

VALUTAZIONE DEI PEROSSIDI ORGANICI – CALCOLI CINETICI

E' stato dimostrato che la decomposizione termica dei perossidi segue cinetiche di reazione di primo ordine. Nel caso più semplice, un dialchil perossido si decompone per rottura omolitica in due radicali liberi:



Questi radicali primari possono indurre a catena la polimerizzazione desiderata oppure essere disattivati per somma di idrogeno, ed infine possono riassetarsi ad altri radicali, più o meno attivi, a seconda dell'ambiente di reazione.

La reattività dei radicali, forniti da un perossido, non dipende quindi unicamente dalla natura della decomposizione primaria, ma anche dai prodotti di un successivo riassetamento, che può avvenire a vari stadi, secondo l'ambiente e le condizioni di reazione.

Il valore della **costante** della reazione di primo ordine (K) viene determinato costruendo un grafico, nel quale le coordinate indicano rispettivamente la concentrazione residua del perossido (moli di gruppo perossidico per litro di soluzione) ed il tempo. I valori della costante vengono quindi espressi in ore -1 .

I valori degli **half-life times** vengono calcolati dall'equazione $t_{1/2} = 0,693 / K$, dove $t_{1/2}$ è il tempo di half-time e K è la costante della reazione di primo ordine.

Le energie di attivazione nei casi di decomposizione di primo ordine si determinano conoscendo la costante specifica (K) a due o più temperature, mediante l'equazione:

$$\text{Log} \frac{K_2}{K_1} = \frac{\text{Delta E}}{2.303 R} \times \frac{T_2 - T_1}{T_1 \times T_2}$$

Dove R = costante dei gas (987 cal . grado -1 . mole -1); oppure costruendo un grafico in cui le coordinate sono il log.K e il reciproco della temperatura assoluta (1/T) dove la pendenza della retta, espressa in modo trigonometrico, è uguale a $-\text{Delta E} / 2.303 R$.

Un altro modo di calcolare Delta E parte dalla relazione $K = 0,693 / t_{1/2}$ (dove $t_{1/2} = \text{half-life times}$).

Delta E può essere determinato dalla pendenza della retta, ottenuta ponendo in grafico come coordinante il log $T_{1/2}$ in rapporto con il reciproco della temperatura assoluta (1/T).

PROMOX S.p.A.

Via A. Diaz, 22/a 21038 Leggiuno (VA)

Tel. +39/0332/648380

e-mail: info@promox.eu

Numero di Emergenza +39/0332/649267 Attivo 24 Ore su 24

Fax +39/0332/648105

Sito Internet: http://www.promox.eu