На правах рукописи

Алексеева Ольга Валериевна

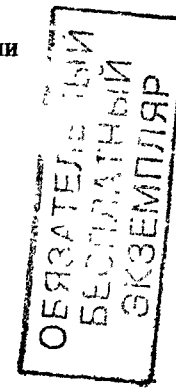
«ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ И ИХ АНАЛОГОВ С ОЗОНОМ В ТОНКИХ СЛОЯХ»

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук



МОСКВА – 2005 г.

Работа выполнена в Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор С. Д. Разумовский
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Г. Г. Комиссаров
	доктор химических наук, профессор А.П. Тихонов
Ведущая организация:	Химический факультет Московского Государственного Университета им. М. В. Ломоносова.

Защита диссертации состоится «20» мая 2005 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.039.01 в Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук по адресу: 117334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.
Автореферат разослан «_____»_____2005 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 002.039.01 М.А. Смотряева
кандидат химических наук

2006-4
9698

2159414

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Работа посвящена изучению основных процессов, происходящих под действием озона в наноразмерных слоях макромолекул и их аналогов, нанесенных на минеральную подложку. Научная актуальность определяется тем, что в настоящее время интенсивно развиваются исследования в области создания новых материалов, путем модификации поверхности известных полимеров и придания им нового комплекса свойств, которыми они не обладали в первоначальном виде. Перспективным направлением является модификация поверхности полимерных материалов озоном. Озон отличается высокой реакционной способностью по отношению к двойным связям, ароматическим структурам и С-Н группам макроцепи. Он также является экологически безопасным агентом. Результаты исследования актуальны и в прикладном отношении, поскольку они открывают пути получения новых материалов.

Цель работы. Целью настоящей работы являлось изучение кинетических закономерностей процессов воздействия озона на изучаемые макромолекулы полиамидов и полиолефинов, их низкомолекулярные аналоги, а также на модельные соединения – фенол, малеиновый ангидрид, нанесенные в виде тонких слоев на минеральную подложку.

В работе были поставлены и решены следующие задачи:

- Разработана методика оценки кинетических характеристик реакций озона с субстратами в тонких слоях.
- Определены константы скорости и стехиометрические коэффициенты реакций озона с вышеперечисленными макромолекулами и их аналогами.
- Исследованы кинетика и механизмы реакций с озоном.
- Изучены вновь – приобретенные физико-механические свойства полиамидов.

Научная новизна. Исследованы основные процессы, происходящие под действием озона в тонких слоях макромолекул и их аналогов, нанесенных на твердую подложку. Разработана методика исследования кинетики реакций озона с органическими соединениями в тонких слоях. Установлено, что стехиометрии реакций озона с исследуемыми объектами, нанесенным в виде тонких слоев на минеральную подложку, совпадает со стехиометриями реакций в растворе.

Определены эффективные константы скорости реакции. Сопоставление значений констант показало, что эффективные константы скорости реакции озона с макромолекулами и их аналогами, нанесенными в виде тонких слоев на минеральную подложку, значительно превышают соответствующие константы скорости в растворах.

Выявлены общие закономерности процессов для всех субстратов:

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09

- Реакции протекали в диффузионно-кинетическом режиме.
- Продукты реакции формировали барьерный слой, который защищал глубинные слои материала от действия озона.
- Удельные скорости реакций превышали соответствующие скорости для реакции в растворах. Такой эффект влияния фазового состояния на кинетику реакции ранее не наблюдался.

Оценена толщина барьерного слоя для каждого из объектов. Показана возможность регулирования и оптимизации процессов озонолиза с целью получения необходимых эффектов.

Практическая значимость. Разработанные методы могут быть использованы для модификации свойств технически значимых полимерных материалов с целью придания им новых качеств. В частности, в работе, осуществлена модификация полиамидного волокна, которая привела к существенному повышению комплекса его физико-механических свойств.

Найденные в работе константы скорости реакций с озоном, как модельных соединений, так и полимеров могут быть использованы для оптимизации процесса озонолиза.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на конференциях: Первая Молодежная конференция по химической физике. Март 2001, Москва.; Конференция Деструкция и стабилизация полимеров.Апр.2001, Москва.; The First Ukraine-Russian Scientific - Practical Conference "Ozone in biology and medicine". April 2003.; IV Молодежная конференция по химической физике, 2004; The Second Ukraine-Russian Scientific - Practical Conference "Ozone in biology and medicine". April 2004

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работах ИБХФ РАН и поддержана грантом Комитета по науке и технике Правительства Москвы № ГА-150-03.

Публикации. По результатам работы опубликовано 8 работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трёх глав, выводов и списка литературы. Объем диссертации составляет 114 страницы, включая 47 рисунков и 4 таблицы. Список литературы составляет 111 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. представляет обзор литературы, посвященной реакциям озона с макромолекулами и модельными соединениями. Выбор модельных соединений был обусловлен степенью изученности механизмов их реакций в растворах и возможностью сопоставления этих данных с результатами реакций в тонких слоях. В первом параграфе приведен анализ опубликованных работ по изучению кинетики и механизмов реакций озона с фенолом и малеиновым ангидридом в растворах. Отмечено, что действие озона на фенол приводит к образованию набора продуктов, более 90% которых являются результатом перегруппировки первичного комплекса и внедрение озона в ароматическое

ядро в непосредственной близости от оксигруппы фенола. Основное направление реакции - распад комплекса с образованием оксида и последующей изомеризацией его в диоксипроизводную – пирокатехин. Параллельно озон внедряется в ароматическое ядро с последующим раскрытием цикла и образованием муконовой кислоты. Продукты реакции способны реагировать с озоном далее. В результате одна молекула фенола присоединяет 3-4 моля озона в зависимости от строения фенола. Реакция протекает достаточно быстро (k_p~180л/моль×с) и описывается бимолекулярным законом.

В качестве примера реакции озона с двойной связью была использована его реакция с малеиновым ангидридом (МА). Озон реагирует с МА, атакуя С=С связь, образуя озонид. После присоединения одного моля озона на моль МА реакция практически останавливается, процесс подчиняется бимолекулярному закону.

В связи с высокой активностью и нестабильностью озона в обзоре рассмотрены основные методы его получения и анализа. Наиболее подходящим для цели работы оказался метод синтеза озона в электрическом разряде из кислорода.

Далее рассмотрены литературные данные по действию озона на синтетические и природные полимерные материалы. Они, в основном, описывают интегральные результаты изменения физико-механиких свойств в процессах модификации, старения и растрескивания материалов, значительно меньше данных имеется о химизме этих процессов. В числе природных материалов рассмотрены опубликованные сведения о воздействии озона на кожные покровы и раневые ткани организмов, актуальные для использования озона в медицине.

Во **второй главе** - экспериментальной части - описаны объекты и методы исследований. В работе были использованы низкомолекулярные модели (капролактам, МА, фенол), полиамиды, полиолефины и биополимеры.

Озон получали пропусканием струи кислорода, через зону электрического разряда (~4кВ) со скоростью 10-100мл/мин. Концентрацию озона измеряли спектрофотометрически при λ=254 нм. Озонирование проводили преимущественно при нормальных условиях.

В опытах вначале наносили исследуемый объект (фенол, МА, полистирол (ПС), полипропилен (ПП), капролактам) на внутреннюю поверхность реактора путем смачивания поверхности раствором этого вещества разной концентрации в CCl_4 для получения слоев различной толщины. Реактор для фенола, ПП и ПС представлял собой стеклянный цилиндр (схема 1) d=0.6см и l=20.7см; для МА и капролактама - d=0.6см l=7см. Количество вещества, осевшее на внутренней поверхности реактора, определяли весовым методом. МА (х.ч.), наносили из раствора хлороформа.

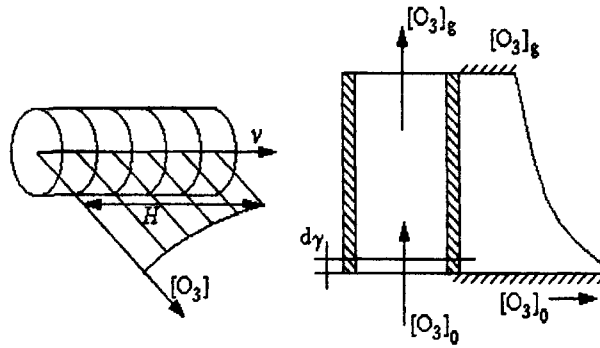


Схема 1: Распределение концентрации озона по высоте реактора для различных количеств мономолекулярных слоев, нанесенных на поверхность реактора в зависимости от времени

ПА обрабатывались озоно-кислородной смесью в виде волокон и пленок. Для обработки нитей использовалось 2 типа реакторов: один с неподвижным образцом и другой, в котором образцы нитей закреплялись на вращающейся консоли. Вращение обеспечивало равномерное воздействие на разные участки поверхности полимерного волокна.

Толщину пучка и отдельных волокон в процессе обработки озоном контролировали при помощи микроскопа. Изменения в микроструктуре волокна под действием озона оценивали по сорбции воды и визуально.

Исследование механических свойств волокон проводились при комнатной температуре на испытательной машине INSTRON с цифровой записью диаграммы нагружения. Скорости нагружения при любом виде испытаний оставались постоянными и составляли $5*10^{-4}$ м/сек. Обработанные и необработанные нити разрезались на образцы длиной 0,17 м. Длина рабочей части составляла 0,15 м. Прочности исследуемых волокон при разрушении δ_p, их начальные модули упругости E и предельные деформации $\varepsilon_к$, расчитывались из диаграмм нагружения. Прочность при разрыве δ рассчитывалась по формуле: $\delta = P:S$,
где P - нагрузка, S – площадь поперечного сечения пучка волокон; модуль упругости E определяли по линейной части диаграммы растяжения пучка волокон: $\delta = f(\varepsilon)$.

Для исследования воздействия озона на кожные покровы исследуемый объект, помещали в реактор проточного типа – пластиковый сосуд емкостью $3л^3$, обеспечивающий равномерный доступ озона ко всей поверхности образца. О глубине и скорости реакции судили по разнице в концентрациях озона на входе и выходе из реактора $[O_3]_i=[O_3]_o-[O_3]_g$.

ИК - спектры регистрировали в режиме пропускания на спектрометре Specord 75 IR.

ЯМР – спектры снимали на Спектрометре WM-250 Bruker

Третья глава содержит описание полученных результатов экспериментов и их обсуждение. В **первом разделе третьей главы** обсуждается кинетика окисления фенолов озоном в тонких слоях на твердой подложке.

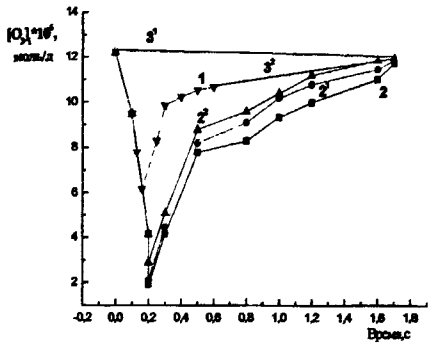


Рис.1 Кинетика изменения концентрации озона на входе и выходе из пустого реактора и реактора с нанесенным на поверхность фенолом.

Фенол наносили на внутреннюю поверхность реактора путем смачивания поверхности раствором фенола разной концентрации в CCl_4 для получения слоев различной толщины. В опытах толщины варьировались от 9 до 25 мономолекулярных слоев. Диапазон используемых концентраций растворов составлял $8{,}57\times10^{-3}\div1{,}37\times10^{-7}$ моль/л. Реакция озона с фенолом, нанесенным в виде тонких слоев на минеральную подложку, протекает относительно быстро. На рис. 1 представлена кинетика изменения концентрации озона на входе и выходе из пустого реактора и реактора с нанесенным на поверхность различным количеством мономолекулярных слоев ($2;2^1;2^2$) в зависимости от времени. Площадь между кривыми (1) и ($3^1;3^2$), отображает потери озона на заполнение пустого реактора, а между кривыми (2) и (3^2) - расход озона на реакцию плюс потери на заполнение реактора. Разница между площадями, соответствует затратам озона на химический процесс. Как видно из рисунка 1, при пропускании озоно-кислородной смеси ($[O_3]=1{,}65*10^{-7}$ моль/л, $v_r=$ 0.1л/мин, НУ) вдоль слоя фенола (рис 2), поглощается заметное количество озона, входящего в реактор. Сопоставление расхода озона Q_{O3} с количеством использованного в реакции фенола позволило сделать вывод о стехиометрическом коэффициенте реакции. Расход озона в молях превышает число молей нанесенного на поверхность фенола в три раза (рис. 3), а,

следовательно, стехиометрический коэффициент равен 3 (совпадает с известной стехиометрией реакции озона с фенолами в растворе). Завершение реакции наблюдается после расходования реакционно-способных групп приповерхностного слоя толщиной примерно 20 мономолекулярных слоев ($1{,}52\cdot10^{-7}\div3{,}16\cdot10^{-7}$моль). Увеличение наносимого на поверхность реактора вещества не приводит к увеличению расхода озона после достижения предельного значения ($3{,}44\cdot10^{-7}$моль). Конечные продукты – глиоксалевая и щавелевая кислоты представляют собой физический барьер, ограничивающий доступ озона к подповерхностным слоям фенола.

В работе была разработана приближенная кинетическая модель достаточно хорошо отражающая особенности топохимии исследуемых реакций. Для любой произвольной точки на кривых поглощения озона фенолом (рис.1), наблюдаемое изменение $[O_3]_g$ связано с изменением константы скорости и концентрации реагирующих веществ. В условиях опыта, реализуется некий статико-динамический режим, в котором время контакта $\tau = V_g/V_t$ можно сопоставить с истинным временем реакции. Модель позволяет, пользуясь экспериментальными данными, найти численные значения удельной скорости реакции озона с фенолом (w_{PH}), для любых моментов времени протекания процесса, пользуясь уравнением:

$$w_{Ph}=\{\ln1-\ln(1-[O_3]_\tau/[O_3]_0)\}/\tau\alpha[Ph]_0\gamma$$

Результаты расчета приведены на рис.2:

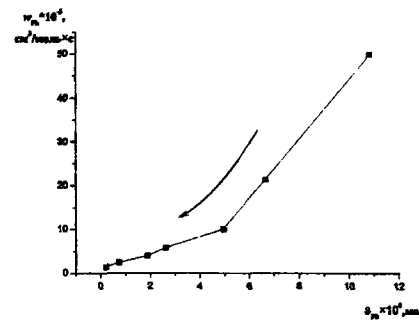


Рис.2 Зависимость удельной скорости реакции от количества прореагировавшего вещества.

В начале процесса, когда прореагировало $1{,}08\cdot10^{-5}$г фенола, реакция идет с большой скоростью, поскольку в доступном для озона слое концентрация фенола велика и реакция описывается химическим законам, а в конце скорость заметно уменьшается, по мере расходования озона и накопления продуктов реакции, которые менее реакционно-способны. Скорость реакции начинает

определяться процессом диффузии озона сквозь барьерный слой продуктов реакции к нижележащим слоям фенола, и процесс, протекающий вначале в кинетическом режиме, плавно переходит в диффузионно-кинетический. Максимальная удельная скорость процесса (крайняя правая точка рисунка 2) представляет собой эффективную константу скорости реакции.

Сопоставление данных по реакциям в тонких слоях и литературными данными по растворам фенолов показало, что эффективная константа скорости реакции озона с фенолом, в тонких слоях (k_P=5×10^{6}л/моль×с), значительно превышает эффективную константу скорости реакции в растворе (k_r=2.3×10^2 л/моль×с).

Исследование реакции озона со вторым модельным соединением – малеиновым ангидридом (МА) – имела целью выявление основных закономерностей протекания реакции в тонких слоях в случае, когда она протекает по иному механизму. Малеиновый ангидрид имеет двойную связь в молекуле, как единственный реакционный центр, в отличие от фенола, имеющего ароматическое ядро и оксигруппу. Это существенно меняет механизм процесса и влияет на стехиометрию и состав продуктов реакции. Реакция озона с МА, в тонком слое вначале протекает также достаточно быстро с последующим резким её торможением, глубина проникновения озона не превышала 30 монослоев МА (в опытах толщины варьировались от 9 до 1600 мономолекулярных слоев; диапазон используемых концентраций растворов составлял 2,96×10^{-4}÷1,79×10^{-6}моль/л.). Сопоставление расхода озона ϑO_3 с количеством МА, прореагировавшего в реакции позволило сделать вывод о том, что стехиометрический коэффициент реакции как и в растворе равен 1.

С использованием упомянутой методики, рассчитаны удельные скорости реакции для нескольких, произвольно выбранных времён процесса. Реакция, как и в случае с фенолом, протекает в диффузионно-кинетическом режиме. Эффективная константа скорости (k_{MA}), оценивалась по начальным временам реакции. Сопоставление k_{MA} с литературными данными по растворам позволило выяснить, что эффективная константа скорости реакции с МА, в тонких слоях (k_{MA}=1×10^6 л/моль×с), также значительно превышает эффективную константу скорости реакции в растворе четыреххлористого углерода (k_r=1.8×10^2 л/моль×с).

Капролактам хорошо моделирует структурное звено полиамида. Поскольку полиамиды плохо растворимы в обычных растворителях с его помощью было удобно исследовать, как механизм, так и кинетику реакции. Были исследованы особенности реакции озона с капролактамом, как в тонких слоях на минеральной подложке, так и в растворе CCl_4.

В опытах толщины варьировались от 10 до 5000 мономолекулярных слоев. Диапазон используемых концентраций растворов составлял 2,25×10^{-4}÷3,98×10^{-6}моль/л. Были изучены динамика поглощения озона и состав продуктов реакции.

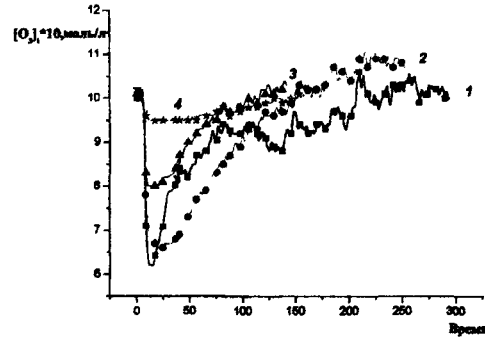


Рис. 3. Зависимость количества поглощенного озона во времени для различного количества нанесенных мономолекулярных слоев из растворов различной концентрации.

На рис. 3 представлена зависимость количества поглощенного озона во времени для различного количества нанесенных мономолекулярных слоев из растворов различной концентрации. Представлена зависимость удельной скорости реакции от количества прореагировавшего вещества (рис. 4). Максимальная удельная скорость процесса (крайние правые точки кривых рисунка 4) представляет собой эффективные константы скорости реакции.

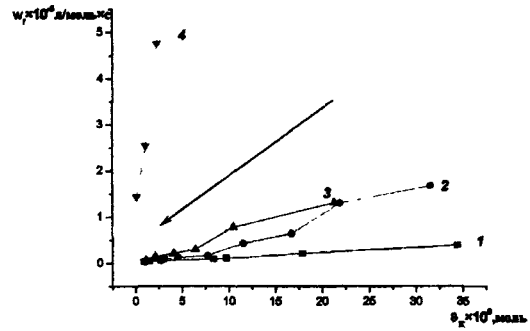


Рис.4 Зависимость удельной скорости процесса от количества прореагировавшего ε-капролактама.

При исследовании кинетики реакции озона с капролактамом наблюдались схожие с наблюдаемыми ранее на фенолах и МА, закономерности. Вначале озон быстро поглощался, после присоединения определенных количеств озона

реакция резко замедлялась, концентрация озона на выходе из реактора возрастала. Продукты озонолиза образуют барьерный слой, затрудняющий дальнейшую реакцию. Для лучшего понимания особенностей реакции в тонких слоях и получения сравнимых результатов реакция озона с капролактамом параллельно исследовалась в растворе CCl_4.

Анализ полученных данных по реакциям в обеих фазах позволил выяснить, что эффективная константа скорости реакции озона с капролактамом, нанесенным в виде тонких слоев на минеральную подложку (k_P=9.4×10^4 л/моль×с), превышает эффективную константу скорости реакции в растворе (k_r=22.4 л/моль×с) примерно на четыре порядка. Эффект влияния фазового состояния на кинетику реакции у капролактама оказался самым большим среди исследованных модельных соединений.

Методами ИК- и ЯМР- спектроскопии и тонкослойной хроматографии исследован состав продуктов реакции. Сильная карбонильная полоса при 1664см$^{-1}$ вместе с рядом полос между 3448 и 3077 см$^{-1}$ указывает на амидную группу в лактамной структуре. Появление новых полос поглощения при 1738 см$^{-1}$ говорит об образовании новой карбонильной группы. Выявление местонахождения образовавшейся группы было подтверждено данными ЯМР - анализа. Найдено, что в результате реакции образуется один продукт – циклогексо-2,7-диоксоимин (схема 2):

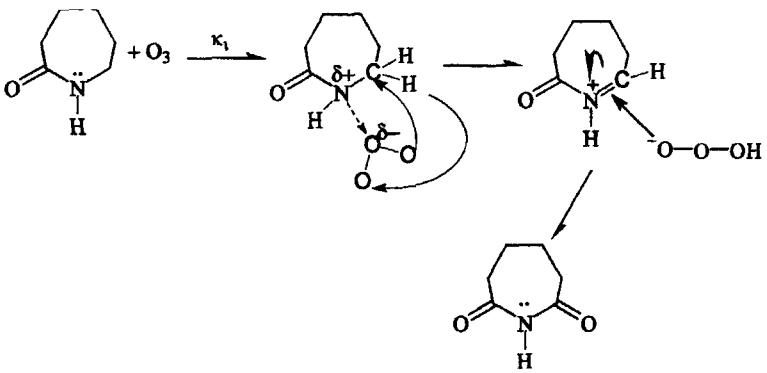


Схема 2. Схема реакции O_3 с ε-капролактамом.

Второй раздел содержит результаты исследования механизма и кинетики реакций озона с кожными покровами и раневыми тканями организмов. Проблема актуальна для озонотерапевтических процедур, которые особенно часто используются в военной хирургии, косметологии и в дерматологической практике. Озонотерапия безопасна и эффективна в комплексной терапии больных с кожными заболеваниями, такими как трофические язвы,

хронические диффузионные стрептодермии голеней, острые микробные экземы. Для получения устойчивого и воспроизводимого эффекта полезна точная оценка глубины и площади воздействия, количества присоединенного озона и учет особенностей кожных покровов. Так же полезно знать динамику воздействия озона на обрабатываемые участки кожного покрова. Однако такие сведения в литературе отсутствовали. В наших опытах было найдено, что глубина проникновения озона в пористую структуру кожи составляет 0,3μм, а удельная скорость реакции составляет $2x10^5$л/моль.с. Измерены удельные количества озона, присоединившегося к единице площади кожи ($1,2x10^{-7}$ моль/см^2).

Высокая реакционная способность озона обуславливает высокую скорость реакции озона с эпидермисом, намного быстрее, чем с внутренним эпидермальным слоем. После исчерпания реакционно-способных групп в эпидермисе (как в пораженном, так и в здоровом) скорость реакции замедляется, предположительно, в результате диффузионного торможения. Одновременно нарастает концентрация озона в газовой фазе. Это препятствует рекультивации патогенной флоры пораженной поверхности.

В третьем разделе изложены результаты изучения динамики поглощения озона полимерными материалами – полиамидами и полиолефинами - и особенности изменения физико-механических характеристик материалов под действием озона.

В качестве объекта нами был выбран полиамид-6 (ПА-6) в виде пленки и комплексной полиамидной нити, состоящей из 50 волокон толщиной 0,3 мкм. Первым шагом в работе было изучение поглощения озона пучком волокон.

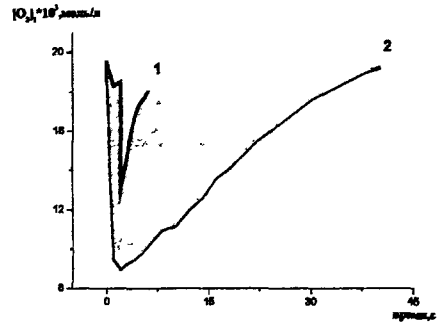


Рис.5. Зависимости изменения концентрации озона $[O_3]_g$ на входе и выходе из реактора для пустого реактора (1) и содержащего образец ПА-6 нити (2) от времени.

На рис. 5 представлены зависимости изменения концентрации озона на входе и выходе из реактора для пустого реактора и содержащего образец ПА-6

нити от времени. Область, ограниченная кривыми 1 и 2 (заштриховано на рисунке) эквивалентна расходу озона на прореагировавшее вещество. Из рисунка 5 можно видеть, что материал нити поглощает заметное количество озона (в нашем случае – это $1{,}6035*10^{-4}$ моль O_3 на 1 г. вещества). Поглощение протекает быстро, значительно быстрее, чем это происходит в случае полиэфирных и полиолефиновых волокон. По-видимому, это объясняется высокой реакционной способностью полиамидной группы по отношению к озону. С помощью ранее разработанной модели расчета была найдена зависимость удельной скорости реакции от количества прореагировавшего вещества. Как и в предыдущих случаях в начале процесса реакция идет с достаточно большей скоростью, а после исчерпания реакционно-способных групп в доступном слое замедляется в результате диффузионного торможения.

Для ответа на вопрос: идет ли реакция с озоном только в тонком приповерхностном слое (толщиной в несколько мономолекулярных слоев) или по всей глубине нити, нами было изучено действие озона на полиамидные пленки разной толщины 50 и 20 мкм.

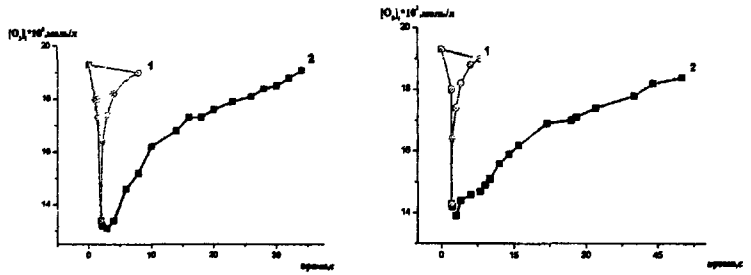


Рис.6 Кинетика поглощения озона $[O_3]_i$ пленками ПА толщиной 20 мкм (кривая 1 приведена для пустого реактора) и 50 мкм.

На рис. 6. представлены кривые поглощения озона полиамидными пленками 20 и 50 мкм (кинетика изменения концентрации озона на входе и выходе из реактора для ПА пленок). Из графиков видно, что количество присоединившегося озона изменяется мало при увеличении толщины плёнки (для 50 мкм – это $7{,}3*10^{-7}$моль O_3, а для 20 мкм – $4{,}8*10^{-7}$моль O_3). Это подтверждает ранее сделанное наблюдение, что реакция протекает в тонком приповерхностном слое, как пленок, так и волокон.

В процессе обработки волокон ПА-6 озоном они претерпевают существенные изменения.

Толщина пучка волокна (мкм)	9,4	9,7	10,7	9,8	9,6	8,8
Толщина отдельного волокна (мкм)	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Время озонирования (с)	0	2700	5400	6300	7200	8100

Табл. 1. Изменения толщины пучка и отдельных волокон под действием озона.

В то время как толщина отдельного волокна оставалась практически постоянной толщина всего пучка вначале росла, а затем начинала уменьшаться. Наиболее разумное объяснение этому факту мы видим в том, что взаимная адгезия волокон в пучке вначале снижается, а потом растет. Прерывание процесса модификации в той или иной области позволяет управлять этим процессом.

В ходе реакции изменялась сорбционная способность волокна ПА-6, которую измеряли по поглощению воды, как функцию от количества поглощенного озона. В процессе озонировании наблюдалось вначале увеличение сорбции, а потом её резкий спад. По-видимому, это можно объяснить тем, что при малом количестве поглощенного озона в приповерхностном слое образуются функциональные группы одного сорта (лиофильные), которые при дальнейшем действии озона превращаются в другие, имеющие более гидрофобную природу.

Были исследованы прочностные характеристики ПА нитей (таблицы №2, 3 и 4):

Время Обработки (с)	180	360	540	720	1200	1440	2160
Удлинение(%)	22,95	23,2	20,95	22,1	24,7	25,95	26,2

Таблица 2. Изменение удлинения образца в зависимости от времени обработки

Время обработки (сек)	0	180	260	540	720	1200	1440	2160
Модуль упругости ГПа	6,6	6,75	8	8,6	8,85	8,35	8	6,6

Таблица 3. Изменение модуля упругости волокна от времени обработки

Время обработки (с)	0	180	260	540	720	1200	1440	2160
Прочность (ГПа)	0,72	0,75	0,78	0,8016	0,83	0,81	0.76	0,77

Таблица 4. Изменение прочности образца от времени обработки

Из данных таблиц следует, что прочностные характеристики меняются не монотонно. В начале прочность волокон нарастает до определённого предела и затем наступает её спад как следствие глубоких изменений природы материала. Способность волокна растягиваться (Табл.2), достаточно долго остается без изменений и только к концу процесса увеличивается на ~13%. На фоне изменений других свойств волокна это качество кажется относительно стабильным.

Полученные результаты заслуживают особого внимания, так как при глубине проникновения, составляющей несколько наноразмерных слоев (10^{-9} м), и малых затратах озона его действие вызывает заметные изменения физико-механических свойств образцов.

Модуль упругости (Табл.3), рассчитанный как отношение механического напряжения к удлинению, также изменяется в широких пределах. При этом динамика изменения носит отчетливо выраженный экстремальный характер. Максимальное значение модуля упругости (экстремум) достигается при 12 мин. воздействия с последующим плавным спадом. По сравнению с другими физико-химическими характеристиками модуль упругости изменяется в наибольшей степени в процессе действия озона (~25%).

Динамика изменения прочности (Табл.4) по своему характеру во многом симбатна изменению модуля упругости как функции времени обработки, хотя масштаб ее несколько меньше (~9%), но тоже весьма заметен и важен для оценки технической полезности полученных данных.

С целью объяснения нового комплекса физико-механических свойств полиамидных волокон был изучен механизм реакции на ε-капролактаме как модели структурного звена полиамида. Исходя из состава продуктов реакции и данных ИК- и ЯМР-спектроскопии механизм реакции можно представить следующей схемой:

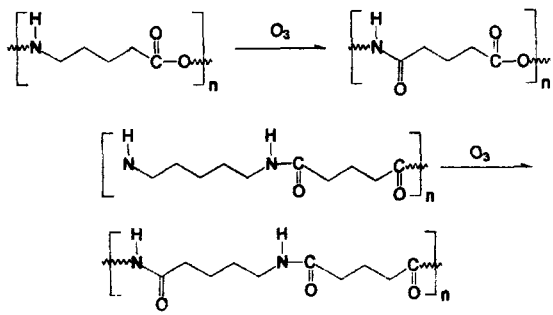


Схема 3. Схема реакции O_3 с ПА-6 и ПА-6,6.

В работе была также исследована кинетика реакций озона с полистиролом и полипропиленом, нанесенными в виде тонких слоев на стеклянную поверхность. Толщина слоев варьировалась от 1-3 до 200-250 монослоев. Для их формирования использовали растворы ПС и ПП в CCl_4. Диапазон используемых концентраций растворов составлял для ПС $1{,}8\cdot10^{-8}\div1{,}049\cdot10^{-3}$моль/л., ПП от $1{,}47\cdot10^{-8}\div1{,}89\cdot10^{-3}$моль/л. На рис.7 представлены данные по динамике поглощения озона полистиролом.

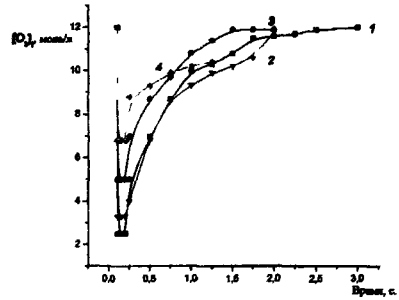


Рис. 7. Зависимости изменения концентрации озона $[O_3]_g$ на входе и выходе из реактора, содержащего образец ПС от времени.

Можно видеть, что в проходящей через реактор газовой смеси при контакте с нанесенным полистиролом концентрация озона заметно уменьшается. Кинетика изменения концентрации озона на выходе реактора зависит от количества взятого в опыт полистирола. На рис. 7 представлены экспериментальные данные 4-х опытов, в которых толщины полимерных слоев были различными. Как видно из рисунка при использовании очень тонких слоев (4 - 5 монослоев – кривая 4) для ПС озона поглощается мало, а скорость поглощения велика. При увеличении толщины (до 18 - 20 монослоев – кривая 2) - количество поглощенного озона возрастает, доходит до предельных значений и дальнейшее наращивание толщины полимерного слоя не приводит к увеличению расхода озона (кривая 1).

С использованием упомянутой ранее методики, рассчитаны удельные скорости реакции для нескольких, произвольно выбранных времён процесса (рис. 8). Удельные скорости ($w_{ПС}$ и $w_{ПП}$), оценивались по начальным временам реакции. Максимальная удельная скорость процесса (крайняя правая точка рисунка 8 a, b) представляет собой эффективную константу скорости реакции.

Сопоставление этих констант с литературными по растворам позволило выяснить, что эффективная константа скорости реакции, в тонких слоях ($k_{ПС}=1{,}03\cdot10^{6}$ л/моль×с; $k_{ПП}=3{,}2\cdot10^{6}$ л/моль×с), также значительно превышает эффективную константу скорости реакций в растворе четыреххлористого углерода ($k_{ПС}=0{,}3$ л/моль×с; $k_{ПП}=8\cdot10^{-2}$ л/моль×с).

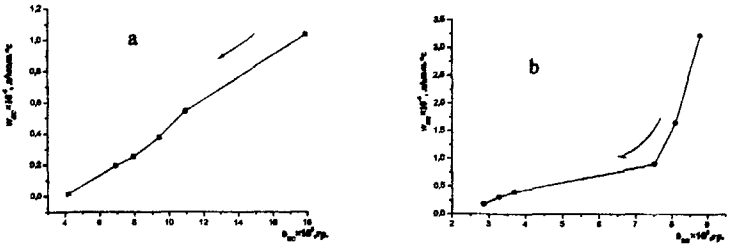


Рис.8 Зависимость удельной скорости реакции от прореагировавшего вещества (a: Полистирол и b: Полипропилен)

Как и в предыдущих случаях реакции озона с полиолефинами протекают в сложном диффузионно-кинетическом режиме. Видно, что в начале процесса реакции идет с большой скоростью, которая примерно на два порядка превышает скорость реакции озона в растворе. После исчерпания реакционно-способных групп в приповерхностном слое реакция замедляется в результате диффузионного торможения. Практически полная остановка реакции наблюдается после расходования реакционно-способных групп приповерхностного слоя толщиной примерно в 20 мономолекулярных слоев ПС и 4-6 слоев для ПП.

Полученные результаты объясняют хорошо известные эмпирические факты более быстрого разрушения поверхностных слоев лаков и красок, по сравнению с подповерхностными слоями.

ВЫВОДЫ

1. Изучена динамика реакций озона с высокомолекулярными и модельными органическими соединениями в твердой фазе в наноразмерных слоях на минеральной подложке. Показано, что реакция озона с объектами исследования протекают в диффузионно-кинетическом режиме. Обнаружено, что малоактивные продукты реакции накапливаются в приповерхностном слое и защищают глубинные области материала от действия озона. Оценена толщина такого слоя для каждого из объектов (полиамидов, полиолефинов, модельных соединений).
2. Разработана методика извлечения кинетических характеристик реакций (удельная скорость, эффективная константа скорости). Определены численные значения констант скоростей.
3. Впервые проведено сопоставление кинетических данных для реакций в тонких слоях с данными для растворов. Установлено, что эффективная константа скорости реакции озона с объектом, нанесенным в виде тонких слоев на минеральную подложку, значительно превышает соответствующую эффективную константу скорости реакции в растворе.

4. Показано, что озон является эффективным модифицирующим агентом для изделий из полиамида, заметно улучшая комплекс их потребительских свойств. Его действие не сопровождается заметной деструкцией материала. При незначительной глубине проникновения (наноразмерный слой) и малых затратах озона получены большие эффекты в изменении физико-механических свойств образцов. Начальное значение прочности волокон в процессе реакции нарастает до 13%, с дальнейшим спадом; модуль упругости увеличивается на 25%; а удлинение - на 9%.
5. Для высокомолекулярных и низкомолекулярных амидов, предложен механизм реакции с озоном.

Основное содержание диссертации изложено в **публикациях**:

1. Алексеева О.В., Константинова М.Л., Разумовский С.Д. //Динамика поглощения озона полиамидными пленками и волокнами/ Высокомолекулярные соединения, Серия А,2004,№10, с. 1-4
2. Алексеева О.В., Зайцев В.Я., Разумовский С.Д.// Кинетика и механизм физико-химических процессов, сопровождающих действие озона на кожные покровы и раневые ткани организмов /Вестник физиотерапии и курортологии. 2004, т.10, №5, с.7.
3. O.V. Alexeeva, M.L.Konstantinova, S.D. Razumovskii, G.E. Zaikov// Physical-Mechanical Properties Change in polyamide Filament Under Ozone Influence. Chemical Physics Pyrolysis in Book "Combustion and Oxidation"/ Chapter 13, p.119-125, 2005 A.A. Berlin, I.A. Novakov, N.A. Khalturinskiy, G.E. Zaikov
4. O.V. Alexeeva, M.L.Konstantinova, S.D. Razumovskii, G.E. Zaikov// Physical-Mechanical Properties Change in polyamide Filament Under Ozone Influence./ Oxidation Communications, V. 28, № 1, 2005, p. 29-35
5. Алексеева О.В, Разумовский С.Д.// Кинетика окисления макромолекул на поверхности и в объеме в тонких слоях, нанесенных на минеральную подложку/ Тезисы. IX Конференция Деструкция и стабилизация полимеров.Апр.2001, Москва, с.5
6. Алексеева О.В., Константинова М.Л. Разумовский С.Д.// Особенности окислительной (озонной) деструкции полиамидных пленок и волокон/ Тезисы. Вторая Молодежная конференция по химической физике. Июнь 2002, Москва, с.20
7. O.Alexeeva,S.D. Razumovsky// Kinetics and mechanism of physicochemical processes accompanying effect of ozone on skin covers and a wound of fabrics of an organism./ The First Ukraine-Russian Scientific - Practical Conference "Ozone in biology and medicine". April 2003, c. 15
8. Алексеева О.В., Константинова М.Л., Разумовский С.Д.// Кинетика, механизм и стехиометрия взаимодействия озона с капролактамом в жидкой фазе и на поверхности твердого носителя. Труды IV ежегодной конференции ИБХФ РАН-ВУЗЫ "Биохимическая Физика", 2005, с.47

Напечатано с готового оригинал-макета

Издательство ООО "МАКС Пресс"
Лицензия ИД N 00510 от 01.12.99 г.
Подписано к печати 11.04.2005 г.
Формат 60x90 1/16. Усл.печ.л.1,25. Тираж 120 экз. Заказ 189.
Тел. 939-3890. Тел./Факс 939-3891.
119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова,
2-й учебный корпус, 627 к.

3685

РНБ Русский фонд

2006-4
9698