

В. М. Дібрівний, Г. В. Мельник, В. В. Кочубей, Д. С. Шевченко

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії
e-mail: vdibriv@polynet.lviv.ua

ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ КАРБОН-, СИЛІЦІЙ- ТА НІТРОГЕНВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ ПЕРОКСИДІВ

© Дібрівний В. М., Мельник Г. В., Кочубей В. В., Шевченко Д. С., 2018

Методом диференційно-термічного та термогравіметричного аналізу за допомогою дериватографа “Derivatograph – 1500D” системи Paulik- Paulik-Erday досліджено термоліз одинадцяти Карбон-, Силіцій- та Нітрогенвмісних органічних пероксидів. Визначені температури початку розкладання пероксидів. Встановлено і математично описано залежність температури початку розкладання від відносного вмісту пероксидного кисню в Карбон-, Силіцій- та Нітрогенвмісних органічних пероксидах.

Ключові слова: Силіцій- та Нітрогенвмісні пероксиди, енергія пероксидного зв’язку, температури розкладання.

V.M. Dibrivnyi, G.V. Melnyk, V.V. Kochubei, D.S. Shevchenko

THE THERMAL ANALYSIS OF CARBON, SILICON AND NITROGEN ORGANIC PEROXIDES

© Dibrivnyi V.M., Melnyk G.V., Kochubei V.V., Shevchenko D.S., 2018

The thermolysis of 11 Carbon-, Silicon- and Nitrogen-containing peroxides was investigated by the method of differential thermal and thermogravimetric analysis with Derivatograph-1500D of the Paulik-Paulik-Erday system. The decomposition beginning temperatures of peroxides were determined. The dependencies of decomposition beginning temperature from the relative content of peroxide oxygen in Carbon, Silicon and Nitrogen containing peroxides were defined and mathematically described.

Key words: Silicon and Nitrogencontaining peroxides, peroxide bond energy, decomposition temperature.

Постановка проблеми та аналіз досліджень і публікацій. Використання полімерних матеріалів потребує постійного розширення асортименту пероксидних ініціаторів. Значний інтерес тут представляють елементорганічні пероксиди. Введення до молекули пероксидів таких елементів, як Si та N, дає змогу в широких межах змінювати діапазон їх практичного застосування. Так, Силіційвмісні пероксиди володіють підвищеною термічною стійкістю і застосовуються як високотемпературні ініціатори полімеризації. Нітрогенвмісні пероксиди (амінопероксиди), навпаки, використовуються як низькотемпературні ініціатори полімеризації.

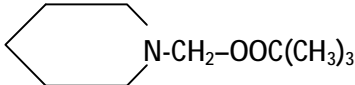
Якщо проаналізувати літературні дані, то існує чимало робіт, присвячених дослідженню кінетики термолізу пероксидів у розчинах. Водночас кінетичні характеристики термічного розкладу індивідуальних сполук практично відсутні.

Кінетичні характеристики термолізу пероксидів мають практичне значення для оцінювання втрати активного кисню під час їх зберігання. До того ж термічна стійкість органічних та елементорганічних пероксидів часто має визначальне значення для галузі їх практичного застосування.

Мета роботи: термічний аналіз термолізу Силіцій- та Нітрогенвмісних органічних пероксидів, а також декількох їх неелементвмісних аналогів.

Основний матеріал досліджень

У роботі досліджено:

- Силіційвмісні органічні пероксиди*
- 1 3-метил-3-*трет*-бутилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин (р)
 $(CH_3)_3COOC(CH_3)_2C \equiv C Si(CH_3)_3$
 - 2 3-метил-3-*трет*-амілперокси-1-триметилсиліл-1-бутин (р)
 $CH_3(CH_2)_2(CH_3)_2COOC(CH_3)_2C \equiv C Si(CH_3)_3$
 - 3 3-метил-3-[2-циклогексилпропілперокси]-1-триметилсиліл-1-бутин (р)
цикло- $C_6H_{11}(CH_3)_2COOC(CH_3)_2C \equiv C Si(CH_3)_3$
 - 4 3-метил-3-*трет*-амілперокси-1-трифенілсиліл-1-бутин (р)
 $CH_3CH_2(CH_3)_2COOC(CH_3)_2C \equiv C Si(C_6H_5)_3$
 - 5 4-метил-4-*трет*-бутилперокси-1-трифенілсилокси-2-пентин
 $(CH_3)_3COOC(CH_3)_2C \equiv CCH_2OSi(C_6H_5)_3$
 - 6 2,5-диметил-2-*трет*-бутилперокси-5-триметилсилілпероксигексин-3
 $(CH_3)_3COOC(CH_3)_2C \equiv CC(CH_3)_2OOSi(CH_3)_3$
 - 7 2,5-диметил-2гексаметилдисилілпероксигексин-3 (р)
 $(CH_3)_3SiOOC(CH_3)_2C \equiv CC(CH_3)_2OOSi(CH_3)_3$
- Нітрогеновмісні органічні пероксиди*
- 8 *трет*-бутилпероксидиетиламінометан (р)
 $(C_2H_5)_2N-CH_2-OOC(CH_3)_3$
 - 9 *трет*-бутилпероксипіперидилметан


$N-CH_2-OOC(CH_3)_3$
- Органічні пероксиди, аналоги силіційвмісних*
- 10 2,5-ди-*трет*-бутилперокси-2,5-диметилгексин-3 (р)
 $(CH_3)_3COO(CH_3)_2CC \equiv CC(CH_3)_2OOC(CH_3)_3$
 - 11 3-метилбутин-1-пероксибензоат (р)
 $HC \equiv C(CH_3)_2COO(CO)-C_6H_5$

Досліджені пероксиди є нелеткими безбарвними рідинами.

Зразки сполук синтезували за методикою [1], очищали фракційною перегонкою під вакуумом. Для первинної ідентифікації об'єктів дослідження визначали молекулярну масу за допомогою криоскопії та проводили елементний аналіз. Зауважено завищені результати за активним киснем у деяких сполук, що містили подвійні та потрійні зв'язки, що було цілком прогнозовано. Для сполук проводили спектроскопічний аналіз (ІЧ-спектр знімали на спектрофотометрі UR-20, УФ-спектр на – Specord UV-Vis, ЯМР¹H-спектр – на Tesla BS-567 A).

Оскільки згадані пероксиди є термічно нестійкими речовинами, то для визначення їх чистоти вдавалися до рідинної хроматографії високого тиску. Для всіх досліджених сполук вміст основного компонента становив не менше за 99,2 % мас. У більшості пероксидів природу домішок не вдалося встановити.

Термоліз пероксидів досліджували на дериватографі “Derivatograph – 1500D” системи Paulik-Paulik-Erday [2] у динамічному режимі за однакових для всіх сполук умов (для коректного зіставлення результатів). Швидкість підйому температури була мінімальною (для найточнішого визначення температур початку t_n , і кінця t_k , стадії розкладання) і становила 0,6 град/хв, маса наважки – 200 мг, еталоном слугував прожарений оксид алюмінію, чутливість за шкалою ТГ сягала до 200 мг, зразки нагрівали до 250 °С, чутливість за шкалою ДТА – 100 мкВ.

Щоб встановити вплив природи середовища на характер розкладу і вигляд кривої ТГ, кінетику термолізу пероксидів (2,7–10) досліджували в атмосфері як повітря, так і інертного газу нітрогену.

Одержані результати та їх аналіз. Аналіз кривих ТГ і ДТА виявив складний характер реакцій індукованого внутрішньомолекулярного перегрупування пероксидів у процесі термолізу з наявністю від однієї до трьох стадій втрати маси.

Відомим є диференційний [3] математичний метод обробки кривих ТГ і ДТА, де використовується швидкість втрати маси речовини. Метод дає змогу визначати одночасно три формальні кінетичні характеристики (порядок реакції, енергію активації та передекспоненційний множник) і перевірити їх адекватність побудовою теоретичної кривої ТГ.

Проте для складних процесів термолізу постійність миттєвої швидкості зміни температури [3], прийнята в згаданому методі, не відповідає реальному характеру протікання процесу, а кінетичні характеристики втрачають фізичний зміст [4].

Тому ми зосередили увагу на експериментальних величинах, отриманих безпосередньо за кривими ТГ і ДТА, здебільшого на температурі початку розкладу (t_n) досліджених пероксидів (табл. 1).

Таблиця 1

Характеристики розкладу пероксидів в повітрі та в нітрогені

Сполука	M(O-O) %	В повітряному середовищі			В середовищі нітрогену		
		t_n , °C	t_k , °C	Втрата маси, %	t_n , °C	t_k , °C	Втрата маси, %
1	14,01	85	200	19,1	-	-	-
2	13,20	80	121	12,7	82	131	16,1
3	10,79	94	122	8,0	-	-	-
4	7,47	143	172	14,3	-	-	-
5	7,20	138	182	13,9	-	-	-
6	10,58	103	124	41,7	-	-	-
7	10,05	95	120	20,1	124	161	38,7
8	18,25	56	95	14,5	58	95	18,7
9	17,09	50	104	13,5	52	111	28,1
10	11,17	107	143	16,7	127	170	15,3
11	15,69	74	99	15,2			

Йдеться про температуру, за якою швидкість розкладу пероксидів стає достатньою для ресстрації датчиком термоаналітичного приладу. Вона, на нашу думку, характеризує середню енергію молекул у пероксиді, необхідну для того, щоб розклад пероксиду за O-O зв'язком почав вловлюватися дериватографом.

Порівнюючи отримані дані (табл.1), можна зробити висновок: в атмосфері нітрогену розклад пероксиду починається за вищих температур, ніж у повітрі, і протікає повільніше. Очевидно, що кисень повітря приймає участь в процесі термодеструкції, що призводить до збільшення швидкості процесу та зниження температури початку розкладу. Деструкція пероксидів в атмосфері нітрогену супроводжується меншими екзо(ендо)ефектами, ніж у повітрі, що свідчить про вплив природи середовища. У такому випадку температура початку розкладу повинна залежати від енергії O-O зв'язку. Ця характеристика розрахована в працях [5,6] і становить: 154 ± 6 кДж/моль для Нітрогенвмісних, 166 ± 5 кДж/моль – для Силіційвмісних пероксидів та є нерозрізною в межах точності визначення. Тому ми розглянули залежності температур початку розкладання пероксидів від відносного вмісту пероксидного кисню M(O-O), % у повітряній атмосфері (рис. 1).

Як видно з рис.1, існує обернено пропорційна залежність між температурою початку термолізу та відносним вмістом пероксидного кисню для пероксидів з однією пероксидною групою в молекулі. Рівняння цієї залежності, розраховане за даними табл. 1, набувало вигляду:

$$Y = -7,992 * X + 193,6 \quad (1)$$

з коефіцієнтом кореляції $R = 0,9403$.

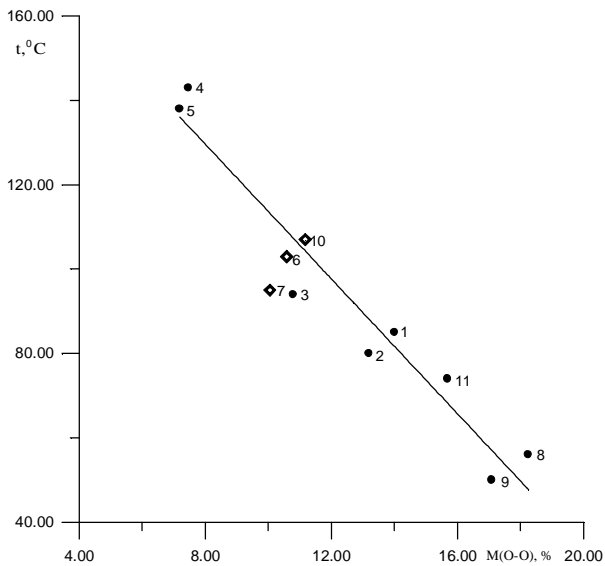


Рис. 1. Залежність температури початку термолізу від відносного вмісту пероксидного кисню в атмосфері повітря досліджених пероксидвмісних сполук

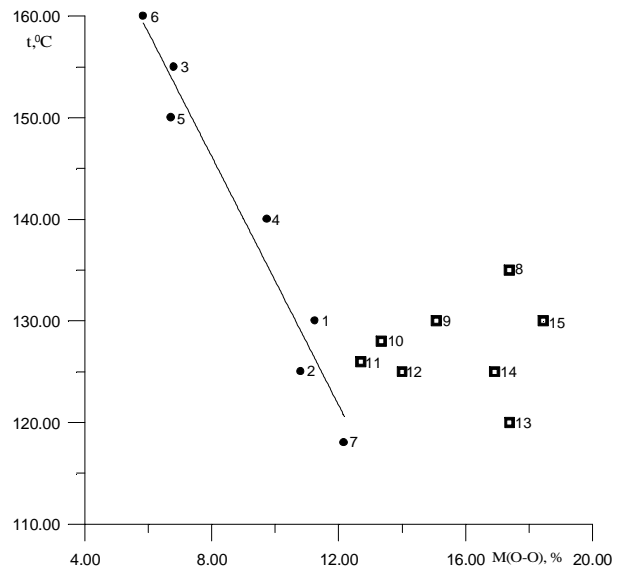


Рис. 2. Залежність температури початку термолізу ацетиленових кремнійвмісних пероксидів від відносного вмісту пероксидного кисню (за даними роботи [9])

Три сполуки (6,7,10), що містять по дві пероксидні групи, дещо погіршують отриману залежність, тому не увійшли до згаданого рівняння. Цікаво розглянути відмінності в будові згаданих пероксидів. У сполуці (10) біля обох пар пероксидних атомів кисню знаходяться лише атоми Карбону, в сполуці (6) біля одного з *O-O* фрагментів з'являється атом Силіцію, а в сполуці (7) по одному атому Силіцію з'являються вже біля обох фрагментів *O-O*. При цьому зменшується термічна стійкість, тобто, знижується температура початку розкладу: 107 °С для сполуки (10), 103 °С для сполуки (6) і 95 °С для сполуки (6). Автори праці [7] спостерігали аналогічну закономірність при порівняльному аналізі Силіційвмісних пероксидів та їх органічних аналогів. Зниження термічної стабільності пероксидів при заміні атома Карбону на атом Силіцію, на нашу думку, пов'язане з паралельним протіканням внутрішньомолекулярного перегрупування, згаданого в праці [8].

Таблиця 2

Температури початку термолізу ацетиленових Силіційвмісних пероксидів із праці [9]

№ з/п	Пероксид	M(O-O), %	t_n , °C
1	$CH_3(CH_2)_4(CH_3)_2COOC(CH_3)_2C \equiv C Si(CH_3)_3$	11,26	130
2	$C_6H_{11}(CH_3)_2COOC(CH_3)_2C \equiv C Si(CH_3)_3$	10,81	125
3	$CH_3(CH_2)_4(CH_3)_2COOC(CH_3)_2C \equiv C Si(C_6H_5)_3$	6,81	155
4	цикло- $C_6H_{11}(CH_3)_2COOC(CH_3)_2C \equiv C Si(C_6H_5)$	9,75	140
5	$(C_6H_5)(CH_3)_2COOC(CH_3)_2C \equiv C Si(C_6H_5)_3$	6,72	150
6	$(C_6H_5) CH_3(CH_2)_4(CH_3)_2COOC(CH_3)_2C \equiv C Si(C_6H_5)_3$	5,84	160
7	$(CH_3)_3COOC(CH_3)_2C \equiv C(CH_3)_2COOC(CH_3)_2C \equiv C Si(C_6H_5)_3$	12,17	118
8	$[(CH_3)_3COOC(CH_3)_2C \equiv C]_2Si(CH_3)_2$	17,38	135
9	$[CH_3(CH_2)_2(CH_3)_2COOC(CH_3)_2C \equiv C]_2Si(CH_3)_2$	15,08	130
10	$[CH_3(CH_2)_4(CH_3)_2COOC(CH_3)_2C \equiv C]_2Si(CH_3)_2$	13,34	128
11	цикло- $C_6H_{11}(CH_3)_2COOC(CH_3)_2C \equiv C]_2Si(CH_3)_2$	12,70	126
12	$[(C_6H_5)(CH_3)_2COOC(CH_3)_2C \equiv C]_2Si(CH_3)_2$	14,00	125
13	$(CH_3)_3COOC(CH_3)_2C \equiv C(CH_3)_2COOC(CH_3)_2C \equiv C Si(CH_3)_3$	17,39	120
14	$HC \equiv C(CH_3)_2COOC(CH_3)_2C \equiv C(CH_3)_2COOC(CH_3)_2C \equiv C Si(CH_3)_3$	16,92	125
15	$[(CH_3)_3COOC(CH_3)_2C \equiv C]_3SiCH=CH_2$	18,45	130

Окрім власних результатів дериватографічного аналізу ми використовували величини температур початку розкладу ряду ацетиленових Силіційвмісних пероксидів з праці [9]. Температури початку розкладу сполук наведено в табл. 2. Залежність температури початку термолізу від вмісту пероксидного кисню наведено на рис.2, а рівняння її має вигляд:

$$Y = -6,115 * X + 195,1 \quad (2)$$

з коефіцієнтом кореляції $R = 0,9501$.

Як видно з рис. 2, залежність для сполук з одним пероксидним зв'язком є лінійною. Сполуки з двома пероксидними зв'язками є винятком. Сполука із трьома пероксидними зв'язками теж не підпорядковується цій закономірності.

Існування невеликої розбіжності в рівняннях (1) і (2) можна пояснити різними способами визначення температури початку термолізу в роботах. Тому пропонуємо користуватись рівнянням (1), одержаним для чутливішого термоаналізатора.

Висновки. Встановлений факт впливу середовища на температури початку термолізу і теплові ефекти, що супроводжують термодеструкцію пероксидів. Одержано рівняння обернено пропорційної залежності температури початку термолізу від відносного вмісту пероксидного кисню для рідких Карбон, Нітроген та Силіційвмісних пероксидів з однією пероксидною групою в молекулі в повітряній атмосфері. Рівняння можна використовувати для оцінювання можливості застосування та зберігання похідних пероксидних сполук.

1. Эмануэль Н. М. // *Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления*. – М.: Химия, 1969. 495 с. 2. Paulic F. A Complex Method in Thermal Analysis / F. Paulic, G. Paulic, Z. Erdey // *J. Analit. Chem.* – 1958. – Vol. 160. № 1. – P. 242. 3. Липскис А.Л., Квиклис А.В., Липскине А.М., Мачюлис А.Н. // *Выс. молек. соед.* 1976. Т. 18. № 2. С. 426. 4. Severini F., Gallo G. // *J. Therm. Anal.* 1985. Vol. 30. № 4. – P. 841. 5. Дибривный В. Н., Бутылина Н. А., Кочубей В. В., Герасимчук С. И., Ван-Чин-Сян Ю. Я. *Физико-химические свойства некоторых азотсодержащих пероксидов* // *ЖФХ*. – 2004. – Т. 78. – № 8. – С. 1384. 6. Дибривный В. Н., Мельник Г. В., Ван-Чин-Сян Ю. Я., Ювченко А. П. *Термодинамические свойства четырех трифенилсилановых ацетиленовых пероксидов* // *ЖФХ*. – 2006. – Т. 80. – № 3. – С. 408. 7. Vuncel. E., Davies A. // *J. Chem. Soc.* – 1958. – № 4. – P. 1550. 8. Антоновский В. Л., Хурсан С. Л. // *Физическая химия органических пероксидов*. – М: ИКЦ “Академкнига”, 2003. – 391 с. 9. Ювченко А. П., Дикусар Е. А., Жуковская Н. А., Мойсейчук К. Л. *Синтез ацетиленовых кремнийсодержащих пероксидов через пероксиацетилениды лития* // *ЖОХ*. – 1993. – Т.63. – Вып. 1. – С. 143.