

## ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

УДК 541.11

Н.О. Бутилїна, В.В. Кочубей, В.М. Дїбрївний, В.О. Федорова  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра фізичної та колоїдної хімії

### КІНЕТИКА ТЕРМОЛІЗУ НІТРОГЕНВМІСНИХ ПЕРОКСИДІВ

© Бутилїна Н.О., Кочубей В.В., Дїбрївний В.М., Федорова В.О., 2002

**Вивчено кінетику термолізу трет.-бутилпероксипіперідилметану та трет.-бутилпероксидиетиламінометану. Проведено аналіз одержаних даних.**

**The kinetics thermolysis of t.-butylperoxipiperidilmethane and t.-butylperoxydiethyl methane was investigated, the kinetic characteristics were obtained.**

При нагріванні пероксидних сполук лабільні О–О зв'язки, що входять до складу їх молекул, розкладаються з утворенням вільних радикалів, які здатні ініціювати полімеризацію. Знання термічної стабільності, кінетичних характеристик і механізмів розкладу пероксидів дає змогу підібрати оптимальні умови для проведення полімеризаційних процесів.

У даній роботі вивчалася кінетика термоокисної деструкції таких нітрогенвмісних пероксидів:

1.  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$  – трет.-бутилпероксипіперідилметану
2.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$  – трет.-бутилпероксидиетиламінометану

Вказані вище сполуки були отримані за відомою методикою [1], яка полягає у взаємодії відповідного вторинного аміну з трет.-бутилпероксиметанолом при охолодженні до  $-10\dots-5$  °С. Одержані пероксиди ідентифікували елементним аналізом та ІК спектроскопією. Чистоту досліджуваних речовин визначали методом рідинної хроматографії високого тиску. Вміст основного компонента становив 99,8 мас. %.

Термічну стабільність речовин вивчали методом термогравіметричного (ТГА) і диференційно-термічного (ДТА) аналізу з використанням приладу "Derivatograph Q-1500 D" системи Паулік – Паулік – Ердей [2]. Аналізи проводили в динамічному режимі при таких умовах: швидкість нагрівання – 0,6 град/хв, маса наважки – 200 мг; еталон – прожарений оксид алюмінію, шкала ТГ – до 200 мг, шкала ТА – до 250 °С; чутливість за шкалою ДТА – 100 мкВ. На рис. 1 зображені криві втрати маси.

На рис. 2 – криві ДТА з чітко вираженим екзотермічним ефектом в усьому температурному інтервалі. Кінетичні характеристики визначали для перших двох стадій термічного розкладу сполук за допомогою термогравіметричного аналізу (крива ТГ). Для розрахунку застосовувалась методика [3], яка базується на припущенні, що проходження процесів описується формальним кінетичним рівнянням:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{\text{эф}} (1 - \alpha)^n \quad (1)$$

де  $\alpha$  – ступінь розкладу сполуки на момент часу  $t$ ;  $k_{\text{ef}}$  – ефективна константа швидкості розкладу;  $n$  – порядок реакції.

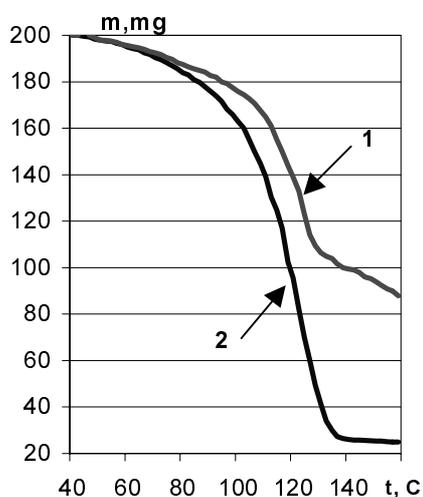


Рис. 1. Криві втрати маси

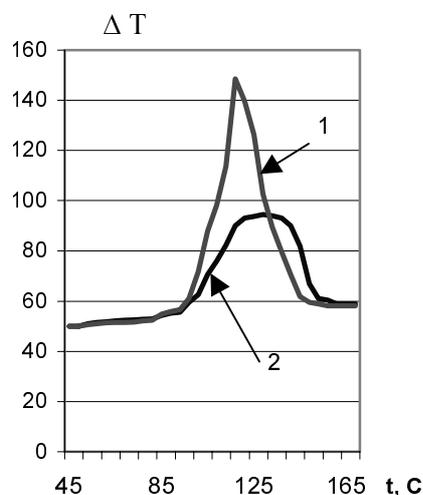


Рис. 2. Криві ДТА з чітко вираженим екзотермічним ефектом в усьому температурному інтервалі

Ступінь розкладу визначали за рівнянням:

$$\alpha = \frac{W}{W_k}, \quad (2)$$

де  $W$  – втрата маси речовини при температурі  $T$ , мг;  $W_k$  – загальна втрата маси на певній стадії, мг.

Після перетворень, за методикою авторів [2], отримували рівняння:

$$\ln \frac{dW}{W_k dT} = \ln \frac{z}{q} - \frac{E}{RT} + n \ln \left(1 - \frac{W}{W_k}\right), \quad (3)$$

де  $q$  – миттєва швидкість зміни температури:

$$q = \frac{dT}{dt}, \quad (4)$$

тут  $E$  – енергія активації розкладу, Дж/моль;  $z$  – передекспоненційний множник,  $\text{c}^{-1}$ .  $R = 8,314$  Дж/(моль·К) – універсальна газова стала.

Кінетичні параметри та температурні інтервали стадій розкладу подані в таблиці.

#### Кінетичні параметри стадій термічного розкладу досліджуваних сполук

Сполука	Стадія	$E$ , кДж/моль	$n$	$k$	$t_{\text{п}}-t_{\text{к}}$
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$	I	24,38	0	$2,30 \cdot 10^{-4}$	50–104
	II	227,37	1,4	$5,97 \cdot 10^{-2}$	106–127
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$	I	31,00	0	$2,26 \cdot 10^{-5}$	56–95
	II	77,60	0,4	$2 \cdot 10^{-2}$	100–134

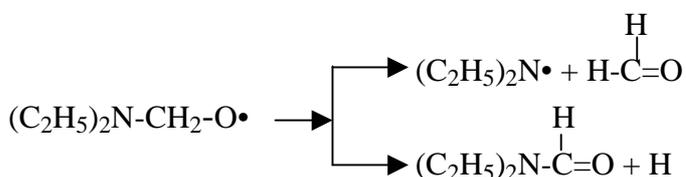
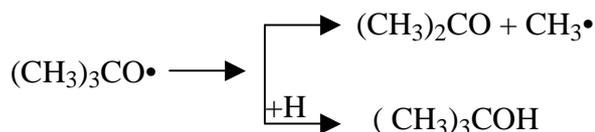
Пропонуємо схему механізму розкладу досліджуваних сполук:

### I-СТАДІЯ



де R- ц- $C_5H_{10}N^-$ ;  $(C_2H_5)_2N^-$ .

### II-СТАДІЯ



Перша стадія термолізу обох сполук відбувається за нульовим порядком з незначним екзотермічним ефектом. Це говорить про те, що вона відповідає їх розкладу за O–O зв'язком. Низькі значення енергії активації на першій стадії (24 і 31 кДж/моль) пояснюються присутністю атому азоту в другому оточенні пероксидного зв'язку. Неподілена електронна пара атому азоту бере участь в перерозподілі електронної густини на пероксидних киснях і зменшує міцність їх зв'язку.

Енергія активації та температура початку розкладу трет.-бутилпероксипіперідилметану на першій стадії дещо нижчі, ніж у трет.-бутилпероксидиетиламінометану, що пояснюється впливом піперідинового кільця через стеричний фактор. Введення більш об'ємного замісника збільшує швидкість розкладу, що зумовлюється зростанням ентропії активації [4].

Друга стадія розкладу досліджуваних сполук характеризується вищими значеннями енергії активації і протікає в температурному інтервалі від 100 до 134 °С.

Швидкість розкладу сполук на цій стадії значно зростає, про що свідчать величини ефективних констант швидкостей порівняно з першою стадією. Дробовий порядок реакцій розкладу на другій стадії вказує на перебіг реакцій індукованого розкладу пероксидів, при цьому, ймовірніше, відбувається взаємодія вільного радикала з воднями метиленового містка в молекулі пероксиду, які характеризуються підвищеною рухливістю [5]. Утворення амінільного радикала є більш енергетично вигідним, але реакція розкладу нітрогенвмісного радикала протікає, в основному, по шляху утворення формагідів [5], що є наслідком великої рухливості атомів водню при вторинному вуглеці. Амінільні радикали є нестабільними і одразу вступають в реакції диспропорціонування та рекомбінації, що призводить до утворення заміщених гідразинів, імінів, амінів. Як видно з наведеної схеми, леткими продуктами можуть бути ацетон, трет.-бутиловий спирт, етан, формальдегід, метан, який утворюється внаслідок відриву водню від молекули пероксиду.

Розклад трет.-бутилпероксиперідилметану на другій стадії також відбувається швидше ніж трет.-бутилперокси диетиламінометану, про що свідчить співвідношення ефективних констант швидкості – приблизно 3:1, відповідно.

Отже, трет.-бутилпероксиперідилметан характеризується меншою термічною стабільністю, розклад цієї сполуки на всіх стадіях перебігає інтенсивніше і на більш вузькому температурному інтервалі.

Крім того, енергія активації розкладу досліджуваних пероксидів на першій стадії у відсутності розчинника знаходиться в межах 25–30 кДж/моль, в той час як в присутності розчинника, наприклад, етилбензолу енергія активації розкладу знаходиться в межах 90–100 кДж/моль. Аналогічна ситуація спостерігається не лише для нітрогеновмісних пероксидів. В роботі [6] методом диференційно скануючої калориметрії вивчалася кінетика термолізу бензоїлпероксиду, дикумілпероксиду у відсутності розчинника. Було знайдено, що енергія активації на 50–60 кДж/моль нижче ніж при розкладі пероксидів в різних розчинниках, що пояснюється сольватаційним ефектом.

1. Рахимов А.И. *Химия и технология органических перекисных соединений*. – М., 1979. – 389 с. 2. F. Paulik, G. Paulik, Z. Erdey // *J. Analyt. Chem.* – 1958. – 160, 242. 3. Липскис А.Л., Квиклис А.В. и др. *Расчет кинетических параметров термической деструкции полимеров // Высокомолекулярные соединения*. – 1976. – Т. 18, № 2. 4. *Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ*. – М., 1981. – Т. 9. 5. Кучер Р.В. и др. *Про механізм термічного розпаду діалкіламінометил-трет.-алкілперексидів // Доп. АН УРСР. Сер. Б*. – 1973. – № 6. – С. 533–536. 6. Severini F., Gallo R. *Differential scanning calorimetry study of the thermal decomposition of peroxides in the absence of a solvent // J. Therm. Anal.* – 1985. – 30. – № 4. – P. 841–847.

УДК 541.11

І.З. Галатин, Ю.Я. Ван-Чин-Сян, Ю.А. Раєвський  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра фізичної та колоїдної хімії

## ДОСЛІДЖЕННЯ РІВНОВАГИ РІДИНА – ПАРА В РОЗЧИНАХ БУТИЛОВОГО ЕСТЕРУ β-МЕТИЛКРОТОНОВОЇ КИСЛОТИ В БЕНЗОЛІ

© Галатин І.З., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Раєвський Ю.А., 2002

**Досліджено бінарну систему бензол – естер. Визначені коефіцієнти активності компонентів залежно від складу розчину.**

**The binary system of benzen – ester is investigated. The activity coefficients compounds of solution have been determined.**

Згідно з методикою синтезу естерів кротонової та β-метилкротонової кислоти як розчинник вихідних речовин і кінцевого продукту використовується бензол. Тому для одержання чистих естерів ненасичених кислот необхідно вирішити проблему розділення компонентів реакційної суміші і наступної їх доочистки.