

Введение Химизм реакций озона с органическими соединениями широко рассмотрен многими авторами в следующих работах [1-4]. Озон является сильным окислителем в природе, наиболее энергичным по сравнению с кислородом или минеральными окислителями. Также он может быть использован как средство для обеззараживания питьевой воды, очистки промышленных сточных вод и выбросов в атмосферу от вредных примесей [1]. Зачастую озон проявляет свои разрушительные действия на материалы, созданные человеком, особенно сильно он действует на изделия из каучуков [5]. В работе [1] показаны различные кинетические аспекты взаимодействия аминов с озоном. В данной работе рассмотрен вопрос о реакционной способности алкил ароматических производных фенилендиамина с озоном. В настоящее время при производстве каучуков, резинотехнических изделий и автомобильных шин широкое распространение получили соединения, выпускаемые под торговой маркой Santoflex 6PPD. Особенности в структуре данных соединений заключается в присоединении алкильного заместителя [6,7]. В работе поставлена задача по определению эффективных констант скоростей взаимодействия озона с промышленными образцами противостарителей и опытными образцами стабилизаторов, оценка их защитных свойств в резинах на основе стереорегулярных каучуков. Экспериментальная часть Для исследования реакционной способности алкилароматических производных фенилендиамина с озоном, в качестве модели был выбран полиизопреновый каучук (СКИ-3). Исследуемыми образцами являлись следующие производные фенилендиамина: N-1,3-диметилбутил- N'фенил-п-фенилендиамин (Santoflex 6PPD), продукт взаимодействия п-аминодифениламина и окиси пропилена с соотношением п-аминодифениламин : окись пропилена равным 1:1 мол (АДФА-ОП) и 1:2 мол (АДФА-2ОП). Для проведения экспериментов была использована вискозиметрическая методика. Опыты проводились в растворах каучука содержащих опытные алкилароматические производные фенилендиамина. Перед началом экспериментов каучук очищали от антиоксидантов и низкомолекулярных примесей, методом экстракции в аппарате Сокслета, в качестве экстрагирующего агента использовался метанол. Для проведения реакции озонирования использовался реактор барботажного типа. Температурный режим в реакторе поддерживался в пределах 20-250С. В качестве газораспределительной решетки в реакторе использовалась пористая стеклянная пластинка. Исследуемый раствор каучука находился на газораспределительной решетке, куда также направлялся синтезированный в генераторе озон. Концентрацию озона измеряли на входе и на выходе из реактора, определяли спектрофотометрически при длине волны 254 нм. Концентрацию озона поддерживали на уровне $6,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Вискозиметр присоединялся к шлифу барботажного реактора, где проводилась реакция озонирования и измерения относительной вязкости каучука в определенном

временном диапазоне. По экспериментальным данным относительной вязкости каучука можно рассчитать характеристическую вязкость раствора по следующему уравнению (1): $\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1$; C – концентрация каучука в граммах на 100 мл раствора; $\eta_{уд}$ – относительная вязкость каучука. Обсуждение результатов Измерить константу скорости взаимодействия озона с опытными противостарителя достаточно сложно вследствие высоких скоростей реакции, поэтому удобно устанавливать реакционную способность исследуемых стабилизаторов косвенным методом с использованием методик определения изменяющейся молекулярной массы каучука. Озон, проходящий через раствор СКИ-3 в начальный момент времени поглощается полностью. В последствие, когда концентрация двойных связей исчерпана реакция замедляется. Зависимость изменения относительной вязкости каучука в присутствии опытных противостарителей и без них в процессе озонирования от времени представлена на рисунке 1. Рисунок 1 - Зависимость изменения относительной вязкости каучука в присутствии опытных стабилизаторов и без них в процессе озонирования от времени, где 1 – исходный полимер с концентрацией $C=0,393$ гр на 100 мл раствора; 2 – полимер в присутствии АДФА-2ОП с концентрацией $C=1,15 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 3 – полимер в присутствии бPPD с концентрацией $C=7,11 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 4 – полимер в присутствии АДФА-ОП с концентрацией $C=1,20 \cdot 10^{-2}$ моль/л При сравнении полученных кривых приведенных на рисунке 1 по деструкции макромолекул стереорегулярного полиизопрена в присутствии противостарителей и без них можно получить реальную оценку влияния опытных ароматических аминов на скорость уменьшения молекулярной массы. На графиках можно выделить две области протекания реакции озонирования: первая область до двух минут, 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 стабилизаторов данная зависимость не наблюдается, это свидетельствует о том, что озон расходуется с постоянной скоростью. По экспериментальным данным изменения относительной вязкости полимера в присутствии опытных соединений можно вычислить относительное уменьшение молекулярной массы полимера $[M_t/M_0]$, а также число актов деструкции на один акт реакции, по уравнению (2): $\varphi = \dots$, (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): $G = v([O_3]_0 - [O_3]_Г) = v[O_3]_0\tau$, (3) где v – скорость подачи газовой смеси, л/с; τ – время, сек; $[O_3]_0$ – концентрация озона на входе в реактор; $[O_3]_Г$ – концентрация озона на выходе из реактора (в условиях эксперимента ()). Зависимость падения молекулярной массы полимера $[M_t/M_0]$ от времени озонирования в присутствии исследуемых

противостарителей представлена на рисунке 2. Рисунок 2 - Зависимость изменения относительной молекулярной массы каучука от времени озонирования (объем раствора 10 мл), где 1 - исходный полимер; 2 - АДФА-2ОП; 3 - 6PPD, 4 - АДФА-ОП. Условия процесса: температура 20-250С, концентрация озона $C=6,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л По представленному графику на рисунке 2 можно вычислить количество озона израсходованного на деструкцию полимеров в присутствии исследуемых противостарителей. Рассчитать эффективную константу скорости взаимодействия стабилизаторов с озоном можно по следующей формуле (4): , (4) Значение констант скоростей взаимодействия опытных стабилизаторов с озоном представлены в таблице 1. Таблица 1 - Значения констант скоростей взаимодействия опытных противостарителей с озоном

Наименование	Концентрация, моль/л	Эффективная константа скорости $k_{эфф}$, л/моль*с
Двойная связь	$6,879 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^5$
АДФА-2ОП	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^7$
АДФА-ОП	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^7$
6PPD	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^7$

По табличным данным можно наблюдать, что наиболее реакционноспособным стабилизатором является АДФА-2ОП. Выводы В работе исследован процесс взаимодействия алкилароматических производных фенилендиамина с озоном. Установлены кинетические закономерности протекания данных реакций. Вискозиметрическим методом была изучена кинетика изменения молекулярной массы каучука в процессе озонирования, определены эффективные константы скоростей взаимодействия исследуемых стабилизаторов с озоном.