

1. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов.— М. : Мир, 1978.—430 с.
2. Crivello J. V., Lam V. Complex triarylsulfonium salt photoinitiators.— J. Polym. Photochem., 1982, 2, N 3, p. 219—226.
3. Пат. 4108747 (США). Curable compositions and method for curing such compositions / J. V. Crivello, V. Lam.— Опубл. 22.08.78.
4. Crivello J. V., Lam H. W. Photoinitiated cationic polymerization with triarylsulfonium salts.— J. Polym. Sci., 1979, 17, N 4, p. 977—979.
5. Пат. 3977874 (США). Epoxy-resin photoresist with iodoform bisulphide / V. Hotta.— Опубл. 31.08.76.
6. Пат. 4234732 (США). Photoinitiators / J. V. Crivello, H. W. Lam.— Опубл. 18.11.80.
7. Новый способ получения триарилсульфониевых солей / Л. М. Ягупольский, Н. И. Ефименко, М. О. Лозинский, Б. Е. Груз.— Журн. орган. химии, 1973, 9, № 9, с. 1308.
8. Изучение кинетики инициирования полимеризации ТГФ системой BF_3 — окись пропилена / Г. Н. Комратов, Н. П. Дорошенко, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1975, № 9, с. 2059—2063.
9. Takeo Saegusa, Shuichi Matsumoto. Determination of concentration of propagating species in cationic polymerization of tetrahydrofuran.— J. Polym. Sci., 1968, N 6, p. 1559—1565.
10. Чайко А. К., Спирин Ю. Л., Магдинец В. В. Фотоинициированная сополимеризация олигоуретанакрилата с метилметакрилатом и стиролом.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1975, № 7, с. 637—640.
11. Ерусалимский Б. Л., Любецкий С. Г. Процессы ионной полимеризации.— Л. : Химия, 1974.— 256 с.
12. Спирин Ю. Л. Реакции полимеризации.— Киев : Наук. думка, 1977.— 132 с.
13. Энтелис С. Г., Тигер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе.— М. : Химия, 1973.— 426 с.
14. Кинетические характеристики фотолиза сульфониевых солей / В. И. Харченко, А. К. Чайко, В. В. Магдинец и др.— Укр. хим. журн., 1984, 50, № 1, с. 29—32.
15. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций.— Л. : Химия, 1977.— 360 с.

Ин-т химии высокомол. соединений АН УССР, Киев
Ин-т орган. химии АН УССР, Киев

Поступила 06.10.83

УДК 542.952

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ ОЛИГОУРЕТАНОВОГО ФОТОИНИЦИATORA

А. Ф. Маслюк, С. Ф. Керча, В. К. Грищенко

Фотоинициированная полимеризация метилметакрилата в массе и в растворе исследована достаточно широко. В ряде обзоров и монографий [1—4] показано, что полимеризация метилметакрилата (ММА) может успешно осуществляться по механизму фотолиза инициаторов бензоинового ряда, а также по механизму фотовосстановления различного типа кетосоединений. Ранее нами была изучена фотоинициированная полимеризация MMA в массе с использованием нового типа фотоинициатора — олигомерного уретансодержащего соединения с концевыми эфирными бензоиновыми группами (ОУБ) [5]. Особенностью олигуретанового фотоинициатора является способность генерировать свободные радикалы при воздействии УФ-излучения и одновременно выступать в роли самостоятельного соединения — сомономера, модифицирующего конечные свойства полимерного материала. Поэтому полимеризация MMA в присутствии ОУБ, по существу, представляет собой реакцию сополимеризации, приводящую к получению по радикальному механизму линейного полиуретанового материала (блок-сополиуретана).

Цель данной работы — изучить кинетику процесса фотополимеризации MMA в растворе в присутствии олигуретанового фотоинициатора, содержащего концевые бензоиновые группы. В качестве ОУБ использовали олигуретановое соединение α, ω -бис[α -фенил- α -(2,4-толуилидендиуретан)ацетофенон]-олиго(оксипропилен)₃₄-гликоль (ОУБ-2000Т), синтез которого осуществляли по методу, предложенному в работе [6].

Кинетические исследования фотополимеризации ММА проводили в дилатометре с двумя плоскопараллельными стеклянными стенками с областью УФ-пропускания 300—400 нм. Очищали ММА по известной методике [7]. Источником УФ-излучения служили лампа УФ-излучения с $\lambda_{\text{макс}}=300$ —400 нм (ЛУФ-80) и ртутная ультрафиолетовая лампа с зеркальным отражением с $\lambda_{\text{макс}}=365$ нм (ДРУФЗ-125) с интенсивностью падающего светового потока I_0 , равной $0,32 \cdot 10^{-4}$ и $7,8 \cdot 10^{-4}$ эйнштейн/ $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ соответственно. Величину I_0 регулировали путем изменения

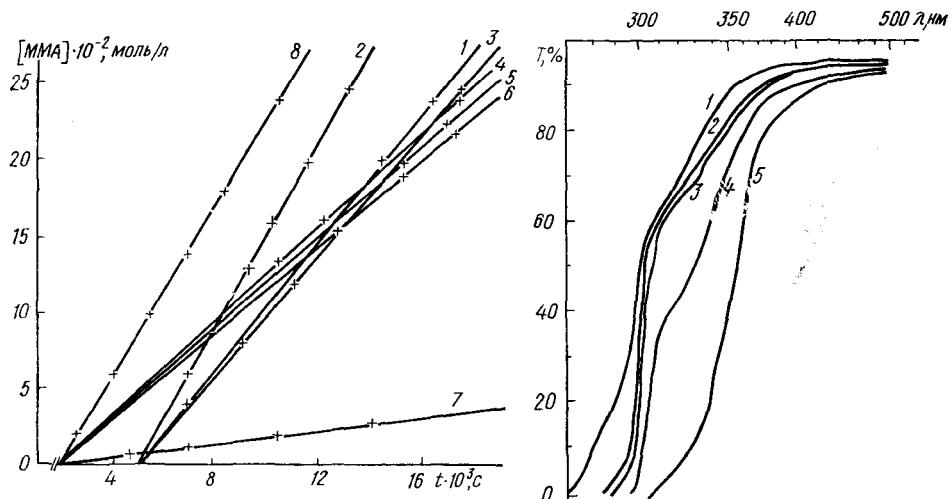


Рис. 1. Кинетика фотополимеризации ММА в бензole при 298 К в зависимости от начальной концентрации $[\text{ОУБ}]_0 \cdot 10^{-2}$, моль/л: 1 — 1; 2 — 3; 3 — 5; 4 — 10; 5 — 20; 6 — 30; 7 — 50; 8 — 20 (БЭБ).

Рис. 2. УФ-спектры поглощения реакционной массы при различной концентрации $[\text{ОУБ}]_0 \cdot 10^{-2}$, моль/л: 1 — 1; 2 — 3; 3 — 5; 4 — 10; 5 — 50 (толщина слоя 0,107 мм).

расстояния между источником УФ-излучения и стеклянной поверхностью дилатометра. Расчет I_0 производили, определяя энергетическую освещенность, которую измеряли и поддерживали постоянной во времени по методу, описанному в работе [8]. В качестве растворителя использовали бензол. Выделение из реакционной массы статистического блок-сополиуретана (СБСПУ) осуществляли из бензольного раствора медленным высаждением *n*-гексаном. Характеристическую вязкость $[\eta]$ бензольных растворов СБСПУ определяли на вискозиметре Уббелоде при $298 \pm 0,2$ К.

Кинетические кривые фотополимеризации метилметакрилата (4,5 моль/л) при различной концентрации [ОУБ] в виде зависимости степени превращения [ММА] от времени t представлены на рис. 1. Кинетические закономерности фотополимеризации ММА, инициированного ОУБ, изучали на начальной стадии процесса, поэтому полимеризацию проводили до глубины превращения $\alpha = 8$ —15 мас. %. Линейный характер зависимости указывает на отсутствие каких-либо побочных реакций на начальной стадии полимеризации и влияния, оказываемого на эти реакции образовавшимся полимером, который хорошо растворим в бензоле. Использование в качестве растворителя бензола обусловлено в первую очередь тем, что он является неэффективным донором водорода в реакциях фотополимеризации при воздействии УФ-излучения с длиной волны 300—365 нм [9], исключающим возможность реакции передачи цепи на растворитель [10]. Последнее очень важно при изучении особенностей кинетики процесса полимеризации ММА в присутствии нового фотоинициирующего соединения. Хорошая растворимость образующегося в ходе полимеризации полимера в бензоле устраняет возможность проявления так называемого гель-эффекта, нарушающего стационарные условия фотополимеризации [11].

Кроме того, на рис. 1 наблюдается две группы кинетических кривых, отличающихся индукционными периодами, равными приблизительно $2,0 \cdot 10^3$ и $5,0 \cdot 10^3$ с, которыми характеризуется полимеризацияция система с различной начальной концентрацией в ней олигомерного фотоинициатора. Так, при повышенном начальном содержании $[ОУБ]_0$ (порядка $10 \cdot 10^{-2}$ — $50 \cdot 10^{-2}$ моль/л) индукционный период τ_0 равен около $2,0 \cdot 10^3$ с. В то же время снижение $[ОУБ]_0$ на порядок увеличивает τ_0 приблизительно в 2,5 раза ($\sim 5,0 \cdot 10^3$ с). По-видимому, основной причиной наличия τ_0 и наблюданной зависимости его от $[ОУБ]_0$ можно считать изменение поглощающей способности T реакционной системой при изменении содержания в ней фотоинициатора [12], а также в некоторой степени присутствием в реакционной системе кислорода воздуха, который остается даже после многократного вакуумирования.

Рассматривая влияние $[ОУБ]_0$ на начальную скорость полимеризации W_p^0 метилметакрилата в растворе бензола, следует отметить, что с увеличением концентрации ОУБ-2000Т наблюдается уменьшение скорости фотополимеризации в отличие от термополимеризации, при которой скорость полимеризации растет с увеличением содержания инициатора (таблица). Такой характер зависимости W_p^0 и τ_0 от концентрации олигомерного фотоинициатора в реакционноспособной массе, как это видно из УФ-спектров (рис. 2), связан с уменьшением пропускающей способности полимеризационной средой УФ-излучения в области длин волн максимума поглощения фотоинициирующих групп ($\lambda_{\max} = 365$ нм) в ОУБ по мере увеличения его концентрации в системе.

Кинетические параметры фотополимеризации ММА инициированного ОУБ-2000Т в растворе бензола *

Номер образца	$I_0 \cdot 10^{-4}$, эйнштейн/ $m^2 \cdot s$	Концентрация, моль/л		$W_p^0 \cdot 10^{-5}$, моль/л·с	$[\eta]$, г/дл
		MMA	ОУБ-2000Т, $1 \cdot 10^{-2}$		
1	0,32	4,5	1	2,23	0,43
2		4,5	3	2,54	0,40
3		4,5	5	2,00	0,45
4		4,5	10	1,90	0,50
5		4,5	20	1,48	0,44
6		4,5	30	1,36	—
7		4,5	50	0,20	—
8	7,8	1,5	5	1,23	0,20
9		2,5	5	3,00	0,20
10		4,5	5	4,75	0,20
11	7,8	4,5	5	4,75	0,20
12	2,6	4,5	5	3,30	—
13	1,3	4,5	5	2,83	
14	7,8	4,5	5	4,75 (298 K)	0,18—0,20
15		4,5	5	8,33 (308 K)	0,26—0,28
16		4,5	5	13,07 (318 K)	0,37—0,40
17	0,32	4,5	20**	2,70	0,41

* Для образцов 1—7 и 17 источником УФ-излучения служила лампа ЛУФ-80, для образцов 8—16 — ДРУФЗ-125; ** БЭБ.

Скорость фотополимеризации ММА при действии УФ-излучения (лампа ЛУФ-80) в присутствии изобутилового эфира бензоина (БЭБ) приблизительно в 2 раза выше по отношению к таковой для ОУБ эквивалентной концентрации ($2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) (рис. 1, кривая 8). Это увеличение, видимо, связано с более высокой скоростью инициирования, обусловленной большей подвижностью в реакционной массе молекул

изобутилового эфира бензоина по сравнению с ОУБ, а также с природой самих эфиров и генерируемых на их основе моно- и бимакрорадикалов.

Увеличение в реакционной системе концентрации $[MMA]_0$ в интервале 1,5—4,5 моль/л при постоянном содержании ОУБ свидетельствует о возрастании начальной скорости фотополимеризации при глубине превращения до 10 мас. % (см. таблицу, образцы 8—10). Аналогичная зависимость повышения W_p^0 наблюдается и в случае увеличения интенсивности падающего светового потока. Так, при переходе от источника ЛУФ-80 к ДРУФЗ-125 начальная скорость фотополимеризации MMA в присутствии ОУБ возрастает почти в 2,5 раза (образцы 3, 11).

Известно, что при радикальной инициированной термополимеризации с повышением температуры реакционной массы скорость реакции возрастает в основном из-за увеличения образования свободных радикалов в единицу времени, то есть

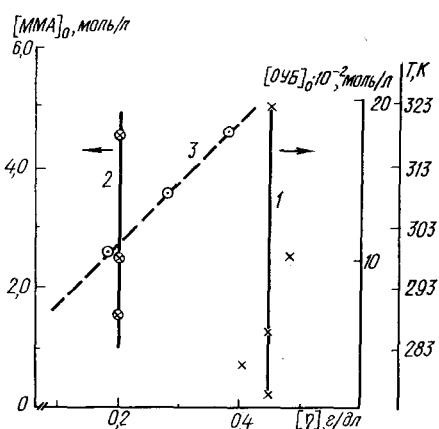


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от начальной концентрации $[OUB]_0$ (1) и $[MMA]_0$ (2), а также от температуры.

повышения скорости инициирования. Фотоинициированная полимеризация в отличие от других реакций полимеризации мало чувствительна к изменению температуры [13, 14]. Однако экспериментальные данные показывают, что повышение температуры реакционной массы на 10 и 20° (298—318 К) увеличивает скорость фотополимеризации MMA на начальной стадии приблизительно в 3 раза (см. таблицу). Поэтому, если учесть, что термополимеризация рассматриваемой реакционной системы в присутствии ОУБ ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при температуре 298—318 К не имела места, в случае фотоинициированной полимеризации подобная температурная зависимость $W_p^0 = f(T, K)$ может быть объяснена некоторым изменением вязкости среды. Сопоставив химическую природу и размеры молекул ОУБ, MMA и бензола, можно заключить, что такое небольшое повышение температуры оказывает в основном влияние лишь на подвижность молекул MMA и бензола.

Анализ полученных экспериментальных результатов зависимости W_p^0 от концентрации инициатора, мономера, интенсивности падающего светового потока и температуры позволяет высказать предположение о кинетической схеме фотополимеризации MMA, инициированного олигомерным фотоинициатором с концевыми эфирными группами бензоина. На основании графических зависимостей, которые здесь не приводятся, выражают $W_p^0 = f(\lg [OUB]_0)$ и $W_p^0 = f([MMA]_0)$, где $[OUB]_0$ и $[MMA]_0$ — начальные концентрации ОУБ и MMA соответственно, был найден порядок скорости фотополимеризации по фотоинициатору — ОУБ (образцы 8—10) и мономеру — MMA (образцы 1—7) в пределах исследованных нами концентраций на начальной стадии превращения MMA (8—15 мас. %), которые оказались равными 0,56 и 1,08 соответственно. Такие значения показателя степени при концентрациях MMA и ОУБ для скорости на начальной стадии полимеризации указывают на стационарный характер полимеризации и отсутствие побочных реакций, а также на то, что обрыв растущей полимерной цепи происходит по бимолекулярному механизму с наложением незначительной доли мономолекулярного обрыва. Об этом также свидетельствует наблюдавшая пропорциональность W_p^0 корню квадратному из I_0 , которая приводит к значению показателя степени, равному 0,6 (образцы 11—

13). Установленная схема протекания процесса фотополимеризации метилметакрилата свидетельствует о том, что применение фотоинициатора олигомерного типа не вызывает в кинетике процесса существенных отклонений от известных фотоинициаторов мономерного типа [4], и в общем виде скорость фотополимеризации полимеризационноспособного соединения в растворе может быть выражена известным уравнением [14].

Величина характеристической вязкости полученных статистических блок-сополиуретанов при значительном увеличении концентрации ОУБ в реакционной массе практически остается постоянной и колеблется в пределах 0,4—0,5 г/дл (см. таблицу, образцы 1—5; рис. 3, кривая 1). В то же время в присутствии изобутилового эфира бензоина (20×10^{-2} моль/л) в качестве фотоинициатора скорость полимеризации MMA возрастает вдвое (образец 17) по сравнению с таковой для ОУБ при прочих равных условиях, однако величина $[\eta]$ остается практически той же. Поскольку относительная величина $[\eta]$ может служить сравнительной характеристикой молекулярной массы [13], вполне допустимо считать, что длина молекулярных цепей полученных образцов СБСПУ также величина постоянная. При термополимеризации увеличение концентрации инициатора наряду с повышением скорости на стадии инициирования, а следовательно, и всего процесса полимеризации приводит одновременно к снижению длины полимерной цепи. В нашем исследовании значительное изменение (увеличение) содержания ОУБ в реакционной массе также характеризуется увеличением скорости фотоиницированной полимеризации, но при этом сохраняется почти постоянной степень полимеризации, о чем свидетельствуют значения $[\eta]$ (образцы 1—5).

Данные, полученные в работе [5], показывают, что статистические блок-сополиуретаны с $[\eta]$ порядка 0,4—0,5 г/дл имеют средневесовые молекулярные массы в пределах $8,2 \cdot 10^4$ — $11,7 \cdot 10^4$. При сравнении величин $[\eta]$ блок-сополиуретанов (образцы 4, 5), полученных в растворе бензола на начальной стадии полимеризации MMA ($a=8-15$ мас. %), с таковыми в массе [5], при прочих равных условиях, видно, что величина молекулярной цепи СБСПУ остается неизменной на протяжении всего процесса полимеризации. Постоянство характеристической вязкости, то есть молекулярной массы, СБСПУ, полученных в присутствии олигомерного (ОУБ) либо мономерного (изобутилового эфира бензоина) фотоинициаторов указывает на идентичность механизма их фотолиза.

При значительном увеличении интенсивности падающего светового потока I_0 (почти в 25 раз) молекулярная масса СБСПУ уменьшается приблизительно в 2 раза, о чем свидетельствует изменение $[\eta]$ (образцы 3, 10). Наблюданное изменение $[\eta]$ при увеличении I_0 обусловлено, по-видимому, значительным возрастанием реакции мономолекулярного обрыва вследствие резкого увеличения в системе концентрации свободных радикалов в единицу времени и, таким образом, увеличения скорости фотолиза ОУБ, вызываемого большим количеством квантов света. Это приводит к возрастанию скорости инициирования и общей скорости полимеризации. Характерной особенностью этой стадии реакции (в рассматриваемых условиях) является увеличение скорости реакции обрыва растущей цепи с возрастанием доли мономолекулярного обрыва цепи, снижающей тем самым эффективность инициатора [11, 13]. Аналогичный характер изменения величины молекулярной цепи на начальной стадии процесса сохраняется ($[\eta]=0,20$ г/дл) и при широком варьировании в реакционной массе концентрации MMA (образцы 8—10).

Несколько иной характер изменения скорости фотополимеризации и характеристической вязкости происходит при увеличении температуры реакционной массы. Так, при сравнительно небольшом повышении температуры (образцы 14—16) наряду с возрастанием скорости фотополимеризации (почти в 3 раза) наблюдается линейное увеличение $[\eta]$

(см. рис. 3, кривая 3), а следовательно, и величины молекулярной цепи полимера в 2 раза. Вероятно, это обусловлено увеличением подвижности реагирующих компонентов в реакционной системе вследствие повышения температуры, что существенно увеличивает скорость полимеризации, а также длину полимерной цепи образующегося СБСПУ. Последнее согласуется с известным фактом возрастания степени полимеризации при повышении температуры в процессе фотополимеризации [13, 14]. Кроме того, экспериментальный факт возрастания молекулярной цепи СБСПУ и W_p^0 с повышением температуры указывает еще на одну важную сторону процесса — практическое полное отсутствие в реакционной системе реакции передачи цепи растущими макромолекулами на любой из ее компонентов (ММА, ОУБ, бензол).

Отличительной чертой фотоинициированной полимеризации является сравнительно малая энергия активации реакции (21—25 кДж/моль), позволяющая, однако, проводить полимеризацию с большой скоростью при относительно небольших энергетических затратах (невысоких температурах). Для изучаемой реакции фотополимеризации MMA в присутствии ОУБ характерно сравнительно высокое значение общей энергии активации процесса E , установленной в интервале температур 298—318 К (образцы 14—16) и равной приблизительно 45 кДж/моль. Такое повышенное значение E можно, видимо, объяснить особенностью природы фотоинициатора, его влиянием на вязкостное состояние реакционной среды, а также спецификой реакции роста полимерной цепи с участием бимакрорадикалов, образующихся при фотолизе ОУБ. Можно полагать, что в изучаемой системе увеличение температуры, вызывая повышенную подвижность компонентов реакционной системы, в равной мере оказывается не только на реакции инициирования, так как основная роль в процессе полимеризации, согласно [5], принадлежит громоздким макробирадикалам. Учитывая, что энергия активации роста цепи E_p и обрыва E_t равна соответственно 19,7 [13, 14] и 5 кДж/моль [14], а также исходя из значения полученной нами общей энергии активации, мы рассчитали энергию активации фотоинициирования E_i , равную 55,3 кДж/моль. Большое значение E_i указывает на значительное влияние диффузионных процессов на реакцию фотоинициирования в данном процессе, обусловленное применением олигомерного фотоинициатора.

1. *Ledwith A. Photoinitiation of polymerization.— Pure and Appl. Chem., 1977, 49, N 4, p. 431—441.*
2. *Hutchison J., Ledwith A. Mechanisms and relative efficiencies in radical polymerization photoinitiated by benzoin, benzoin methyl ether and benzil.— Polym. Sci. and Technol. Polym. and Biopolym., 1973, 14, N 9, p. 405—408.*
3. *Block H., Ledwith A., Taylor A. Polymerization of methyl methacrylate photosensitized by benzophenones.— Polymer, 1971, 12, p. 271—288.*
4. *Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений / К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженинс, П. Оньон.— М. : Изд-во иностр. лит., 1961.— 348 с.*
5. *Получение блок-сополиуретанов на основе метилметакрилата и олигоуретанового фотоинициатора / А. Ф. Маслюк, С. Ф. Керча, В. К. Грищенко и др.— Композиц. полимер. материалы, 1983, вып. 16, с. 68—72.*
6. *Синтез полимеризационноспособных олигоуретанов и свойства полиуретанов на их основе / А. Ф. Маслюк, И. М. Сопина, С. П. Руднева, И. Б. Белов.— Пласт. массы, 1978, № 8, с. 10—12.*
7. *Синтез полиметилметакрилата регулярной микроструктуры / А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Л. А. Волкова.— Высокомолекуляр. соединения, 1959, 1, № 9, с. 1319—1326.*
8. *Сенситометрическое исследование светочувствительности и скорости полимеризации фотополимеризующихся композиций / А. Ф. Маслюк, Э. В. Микулин, И. М. Сопина, А. И. Антонов.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1981, 26, № 5, с. 344—349.*
9. *Barton J., Capek J. Polymerization of vinyl monomers photoinitiated by benzoylated polystyrene.— Macromol. Chem., 1978, 179, N 12, p. 2937—2943.*
10. *Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. Физика и химия макромолекул.— М. : Наука, 1969.— 510 с.*
11. *Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения.— М. : Наука, 1974.— 244 с.*

12. О скорости инициирования фотополимеризации / С. С. Гудзера, А. П. Карнаух, П. М. Давискиба, В. К. Грищенко.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1982, № 10, с. 38—40.
 13. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации.— М.: Наука, 1966.— 300 с.
 14. Оудиан Дж. Основы химии полимеров.— М.: Мир, 1974.— 614 с.

Ин-т химии высокомол. соединений АН УССР,
Киев

Поступила 24.05.84

УДК 547.583.1:541.127

ОЦЕНКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ В РЕАКЦИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ УРЕТАНОВ

В. Я. Веселов, А. П. Греков, А. А. Журило

В реакциях изоцианатов с нуклеофильными реагентами каталитическая активность третичных аминов исследована мало [1]. Поскольку третичные амины широко применяются в качестве катализаторов в реакции образования полиуретанов, изучение их каталитической активности имеет большое практическое значение. Чтобы исследовать механизм и кинетические закономерности реакций, а также установить количественные закономерности каталитического влияния третичных аминов различного строения, в настоящей работе изучена кинетика реакции бензолсульфогидразина с фенилизоцианатом в бензole при 25°.

Исходные реагенты (бензолсульфогидразин, фенилизоцианат) были подготовлены для кинетических измерений по известным методикам. Третичные амины и бензол очищали, как в работе [2]. Контроль за скоростью реакции бензолсульфогидразина с фенилизоцианатом в присутствии третичных аминов осуществляли по изменению содержания NCO-групп в реакционной смеси [3]. Экспериментальные данные обрабатывали по методу наименьших квадратов [4] с использованием ЭВМ «Промінь-2». Оценку точности кинетических измерений проводили методом математической статистики при доверительной вероятности 0,95.

Установлено, что процесс взаимодействия бензолсульфогидразина с фенилизоцианатом в бензole описывается схемой



Экспериментально установлено, что указанная реакция описывается кинетическими уравнениями второго порядка. Это подтверждается линейной зависимостью обратного значения текущей концентрации от времени, а также постоянством величин констант скорости реакции, вычисленным по уравнениям для реакций второго порядка.

Введение небольших добавок третичных аминов способствует увеличению скорости реакции бензолсульфогидразина с фенилизоцианатом (табл. 1). При этом данный процесс описывается уравнением

$$-\frac{d[C_6H_5NCO]}{dt} = k_0 [C_6H_5NCO] \cdot [C_6H_5SO_2NHNH_2] + k [C_6H_5NCO] \times \\ \times [C_6H_5SO_2NHNH_2] m, \quad (2)$$

где k_0 и k — константы скорости некатализированной (л/моль·с) и катализируемой третичным амином (л²/моль²·с) реакций соответственно; m — концентрация третичного амина (моль/л). Отсюда следует, что константа скорости суммарного процесса $k_{\text{набл}}$ равна:

$$k_{\text{набл}} = k_0 + k \cdot m. \quad (3)$$

Значение $k_{\text{набл}}$ рассчитывали по уравнениям для реакций второго порядка. Как видно из рис. 1, $k_{\text{набл}}$ находится в линейной зависимости от концентрации амина. Длина отрезка, отсекаемого прямой на оси