

**Экспериментальная часть.** Все исследования проводились в атмосфере сухого аргона. Растворители очищали кипячением и перегонкой над Na или LiAlH<sub>4</sub>. Эфиры и мономеры после очистки по общепринятым методикам и перегонки имели следующие характеристики: Et<sub>2</sub>O т. кип. 34,5°/760 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1,3560; Am<sub>2</sub>O т. кип. 108°/96 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1,4151; PhOMe т. кип. 154°/760 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1,5268; ТГФ т. кип. 64°/760 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1,4079; ММА т. кип. 101°/760 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1,415; Ст т. кип. 39°/15 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1,5466. Циклогексилалюминийсесквибромид синтезирован согласно [7], комплексы последнего с эфирами и мономером для записи ПМР спектров готовили в ампулах непосредственно перед снятием спектров прибавлением необходимого количества эфира к бензольному раствору комплексообразователя (С=8—10%). Спектры ПМР записаны на спектрометре «Varian HA-100». Сополимеризацию проводили при комнатной температуре в бензоле в течение 2 ч. Соотношение компонентов реакционной смеси: Ст:ММА:КО=1:1:0,5. Концентрации мономеров 0,6 моль/л. Порядок смешения: бензольный раствор КО, эфир, ММА, Ст. После отделения гомополимеров последовательной обработкой кипящими ацетонитрилом и циклогексаном устанавливали состав и структуру сополимера с помощью элементного анализа и ПМР спектров растворов сополимера в CCl<sub>4</sub> [8].

### Summary

The copolymerization of styrene and methacrylate in the presence of the complex of cyclohexyl aluminium sesquibromide with ethers yields equimolar alternating copolymers.

### Литература

1. Притыцкая Т. С., Гураш Г. В., Почерняев И. М., Мардыкин В. П. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции «Бессеребряные и необычные фотোগрафические процессы». Кишинев, 1975, стр. 176.
2. Hirooka M. J. Polym. Sci., Polym. Lett., **10**, 171, 1972.
3. Кренцель Б. А., Клейнер В. И. Сб. «Химия и технол. высокомолекулярных соединений», т. 5 (Итоги науки и техники, ВИНТИ АН СССР). М., 1974, стр. 43.
4. Мардыкин В. П., Притыцкая Т. С., Скаковский Е. Д. Вестн АН БССР, сер. хим. наук, № 3, 1979.
5. Георгиев Г. С., Аполлонова Н. П., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. ВМС, А 15, 2714, 1973.
6. Gaylord N. G., Dixit S. S., Maiti S., Patnaik B. K. J. Macromol. Sci., **A6**, 1495, 1972.
7. Мардыкин В. П., Притыцкая Т. С. ЖОХ, **43**, 1085, 1976.
8. Hirooka M., Yabuuchi H., Iseda J., Nakai Y. J. Polym. Sci., A-1, **6**, 1381, 1968.

Белорусский государственный университет  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
07.07.77

УДК 547.297.39

М. А. ЗИЛЬБЕРГЛЕЙТ

## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ДИАГРАММЕ СОСТАВ—СВОЙСТВО

Растворы надуксусной кислоты (НУК), являющиеся эффективными окислителями, находят широкое применение в органическом синтезе, целлюлозно-бумажной промышленности, медицине. Одной из проблем, возникающих при использовании растворов НУК, является получение реагента заданной концентрации без последующего разбавления или концентрирования.

В данной работе для решения этой задачи предлагается воспользо-

ваться построением треугольной диаграммы состав — свойство, при помощи которой можно будет, задаваясь равновесной концентрацией НУК, определить необходимое соотношение исходных компонентов — уксусной кислоты (УК) и перекиси водорода (ПВ). Построение диаграммы состав — свойство возможно ввиду наличия линий постоянного уровня (выхода) для НУК и ПВ в системе НУК, ПВ, УК, вода. Для получения данной диаграммы применен симплексный метод планирования с предварительной трансформацией исследуемой подобласти [1, 2]. За основу диаграммы принят правильный симплекс  $g=3$  и  $\sum x_i = 1$ . Здесь  $x_1, x_2, x_3$  — исходное содержание 30%-ной ПВ, УК, воды соответственно.

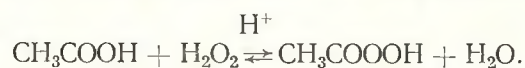
Поскольку НУК и ПВ существуют в равновесии не во всей исследуемой области, то для изучения был выбран локальный участок в виде неправильного симплекса с координатами:

$$A = \begin{vmatrix} 0,9 & 0,1 & 0,25 \\ 0,1 & 0,9 & 0,25 \\ 0 & 0 & 0,5 \end{vmatrix}$$

Здесь элементы матрицы  $A$  — координаты вершин исследуемого симплекса, полученные из ограничений:  $0,9 \geq x_1 \geq 0,1$ ;  $0,9 \geq x_2 \geq 0,1$ ;  $x_3 \leq 0,5$ . Поскольку для решения задач с ограничением на изменение компонентов применение обычных симплекс-решетчатых планов невозможно, то производится трансформация исследуемой подобласти к новой системе псевдокоординат ( $Z$ ). Зависимость между координатами любой точки в псевдокоординатах ( $Z$ ) и исходной системы ( $X$ ) задается соотношением

$$X = AZ.$$

Реакция между УК и ПВ протекает по следующему уравнению:



НУК была получена путем смешения при комнатной температуре расчетных количеств 30%-ной ПВ и УК в присутствии 0,5% об. серной кислоты.

Матрица планирования в обеих системах координат и результаты двух усредненных опытов приведены в таблице. Определение содержания НУК и ПВ в равновесной смеси проводилось по методикам [3, 4].

По данным шести опытов (таблица) были рассчитаны уравнения регрессии второго порядка для функций отклика:

$$Y_{\text{НУК}} = f_1(Z), \quad (1)$$

$$Y_{\text{ПВ}} = f_2(Z). \quad (2)$$

Матрица планирования и результаты опытов

Номер опыта	План в псевдокоординатах			План в исходных компонентах			Содержание, % мас.	
	1	2	3	1	2	3	НУК	ПВ
1	1	0	0	0,9	0,1	0	3,32	26,70
2	0	1	0	0,1	0,9	0	6,16	0,40
3	0	0	1	0,25	0,25	0,5	2,02	7,30
4	0,5	0,5	0	0,5	0,5	0	12,50	9,86
5	0,5	0	0,5	0,575	0,175	0,25	3,84	16,60
6	0	0,5	0,5	0,175	0,575	0,25	5,45	3,29
7	0,333	0,333	0,333	0,42	0,42	0,16	9,00	9,45
8	0,05	0,75	0,2	0,17	0,73	0,1	7,8	1,80

Адекватность уравнений проверялась по методу, предложенному в [5], в точке 7. Уравнение (2) оказалось адекватным, а уравнение (1) вследствие его неадекватности дополнялось до неполного полинома третьей степени и проверялось на адекватность в точке 8. В результате были получены уравнения, связывающие равновесные концентрации НУК и ПВ с содержанием исходных компонентов (30%-ной ПВ, УК и воды, выраженных в псевдокоординатах):

$$Y_{\text{НУК}} = 3,32z_1 + 6,16z_2 + 2,02z_3 + 31,04z_1z_2 + 4,68z_1z_3 + 5,44z_2z_3 + 16,02z_1z_2z_3, \quad (1')$$

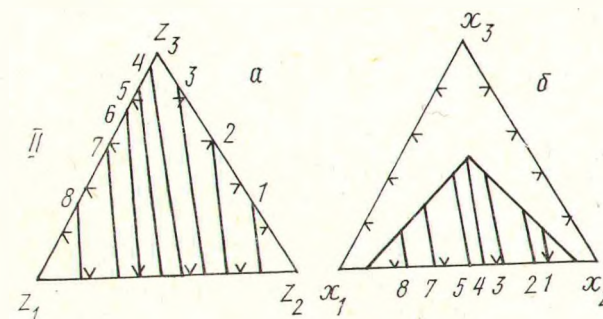
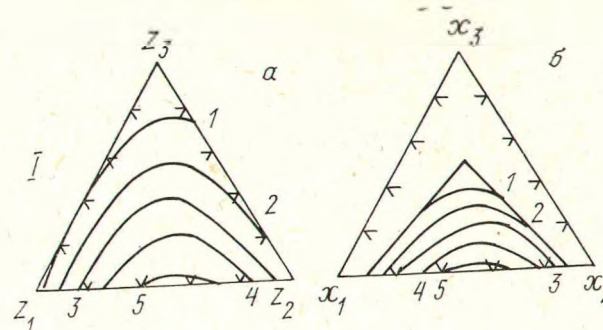


Диаграмма состав — свойство для реакции получения НУК — I и для контроля за равновесной концентрацией ПВ — II: а — линии постоянного уровня (выхода) в псевдокоординатах, б — в натуральном масштабе: I) 1—4%, 2—6, 3—8, 4—10, 5—12%; II) 1—2%, 2—4, 3—6, 4—8, 5—10, 6—12, 7—15, 8—20%

$$Y_{\text{ПВ}} = 26,7z_1 + 0,4z_2 + 7,3z_3 - 1,6z_1z_3 - 2,24z_2z_3 - 14,76z_1z_2. \quad (2')$$

Уравнения (1') и (2') адекватно описывают эксперимент для риска  $\alpha = 0,05$ . Линии постоянного уровня (выхода) для  $Y_{\text{НУК}}$  (рисунок, I, а) и  $Y_{\text{H}_2\text{O}_2}$  (рисунок, II, а) были построены на основании уравнений (1'), (2') с помощью ЭВМ «Минск-22». На рисунке I, б и II, б изображены эти линии в натуральном масштабе после обратного трансформирования с учетом соотношения

$$Z = A^{-1}X. \quad (3)$$

В уравнении (3) элементы матрицы  $A^{-1}$  равны:

$$A^{-1} = \begin{vmatrix} 1,125 & -0,125 & -0,5 \\ -0,125 & 1,125 & -0,5 \\ 0 & 0 & 2,0 \end{vmatrix}$$

## Выводы

1. Методом симплексного планирования построены треугольные диаграммы состав—свойство для реакции получения НУК из перекиси водорода и уксусной кислоты.
2. На основании треугольных диаграмм состав—свойство можно получать НУК концентрацией до 12% при одновременном контроле равновесной концентрации перекиси водорода.
3. Полученные диаграммы пригодны для синтеза растворов НУК из перекиси водорода с концентрацией менее 30% мас.

## Summary

The diagram composition-property has been constructed by using simplex planning for the reaction of preparing peracetic acid.

## Литература

1. Чемлева Т. А., Микешина Н. Г. Сб. «Новые идеи в планировании эксперимента». М., 1969, стр. 191.
2. Зедгинидзе И. Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. М., 1976.
3. Sawaki J., Ogata J. Bull. chem. Soc. Japan, 38, № 12, 2103, 1965.
4. Свери Д. Органические реакции. сб. 7. М., 1956, стр. 476.
5. Gotman J. W., Hipman J. E. Technometrics, 4, N 4, 463, 1962.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
12.07.77