

Література

1. Озарків І.М., Сорока Л.Я., Грицюк Ю.І. Основи аеродинаміки і тепломасообміну. – К.: ІЗМН, 1997. – 280 с.
2. Озарків І.М. Спектрофотометрические и поляризационные характеристики древесины// Дисс. ... канд. техн. наук. – Львов: ЛЛТИ, 1989. – 277 с.
3. Долацис Я.Д., Ильясов С.Г. Исследование оптических свойств древесины в инфракрасной области спектра// Изв. вузов: Лесной журнал. – 1969, № 2. – С. 70-73.
4. Блох А.Г., Журавлев Ю.А., Рыжков Л.Н. Теплообмен излучением: Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 432 с.
5. Абрамович Б.Г., Гольдштейн В.Л. Интенсификация теплообмена излучением с помощью покрытий. – М.: Энергия, 1977. – 250 с.
6. Крикунов Л.З. Справочник по основам инфракрасной техники. – М.: Сов. радио, 1978. – 400 с.

УДК 543.253:547

Ст. викл. Н.Л. Пандяк, канд. хім. наук;
асист. М.І. Хмільовська – УкрДЛТУКІЛЬКІСНИЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ
ПЕРОКСИДІВ АЛКІНІВ

Досліджено електрохімічне відновлення 4-метил-4-трет.бутилперокси-2-пентинової кислоти та її похідних на ртутному крапельному та дискових обертових електродах. На основі вольтамперних хвиль, що відповідають дифузійним процесам, розроблено методики кількісного аналізу пероксидів алкінів.

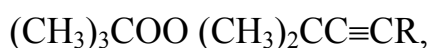
Senior teacher N.L. Pandyak; assist. M.I. Chmilovska – USUFWT

Quantitative voltammetric analysis of alkine peroxide

The electrochemical reduction of 4-methyl-4-tert.butylperoxy-2-pentynoic acid and its derivatives on the dropping mercury and disk rotating electrodes has been studied. Based on the diffusional voltameter waves quantitative analysis methods of alkine peroxides are developed.

Специфічні умови високотемпературної полімеризації вимагають відповідних ініціаторів із досить стабільними пероксидними групами [1]. Якраз такими ініціаторами, які в результаті термодеструкції генерують активні радикали, є пероксиди алкінів. Умови ініціювання пероксидами алкінів вимагають розробки методик їх кількісного визначення в різних модельних системах. Пероксиди алкінів крім -О-О- груп містять потрібний зв'язок і гетероатоми. Це виключає використання загальновідомих титриметричних методик їх кількісного визначення у зв'язку з певними неточностями, зумовленими протіканням паралельних реакцій [2].

Полярографія відома як універсальний метод аналізу складних органічних сполук: пероксидів, гідропероксидів, діацилів, а також їх сумішей [2, 3]. Цей метод успішно був використаний [4] при дослідженні ацетиленвмісних пероксидів формули



де: R = -C(O)OH (I), -C(O)ONa (II), -C≡CC(CH₃)₂OOC(CH₃)₃ (III),
-C≡CC(CH₃)₂OOC(CH₃)₂(CH₂)₄CH₃ (IV), -HgC≡CC(CH₃)₂OOCCH₃)₃ (V).

Досліджувані пероксиди алкінів на ртутному крапельному електроді (РКЕ) відновлюються в далекій катодній області – на фоні 0,1 М $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ в ДМФА в діапазоні потенціалів $-(1,8-2,6)$ у (табл. 1). Процес відновлення описується, в основному двома незворотними полярографічними хвилями. З метою розробки методик кількісного визначення пероксидів алкінів у різних середовищах на РКЕ проведені детальні дослідження природи струмів відновлення цих сполук.

Прямопропорційна залежність між концентрацією пероксидів і граничним струмом відновлення спостерігається для першої хвилі відновлення пероксидів I, II та другої хвилі відновлення пероксидів III, IV, V (рис. 1). Струми відновлення є дифузійними і описуються рівнянням Ільковича. Значення кутових коефіцієнтів (β) залежності струмів відновлення від висоти стовпа ртуті $\lg I - \lg H_{\text{Hg}}$ у даному випадку дорівнюють $\beta=0,45-0,55$, що характерне для дифузійних процесів.

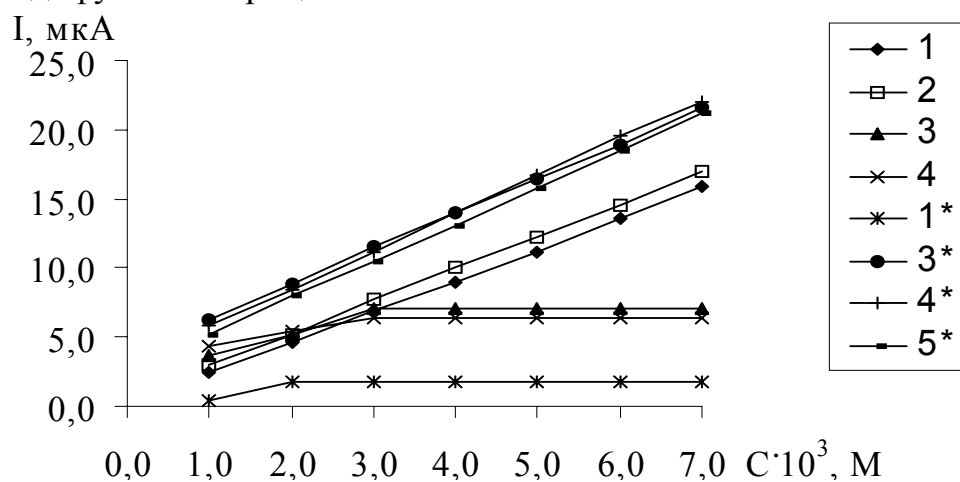


Рис. 1. Концентраційні залежності струмів відновлення на РКЕ пероксидів алкінів:
1 – I, 2 – II, 3 – III, 4 – IV, 5 – V (фон – 0,1 М $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ в ДМФА;
"*" – параметри другої хвилі)

Для концентраційних залежностей струмів другої хвилі відновлення пероксидів I, II та першої хвилі відновлення III, IV, V пероксидів характерна незмінність катодних струмів із збільшенням концентрації вище насичення, зумовленої, очевидно, граничною адсорбцією досліджуваних пероксидів на поверхні ртуті. В цьому випадку $\beta = 0,85-1,0$.

Методика кількісного визначення -О-О- груп розроблялась на основі аналізу вольтамперометричних хвиль, які відповідають дифузійним процесам. Для досліджуваних пероксидів побудовані калібрувальні концентраційні залежності струмів відновлення (рис. 1) у діапазоні концентрацій $(1,0-7,0) \cdot 10^{-3}$ М на фоні 0,1 М $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ в ДМФА. Здійснено статистичне оброблення отриманих результатів (табл. 1). Оцінку відтворюваності результатів зроблена на основі розрахованого стандартного відхилення (S). Оцінку правильності результатів здійснено на основі розрахунку інтервалу довіри ($\bar{I} \pm \Delta I$, де $\bar{I}$ – середнє значення струму відновлення (в мкА)). Як видно, відносна похибка кількісного полярографічного визначення -О-О- груп не перевищує 3 %.

**Табл. 1. Результати полярографічного аналізу пероксидів алкінів ($n=5$, $\alpha=0,95$).
Фон – 0,1 м $(C_2H_5)_4NClO_4$ в ДМФА, $C_{деп.}=3,0 \cdot 10^{-3}$ м**

Пероксид	$-E^*_{1/2}$, В	$\bar{I}$, мкА	S	$\bar{I} \pm \Delta I$, мкА
I	2,23	6,90	0,14	$6,90^{\pm 0,17}$
II	2,18	7,72	0,10	$7,72^{\pm 0,12}$
III	2,20	11,70	0,12	$11,70^{\pm 0,15}$
IV	2,48	11,25	0,15	$11,25^{\pm 0,17}$
V	2,55	10,56	0,36	$10,56^{\pm 0,45}$

Примітка: * – полярографічні параметри дифузійної хвилі.

Функціональна залежність $I - C_{перокс.}$, побудована на основі полярограм пероксидів I та II для розчину термолізату на глибоких стадіях розкладу, має той самий нахил, що і у випадку нетермостатованих розчинів пероксидів: $K_I = I/C = (1,2-1,8) \cdot 10^{-3}$ А·л/моль, $K_{II} = (1,6-2,2) \cdot 10^{-3}$ А·л/моль, де I – граничний дифузійний струм, C – концентрація деполяризатора. Це дає змогу припустити, що продукти термолізу практично не впливають на полярографічну поведінку пероксидів алкінів і останні можна успішно застосовувати при дослідженні ряду ініціюючих систем (табл. 2). Кінетику витрати пероксиду в таких композиціях оцінювали за характером залежності $I-\tau$, де τ – тривалість процесу термодеструкції [5]. Правильність запропонованої методики перевірено способом введено-знайдено, результати наведено в табл. 2.

Табл. 2. Результати визначення пероксидів алкінів в ініціюючих композиціях ($n=5$, $\alpha=0,95$). Фон – 0,1 м $(C_2H_5)_4NClO_4$ в ДМФА

№	Пероксид	Компонент*	Введено $C \cdot 10^3$, м	Знайдено $C \cdot 10^3$, м	S_r
1	I	АК	1,5 3,5	1,4 3,4	0,03 0,04
2	I	АК Fe^{2+}	1,5 3,5	1,1 3,3	0,04 0,03
3	II	АК	1,5 3,5	1,2 3,3	0,03 0,03
4	II	АК Fe^{2+}	1,5 3,5	1,2 3,3	0,05 0,03

Примітка: * – АК (аскорбінова кислота), $C_{АК} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ м, $C_{Fe^{2+}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ м

З метою дослідження фізико-хімічних процесів на межі метал-розчин пероксиду та удосконалення методик кількісного визначення пероксидів алкінів проведено вольтамперометричні дослідження з використанням С, Pt, Fe, Cu, Ti, Al обертових дискових електродів (ОДЕ) [6]. Процес відновлення описується однією необоротною хвилею. Параметри електрохімічного відновлення пероксидів на згаданих вище електродах дещо відрізняються (табл. 3). В діапазоні концентрацій $(0,5-6,0) \cdot 10^{-3}$ м концентраційні залежності струмів відновлення на досліджуваних ОДЕ є прямолінійними з нахилами $(70,0-86,5) \cdot 10^{-3}$ А·л/моль, тобто природа струмів є квазидифузійна з лімітуючою стадією – транспортуванням деполяризатора до поверхні електроду. Прямопропорційні залежності струмів відновлення від швидкості примусового масообміну деполяризатора до поверхні електроду ($n = 400 \div 3000$ об/хв.) підтвер-

джують зроблений висновок. На основі аналізу вольтамперних хвиль, які відповідають дифузійним процесам, здійснений кількісний аналіз цих сполук. Як видно (табл. 3) порівняно з полярографічним методом відносна похибка кількісного визначення -О-О-груп знижується до 5 %.

Табл. 3. Результати вольтамперометричного аналізу пероксиду II ($n=5$, $\alpha=0,95$). Фон – 0,1 м $(C_2H_5)_4NClO_4$ в ДМФА, $C_{dep.}=3,0 \cdot 10^{-3}$ м, $\omega=105$ с $^{-1}$

Електрод	$-E_{1/2}$, В	$\bar{I}$, мкА	S	$\bar{I} \pm \Delta I$, мкА
C	1,70	35,8	1,1	$35,8^{\pm 1,4}$
Pt	0,90	23,7	0,8	$23,7^{\pm 1,0}$
Fe	1,39	468,1	17,7	$468,1^{\pm 22,0}$
Cu	1,47	273,4	10,6	$273,4^{\pm 13,2}$
Ti	1,54	236,6	8,2	$236,6^{\pm 10,2}$
Al	2,26	171,1	6,3	$171,1^{\pm 7,8}$

Серед апробованих електродів найбільше придатним для дослідження електрохімічних перетворень ацетиленових пероксидів є скловуглецевий електрод.

Література

1. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. – Л.: Химия, 1985. – 346 с.
2. Антоновський В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. – М.: Химия, 1978. – 268 с.
3. Яцишин М.Н., К.Р. Горбачевская, Н.Л. Пандяк, М.А. Ковбуз. Термическая устойчивость и полярографическое восстановление пероксифиров о (м)-карборан-1-карбоновых и бензойной кислот// Журн. общей химии. – 2004, т. 74, вып. 4. – С. 620-627.
4. Шварчовская Н.Л., Горбачевская К.Р., Яцишин М.Н., Ковбуз М.А. Полярографическое восстановление ацетиленовых диалкилпероксидов// Журн. общей химии. – 1997, т. 67, вып. 5. – С. 829-832.
5. Горбачевская К.Р., Ковбуз М.А., Логинова Н.Н., Подлеская Н.К. Полярографическое определение пероксидных групп в иницирующих системах на основе β -оксиэтилтрет.бутилпероксида// Журн. аналит. хим. – 1990, т. 45. – С. 1670-1672.
6. Шварчовська Н.Л. Електрохімічна активність пероксидів алкінів на електродах різної природи// Вісн. Львів. ун-ту: Сер. хім. – 1997, вип. 37. – С. 22-24.

УДК 513.8

Доц. Ю.І. Грицюк, канд. техн. наук – УкрДЛТУ

МЕТОДИКА ФОРМУВАННЯ КАРТ РОЗКРОЮ ДЛЯ ГОЛОВНОЇ ТА ОСНОВНОЇ ЧАСТИН ПЛИТИ

Розглянуто методику процесу формування усіх допустимих карт розкрою для головної та основної частин плитних деревних матеріалів (ПДМ) на меблевій заготовці з суцільними поздовжньо-поперечними пропилами (СП-ПП) та з суцільними поздовжніми і зміщеними поперечними пропилами (СПіЗПП), а також з врахуванням обмежень на використання максимальної ширини головної частини плити, на використання номінальних ширин (НШД) ділянок частин плити, повторюваності заготовок малих довжин і смуг малих ширин. Це дало змогу з використанням генератора для двовимірного розміщування прямокутних об'єктів (ПО) у межах заданих ділянок прямокутної площини (ПП) з комбінацією декількох "сіток" розробити генератор для розміщування ПО у межах головної та основної частин ПП з отриманням комбінації двох карт розміщення ПО. Розроблена відповідна математична модель, в яку входять математичне формулювання, алгоритм розв'язання і програмне забезпечення з використанням технології структурного програмування.