

Из данных таблицы 2 следует, что C_{II} является поправкой к величине m_{CII} , не превышающей 2-3 %. Следовательно, основной причиной уменьшения набухания ионитов с ростом концентрации СІР является уменьшение активности растворителя в растворе. Последняя величина может быть рассчитана из осмотического коэффициента φ растворов полиэлектролитов [3]:

$$\lg a_{II} = -0,00782 \cdot \varphi \cdot m,$$

где m – моляльность равновесного раствора полиэлектролита.

Определив величину весовой сорбции воды низкосетчатым ионитом в растворах полиэлектролита, можно построить зависимость $g = f(a_{II})$ в области $a_{II} \rightarrow 1$, где чрезвычайно трудно получить достоверные экспериментальные данные для слабосшитых ионитов. Знание этой зависимости необходимо для расчёта коэффициентов активности моноионных форм ионитов.

Список использованных источников

1. Солдатов, В. С. Простые ионообменные равновесия / В. С. Солдатов. – Минск : Наука и техника, 1972. – 224 с.
2. Полянский, Н. Г. Методы исследования ионитов / Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Н. Л. Полянская. – Москва : Химия, 1976. – 208 с.
3. Платонов, А. П. Исследование ионообменных процессов в растворах полиэлектролитов / А. П. Платонов, С. Г. Ковчур. – Витебск : УО «ВГТУ», 2005. – 117 с.

SUMMARY

Water weight sorption and swelling of ion-exchange resins in aqueous solutions of polystyrene sulphonic acid and polybenzyltrimethylammonium chloride of different concentrations as a function of cross-linkage of the resins has been studied. Water weight sorption as a function of water activity can easily be determined with the data obtained.

УДК 547.1-39

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМОЛИЗА НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КЕТОГИДРОПЕРОКСИДОВ

С.Г. Стёпин, Л.С. Новиков

Органические пероксиды используются в промышленном производстве полимерных материалов в качестве инициаторов полимеризации виниловых мономеров, ускорителей отверждения ненасыщенных полиэфирных смол, вулканизирующих агентов для производства сшитого полиэтилена [1].

Важнейшими характеристиками инициаторов, знание которых необходимо для их практического использования, являются кинетические параметры термического распада. Если известны кинетические параметры термического распада, то можно целенаправленно регулировать процессы полимеризации и модифицирования полимерных материалов, проводить их в оптимальных режимах, а также обеспечивать безопасное хранение, производство и транспортировку инициаторов. Поэтому ведущие фирмы – производители инициаторов, например нидерландская фирма «Akzo Nobel», приводят наряду с традиционными физико-химическими показателями, характеризующими качество инициаторов, ряд кинетических параметров (периоды полураспада, константы скорости, энергии активации и предэкспоненциальные множители). Кинетические параметры термического разложения инициаторов косвенно связаны с их иницирующей активностью в

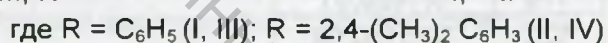
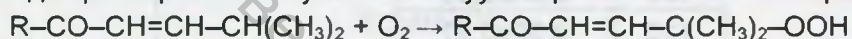
процессах полимеризации и вулканизации. Например, время вулканизации эластомеров обычно составляет 4-5 периодов полураспада.

Данные по механизмам распада и кинетическим параметрам термолиза пероксидов обобщены в обзоре [2].

В промышленном масштабе в качестве инициаторов используются гидропероксиды трет-бутила и кумила. Достоинством гидропероксидов является простота их получения и экологическая безопасность процессов. Для синтеза используется дешевый окислитель – кислород воздуха, а в процессах получения гидропероксидов практически не образуются отходы, загрязняющие окружающую среду.

В настоящей работе изложены результаты исследований по определению кинетических параметров термолиза непредельных кетогидропероксидов: 5-метил-1-фенил-4-гидропероксипентен-2-он-1 (I) и 5-метил-1-(2,4-диметилфенил)-4-гидропероксипентен-2-он-1 (II).

Непредельные кетогидропероксиды I, II синтезированы жидкофазным окислением соответствующих непредельных кетонов: 5-метил-1-фенилпентен-2-он-1(III) и 5-метил-1-(2,4-диметилфенил)пентен-2-он-1 (IV) кислородом, при температуре 30-40 °С в растворе этилацетата в присутствии катализатора резината кобальта. Концентрация ненасыщенных кетонов составляла 20%, концентрация резината кобальта 0.01%. Окисление вели до полного прекращения поглощения кислорода. Конверсия ненасыщенных кетонов достигала практически 100%. После охлаждения оксидатов, гидропероксиды I, II выпадали в осадок. Гидропероксиды фильтровали и сушили в вакууме при комнатной температуре.



Известно, что распад гидропероксидов происходит с разрывом термолабильной связи O-O и приводит к образованию свободных радикалов [2]. Термолиз гидропероксидов может происходить по реакции первого и второго порядка, причем протеканию реакции по второму порядку способствует увеличение концентрации гидропероксидов, которое приводит к образованию ассоциатов, связанных между собой межмолекулярными водородными связями [3]. Для определения кинетических параметров мономолекулярного распада гидропероксидов необходимо использовать разбавленные растворы гидропероксидов. По данным инфракрасной спектроскопии разрушение ассоциатов происходит при концентрации гидропероксидов 0,1 моль/дм³ [4], поэтому кинетику распада изучали в растворе орто-дихлорбензола при концентрации гидропероксидов 0,1 моль/дм³.

Орто-дихлорбензол очищен многократной промывкой концентрированной серной кислотой, промывкой водой до нейтральной реакции, сушкой над безводным хлоридом кальция и перегонкой в вакууме.

Исследование кинетики распада проводили в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере азота. Технический азот освобождали от примеси кислорода пропусканием через колонку, заполненную медными стружками при 450 °С. Ампулы с растворами гидропероксидов присоединялись к системе, состоящей из «гребенки» с вакуумными кранами. Содержимое ампул замораживалось жидким азотом, система вакуумировалась, заполнялась очищенным азотом и размораживалась. После трехкратного повторения операции ампулы запаивались и помещались в термостат. После выдержки в термостате в течение определенного времени ампулы извлекались и вскрывались. Содержание гидропероксидов в образцах определялось методом иодометрического титрования. Изучение кинетики термического распада гидропероксидов I, II проводили в ультратермостате УТУ-77/2 при 100 – 120 °С, колебания температуры не превышали 0,1°С.

Установлено, что скорость распада гидропероксидов I,II описывается кинетическим уравнением первого порядка

$$C_t = C_0 \exp(-kt),$$

где k – константа скорости реакции первого порядка (c^{-1}),

t – время (с),

C_0 – начальная концентрация пероксидов,

C_t – концентрация пероксидов в момент времени t .

Обработкой кинетических данных методами математической статистики рассчитаны значения констант скоростей. Используя значения констант скоростей при различных температурах, по уравнению Аррениуса рассчитаны значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей: $k = A \exp(-E/RT)$, где A – предэкспоненциальный множитель (c^{-1}), E – энергия активации (Дж/моль), R – универсальная газовая постоянная (Дж/К·моль), T – температура (К).

Кинетические параметры уравнения Аррениуса для термоллиза гидропероксидов сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Кинетические параметры термоллиза гидропероксидов

№	Инициатор	$t, ^\circ C$	$k \cdot 10^5, c^{-1}$	$A \cdot 10^{-18}, c^{-1}$	$E, кДж/моль$
1	I	100	1,38±0,01	2,13	165,7±4,1
2		110	5,12±0,01		
3		120	20,90±0,04		
4	II	100	0,81±0,01	1,81	166,9±4,5
5		110	2,59±0,01		
6		115	3,16±0,01		
7		120	12,51±0,08		

Энтальпия активации (ΔH^\ddagger) рассчитана по формуле $\Delta H^\ddagger = E - RT$. Энтропия активации (ΔS^\ddagger) рассчитана по методике [5] исходя из уравнения $k = kT/h \exp(-\Delta S^\ddagger/R) \exp(-\Delta H^\ddagger/RT)$, где k – постоянная Больцмана (Дж/К), h – постоянная Планка (Дж·с). Стандартная свободная энергия Гиббса (ΔG^\ddagger) рассчитана по формуле $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$.

Активационные параметры термоллиза пероксидов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Активационные параметры распада гидропероксидов

№	Инициатор	$t, ^\circ C$	$\Delta S^\ddagger, Дж/моль$	$\Delta H^\ddagger, Дж/моль$	$\Delta G^\ddagger, Дж/моль$
1	I	100	104,1	162600	123800
2		110	103,9	162500	122700
3		120	103,7	162400	121700
4	II	100	102,7	163800	125500
5		110	102,5	163700	124400
6		115	102,4	163700	123900
7		120	102,3	163600	123400

Как видно из данных таблиц, гидропероксиды I и II имеют близкие значения энтропий активации, энтальпий активации и стандартной свободной энергии Гиббса. Предэкспоненциальный множитель для гидропероксида I несколько выше, чем для гидропероксида II, а энергия активации и ΔG^\ddagger несколько ниже. Гидропероксид I превосходит по иницирующей активности гидропероксид II приблизительно в 1,7 раз. Сравнение иницирующей активности гидропероксидов I,II с активностью известных промышленных инициаторов гидропероксида кумила и гидропероксида трет-бутила (проспект фирмы «Akzo Nobel») указывает на более высокую активность гидропероксидов I,II. Скорость распада гидропероксидов I,II в

40-70 раз выше чем для гидропероксида кумила и в в 2000-3000 раз выше по сравнению с гидропероксидом трет-бутила.

В проведенной работе синтезированы новые инициаторы полимеризации – непердельные кетогидропероксиды. Установлено, что кинетика разложения описывается кинетическим уравнением первого порядка. Рассчитаны кинетические параметры термолита.

Список использованных источников

1. Антоновский, В. Л. Органические перекисные инициаторы / В. Л. Антоновский. – Москва: Химия, 1972. – 448 с.
2. Антоновский, В. Л. Термолит органических пероксидов в растворе / В. Л. Антоновский, С. Л. Хурсан // Усп. химии. – 2003. – Т. 72. – №11. – С. 1055 – 1080.
3. Рахимов, А. И. Химия и технология органических перекисных соединений / А. И. Рахимов. – Москва : Химия, 1979. – 392 с.
4. Михайлова, И. П. Исследование гидроперекисных продуктов автоокисления третичных ацетиленовых спиртов методами ИК и ПМР-спектроскопии / И. П. Михайлова, И. А. Шингель, А. И. Чирко, И. Г. Тищенко // Изв. АН БССР, сер. хим. наук. – 1976. – №1. – С.89 – 93.
5. Чанг, Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам / Р. Чанг. – Москва : Мир, 1980. – 662 с.

SUMMARY

The thermal decomposition unsaturated ketohydroperoxides has been studied. The kinetic parameters of thermal decomposition have been determined.