

пада в присутствии ингибитора II в стироле, например, ее значение равно  $80 \pm 8$  кДж/моль. Таким образом, иминоксильные радикалы непригодны для определения скоростей реакций зарождения цепей при полимеризации виниловых мономеров, инициированной ПБ.

В заключение приносим глубокую благодарность Э. Г. Розанцеву и Л. А. Скрипко за предоставление стабильных радикалов, использованных в работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Трубников А. В., Гольдфайн М. Д., Степухович А. Д., Рафикова Э. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 6, с. 419.
2. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Наука, 1966, с. 44.
3. Трубников А. В., Гольдфайн М. Д., Степухович А. Д. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 10, с. 733.
4. Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1849.
5. Бейлерян Н. М., Согомонян Б. П., Чалтыкян О. А. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, вып. 5, с. 1131.
6. Кавун С. М., Бучаченко А. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, № 8, с. 1483.
7. Рыков С. В., Шолле В. Д. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 10, с. 2351.
8. Карташева З. С., Касацкина О. Т., Гагарина А. Б., Эмануэль Н. М. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 4, с. 885.
9. Абакумов Г. А., Тихонов В. Д., Разуваев Г. А. Докл. АН СССР, 1969, т. 187, № 3, с. 571.
10. Breward C., Lehn I. M. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, № 16, p. 4987.

Саратовский государственный  
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
14.V.1982

УДК 541.64:542.954

#### К РАСЧЕТУ КОНСТАНТ СКОРОСТИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Курицын Л. В., Соколов Л. Б., Бобко Л. А.,  
Мерщикова Е. Ю.

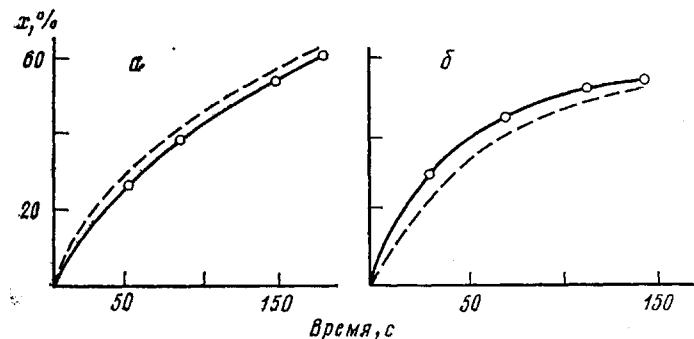
Би- и многокомпонентные растворители в настоящее время находят широкое применение в практике поликонденсационного синтеза полимеров [1, 2]. Это связано с большими синтетическими возможностями таких растворителей за счет их целенаправленного влияния на поликонденсацию. Последнее осуществляется путем избирательного действия различных компонентов сложного растворителя на разные факторы процесса.

В этой связи большой интерес представляет разработка способов прогнозирования поликонденсации в таких многокомпонентных растворителях, поскольку судить о скорости процесса в них по данным для каждого из компонентов невозможно из-за их взаимного влияния.

В настоящей работе для расчета кинетики поликонденсации ароматических диаминов и дихлорангидридов в сложных растворителях использовали многопараметровое корреляционное уравнение [3]

$$\lg k_i' = \lg k_{\text{oo}} + [\rho\sigma^- + \rho'\sigma^+ + RS + q(1 + \sigma^+ \cdot S)] + \frac{E_{\text{oo}} - 5730[\rho\sigma^- + \rho'\sigma^+ + RS + q(1 + \sigma^+ \cdot S)]}{19,1} \cdot \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right). \quad (1)$$

где  $k_i'$  — константы взаимодействия функциональных групп;  $k_{00}$  — константа скорости ацилирования анилина бензоилхлоридом в бензole;  $\sigma^+$  и  $\sigma^-$  — постоянные заместителей в монозамещенном бензоилхлориде и монозамещенном анилине соответственно;  $S = \lg(k_{0j}/k_{00})$ , где  $k_{0j}$  — константа скорости ацилирования анилина бензоилхлоридом в  $j$ -растворителе;  $\rho'$ ,  $\rho$  и  $R$  — постоянные, учитывающие чувствительность реакции к влиянию заместителя в монозамещенном бензоилхлориде, заместителя в монозамещенном анилине и растворителя соответственно;  $q$  — перекрестный



Зависимость степени превращения от времени при поликонденсации в многокомпонентных растворителях: *a* — система 2, *b* — 6—7. Сплошные кривые — эксперимент, штриховые — расчет по многопараметровому корреляционному уравнению

член;  $T$  — температура;  $E_{00}$  — энергия активации реакции анилина с бензоилхлоридом в бензole. Численные значения параметров:  $\lg k_{00} = -4,17$ ,  $\rho = -2,75$ ,  $\rho' = 0,98$ ,  $R = 1,08$ ,  $q = 0,2$  и  $E_{00} = 31200$  Дж/моль.

Влияние растворителя на реакционную способность амино- и хлорангидридных групп рассматриваемой реакционной серии характеризует параметр  $S$ .

Таблица 1

Константы скорости ацилирования анилина бензоилхлоридом  $k_{0j}$  и значения параметра растворителя  $S$  в многокомпонентных растворителях

Система, №	Состав растворителя (мол. доли)	$k_{0j} \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /моль <sup>-1</sup> .с	$S$
I группа — бинарные смеси			
1	Ацетофенон (0,255) + <i>n</i> -ксилол (0,745)	0,869	1,11
2	Бензол (0,790) + метилэтилкетон (0,210)	1,03	1,18
II группа — тройные системы			
3	Нитрометан (0,430) + ацетофенон (0,272) + <i>o</i> -ксилол (0,298)	3,32	1,69
4	<i>m</i> -Ксилол (0,291) + ДМАА (0,079) + нитрометан (0,630)	8,62	2,11
5	ДМАА (0,095) — диоксан (0,479) — ацетофенон (0,426)	22,0	2,51
III группа — из четырех компонентов системы			
6	Бензол (0,237) + <i>o</i> -ксилол (0,277) + <i>m</i> -ксилол (0,292) + <i>n</i> -ксилол (0,194)	0,0630	-0,033
7	Ацетофенон (0,250) + бензол (0,330) + <i>n</i> -ксилол (0,177) + метилэтилкетон (0,243)	1,88	1,44
8	ДМАА (0,0691) + нитрометан (0,464) + ацетофенон (0,119) + <i>n</i> -ксилол (0,347)	7,59	2,05
9	ДМАА (0,091) + <i>m</i> -ксилол (0,163) + нитрометан (0,266) — бензол (0,378) — метилэтилкетон (0,102)	8,61	2,11

Таблица 2

## Константы скорости начальных стадий поликонденсации ароматических диаминов с дихлорангидридами в многокомпонентных растворителях

Система, № *	Реагенты	T°	$k_1 \cdot 10^8, \text{ м}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$			
			$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$
I г р у п п а						
1	<chem>B2Nc1ccc(cc1)C(=O)c2ccc(N)cc2</chem> + <chem>ClOc3ccc(C(=O)Cl)cc3</chem>	25	2,80	0,359	0,459	0,059
2	<chem>H2Nc1ccc(cc1)Sc2ccc(N)cc2</chem> + <chem>ClOc3ccc(Oc4ccc(C(=O)Cl)cc4)cc3</chem>	35	8,20	4,95	1,65	0,995
II г р у п п а						
3	<chem>H2Nc1ccc(cc1)Cc2ccc(N)cc2</chem> + <chem>ClOc3ccc(C(=O)c4ccccc4)cc3</chem>	15	469	313	33,6	22,4
4	<chem>H2Nc1ccc(cc1)C(=O)c2ccc(N)cc2</chem> + <chem>ClOc3ccc(C(=O)c4ccccc4)cc3</chem>	12	22,90	10,9	3,80	1,81
5	<chem>H2Nc1ccc(cc1)S(=O)(=O)c2ccc(N)cc2</chem> + <chem>ClOc3ccc(Oc4ccc(C(=O)Cl)cc4)cc3</chem>	35	9,40	5,92	3,85	2,42
III г р у п п а						
6	<chem>H2Nc1ccc(cc1)Oc2ccc(N)cc2</chem> + <chem>ClOc3ccc(C(=O)c4ccccc4)cc3</chem>	45	18,40	12,0	4,10	2,68
7	<chem>H2Nc1ccc(cc1)S(=O)(=O)c2ccc(N)cc2</chem> + <chem>ClOc3ccc(C(=O)c4ccccc4)cc3</chem>	15	7,93	0,836	1,77	0,187
8	<chem>H2Nc1ccc(cc1)-c2ccc(N)cc2</chem> + <chem>ClOc3ccc(C(=O)c4ccccc4)cc3</chem>	15	1610	378	151	35,5
9	<chem>H2Nc1ccc(cc1)Oc2ccc(N)cc2</chem> + <chem>ClOc3ccc(Oc4ccc(C(=O)Cl)cc4)cc3</chem>	45	586	361	26,9	16,6

\* Соответствует номеру системы в табл. 1.

Для расчета параметра  $S$  ряда многокомпонентных растворителей нами были экспериментально определены константы скорости взаимодействия модельных монофункциональных соединений (в данном случае анилина и бензоилхлорида) в этих растворителях (табл. 1). По полученным данным с использованием значений [3]  $\sigma^+$  и  $\sigma^-$  заместителей (фрагментов), содержащих концевые амино- и хлорангидридные группы, и соотношений [3] между константами взаимодействия функциональных групп реагентов и константами скоростей соответствующих реакций по уравнению (1) были рассчитаны константы скорости четырех стадий [3], составляющих процессы поликонденсации для различных пар ароматических аминов с дихлорангидридами ароматических карбоновых кислот (табл. 2).

Для выводов о достоверности полученных указанным путем данных были сопоставлены кривые, рассчитанные на ЭВМ, и экспериментальные кинетические кривые поликонденсации (степени превращения функциональных групп) для некоторых систем (рисунок).

Данные рисунка показывают удовлетворительное согласие. Следовательно, изложенный в работе подход можно использовать для прогнозирования поликонденсации в многокомпонентных растворителях.

Данные по методикам очистки мономеров и растворителей, а также по кинетическим опытам приведены в работе [3]. Точность определения констант скорости реакции анилина с бензоилхлоридом составляет 2–3 %. Точность предсказания константы по корреляционному уравнению – 0,15–0,2 лог. ед.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979, с. 139.
2. Morgan P. W. Macromolecules, 1977, v. 10, № 6, p. 1381.
3. Курицын Л. В., Соколов Л. Б., Гитис С. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1093.

Всесоюзный научно-исследовательский  
инstitut sinteticheskikh smol

Поступила в редакцию  
25.V.1982

Ивановский государственный университет  
им. Первого в России Иваново-Вознесенского  
общегородского Совета рабочих депутатов

УДК 541(64+15):547.1'128

#### ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ НА ИХ РАДИАЦИОННУЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Тютнев А. П., Панкратова Л. Н., Саенко В. С.,  
Железникова М. В., Карпичин А. И.

Линейные полиоргансилоксаны (ПОС) широко применяют в качестве электроизоляционных материалов. Их электрические свойства мало изменяются при высокой относительной влажности, нагревании до 200–250°, а также при высоких частотах. Электрические параметры ПОС сохраняются даже при значительной термодеструкции, поскольку конечный продукт деструкции ( $\text{SiO}_2$ ) также является диэлектриком [1, 2]. ПОС относятся к полимерным материалам с повышенной радиационной стойкостью [3] и поэтому находят также широкое применение в атомной и космической технике.