 кривая 2).

Можно выделить две области протекания реакции озонирования без добавления ароматических аминоспиртов. Первая область до двух мин, происходит расходование озона на реакцию исчерпывания двойных связей. Вторая область по истечению двух минут происходит стабилизация показателя относительной вязкости и наблюдается проскок озона.

При добавлении в раствор каучука исследуемых ароматических аминоспиртов данная зависимость не наблюдается, можно сказать, что озон расходуется равномерно по мере протекания реакции озонирования.

По экспериментальным данным изменения относительной вязкости полимера в присутствии

ароматических аминоспиртов и без них можно вычислить относительное уменьшение молекулярной массы полимера $[M_t/M_0]$. Для установления объективной характеристики процесса деструкции каучука можно использовать наблюдаемое число актов деструкции на акт реакции, которое вычисляется по следующему уравнению (2):

$$\psi = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_t} - \frac{1}{M_0} \right) \frac{P}{G} \quad (2)$$

где M_0 – среднечисленная молекулярная масса в начальный момент времени; M_t – среднечисленная молекулярная масса по ходу озонирования; P – навеска полимера в граммах; G – количество молей прореагировавшего озона, которые можно вычислить по следующей формуле (3):

$$G = v([O_3]_0 - [O_3]_t) = v[O_3]_0 \tau, \quad (3)$$

где v – скорость подачи газовой смеси, л/с; τ – время, сек; $[O_3]_0$ – концентрация озона на входе в реактор; $[O_3]_t$ – концентрация озона на выходе из реактора.

Зависимость падения молекулярной массы полимера $[M_t/M_0]$ от времени озонирования в присутствии исследуемых ароматических аминоспиртов представлена на рисунке 3.

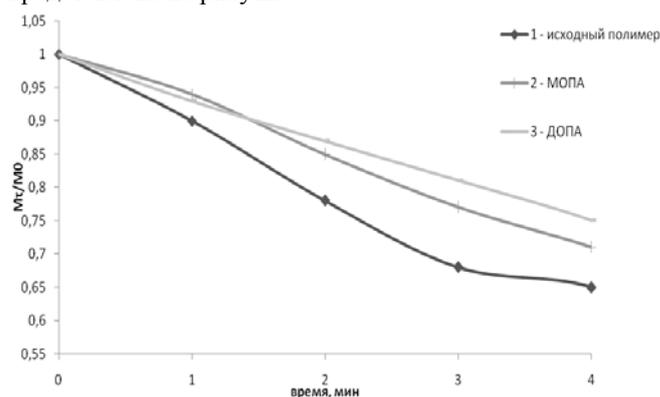


Рис. 3 – Зависимость изменения относительной молекулярной массы каучука от времени озонирования (объем раствора 10 мл): 1 – исходный полимер; 2 – МОПА; 3 – ДОПА. Условия процесса: температура 20-25°C, концентрация озона $C=6,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л

По представленному графику на рисунке 3 можно вычислить, сколько озона израсходовано на деструкцию полимеров в присутствии ароматических аминоспиртов и без них. Учитывая, что в процессе озонирования озон поглощается полностью, как было указано ранее и по экспериментальным данным, зная значение полной константы скорости $k_{пол} = 4 \cdot 10^5$ л/моль*с можно вычислить значение константы скорости деструкции для исследуемых ароматических аминоспиртов по следующей формуле (4):

$$\frac{C_{e=0} + C_A}{C_{e=0}} = 1 + \frac{k[A]}{k[e=e]} \quad (4)$$

Значение констант скоростей взаимодействия ароматических аминоспиртов с озоном представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения констант скоростей взаимодействия ароматических аминспиртов с озоном

Наименование	Эффективная константа скорости, $k_{эфф}$
Двойная связь	$4 \cdot 10^5$
МОПА	$2,1 \cdot 10^6$
ДОПА	$3,7 \cdot 10^6$

По табличным данным можно наблюдать, что наиболее реакционно-способным ароматическим аминспиртом является N,N'-диоксипропилированный анилин.

Выводы

В работе исследован процесс взаимодействия ароматических аминспиртов с озоном. Установлены кинетические закономерности протекания данной реакции.

Определены эффективные константы скоростей взаимодействия исследуемых стабилизаторов с озоном, вискозиметрическим методом была

изучена кинетика изменения молекулярной массы каучука в процессе озонирования.

По экспериментальным данным можно утверждать, что константа скорости исследуемых ароматических аминспиртов на порядок больше, чем у двойной связи. Поэтому опытные образцы стабилизаторов могут быть использованы при защите карбоцепных ненасыщенных эластомеров от озонного старения.

Литература

1. Ильясов, Р.С. Шины. Некоторые проблемы эксплуатации и производства / Р.С. Ильясов, В.П. Дорожкин, Г.Я. Власов, А.А. Мухутдинов. – Казань: Издательство КГТУ, 2000. – 576 с.
2. Пиотровский, К.Б. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов / К.Б. Пиотровский, З.Н. Тарасова. – М.: Химия, 1980. – 264 с.
3. Разумовский С.Д., Раковски С.К., Шопов Д.М., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями // София: Изд-во Болгарской АН. – 1983.
4. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе // Луганск: СТИ. – 2004.
5. Ярулина, Г.Р. Структура монооксипропилированного анилина / Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский // Вестник КГТУ. – 2011. - №11. - С. 146-148.