

час сушіння складає 900-1000 с. Швидкість зменшення гідравлічного опору має найбільше значення з усіх випадків, що розглядалися (рис. 5). Це пояснюється тим, що наявність циліндричної сітки забезпечує передачу тепла до висушуваного матеріалу об'ємно-контактним методом не в одній площині, а по всьому об'єму матеріалу. Найбільш нагріта поверхня мідної циліндричної сітки за рахунок значного коефіцієнта теплопровідності міді (384 Вт/(м·К), з великою швидкістю передає тепло всією циліндричною сіткою і, відповідно, до висушуваного матеріалу на весь його об'єм.

Висновок

Об'ємно-кондуктивний метод нагрівання матеріалу в об'ємі висушуваного матеріалу дає найкращий результат, як з точки зору кінетики, так і питомих затрат на сушіння. Як видно із отриманих результатів при всіх решта однакових умовах затрати енергії на реалізацію сушіння будуть зменшуватись із зменшенням тривалості процесу. Об'ємне кондуктивне підведення тепла усуває нерівномірність сушіння і значною мірою збільшує підведення тепла на весь об'єм висушуваного матеріалу.

Література

1. А.С. Гинзбург. Технология сушки пищевых продуктов. – М.: Пищевая пром-сть, 1976. – 248 с.
2. Лыков М.В. Сушка в химической промышленности. – М.: Химия, 1970. – 429 с.
3. Станіславчук О.В., Ханик Я.М., Білецька Л.З., Дулеба В.П. Сушіння пасто-подібних термолабільних матеріалів// Наук. вісник УкрДЛТУ: Зб. наук.-техн. праць. – Львів. – 2001, вип. 11.2. – С. 126-129.
4. Станіславчук О.В., Ханик Я.М., Білецька Л.З., Дулеба В.П. Сушіння біологічно-активних пастоподібних матеріалів// Наук. вісник УДЛТУ: Зб. наук.-техн. праць. – 2002, вип. 12.5. – С. 126-129.

УДК 543.253:547

Ст. викл. Н.Л. Пандяк, канд. хім. наук – УкрДЛТУ;
доц. М.М. Яцишин, канд. хім. наук – Львівський НУ ім. І. Франка

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ТЕРМОДИСОЦІАЦІЇ АЦЕТИЛЕНВМІСНИХ ПЕРОКСИДНИХ ІНІЦІАТОРІВ

Поляррографічним методом досліджено термічну стійкість деяких ацетиленових пероксидів.

N.L. Pandyak, doc. M.M. Yatsyshyn – USUFWT

Kinetic regularity of thermal destruction of acetylene-containing peroxide initiators

Thermal stability of some acetylene peroxides has been determined with the use of the polarographic analysis.

Органічні пероксиди широко використовуються в реакціях ініціювання радикальної полімеризації. Застосування для цих цілей пероксидів алкінів дозволяє оптимізувати температурний режим полімеризаційного процесу, а також суттєво покращити експлуатаційні характеристики матеріалів на основі синтезованого в такий спосіб полімеризату [1, 2].

Вивчення кінетики терморозпаду цих сполук є утрудненим у зв'язку з відсутністю зручного методу контролю вмісту активного кисню алкілпероксидної групи. При використанні з цією метою йодометрії отримуються завищені результати внаслідок взаємодії 2,5-диметилгексин-3-діолу-2,5, який утворюється у процесі аналізу [3]. У зв'язку з цим для визначення пероксидних груп ацетиленових пероксидів був використаний полярографічний метод аналізу [4].

Термічний розклад пероксидів алкінів (табл. 1) у диметилформамідних розчинах проводився у скляних ампулах у діапазоні температур 393÷413 К [5]. Вміст пероксиду визначався полярографічно.

Табл. 1. Кінетичні параметри термодисоціації пероксидів алкінів у диметилформамідному середовищі. $C_{пер.}=0,02\text{ М}$

№	Пероксид	T, К	$-E_{1/2},$ В	$(K \pm 0,25) \cdot 10^6,$ $с^{-1}$	$(E_{акт} \pm 0,75),$ кДж/моль
I	$Me_3COOCMe_2C \equiv CCOOH$	393	2,24	6,6	155,8
		403		19,3	
		408		30,8	
		413		76,7	
II	$Me_3COOCMe_2C \equiv CCOONa$	393	2,18	8,9	150,2
		403		35,4	
		408		45,4	
		413		93,3	
III	$Me_3COOCMe_2C \equiv CMe_2COOCMe_3$	393	2,60	2,5	168,4
		403		12,4	
		408		17,6	
		413		34,7	
IV	$Me_3COOCMe_2C \equiv CC \equiv CMe_2COOCMe_3$	393	2,20	4,4	160,4
		403		16,7	
		408		27,5	
		413		52,7	
V	$Me_3COOCMe_2C \equiv CC \equiv CMe_2COOCMe_2(CH_2)_4Me$	393	2,48	1,4	174,1
		403		6,5	
		408		8,7	
		413		21,2	
VI	$Me_3COOCMe_2CH_2CH_2CMe_2COOCMe_3$	393	2,70	2,1	171,3
		403		8,3	
		408		13,0	
		413		30,4	

Примітка: Me – група CH_3 .

З кінетичних кривих (рис. 1) випливає, що швидкість розкладу досліджуваних пероксидів є різною і визначається, головним чином, особливостями будови пероксидної молекули. Аналіз напівлогарифмічних кінетичних кривих термодисоціації (рис. 2) свідчить про перший порядок цієї реакції у початковий період процесу. Використання полярографічного методу аналізу дозволяє контролювати зниження концентрації пероксиду в розчині за зміною величини струму відновлення:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{I_0}{I},$$

де: τ – час термостатування, I_0 ; I – струм відновлення у вихідному розчині та у термостатованому розчині, відповідно.

У випадку 4-метил-4-трет.бутилперокси-2-пентинової кислоти та її натрієвої солі виявлені особливості термолізу, які зумовлені утворенням активних інтермедіатів, інгібуючих процес термодеструкції. Причому при зростанні температури зміна механізму процесу термодеструкції відбувається при вищому ступені конверсії пероксиду. Встановлені закономірності зберігаються у діапазоні концентрацій пероксиду ($0,02 \div 0,07$) М.

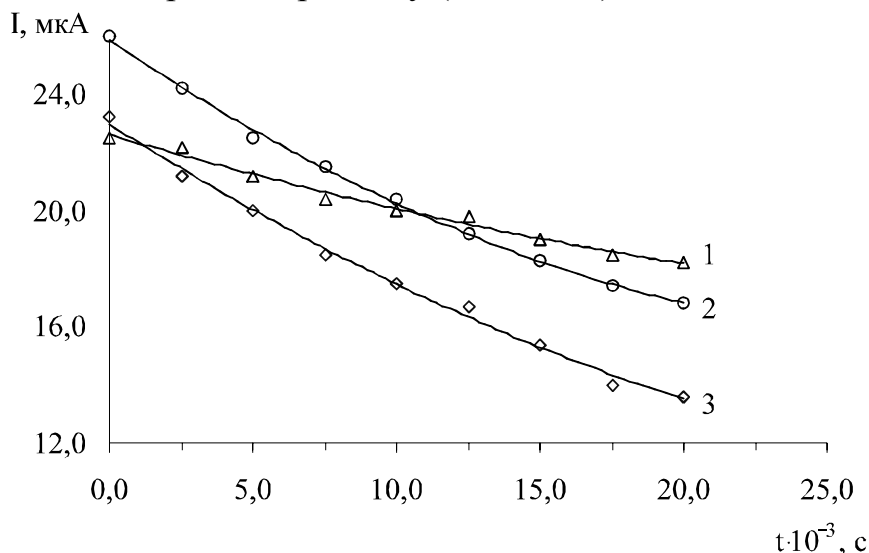


Рис. 1. Кінетика термодисоціації пероксидів алкінів ($C=0,02$ М) в ДМФА: 1 – V; 2 – III; 3 – IV. $T = 408$ К

Температурна залежність констант швидкості реакцій у досліджуваному діапазоні температур задовільно описується рівнянням Арреніуса. Розраховані за рівнянням значення енергії активації процесу термодеструкції знаходяться в межах 150-175 кДж/моль. Результати досліджень термічної стійкості пероксидів алкінів підтверджують можливість використання цих сполук як ініціаторів відносно високотемпературних вільнорадикальних процесів.

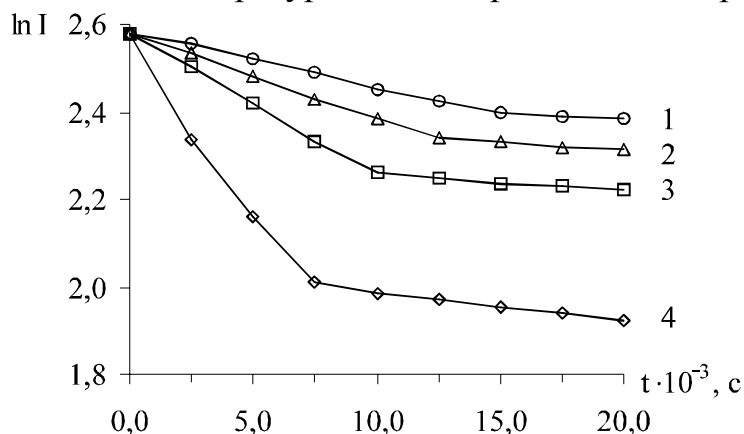


Рис. 2. Напівлогарифмічні кінетичні криві термодисоціації I пероксиду ($C=0,02$ М) в ДМФА: 1 – 393 К; 2 – 403 К; 3 – 408 К; 4 – 413 К

Порівняльний аналіз кінетичних параметрів термолізу пероксидів алкінів з параметрами їх електрохімічного відновлення ($E_{1/2}$, табл. 1) дозволяє оцінити реакційну здатність пероксидів алкінів в обох процесах.

Для пероксиду (V), який відновлюється дещо легше порівняно з пероксидом III ($\Delta E_{1/2}=0,12$ В) простежується підвищення $E_{\text{акт}}$ процесу термоди-

соціації. Очевидно, зміна електронної густини пероксидного зв'язку за рахунок присутності вуглеводневого радикалу в молекулі (V) по-різному впливає на лабільність зв'язку в гомо- і гетеролітичних процесах.

Для пероксидів I, II, III, IV, VI простежується кореляційна залежність між параметрами електрохімічного відновлення та термодисоціації, що може бути пояснена на основі певної спільності механізмів, а саме, стадія дисоціації -O-O- зв'язку є лімітуючою при катодному відновленні пероксидів алкінів. Отже, при перебігу процесу відновлення пероксидів алкінів за ЕСЕ-механізмом [4] хімічною стадією є стадія дисоціації -O-O- зв'язку.

Таким чином, кінетика процесу термодисоціації пероксидного зв'язку визначається структурою пероксидної молекули, спорідненістю цієї молекули до компонентів реакційного середовища та природою та інтенсивністю різних фізичних впливів, зокрема впливом електростатичних сил при катодному перетворенні пероксидів алкінів. Але визначальним фактором реакційної здатності ацетиленових пероксидів у гомо- і гетеролітичних перетвореннях є будова пероксидної молекули.

Література

1. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. – М.: Химия, 1972. – С. 362-426.
2. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. – Л.: Химия, 1985. – 268 с.
3. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных- М.: Химия, 1978. – 309 с.
4. Шварцовская Н.Л., Горбачевская К.Р., Яцишин М.Н., Ковбуз М.А. Полярнографическое восстановление ацетиленовых диалкилпероксидов// Журн. общ. хим. – 1997. – Т. 67. Вып. 5. – С. 829-832.
5. Иванчев С.С., Ковбуз М.А., Горбачевская К.Р. Поверхностные эффекты в процессе окислительно-восстановительной термодеструкции бокси- этил- трет-бутилпероксида// Журн. прикл. химии. – 1990, № 7. – С. 1632-1633.

УДК 647.047

Инж. I.V. Poloz – УкрДЛТУ

АНАЛІЗ КОНСТРУКТИВНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ДЕРЕВ'ЯНИХ БУДИНКІВ І ТЕХНОЛОГІЙ ЇХ ВИГОТОВЛЕННЯ

Подано характеристику основним методам виготовлення дерев'яних будинків. Проведено аналіз технологій виготовлення, а також конструктивних особливостей стін дерев'яних будинків.

Eng. I.V. Poloz – USUFWT

The analysis of design features of wooden houses and technologies of their manufacturing

The characteristic to the basic methods of manufacturing of wooden houses is given. The analysis of manufacturing techniques, and also designs features of walls of wooden houses is made.

З давніх-давен основним матеріалом для будівництва житла була деревина. У процесі свого розвитку людство пережило численну кількість війн, пожеж та грабежів. Дерев'яні будинки швидко згорали і легко піддавались руйнуванню. Саме ці фактори стали основною причиною появи і розвитку но-