

УДК 531.3:541.459

Г.І. Єлагін, Ю.В. Проценко

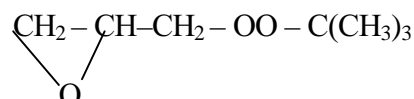
Черкаський інститут пожежної безпеки ім. Героїв Чорнобиля,  
оперативно-тактична кафедра, кафедра пожежної техніки**ТЕРМІЧНИЙ РОЗКЛАД  $\alpha$ -ЕПОКСИДІАЛКІЛПЕРОКСИДІВ**

© Єлагін Г.І., Проценко Ю.В., 2002

**Встановлено константи швидкостей і енергії активації для мономолекулярного і індукованого розкладу  $\alpha$ -епоксизаміщеного діалкілпероксиду, який є перспективним ініціатором для радикальних процесів. Показано, що оптимальною сферою використання цієї речовини є ініціювання процесів високотемпературної полімеризації і вулканізації, процесів спалахування і швидкого згорання дизельного палива.**

**The rate's constants and the activation's energies for the monomolecular and inducted decomposition of the  $\alpha$ -epoxy substituted dialkylperoxide, which is perspective initiator for radical processes there were defined. It is showed that the optimal sphere of using this substance is the initiation of the processes high temperature polymerization and vulcanization and diesel fuel's inflammation and burning.**

Діалкілпероксидні сполуки, які містять в  $\alpha$ -положенні до пероксидної групи групу епоксидну, вперше були синтезовані у 1970 р. [1,2]. Застосування таких речовин у хімії високомолекулярних сполук дає змогу отримувати телехельні полімери, які містять як замісник алкілпероксидні [3] або епоксидні [4] функції, здатні до подальших перетворень. За 30 років, що пройшли з часу публікації перших відомостей про спосіб отримання і властивості  $\alpha$ -пероксидів, з'явилось більше 200 робіт, в яких йшлося про їх використання як вихідних речовин для синтезу інших пероксидів [5,6], як мономерних [4, 7], олігомерних [8] та полімерних [9] ініціаторів процесів блочної [4, 8, 9] та емульсійної [7], полімеризації і процесів вулканізації [10]. Застосування пероксидних сполук як ініціаторів процесів полімеризації та вулканізації, як і застосування як добавок до дизельного пального, базується на їх здатності утворювати вільні радикали при термічному розкладі. Тим часом, у випадку епоксипероксидів саме цей процес вивчено недостатньо. Систематичні дослідження, які охоплювали б термічний розклад цих сполук в гомогенному і в гетерогенному середовищі, до цього часу не проводилися. В роботі наведено результати визначення констант швидкості і енергій активації реакцій мономолекулярного і індукованого термічного розкладу найбільш перспективного з епоксипероксидів 1,2-епокси-3-трет.-бутилпероксипропану (ЕПТБП) в інтервалі температур 120 – 150°C.



Синтез і очищення цього  $\alpha$ -епоксидозаміщеного первинно-третинного діалкілпероксиду проводили за методиками, описаними раніше [1, 2]. Процеси розкладу проводили в запаяних ампулах, в які поміщали розчин пероксиду з концентрацією 0,01–0,04 моль/л. Як середовище для проведення індукованого розкладу було обрано толуол та  $\alpha$ -метилстирол. Контроль залишкового вмісту пероксиду проводили йодометричним методом і

полярографічно, з використанням одноступінчастої хвилі  $E_{1/2} = -1,2$  В. Отримані дані обробляли на комп'ютері, із застосуванням офісної програми "Microsoft Excel".

Залежність від часу логарифмічних похідних відношення вмісту в суміші пероксиду в даний момент до вихідного його вмісту при початковій концентрації в 0,04 моль/л відображена на рис.1, відповідні залежності для концентрацій у 0,01 – 0,03 моль/л мають аналогічний вигляд. Прямолінійний характер цих залежностей свідчить про мономолекулярний механізм розкладу, а зменшення кута нахилу прямих при проведенні процесу в розчині  $\alpha$ -метилстиролу порівняно з процесом в толуольному розчині – про наявність в останньому випадку частки індукованого розкладу.

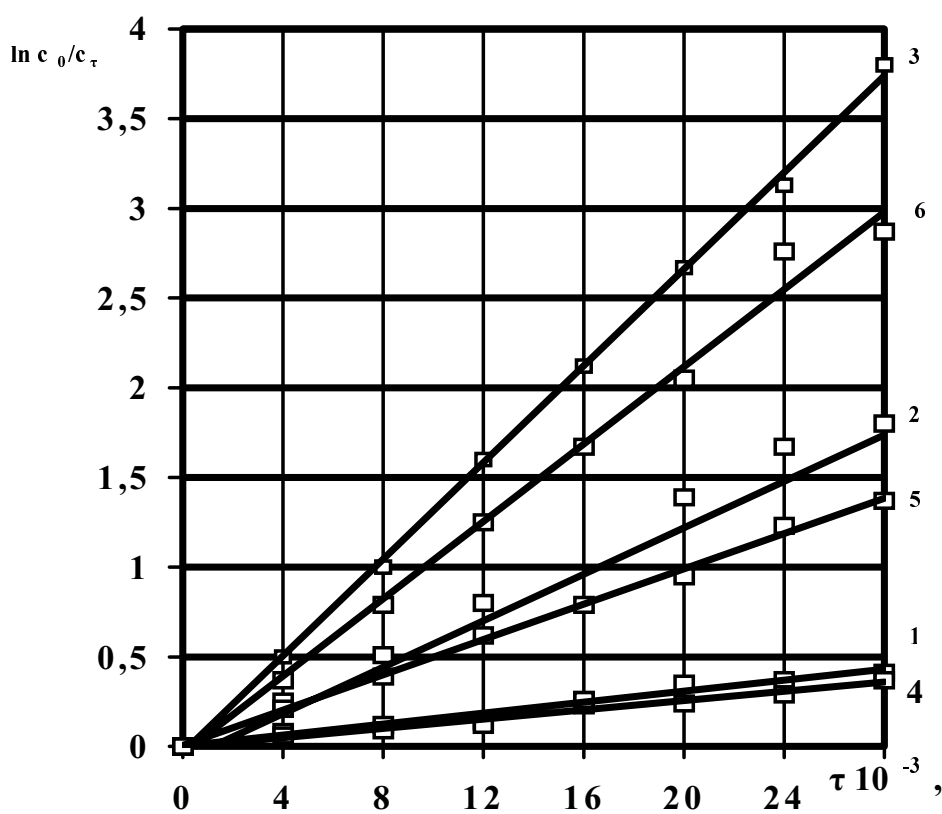


Рис.1. Кінетика термолізу ЕПТБП при концентрації 0,04 моль/л:

1 – 3 – у розчині толуолу, 4 – 6 – у розчині  $\alpha$ -метилстиролу;

1,4 – при температурі 120°C; 2,5 – при температурі 140°C; 3,6 – при температурі 150°C

В таблиці наведено визначені графічним методом з таких прямих константи швидкості реакції розкладу ЕПТБП при різних концентраціях і температурах.

Найбільше відхилення значень  $\ln c_0/c_\tau$  від прямої (рис. 1, пряма 6) становить 0,025. Розрахована по цьому відхиленню найбільша абсолютна похибка визначення константи швидкості розкладу  $8,3 \cdot 10^{-6}$  с<sup>-1</sup> при середньому значенні  $K = 4,95 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>. Знайдений емпіричний стандарт  $3,15 \cdot 10^{-6}$  с<sup>-1</sup>. Табличне значення коефіцієнта Стьюдента при довірчій вірогідності 0,95 і визначенні по 8 точках – 2,37. Знайдена абсолютна середня похибка  $2,7 \cdot 10^{-6}$  с<sup>-1</sup>, відносна похибка – 5,5 %.

### Константи швидкості (К-10-5, сек-1) і енергія активації термолізу ЕПТБП

Розчинник	t, 0C	Концентрація, моль/л				Еакт, кДж/моль
		0,01	0,02	0,03	0,04	
Толуол	120	0,80±0,05	1,05±0,05	1,35±0,05	1,65±0,10	96±1
	140	3,35±0,20	4,25±0,25	5,40±0,30	6,50±0,55	
	150	6,65±0,35	9,05±0,50	11,80±0,65	14,20±0,80	
$\alpha$ -метилстирол	120	0,65±0,05	0,80±0,05	1,00±0,05	1,15±0,05	101±1
	140	2,85±0,15	3,50±0,20	4,35±0,25	4,95±0,25	
	150	5,90±0,30	7,30±0,40	9,10±0,50	10,40±0,55	
0,005 моль/л розчин іонолу в толуолі	120	0,38±0,02				108±1
	140	1,80±0,10				
	150	3,80±0,20				

Кореляція збільшення константи швидкості розкладу зі збільшенням початкової концентрації пероксиду (рис. 2) додатково доводить відхилення процесу від суто мономолекулярного. Зниження констант швидкості розкладу ЕПТБП в розчині  $\alpha$ -метилстиролу показує, що останній до деякої міри інгібує індуковану реакцію, але і в цьому випадку константа швидкості реакції із збільшенням концентрації пероксиду зростає.

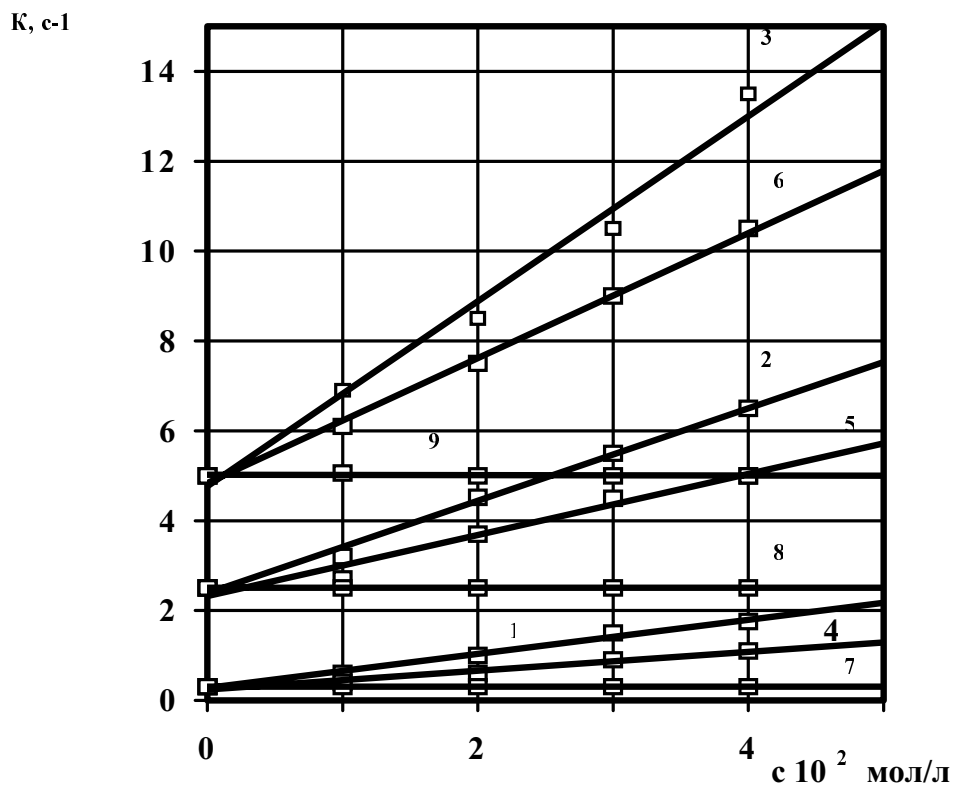


Рис. 2. Залежність швидкості термолізу ЕПТБП від концентрації:

1,4 – при температурі 120°C; 2,5 – при температурі 140°C; 3,6 – при температурі 150°C;  
1 – 3 – у розчині толуолу, 4 – 6 – у розчині  $\alpha$ -метилстиролу; 7–9 – у толуольному розчині іонолу

Для забезпечення умов розкладу, практично вільного від індукованої складової, додатково проводилося вивчення цього процесу в розчині толуолу, якій містив 0,005 моль/л

іонолу (2,5-дитрет.-бутил-4-метилфенолу). Отримані при цьому значення констант швидкості мономолекулярного розкладу ЕПТБП при всіх трьох температурах практично збігаються з даними, визначеними екстраполяцією до “нульових концентрацій” прямих, які відтворюють залежність констант швидкості реакції від початкової концентрації пероксиду в розчині толуолу і в розчині  $\alpha$ -метилстиролу, вільних від іонолу (рис. 2).

Розрахунок енергії активації процесу (див. таблицю) проводився графічним методом із залежностей логарифму константи швидкості процесу від величини, зворотної температури (рис. 3,4).

Найбільше відхилення значень  $\lg K$  від прямої (рис. 3, пряма 1) становить 0,060. Розрахована по цьому відхиленню найбільша абсолютна похибка визначення енергії активації 6,35 кДж/моль при середньому значенні  $E = 96$  кДж/моль. Знайдений емпіричний стандарт 1,70 кДж/моль. Табличне значення коефіцієнта Стюдента при довірчій вірогідності 0,95 і визначенні по 15 точках – 2,15. Знайдена абсолютна середня похибка 1,0 кДж/моль.

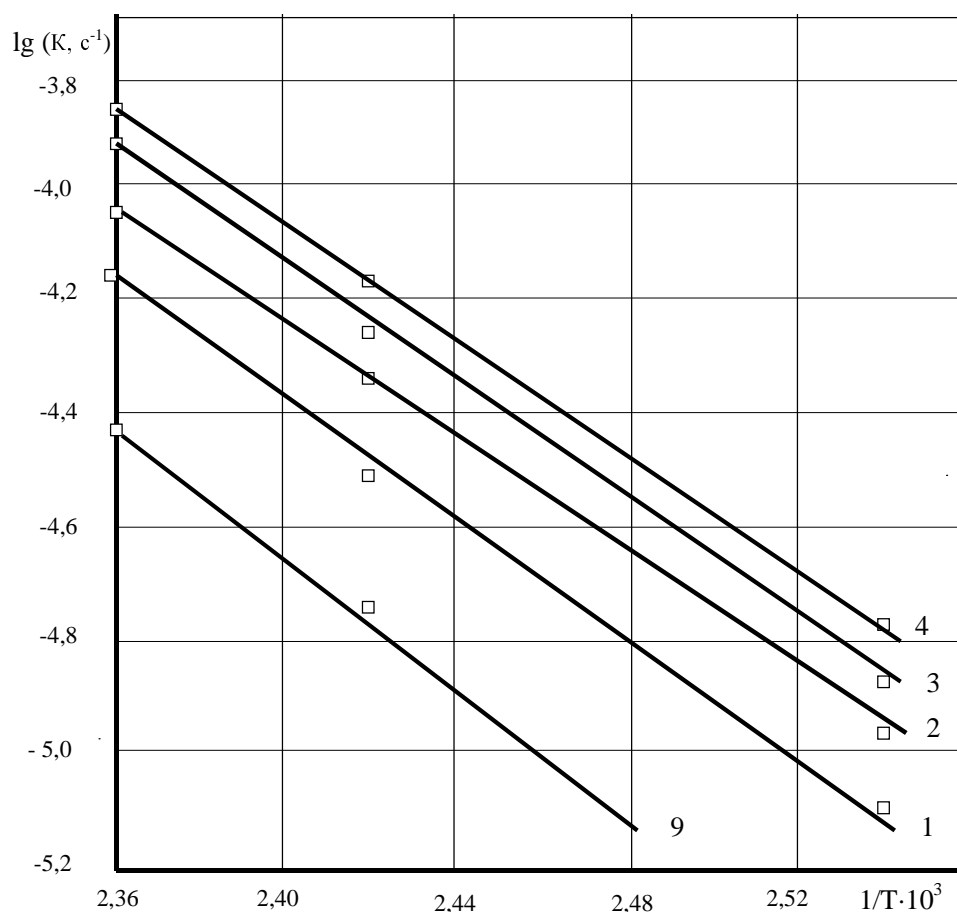


Рис. 3. Залежність логарифму константи швидкості реакції термолізу ЕПТБП в розчині толуолу від величини, зворотної температури процесу при концентраціях (моль/л): 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,03; 4 – 0,04; 9 – в розчині толуолу, який містив 0,005 моль/л іонолу

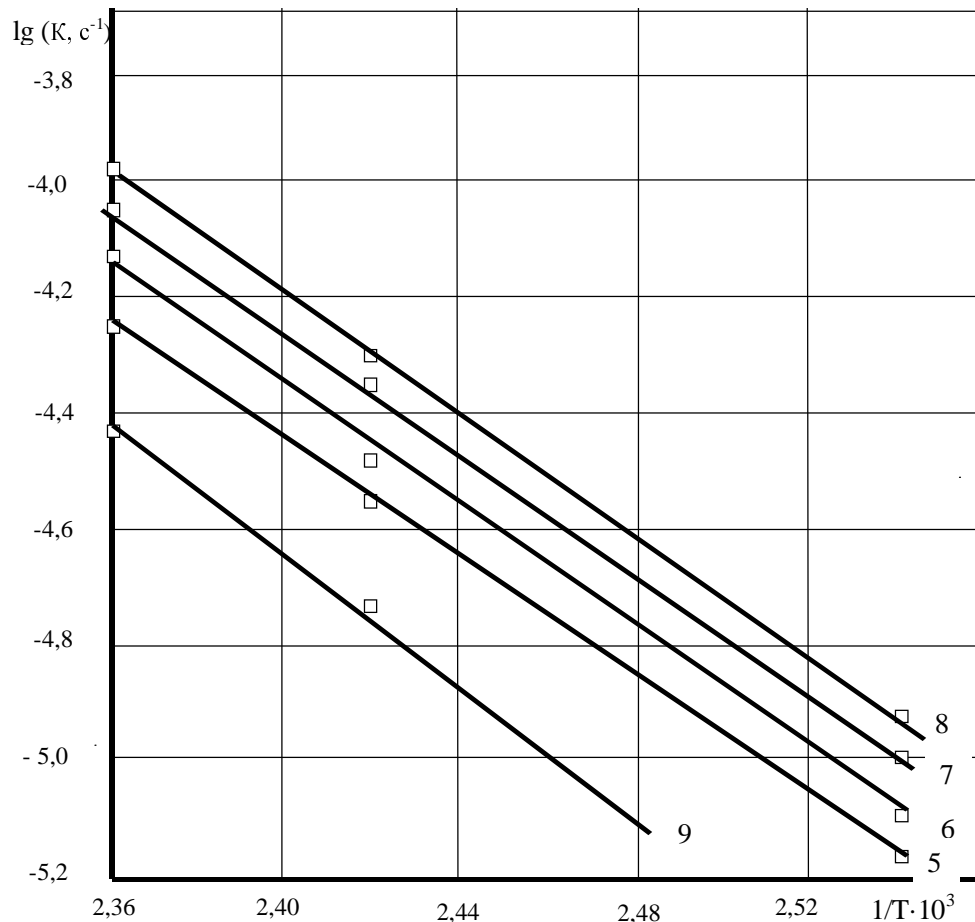


Рис. 4. Залежність логарифму константи швидкості реакції термолізу ЕПТБП у розчині  $\alpha$ -метилстиролу від величини, зворотної температури процесу при концентраціях (моль/л): 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,03; 4 – 0,04; 9 – в розчині толуолу, який містив 0,005 моль/л іонулу

Результати вивчення термолізу ЕПТБП показують, що при концентрації в 0,01 моль/л і температурі 1200С напівперіод його розкладу дорівнює 1,5 години, а при концентрації в 0,04 моль/л і температурі 1500С – 3 хвилини. Отримані значення доводять, що даний пероксид може застосовуватись як стабільний при збереженні і активний при високих температурах ініціатор вільнорадикальних реакцій, зокрема реакцій високотемпературної полімеризації та вулканізації, а також спалахування і швидкого згорання дизельного палива.

1. А.с. 295755 СССР, МКИ С 07 с 73/00. Способ получения эпоксиперекисей / Т.И. Юрженко, Г.И. Елагин, А.Н. Карпенко, Г.Н. Паладийчук (СССР). – № 1411255/23-4; Заявлено 16.03.1970; Опубл. 12.11.1971, Бюл. № 8 // Открытия. Изобретения.-1971. 2. Елагин Г.И. Синтез и исследование некоторых функциональных диалкилперекисей: Дис... канд. хим. наук: 02.072. – Львов, 1971. – 140 с. 3. А.с. 481631 СССР, МКИ С 08 g 23/02. Способ получения олигомеров / В.А. Пучин, В.И. Шевчук, Г.И. Елагин, А.Н. Карпенко, Л.А. Косык (СССР). – № 1925261/23-5; Заявлено 24.05.1973; Опубл. 25.08.1973, Бюл. № 31 // Открытия. Изобретения. – 1973. 4. А.с. 382649 СССР, МКИ С 07 f 73/00. Способ получения полистирола, содержащего эпокси группы / Е.И. Сембай, Г.И. Елагин, Т.И. Юрженко, Н.В. Карпьяк (СССР). – № 1683173/23-5; Заявлено 19.07.1971; Опубл. 23.05.1973, Бюл. № 23 // Открытия. Изобретения. – 1973. 5. А.с. 375926 СССР, МКИ С 07 d 13/04. Способ получения алкилпероксизамещенных 1,3-диоксаланов

/ Т.И. Юрженко, Г.И. Елагин, В.К. Паришков (СССР). – № 16641944/23-4; Заявлено 05.04.1971; Опублікуванню не підлягало. 6. А.с.913711 СССР, МКИ С 07 d 331/01. 1,2-тиоэпокси-3-трет-бутилпероксипропан в качестве инициатора полимеризации стирола / Г.И. Елагин, В.Л. Мизюк, Р.Ф. Марковская, И.В. Смольянинов (СССР). – № 2947096/23-4; Заявлено 26.06.1980; Опублікуванню не підлягало. 7. Елагин Г.И., Марковская Р.Ф., Калачанова Е.С., Льода Л.М., Остапович Б.Б. Иницирующая способность 1,2-эпокси-3-трет-бутилпероксипропана в реакциях сополимеризации стирола с дивинилбензолом // Тез. докладов 6 Республик. конф. по высокомолекулярным соединениям. – Киев: – 1988. – С. 74 – 75. 8. А.с. 443890 СССР, МКИ С 08 g 23/20. Способ получения привитых сополимеров / Ю.П. Гетманчук, И.Б. Гребенюк, Е.И. Сембай, Г.И. Елагин (СССР). – № 1896658/23-5; Заявлено 21.03.1973; Опубл. 25.09.1974, Бюл. № 35 // Открытия. Изобретения. – 1974. 9. А.с. 456818 СССР, МКИ С 08 g 73/00. Способ получения модифицированных терморезистивных полиглицидиловолачных смол / М.Н. Братычак, Т.И. Юрженко, Г.И. Елагин (СССР). – № 1778668/23-5; Заявлено 27.04.1972; Опубл. 15.10.1975, Бюл. № 2 // Открытия. Изобретения. – 1975. 10. А.с. 414273 СССР, МКИ С 08 с 11/40. Вулканизуемая резиновая смесь на основе ненасыщенных каучуков / З.В. Онищенко, Р.А. Краснобрыжая, Г.А. Блох, Г.И. Елагин, Т.И. Юрженко (СССР). – № 1749524/23-5; Заявлено 14.02.1972; Опубл. 05.01.1974, Бюл. № 5 // Открытия. Изобретения. – 1974.

УДК 547.271

А.М. Лудин, В.В. Реутський  
 Національний університет “Львівська політехніка”,  
 кафедра технології органічних продуктів

## СИНТЕЗ ПРОСТИХ ЕФІРІВ З ВІДХОДІВ СПИРТОВОГО ВИРОБНИЦТВА

© Лудин А.М., Реутський В.В., 2002

**Розглядається новий спосіб утилізації відходу спиртового виробництва – сивушної олії, шляхом переробки її на прості ефіри дегідратацією вищих спиртів. Цільовим продуктом є етилізоаміловий ефір, який суттєво підвищує детонаційну стійкість бензину і покращує характер горіння палива.**

**The reprocessing method of by-product of alcohol manufacture by means degidratation higher alcohols and forming ethers has been Investigated. Ethylizoamiles ether is valuable of the petrol stabilization and Improve of the fuel quality.**

У спиртовій промисловості постійно впроваджуються нові схеми комплексної переробки сировини, ресурсозберігаючі і безвідходні технології, що дає змогу зменшити матеріаломісткість продукції, її собівартість, а також суттєво знизити рівень забруднення повітря, води, ґрунту.

Спирт-сирець, який одержується після перегонки бражки, містить багато домішок різної хімічної природи. У ньому виявлено близько 50 різних речовин, серед яких основну частину складають вищі спирти, альдегіди, естери і органічні кислоти. Загальний вміст домішок звичайно не перевищує 0,5 % від ваги етилового спирту.