

Г. Р. Ярулина, Д. Н. Земский

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ОКСИПРОПИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ П-АМИНОДИФЕНИЛАМИНА НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ В РЕАКЦИЯХ С ОЗОНОМ

Ключевые слова: алкиларилпроизводные фенилендиамина, озонное старение, взаимодействие озона с аминами, антиозонанты

Изучается кинетика взаимодействия 6PPD и АДФА-ОП, АДФА-2ОП с озоном. В работе определены эффективные константы скоростей реакций взаимодействия озона с промышленными и опытными стабилизаторами.

Keywords: alkylaryl derivatives phenylenediamines, ozonic aging, ozone interaction with amines, antiozonants

The kinetics of interaction of 6PPD and ADFA-OP, ADFA-2OP with ozone is studied. In work effective constants of speeds of reactions of interaction of ozone with industrial stabilizers are defined.

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 20-25°C. 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):

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

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 опытными противостарителями 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.

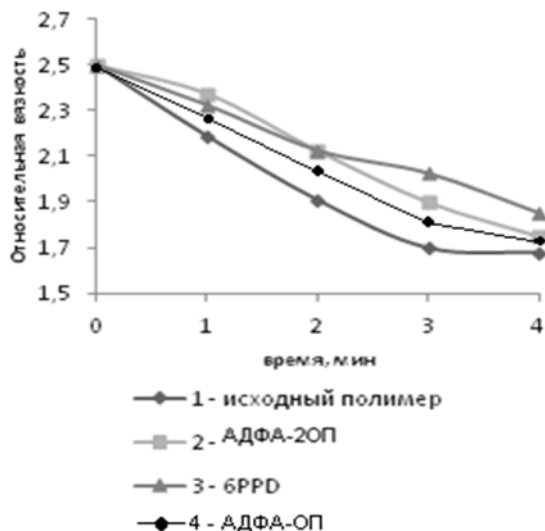


Рисунок 1 - Зависимость изменения относительной вязкости каучука в присутствии опытных стабилизаторов и без них в процессе озонирования от времени, где 1 – исходный полимер с концентрацией $C=0,393$ гр на 100 мл раствора; 2 – полимер в присутствии АДФА-2ОП с концентрацией $C=1,15 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 3 – полимер в присутствии 6РРД с концентрацией $C=7,11 \cdot 10^{-3}$ 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):

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

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):

$$G = u([O_3]_0 - [O_3]_t) = u[O_3]_0 t, \quad (3)$$

где u – скорость подачи газовой смеси, л/с; t – время, сек; $[O_3]_0$ – концентрация озона на входе в реактор; $[O_3]_t$ – концентрация озона на выходе из реактора (в условиях эксперимента $[O_3]_t \leq 0,02[O_3]_0$).

Зависимость падения молекулярной массы полимера $[M_t/M_0]$ от времени озонирования в присутствии исследуемых противостарителей представлена на рисунке 2.

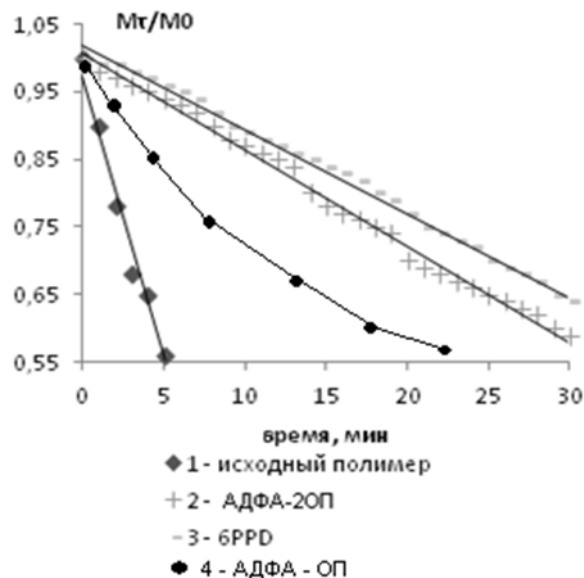


Рисунок 2 - Зависимость изменения относительной молекулярной массы каучука от времени озонирования (объем раствора 10 мл), где 1 – исходный полимер; 2 – АДФА-2ОП; 3 – 6РРД, 4 – АДФА-ОП. Условия процесса: температура $20-25^\circ\text{C}$, концентрация озона $C=6,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л

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):

$$\frac{C_{c=c} + C_A}{C_{c=c}} = 1 + \frac{k_{\text{эф}}[A]}{k_{\text{эф}}[c=c]}, \quad (4)$$

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 $k_{\text{эфф}}$, 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 фенилендиамин 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.

Литература

1. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм) // М.: Наука, 1974. – с.322.
2. Бородин А.А., Разумовский С.Д. Кинетика озонирования бутанола-1 и его сложных эфиров в CCl_4 . К вопросу о механизме реакции озона со спиртами // *Кинетика и катализ.* – 2009. - №3. – С.406-410.
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. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Атмосферный озон и земная резина // *Химия и Жизнь.* – 1987. - №5. - С. 36-40.
6. Ярулина Г.Р. Кинетические закономерности оксипропилирования анилина / Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский // *Вестник Казан. технол. ун-та.* – 2011. -№7. – с.37-41.
7. Ярулина Г.Р. Реакционная способность ароматических аминспиртов с озоном / Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский // *Вестник Казан. технол. ун-та.* – 2012. – №18, том 15. – с.7-10.