

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.— Оpubл. 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 bisulthiophene / V. Hotta.— Оpubл. 31.08.76.
6. Пат. 4234732 (США). Photoinitiators / J. V. Crivello, H. W. Lam.— Оpubл. 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 иницирования полимеризации ТГФ системой  $\text{BF}_3$  — 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., Спиринов Ю. Л., Магдинец В. В. Фотоиницированная 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. Спиринов 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 высокомолекулярных 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 ФОТОИНИЦИАТОРА

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

Фотоиницированная 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 фотоиницированная полимеризация ММА в массе с использованием нового типа фотоинициатора — олигомерного уретансодержащего соединения с концевыми эфирными бензоиновыми группами (ОУБ) [5]. Особенностью олигоуретанового 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 ММА 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 ММА в растворе в присутствии олигоуретанового фотоинициатора, содержащего концевые бензоиновые группы. В качестве ОУБ использовали олигоуретановое соединение  $\alpha, \omega$ -бис[ $\alpha$ -фенил- $\alpha$ -(2,4-толуиленидиуретан)ацетофенон]-олиго(оксипропилен)<sub>4</sub>-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  $\lambda_{\text{макс}} = 300\text{—}400$  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/м<sup>2</sup>·с соответственно. Величину  $I_0$  регулировали путем изменения

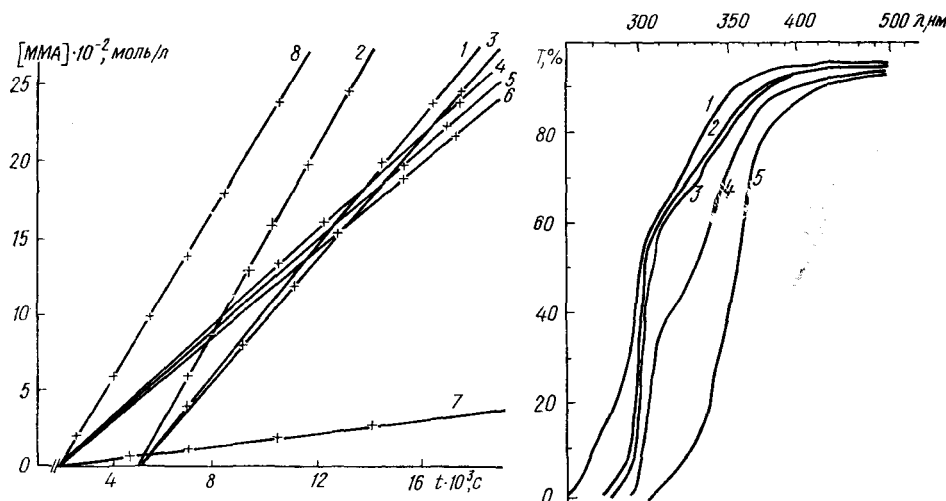


Рис. 1. Кинетика фотополимеризации ММА в бензоле при 298 К в зависимости от начальной концентрации  $[OUB]_0 \cdot 10^{-2}$ , моль/л: 1—1; 2—3; 3—5; 4—10; 5—20; 6—30; 7—50; 8—20 (БЭБ).

Рис. 2. УФ-спектры поглощения реакционной массы при различной концентрации  $[OUB]_0 \cdot 10^{-2}$ , 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 Уббе-лоде при  $298 \pm 0,2$  К.

Кинетические кривые фотополимеризации метилметакрилата (4,5 моль/л) при различной концентрации  $[OUB]$  в виде зависимости степени превращения  $[MMA]$  от времени  $t$  представлены на рис. 1. Кинетические закономерности фотополимеризации ММА, инициированного ОУБ, изучали на начальной стадии процесса, поэтому полимеризацию проводили до глубины превращения  $\alpha = 8\text{—}15$  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], исключая 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 полимеризационная система с различной начальной концентрацией в ней олигомерного фотоинициатора. Так, при повышенном начальном содержании  $[\text{ОУБ}]_0$  (порядка  $10 \cdot 10^{-2}$  —  $50 \cdot 10^{-2}$  моль/л) индукционный период  $\tau_0$  равен около  $2,0 \cdot 10^3$  с. В то же время снижение  $[\text{ОУБ}]_0$  на порядок увеличивает  $\tau_0$  приблизительно в 2,5 раза ( $\sim 5,0 \cdot 10^3$  с). По-видимому, основной причиной наличия  $\tau_0$  и наблюдаемой зависимости его от  $[\text{ОУБ}]_0$  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  $[\text{ОУБ}]_0$  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  $\tau_0$  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 фотоиницирующих групп ( $\lambda_{\text{макс}} = 365$  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/ м <sup>2</sup> ·с	Концентрация, моль/л		$W_p^0 \cdot 10^{-5}$ , моль/л·с	[ $\eta$ ], г/дл
		ММА	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 К)	0,18—0,20
15		4,5	5	8,33 (308 К)	0,26—0,28
16		4,5	5	13,07 (318 К)	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 ММА 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

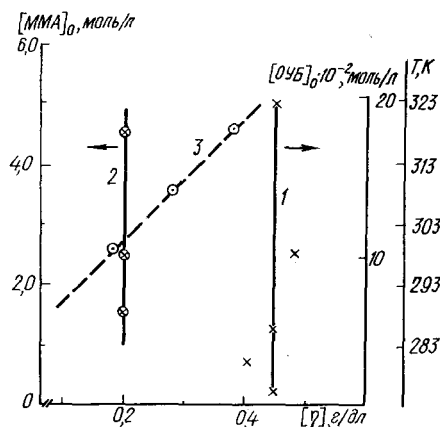


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  от начальной концентрации  $[OUB]_0$  (1) и  $[MMA]_0$  (2), а также от температуры.

повышения скорости инициирования. Фотоиницированная 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 ММА 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 фотоиницированной полимеризации подобная температурная зависимость  $W_p^0 = f(T, K)$  может быть объяснена некоторым изменением вязкости среды. Сопоставив химическую природу и размеры молекул ОУБ, ММА и бензола, можно заключить, что такое небольшое повышение температуры оказывает в основном влияние лишь на подвижность молекул ММА 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 ММА, инициированного олигомерным фотоинициатором с концевыми эфирными группами бензоина. На основании графических зависимостей, которые здесь не приводятся, выражающих  $W_p^0 = f(\lg [OUB]_0)$  и  $W_p^0 = f([MMA]_0)$ , где  $[OUB]_0$  и  $[MMA]_0$  — начальные концентрации ОУБ и ММА соответственно, был найден порядок скорости фотополимеризации по фотоинициатору — ОУБ (образцы 8—10) и мономеру — ММА (образцы 1—7) в пределах исследованных нами концентраций на начальной стадии превращения ММА (8—15 мас. %), которые оказались равными 0,56 и 1,08 соответственно. Такие значения показателя степени при концентрациях ММА 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 наблюдаемая 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 ( $20 \times 10^{-2}$  моль/л) в качестве фотоинициатора скорость полимеризации ММА 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 ММА ( $\alpha = 8$ —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). Наблюдаемое 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 ММА (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 — практически полное отсутствие в реакционной системе реакции передачи цепи растущими макромолекулами на любой из ее компонентов (ММА, ОУБ, бензол).

Отличительной чертой фотоиницированной 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 ММА 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 сказывается 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 фотоиницирования  $E_i$ , равную 55,3 кДж/моль. Большое значение  $E_i$  указывает на значительное влияние диффузионных процессов на реакцию фотоиницирования 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. Дженкинс, 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.; Л.: 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. Оудин Дж. Основы химии полимеров.— М.: Мир, 1974.— 614 с.

Ин-т химии высокомогл. 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 бензоле 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 бензоле 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

$$-\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}]}{dt} = k_0 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}] \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNH}_2] + k [\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}] \times \\ \times [\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNH}_2] m, \quad (2)$$

где  $k_0$  и  $k$  — константы скорости некаталитической (л/моль·с) и катализируемой третичным амином (л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·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