

УДК 541.6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

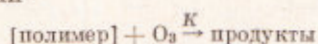
С. Д. РАЗУМОВСКИЙ, Л. М. РЕУТОВА, Г. А. НИАЗАШВИЛИ,  
И. А. ТУТОРСКИЙ, Г. Е. ЗАЙКОВ

## О КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ ОЗОНА С ДИЕНОВЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 29 IV 1970)

Определение кинетических параметров озонирования диеновых полимеров и их низкомолекулярных аналогов позволит установить связь строения полимерной молекулы с ее реакционной способностью по отношению к озону и выявить особенности реакции двойной связи, входящей в полимерную цепь, по сравнению с двойной связью в низкомолекулярном соединении. Это является важнейшей составной частью теории озонного старения полимеров и изыскания эффективных методов защиты полимеров от действия озона. Электрофильное присоединение озона к двойной связи олефинов протекает чрезвычайно быстро. Константа скорости этой реакции составляет величину порядка  $10^{-3}$ — $10^{-6}$  л/моль·сек<sup>(1, 2)</sup>, поэтому определение константы скорости этой реакции наталкивается на значительные экспериментальные затруднения.

Существующие методы изучения кинетики быстрых реакций, такие как струевой или хроматографический<sup>(1)</sup>, применимы только в случае озонирования простых олефинов. Высокая вязкость растворов полимеров ухудшает условия смешения и вытекания в струе, а высокий молекулярный вес не позволяет проводить газохроматографическое разделение реагентов. Попытки определения скорости реакции по содержанию озона в газовой смеси на выходе из реактора<sup>(2, 4)</sup> не привели к установлению кинетических параметров озонирования — константы скорости и энергии активации. Нами была разработана методика определения константы скорости бимолекулярной реакции озона с различными типами органических соединений — аминами<sup>(5)</sup>, насыщенными углеводородами<sup>(6)</sup>, непредельными соединениями<sup>(2)</sup>. Эта методика оказалась пригодной и для изучения реакции озона с диеновыми полимерами. Ниже приводятся результаты исследования кинетики реакций



и значения константы скорости для некоторых полимеров — полиизопрена (НК и гуттаперча), полибутадиена (СКД), полихлоропрена (неопрен W) и их низкомолекулярных аналогов. Полимеры очищали 3-кратным пересаживанием из 1% бензольного раствора метанолом. Молекулярные веса, определенные вискозиметрически, приведены в табл. 1. Навеску полимера 0,1 г растворяли в 100 мл ССl<sub>4</sub> и последующими разбавлениями доводили до значений, использованных в опытах ( $4 \div 20 \cdot 10^{-5}$  мол/л в расчете на молекулярное звено). 30 мл раствора помещали в барботажный реактор с пористым дном и пропускали через него струю кислорода, содержащего озон ( $5 \cdot 10^{-6}$  мол/л) со скоростью 100 мл/мин. О скорости реакции судили по разности концентрации озона в газовой фазе на входе и выходе из реактора. Концентрацию озона измеряли спектрофотометрически по полосе поглощения при 254 мμ. Расчет константы скорости производили путем сопоставления скорости расхождения озона, найденной по его убыли в газовом потоке  $V_p = W([\text{O}_3]_0 - [\text{O}_3]_{\text{газ}})$ , с законом действующих масс  $V_p = K[\text{O}_3]_{\text{ж}}[\text{Полимер}]$ . Поскольку в условиях опыта  $[\text{O}_3]_{\text{газ}} \rightleftharpoons [\text{O}_3]_{\text{ж}}$ , то

Таблица 1

Константы скорости реакции (л/моль·сек) озона с различными полимерами и их аналогами (CCl<sub>4</sub>, 20° С)

Название	Формула	Мол. вес.	Концентрация мол/л · 10 <sup>2</sup>		K	K <sub>ср</sub>
			вещества (полимер)	озона (O <sub>3</sub> ), г		
Полихлор- прен		8 · 10 <sup>4</sup>	1,11	0,6	8,8 · 10 <sup>8</sup>	(4,2 ± 1) · 10 <sup>8</sup>
			0,60	0,6	8,8 · 10 <sup>8</sup>	
2-Бром-про- пен		121	1,9	0,48	6 · 10 <sup>8</sup>	(2,8 ± 0,3) · 10 <sup>8</sup>
			0,63	0,48	5 · 10 <sup>8</sup>	
			2,1	0,72	4,6 · 10 <sup>8</sup>	
			0,84	0,72	4,0 · 10 <sup>8</sup>	
			1,78	0,72	5,6 · 10 <sup>8</sup>	
			0,66	0,72	5,0 · 10 <sup>8</sup>	
Полибутадиен		2,3 · 10 <sup>5</sup>	0,83	0,66	1 · 10 <sup>8</sup>	(6,0 ± 1,0) · 10 <sup>8</sup>
Циклоде- катриен, 1,5,9		138	1,00	0,57	6 · 10 <sup>8</sup>	(3,5 ± 1,0) · 10 <sup>8</sup>
Блоксополи- мер бутадие- на со стиро- лом (40% стирола)		8 · 10 <sup>4</sup>	1,3	0,66	1 · 10 <sup>8</sup>	(6 ± 1) · 10 <sup>8</sup>
Гуттаперча (транс-поли- изопрен)		3 · 10 <sup>4</sup>	0,54	0,55	4,5 · 10 <sup>8</sup>	(2,7 ± 0,5) · 10 <sup>8</sup>
Натуральный каучук (цис-поли- изопрен)		9,56 · 10 <sup>4</sup>	0,261	0,528	7,5 · 10 <sup>8</sup>	(4,4 ± 1) · 10 <sup>8</sup>
2-Метилпен- тен-2		84,16	0,38	0,677	10 <sup>8</sup>	(5,8 ± 1) · 10 <sup>8</sup>
Сквален Стильбен		410	0,283	0,786	12 · 10 <sup>8</sup>	(7,5 ± 1,5) · 10 <sup>8</sup>
			180,25	0,36	0,562	
1,1,4,4-тетра- фенилбута- диен		358	0,149	0,566	1,4 · 10 <sup>8</sup>	(8,3 ± 1) · 10 <sup>8</sup>
Циклогексан		82,15	0,15	0,57	5 · 10 <sup>8</sup>	(3 ± 1) · 10 <sup>8</sup>

 $[O_3]_{ж} = \alpha [O_3]_{газ}$  и итоговое уравнение можно представить в виде:

$$K_1 = W([O_3]_0 - [O_3]_{газ}) / \alpha [\text{Полимер}] [O_3]_{газ}, \quad (1)$$

где  $W$  — удельная скорость подачи газовой смеси (сек<sup>-1</sup>),  $[O_3]_0$  и  $[O_3]_{газ}$  — концентрации озона на входе и выходе из реактора,  $\alpha$  — коэффициент растворимости O<sub>3</sub> в CCl<sub>4</sub>, равный 1,7 при 20°. На рис. 1 приведена зависимость оптической плотности, характеризующей концентрацию озона, от времени для различных полимеров. Порядок реакции по каждому из реагирующих соединений в отдельности описанным методом не удается определить, вследствие высоких скоростей реакции. Известно, что взаимодействие озона с низкомолекулярными олефинами является бимолекулярным. На бимолекулярность реакции озона с полимерами указывает соответствие опытных данных и функциональных зависимостей, вытекающих из бимолекулярной модели. Так, например, из уравнения (1) следует, что

$$[RH] = \frac{W [O_3]_0}{\alpha K [O_3]_{\text{газ}}} - \frac{W}{\alpha K} - \frac{1}{K}$$

На рис. 2б представлена зависимость

экспериментальных значений концентрации полихлоропрена от  $[O_3]_{\text{газ}}$ , которая является линейной. Данные для рис. 2б получены по точкам кривой рис. 2а (2) за различные промежутки времени. Для вычисления константы скорости должны быть определены  $W$  (как отношение  $l \cdot \text{газ} / l \cdot \text{ра} \cdot \text{сек}$ ),  $[O_3]_{\text{газ}}$  и  $[O_3]_0 - [O_3]_{\text{газ}}$ , которые легко находятся по графику (см. рис. 2а, при  $\tau = 2$  мин.). Благодаря точной стехиометрии реакции (моль  $O_3$  на моль  $>C=C<$ -связей) концентрацию непрореагировавших  $>C=C<$ -связей полихлоропрена можно найти по площади заштрихованного участка (рис. 2а). Результаты опытов по определению численных значений констант скорости представлены в табл. 1.

Как следует из рассмотрения этих данных, скорости реакции озона с  $>C=C<$ -связью в полимерных молекулах и их низкомолекулярных аналогах близки между собой, хотя значения константы скорости реакции макромолекулы несколько меньше, чем у мономерной модели (например, у полибутадиена  $6 \cdot 10^4$  л/моль·сек, а у циклодекатриена-1, 5, 9, —  $3,5 \cdot 10^5$  л/моль·сек).

2-Бром-пропен лишь частично моделирует мономерное звено полихлоропрена, поскольку ионные радиусы хлора и брома различны, а реакционная способность  $>C=C<$ -связи удаленной от конца молекулы выше, чем у концевой (<sup>2</sup>). По этой причине, хотя константа скорости реакции у полихлоропрена несколько выше, чем у 2-бром-пропена, общая тенденция остается прежней. Указанное различие в скоростях реакции можно объяснить либо взаимодействием двойных связей и 1,5-полиеновой системы, приводящим к снижению их электронной плотности и реакционной способности по отношению к электрофильным реагентам (<sup>10</sup>), либо уменьшением скорости диффузии одного из реагентов (макромолекулы) к месту встречи по сравнению с низкомолекулярными аналогами.

Хорошо известно, что полихлоропреновые каучуки, более стойки к озонному старению, чем полибутадиеновые или полиизопреновые. Были попытки связать это увеличение стойкости с меньшей скоростью реакции (<sup>7, 8</sup>), однако использованные в этих работах способы не позволили уловить различия в скоростях. Из данных табл. 1 следует, что  $K_1$  для полихлоропрена заметно меньше, чем у СКД или НК ( $4,2 \cdot 10^3$ ,  $6 \cdot 10^4$  и  $4,4 \cdot 10^4$  л/моль·сек соответственно) и это хорошо объясняет его повышенную стойкость к озону. Для взаимодействия озона с  $>C=C<$ -связью предложен

особый тип реакции, так называемое 1,3-присоединение (<sup>9</sup>), в котором озон выступает как типичный электрофильный агент. Поэтому можно ожидать, что любое изменение электронной плотности при двойной связи,

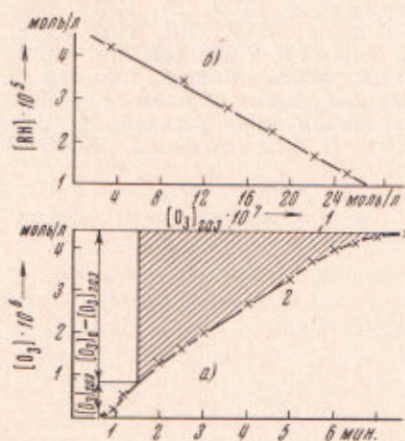


Рис. 2. (а) Зависимость концентрации озона на выходе из реактора от времени для полихлоропрена (1 —  $[O_3]_0 = 5,4 \cdot 10^{-6}$  мол/л, 2 —  $[O_3]_{\text{газ}}$ ); б — зависимость [полихлоропрен] —  $f([O_3]_{\text{газ}})$ ,  $[\text{полихлоропрен}]_0 = 6 \cdot 10^{-5}$  мол/л

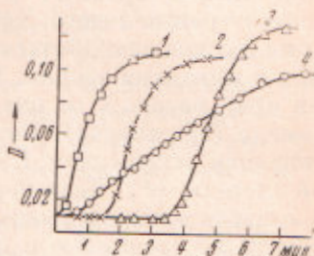
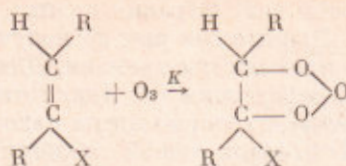


Рис. 3. Зависимость концентрации озона на выходе из реактора от времени,  $[O_3]_0 = 5,67 \cdot 10^{-6}$  мол/л,  $V_{O_3} = 0,1$  л/мин,  $T = 20^\circ C$ ; 1 —  $CCl_4$ ; 2 — натуральный каучук; 3 — полибутадиен; 4 — полихлоропрен

вызванное индукционным эффектом заместителя X будет заметно отражаться на скорости реакции:



В случае электроположительного X (CH<sub>3</sub>) плотность электронов при C=C-связи возрастает и скорость реакции увеличивается. В случае электроотрицательного X (Cl, Br) электронная плотность уменьшается и реакция должна замедляться. Найденные значения констант хорошо согласуются с выводами теории. Наблюдается также уменьшение скорости реакции при переходе от цис-полиизопрена (натуральный каучук) к транс-изомеру (гуттаперча). Переход цис-изомера в транс-форму обычно сопровождается выделением 1,5—2 ккал/моль и уменьшением свободной энергии системы (*F*). Если переходные состояния для обоих изомеров близки, то следует ожидать уменьшения константы скорости реакции для транс-изомера по сравнению с цис-формой ( $\lg K = -\Delta F / RT$ ), что наблюдается и в нашем случае.

Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
16 IV 1970

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> D. G. Williamson, R. J. Svetanovic, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3668 (1968).
- <sup>2</sup> С. Д. Разумовский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 335. <sup>3</sup> C. R. Noller, J. Am. Chem. Soc., **58**, 24 (1936). <sup>4</sup> А. И. Якубчик, Н. Г. Касаткина, ЖОХ, **26**, 699 (1955); А. И. Якубчик, Т. Е. Павловская, ЖОХ, **25**, 1473 (1955).
- <sup>5</sup> С. Д. Разумовский, А. Л. Бучаченко и др., ДАН, **183**, 1106 (1968).
- <sup>6</sup> С. Д. Разумовский, А. А. Кефели, Г. Е. Заиков, ДАН, **192**, № 6 (1970).
- <sup>7</sup> Ю. С. Зуев, В. Ф. Малофеевская, Старение и защита резины, М., 1960, стр. 27.
- <sup>8</sup> E. H. Andrews, D. Barnard et al., Chemistry and Physics of Rubber-like Materials, London, 1963. <sup>9</sup> Р. Бреслоу, Механизмы органических реакций, М., 1968, стр. 161. <sup>10</sup> И. А. Тугорский, С. В. Новиков, В. А. Догадкин, ЖФХ, **39**, 2157 (1965).