

ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

УДК 541.11

Н.О. Бутиліна, В.В. Кочубей, В.М. Дібрівний, Ю.Я. Ван-Чин-Сян
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної і колоїдної хімії

КІНЕТИКА І МЕХАНІЗМ ТЕРМОЛІЗУ ФЕНІЛЬНИХ СИЛІЦІЄВМІСНИХ ПЕРОКСИДІВ

© Бутиліна Н.О., Кочубей В.В., Дібрівний В.М., Ван-Чин-Сян Ю.Я., 2002

Вивчено кінетику і механізм термолізу трьох фенільних силіцієвмісних пероксидів. Проведено аналіз одержаних даних.

The kinetics and mechanism thermolysis phenyl silicon containing peroxides were investigated, the kinetic characteristics were obtained.

Кремнійорганічні пероксиди зарекомендували себе як ефективні агенти зшивання насичених (поліізобутиленових, етилен-пропіленових, силоксанових) та ненасичених (поліізопренових, бутадієн-нітрильних) еластомерів. Отримані таким чином гуми характеризуються високою міцністю, термостійкістю та відсутністю різкого запаху.

В роботі вивчалася кінетика термоокисної деструкції таких силіцієвмісних пероксидів:

1. $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 3-метил-3-*трет*-бутилперокси-1-трифенілсиліл-1-бутину
2. $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 3-метил-3- *трет*-амілперокси-1-трифенілсиліл-1-бутину
3. $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 4-метил-4- *трет*-бутилперокси-1-трифенілсилокси-2-пентину

Пероксиди (1) і (2) були отримані за методикою [1], а пероксид (3) за методикою [2]. Одержані пероксиди ідентифікували за елементним аналізом та ІЧ-спектроскопією. Чистоту досліджуваних речовин визначали методом рідинної хроматографії високого тиску. Вміст основного компонента становив 99,6 % (мас.).

Термічну стабільність речовин вивчали методом термогравіметричного (ТГА) і диференційно-термічного (ДТА) аналізу з використанням приладу "Derivatograph Q-1500 D" системи Паулік – Паулік – Ердей [3]. 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 500 °С; чутливість за шкалою ДТА – 100 мкВ. На рис. 1 зображені криві втрати маси. На рис. 2 – криві ДТА з чітко вираженим екзотермічним ефектом. Слід відзначити, що всі досліджені пероксиди розкладаються в одну стадію, яка супроводжується незначною втратою маси (в середньому 18 % від взятої кількості пероксиду). При подальшому нагріванні маса зразка не змінювалася. Змін на кривій ДТА при цьому також не спостерігали.

Кінетичні характеристики визначали за даними термогравіметричного аналізу (крива ТГ). Для розрахунку застосовувалась методика [4].

Кінетичні параметри та температурні інтервали стадій розкладу подані в таблиці. Позначення прийняті в таблиці: k – ефективна константа швидкості розкладу; n – порядок реакції; E – енергія активації; t_n – температура початку розкладу; t_k – температура кінця розкладу.

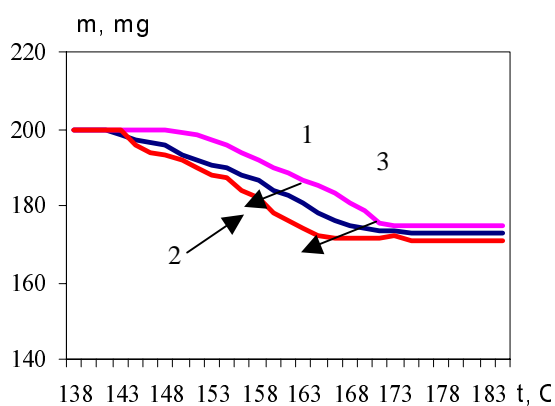


Рис. 1

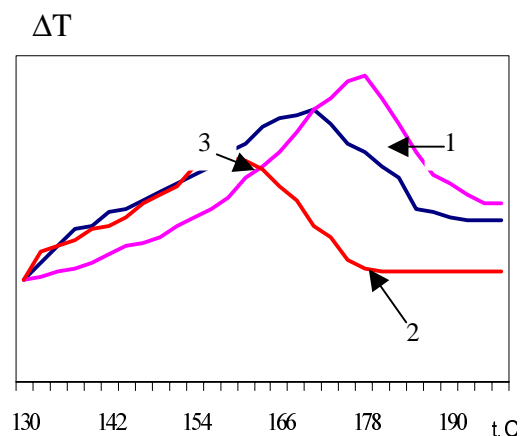


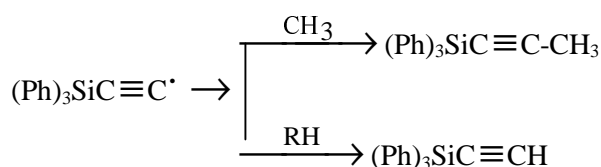
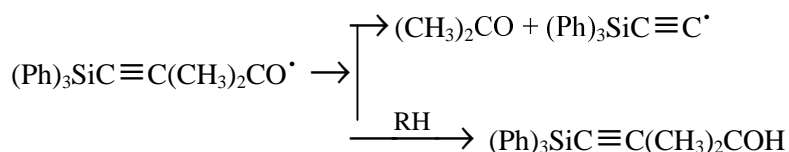
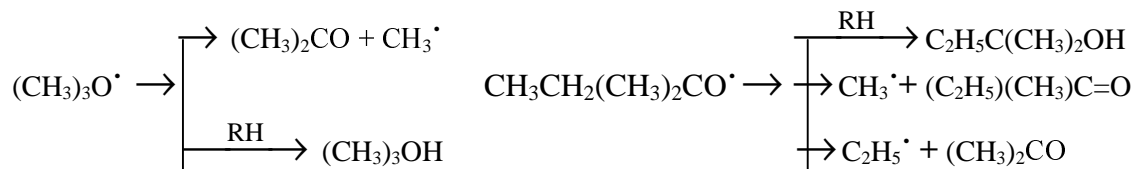
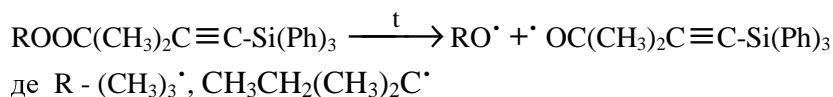
Рис. 2

Кінетичні характеристики процесу термічного розкладу досліджуваних сполук

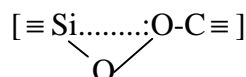
Сполука	E , кДж/моль	n	k	t_n - t_k
$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	164	0,59	$3,1 \cdot 10^{-2}$	152 -178
$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	90	0,29	$1,3 \cdot 10^{-2}$	143 -172
$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	76	0,41	$2,1 \cdot 10^{-2}$	147-182
$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$	43	0,04	$3,4 \cdot 10^{-3}$	85-200
$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$	54	-0,10	$1,0 \cdot 10^{-2}$	80-121

Серед досліджених силіційовмісних пероксидів найбільшу термічну стабільність має пероксид (1). Він починає розкладатися при температурі 152 °С. Аналогічний пероксид з трет.-амілпероксирадикалом (2) починає розкладатися при нижчій температурі – 143 °С, що пояснюється природою трет.-амільного радикалу.

Розклад всіх досліджених пероксидів відбувається за радикальним механізмом. Продуктами розкладу є: ацетон, трет.-бутиловий спирт, метан, які визначали хроматографічним методом. Процес містить і спонтанний, і індукований розклад, про що свідчать дробовий порядок реакцій розкладу і занижені значення енергії активації порівняно з розкладом в розчинниках. Тому наведені в табл. 1 кінетичні параметри розкладу є ефективними і не належать до елементарної стадії. Індукований розклад відбувається за участю в реакціях молекул самого пероксиду як розчинника, а також при взаємодії алкільних радикалів (CH_3^\cdot , $\text{C}_2\text{H}_5^\cdot$) з пероксидом. Механізм розкладу пероксидів:



Силіційвмісні пероксиди, які містять в своїй молекулі фенільні радикали, схильні до реакції молекулярного перегрупування. В даному випадку така реакція не відбувається, оскільки атом кремнію безпосередньо не зв'язаний з пероксидним зв'язком, а це робить неможливим утворення циклічного комплексу типу і, відповідно, перегрупування пероксиду [5].



Пероксид (1) має найбільшу термічну стабільність і більшу швидкість розкладу, ніж у пероксидів (2), (3), про що свідчать константа розкладу і вигляд кривої ТГ, а на кривій ДТА спостерігається найбільший тепловий ефект.

Порівняння пероксидів (1) і (2) з аналогічними пероксидами, в яких фенільні радикали замінені на метильні: 3-метил-3-*трет*-бутилперокси-1-триметилсиліл-1-бутином $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ (4) і 3-метил-3-*трет*-амілперокси-1-триметилсиліл-1-бутином $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ (5) дозволяє оцінити вплив фенільної групи на стабільність силіційвмісних пероксидів. Кінетичні характеристики пероксидів (4) і (5) подані в [6] і для зручності порівняння наведені в табл. 1. На рис. 3 зображені криві ТГ цих пероксидів, а на рис. 4 – криві ДТА. Пероксид (4) починає розкладатись при 85 °С, що на 67 °С нижче ніж його фенільний аналог (1), а пероксид (5) починає розкладатися на 63 °С нижче ніж пероксид (2). Пояснюється це тим, що в молекулі пероксиду (4) є σ, π -спряження, яке послаблює $d\pi$ - $p\pi$ взаємодію між атомом силіцію і потрійним зв'язком, тому зсув електронної густини від атому кисню пероксидної групи до потрійного зв'язку виражений меншою мірою, ніж в пероксиду (1). В молекулі пероксиду (3) $d\pi$ - $p\pi$ взаємодія між атомом силіцію та потрійним зв'язком відсутня, що пояснюється наявністю CH_2 групи між ними [7]. Але така $d\pi$ - $p\pi$ взаємодія здійснюється тут між атомами силіцію та кисню.

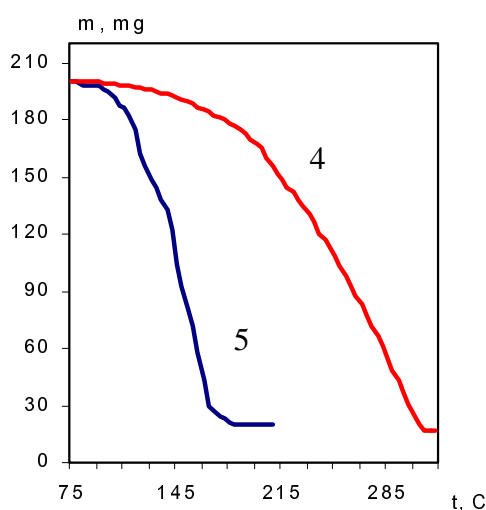


Рис. 3

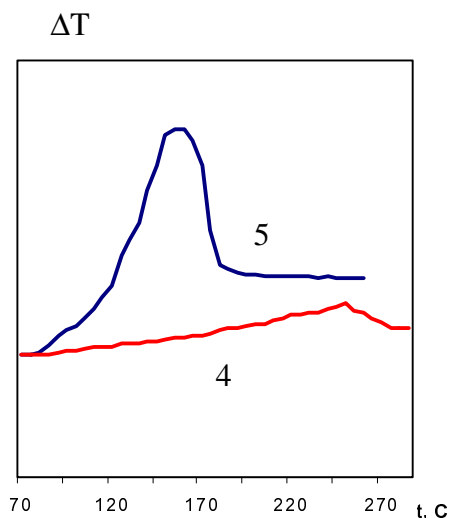
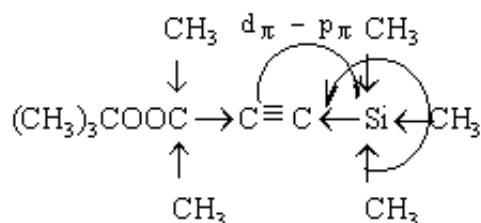


Рис. 4



З усього сказаного вище видно, що введення у молекулу пероксидів фенільних радикалів підвищує стабільність і дає можливість використовувати їх як високо-температурні ініціатори полімеризації.

1. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. Синтез ацетиленовых кремнийсодержащих пероксидов через пероксиацетилениды лития // Ж. общ. химии. – 1993. – Т. 63. – №1. – С. 143 – 148. 2. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Гуринова Е.С., Мойсейчук К.Л. Пероксиацетилениды лития в синтезе ацетиленовых первичных и вторичных пероксиспиртов и их производных // Ж. общ. химии. – 1994. – Т. 64. – №9. – С. 1692 – 1697. 3. Paulik F., Paulik G., Erdey Z., *Analyt J. Chem.*, 160, 242 (1958). 4. Липскис А.Л., Квиклис А.В. и др. Расчет кинетических параметров термической деструкции полимеров. // *Высокомолекулярные соединения*. – 1976. – Т. 18. – №2. 5. Яблоков В.А., Сунин А.Н., Сайгина Г.Н., Ганюшкин А.В. Термическое разложение симметричных органокремниевых перекисей. // *ЖОХ*. – 1973. – Т. 43. – №6. – С. 1308 – 1311. 6. Дибривный В.Н., Мельник Г.В., Кочубей В.В., Бутылина Н.А., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Ювченко А.П., Дикусар Е.А. Термодинамические свойства и кинетические характеристики термолиза некоторых ацетиленовых кремнийсодержащих пероксидов // Ж. физич. химии в друці. 7. Днепровский А.С., Темникова Т.И. *Теоретические основы органической химии*. – Л. – Химия, 1991. – 560 с.