

## ВПЛИВ ПРИРОДИ РОЗЧИННИКА НА КІНЕТИКУ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДУ ПЕРОКСИДУ ЛАУРИЛУ

*Зіновія Коваль, Ганна Романюк, Ірина Євчук\**

НУ "Львівська політехніка"

\* Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглекімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України  
E-mail: zkoval@lp.edu.ua

*Методом хемілюмінесценції досліджено кінетику термічного розкладу пероксиду лаурилу та встановлено вплив природи розчинників на процес.*

При дослідженні ролі розчинників в ланцюгових радикальних реакціях окиснення встановлено, що полярність середовища суттєво впливає на швидкість і направленість процесу. Важливо знати вплив середовища на першу стадію процесу окиснення – зародження ланцюга, тобто знайти кореляцію між кінетичними параметрами процесу розкладу ініціатора і діелектричною проникністю середовища, макрохарактеристикою речовини, зв'язаною з мікрровластивостями складових частинок – дипольним моментом і поляризацією.

Кінетику термічного розкладу диацильного пероксиду – пероксиду лаурилу – досліджували хемілюмінесцентним методом (ХЛ) на установці, що працює в електричному режимі з фотоелектронним помножувачем – ФЕП-38. Температурний інтервал дослідів 333-348 К.

Активатор хемілюмінесценції – 9,10-дибромантрацен. Середовищами були: бензол (I), хлорбензол (II), нітробензол (III) і бінарні суміші змінного складу бензол – н-бутанол.

Розклад ініціатора відбувається за законом першого порядку. Оскільки інтенсивність ХЛ пропорційна концентрації ініціатора, то спадання інтенсивності в часі має вигляд експоненційної кривої. Спрямлення кінетичних кривих ХЛ в напівлогарифмічних координатах дає змогу знайти константу швидкості розкладу за величиною тангенса кута нахилу, а із залежності  $\ln k_0 - 1/T$  – енергію активації процесу. Так, при 348 К величина  $k_0$  становить  $1,03 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ , згідно<sup>1</sup>. Енергія активації розкладу ПЛ в I, II, III становить  $(130 \pm 8)$  кДж/моль. При розкладі ПЛ в бінарних сумішах та н-бутанолі спостерігається зниження енергії активації на 8,0 кДж/моль, і значне збільшення величини константи швидкості розкладу. Встановлено, що зміна діелектричної проникності середовища<sup>2</sup> змінює константу швидкості реакції розкладу пероксиду лаурилу в повній відповідності з рівнянням Онзагера-Кірквуда. В бінарних сумішах бензол – н-бутанол спостерігається значне відхилення від прямолінійності. Очевидно, у розчинниках роль специфічної сольватації зводиться до електростатичної взаємодії. У випадку бінарних сумішей, що містять розчинник з спиртовою групою, здатною до асоціації за типом водневого зв'язку, вплив розчинника проявляється як специфічна сольватація, що й спричиняє відхилення від кореляційного рівняння.

[1] Эммануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. –М.: Наука, 1973. – 279с.

[2] Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. –М.: Наука, 1977.– 399с.