

УДК 541(64+127) : 547.239

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ПОЛИДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИПИНАТА
С МОНО- И ДИИЗОЦИАНАТАМИ

*В. В. Евреинов, Л. И. Сарынина, С. Н. Андронов,
И. И. Аристова, О. Б. Семенов, Л. В. Мозжухина,
С. Г. Энтелис*

Изучена кинетика реакции фенилизоцианата и 4,4'-дифенилметандиизоцианата с полидиэтиленгликольдипинатом в массе и модельном растворителе при 50—70° в зависимости от молекулярного веса полимера и исходного соотношения реагентов.

Для исследованных реакционных систем определены значения тепловых эффектов и предельных контракций уретанообразования.

Олигомерные полиэфирдиолы широко используются в производстве уретановых полимеров. Литературные данные о взаимодействии изоцианатов с гидроксилодержащими соединениями относятся в основном к исследованию реакций изоцианатов со спиртами [1], в то время как реакциям диизоцианатов с полимерными гидроксилодержащими соединениями посвящено только несколько работ [2, 3].

Несмотря на то что полиуретаны уже в течение многих лет производятся в промышленных масштабах, многие вопросы, связанные с взаимодействием гидроксилодержащих соединений с изоцианатами, остаются окончательно не выясненными и требуют постановки дополнительных количественных исследований [4].

Цель данной работы — исследование кинетических закономерностей некаталитического взаимодействия олигомерных полидиэтиленгликольдипинатов (ПДЭГА) различного молекулярного веса с фенилизоцианатом (ФИЦ) и 4,4'-дифенилметандиизоцианатом (ДИЦ) в массе и модельном растворителе в интервале температур 50—70°.

Предлагаемая работа является частью исследования по связи МВР и распределения по типам функциональности (РТФ) олигомеров со свойствами и структурой сшитых полиуретанов, полученных на основе диизоцианатов и олигомерных полиэфирдиолов в присутствии разветвляющего реагента — многоатомного спирта.

Экспериментальная часть

ПДЭГА очищали от летучих компонентов и следов влаги в тонком слое при 80° и давлении 0,1 *тор* при медленном пропускании через осушительную колонку. Влажность ПДЭГА, определенная по методу Фишера [5], не превышала 0,1%, а содержание COOH-группы 0,06 вес.%. Среднечисленный молекулярный вес, определенный по концевым группам в расчете на бифункциональность [$\bar{M}_n(\text{ОН})$] образцов ПДЭГА, приведен в табл. 1.

Дибутиловый эфир ПДЭГА — (ДБ ПДЭГА) — вещество, по своей химической природе аналогичное ПДЭГА, но не имеющее концевых гидроксильных групп [6] ($\bar{M}_n=700$, OH-группы — 0%, d_4^{20} 1,105, влажность 0,05%), использовали в работе как модельный растворитель. Очистку используемых в работе изоцианатов проводили возгонкой (ДИЦ) и перегонкой в вакууме (ФИЦ, α -нафтилизоцианат (НИЦ), гексаметилендиизоцианат (ГМДИЦ), 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИЦ)) (табл. 2). Чистоту характеризовали содержанием групп NCO (98,5—99,5% от теоретич.).

Ацетон, толуол и *n*-дибутиламин применяли для количественного определения NCO-групп в изоцианатах химическим методом [7].

Ацетон и толуол марки х.ч. очищали двойной перегонкой на ректификационных колонках. *n*-Дибутиламин марки «ВДН» использовали без дополнительной очистки.

При исследовании кинетики реакции изоцианатов с ПДЭГА в массе и в ДБ ПДЭГА использовали калориметрический, дилатометрический и химический методы.

Калориметрическая установка представляла собой теплопроводящий микрокалориметр [8], в основе работы которого лежит количественный учет тепловых потерь [9].

Таблица 1
Физико-химические свойства ПДЭГА

\bar{M}_n (ОН)	ОН-группы, вес. %	n_D^{20}	d_4^{20}	$\eta_{\text{угазн.}} \text{ при } 25^\circ$
370	9,20	1,4718	1,118	2,6
750	4,56	1,4730	1,117	10,4
980	3,46	1,4741	1,117	17,9
1200	2,85	1,4743	1,118	16,0
2240	1,52	1,4759	1,118	68,5

Таблица 2
Физико-химические свойства изоцианатов

Изоцианат	T , пл., $^\circ\text{C}$	T , кип., $^\circ\text{C}/\text{топ.}$	n_D^{20}	d_4^{20}
ФИЦ	-31,3	48/10	1,5362	1,095
НИЦ	-	-	-	1,176
ДИЦ	40—41	156/0,1	1,6150 *	1,185 *
ТДИЦ	28,1	121/10	1,5678	1,218
ГМДИЦ	-	127/10	1,4530	1,046

* Удельный вес и показатель преломления ДИЦ определяли при 50° .

При исследовании кинетики дилатометрическим методом применяли объемный двуххембранный дилатометр [10].

Химический метод использовали в работе для характеристики чистоты исходных динозианатов и градуировки калориметрического и дилатометрического методов.

Результаты и их обсуждение

Во всех опытах количество выделяемого в результате реакции тепла пропорционально глубине превращения, определенной независимо химическим методом.

Непосредственное определение теплового эффекта некатализитической реакции было затруднено из-за невозможности доведения реакции до полного завершения в практически доступные сроки. Поэтому тепловой эффект реакции находили экстраполяцией к степени превращения, равной единице, зависимости количества выделившегося тепла от глубины реакции. Правомерность такой экстраполяции была подтверждена проведением реакции в присутствии катализатора — дибутилдилаурина олова, который позволял достигать 100%-ной глубины превращения за 10—20 мин.

В изученном интервале температур (50 — 70°) тепловой эффект реакции зависел только от природы изоцианата и практически не зависел от температуры, соотношения реагентов и молекулярного веса полиэфирдиола.

В табл. 3 приведены значения тепловых эффектов для ряда изоцианатов при их взаимодействии с полиэфирдиолами различного молекулярного веса.

Для ДИЦ в ходе этих измерений были определены температура и теплота плавления: т. пл. $39,6 \pm 0,2^\circ$, $Q_{\text{пл}} = 6,8 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$.

Аналогичным образом при дилатометрических измерениях экстраполяцией значений текущих контракций к глубине превращения, равной единице, были получены для тех же условий значения предельных усадок, составляющих 2,5–3,0%.

Скорость реакции ПДЭГА как с моно-, так и с дизоцианатом описывалась уравнением второго порядка

$$1/c = 1/c_0 + kt; \quad a = b \quad (1)$$

и

$$\lg \frac{a-x}{b-x} = \lg \frac{a}{b} + \frac{a-b}{2,3} kt; \quad a > b, \quad (2)$$

где

$$c = c_0 \left(1 - \frac{q}{q_n} \right); \quad x = b \frac{q}{q_n} \quad (\text{калориметрия}) \quad (3')$$

$$c = c_0 \left(1 - \frac{V - V_0}{V_\infty - V_0} \right); \quad x = b \frac{V - V_0}{V_\infty - V_0} \quad (\text{дилатометрия}), \quad (3'')$$

где a , b и c_0 – исходные концентрации реагентов, c и x – текущие концентрации, k – константа скорости, t – время, q и q_n – текущее и полное

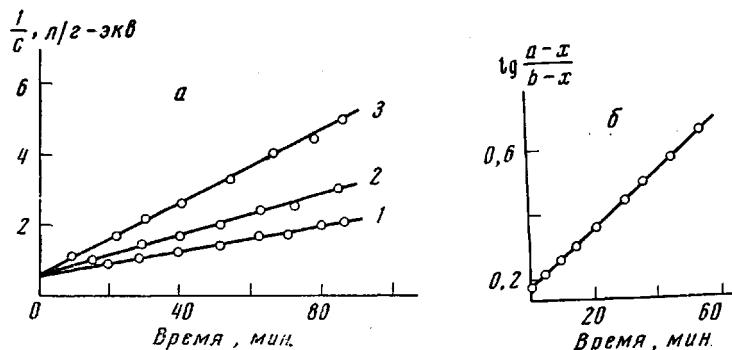


Рис. 1. Зависимость $1/c$ (а) и $\lg (a-x)/(b-x)$ (б) от времени в реакции ДИЦ с ПДЭГА с $M_n(\text{OH}) = 980$:
а: 1 – 50; 2 – 60 и 3 – 70°; б – $[\text{NCO}]_0 / [\text{OH}]_0 = 1,5$; 50°

количества выделившегося в результате реакции тепла, V_0 , V и V_∞ – начальный, текущий и конечный объемы реакционной системы соответственно.

Константу скорости k определяли из углов наклона аноморфоз кинетических кривых (рис. 1). На рис. 2 представлена зависимость наблюдаемой константы скорости реакции ДИЦ с ПДЭГА различного молекулярного веса от исходного отношения $[\text{NCO}]_0 / [\text{OH}]_0$.

Таблица 3

Тепловые эффекты реакции изоцианатов с ПДЭГА

Изоцианат	Тепловой эффект реакции		Изоцианат	Тепловой эффект реакции	
	ккал/моль	ккал/г-экв NCO		ккал/моль	ккал/г-экв NCO
ТДИЦ	46,0	23,0	ГМДИЦ	29,8	14,9
ДИЦ	46,4	23,2	α-НИЦ	19,3	19,3
ФИЦ	21,0	21,0			

Вычисленные по зависимостям k от температуры значения энергии активации реакции ДИЦ с ПДЭГА равны 11,2; 10,6 и 9,6 ккал/моль для $\bar{M}_n(\text{ОН})$ ПДЭГА 750, 980 и 2240 соответственно.

При получении полиуретанов на основе сложных полиэфирдиолов обычно используются полиэфиры с $\bar{M}_n=800-2000$.

Представляло интерес исследование влияния молекулярного веса ПДЭГА на наблюдаемую константу скорости при проведении реакции в массе, как в условиях, наиболее близких к реальным.

Зависимость k от $\bar{M}_n(\text{ОН})$ исходных образцов ПДЭГА приведена на рис. 3. Реакцию изучали как с ФИЦ, так и с ДИЦ при $[\text{NCO}]_0/[\text{ОН}]_0=1$

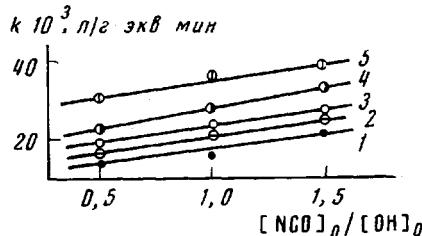


Рис. 2. Зависимость k реакции ДИЦ с ПДЭГА с $\bar{M}_n(\text{ОН}) = 750$ (1); 980 (2); 1200 (3); 1950 (4) и 2240 (5) от отношения $[\text{NCO}]_0 / [\text{OH}]_0$ при 50°

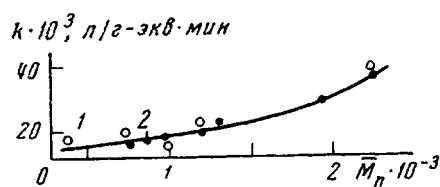


Рис. 3. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции ПДЭГА с ДИЦ (1) и ФИЦ (2) от молекулярного веса исходного полиэфирдиола

и 50°. В случае ФИЦ исключалось влияние на k длины полимерной цепи образующегося полиуретана, так как в случае моноизоцианата реакция полиприсоединения не имеет места.

Как видно из рис. 1, а, константа скорости остается постоянной вплоть до глубин превращения 70–90%.

Зависимость наблюдаемой константы скорости от среднечисленного молекулярного веса ПДЭГА в общем случае может быть обусловлена или косвенными и достаточно тривиальными причинами (вязкостью, диэлектрической постоянной и т. д.), или непосредственным влиянием длины цепи как таковой на реакционную способность концевых гидроксильных групп.

При проведении реакции в массе полиэфирдиол является компонентом среды, в котором происходит реакция между NCO- и OH-группами. Влияние молекулярного веса на η , а соотношения между числом звеньев в макромолекуле и их концевыми группами на диэлектрическую проницаемость ϵ и характер межмолекулярных взаимодействий может привести к изменению константы скорости образования уретановой группы.

Непосредственное влияние длины макроцепи полиэфирдиола как таковой на реакционную способность концевой группы в случае, подобном нашему, не может быть обусловлено индуктивным влиянием. Поэтому можно ожидать, что основную роль в изменении константы скорости со степенью полимеризации будут играть конформационные особенности макромолекулы



где $k_n=f(n)$, n – степень полимеризации.

В этом случае значение k_n в большей степени должно определяться МВР полиэфирдиола, а не его \bar{M}_n , за исключением случаев, когда наблюдается линейная зависимость k_n от n .

Для изучения влияния вязкости и диэлектрической постоянной на наблюдаемую константу скорости были получены зависимости η и ϵ от молекулярного веса ПДЭГА (рис. 4). Некоторое увеличение вязкости с ростом \bar{M}_n исходного полиэфира не может служить причиной роста k , так

как ранее было показано, что значительно большее изменение вязкости в ходе реакции (особенно для ДИЦ) не оказывает заметного влияния на наблюдаемую константу скорости (рис. 1).

Уменьшение ϵ с ростом молекулярного веса полиэфирдиола (рис. 4) также не может объяснить рост константы скорости, так как известно [11], что падение ϵ должно приводить к обратному эффекту.

Можно было предположить, что реакционная способность концевых гидроксильных групп ПДЭГА меняется в результате их взаимодействия с кислородом групп сложного и простого эфиров полимерной цепи за счет образования водородных связей.

При этом увеличение отношения суммарных концентраций эфирных групп к общей концентрации групп OH должно было привести к увеличению реакционной способности последних, так как экспериментально было показано, что с ростом молекулярного веса ПДЭГА константа скорости растет.

Для проверки этого предположения нами была исследована реакция ФИЦ и ДИЦ с исходными полиэфирдиолами различ-

Рис. 4. Зависимость η (1) и ϵ (2) ПДЭГА от его молекулярного веса

ного молекулярного веса в модельном растворителе ДБ ПДЭГА с $M_n = 700$.

Добавление модельного растворителя к исходному ПДЭГА позволяло изменять отношение мономерных звеньев (эфирных групп) к концевым группам: $nX/[OH]$, где nX – величина, пропорциональная суммарной концентрации эфирных групп.

Это дало возможность проводить реакцию с ПДЭГА различных молекулярных весов при одинаковой исходной концентрации OH-групп. В табл. 4 представлена зависимость наблюдаемой константы скорости от

Таблица 4

Зависимость k от $[OH]_0$ для реакции с ФИЦ и ДИЦ в массе и в ДБ ПДЭГА

ПДЭГА	$k \cdot 10^3, л/г\cdot экв\cdot мин$							
	ФИЦ		ДИЦ					
	в массе	в ДБ ПДЭГА при $[OH]_0, \frac{г\cdot экв}{л}$	в массе	в ДБ ПДЭГА при $[OH]_0, \frac{г\cdot экв}{л}$				
750	19,4	21,2	16,0	18,7	18,0	19,6	19,6	
1200	21,6	23,0	22,2	—	20,1	22,1	20,2	
1950	28,6	31,6	27,0	—	—	25,0	26,0	
2240	40,9	40,1	37,2	—	—	—	37,6	

исходной концентрации ПДЭГА для реакции ФИЦ и ДИЦ как в массе, так и в смесях, содержащих модельный растворитель.

Как видно из таблицы, в ДБ – ПДЭГА для каждого из исходных ПДЭГА k не зависит от $[OH]_0$ или, иначе, от отношения $nX/[OH]$; т. е. в рассматриваемом случае рост наблюдаемой константы скорости с увеличением молекулярного веса ПДЭГА не может быть объяснен взаимодействием концевых OH-групп с эфирными группами полимерной цепи.

Кроме того, возможно, что рост k с молекулярным весом обусловлен внутримолекулярными взаимодействиями гидроксильных и эфирных

групп ПДЭГА, которые зависят при прочих равных условиях от длины цепи макромолекулы ПДЭГА и, следовательно, от его МВР.

Для выяснения влияния МВР на k была исследована кинетика реакции ФИЦ и ДИЦ с ПДЭГА, приготовленным из смеси исходных полизифирдиолов различного среднечисленного молекулярного веса.

Например, для ПДЭГА с \bar{M}_n (ОН) 1200, приготовленного из смеси ПДЭГА с \bar{M}_n (ОН) 750 и 2240, с МВР, отличным от исходного ПДЭГА с \bar{M}_n (ОН) 1200, k реакции как с ФИЦ, так и с ДИЦ в среднем в 1,3 раза больше, чем для исходного ПДЭГА с \bar{M}_n (ОН) 1200, несмотря на один и тот же \bar{M}_n (ОН) и отношение $nX/[OH]_0$.

Для дальнейшего исследования влияния молекулярного веса и МВР на реакционную способность ПДЭГА было проведено препаративное фракционирование исходных ПДЭГА методом элюентной адсорбционной хроматографии на силикагеле [12].

В результате фракционирования был получен набор фракций, содержащих строго бифункциональные молекулы, в диапазоне молекулярных весов 300—2500 с коэффициентами полидисперсности, определенными методом гель-проникающей хроматографии, равными 1,3—1,8. Как и для исходных ПДЭГА, наблюдался рост константы скорости с увеличением молекулярного веса полизифирдиола.

Скорость реакции как ФИЦ, так и ДИЦ с ПДЭГА в ходе опыта до глубин превращения 70—90% достаточно хорошо описывается уравнениями реакции второго порядка. Однако наблюдаемая константа скорости второго порядка, как и в большинстве случаев, встречающихся в литературе [1, 2], зависела от исходной концентрации реагентов. Например, при изменении отношения $[NCO]_0/[OH]_0$ от 0,5 до 1,5 k реакции ДИЦ с ПДЭГА (рис. 2) возрастала в 1,2—1,5 раза. Наблюдаемая константа скорости второго порядка в реакциях уретанообразования, как правило, является эффективной величиной, так как помимо неодностадийного и достаточно сложного механизма взаимодействия NCO- и OH-групп на ее значение может оказывать влияние различная реакционная способность изоцианатных групп в дизоцианате, а при взаимодействии изоцианатов с полидисперсными олигоэфирами — зависимость реакционной способности концевой OH-группы от длины цепи макромолекулы.

Необходимо иметь в виду возможность влияния на k длины полимерной цепи образующегося полиуретана.

Одновременный количественный учет всех перечисленных факторов на k практически трудно осуществим, поэтому при рассмотрении влияния каждого из них будут допускаться определенные приближения. Однаковый характер зависимости k от молекулярного веса ПДЭГА как для моноизоцианата (ФИЦ), так и для ДИЦ говорит в пользу того, что длина полимерной цепи образующегося полиуретана не оказывает заметного влияния на k , которая в ходе реакции остается постоянной вплоть до глубин превращения 70—90%. Неизменность константы скорости с глубиной превращения служит также дополнительным подтверждением близкой реакционной способности изоцианатных групп в ДИЦ, а при взаимодействии с ПДЭГА — гидроксильных групп олигоэфирида. Количественная оценка влияния изменения длины цепи полиуретана на k в настоящее время может быть сделана только для случая, когда наблюдается линейная зависимость константы скорости второго порядка k_{rs} от степени полимеризации образующегося полиуретана ($r+s$) [13]

$$k_{rs} = k_0 [1 - (r+s)\alpha], \quad (4)$$

где k_0 и α — постоянные величины, r и s — степени полимеризации реагирующих молекул ($\alpha > 0$ и $\alpha < 0$ соответствуют уменьшению и росту константы k_{rs} с увеличением молекулярного веса). Тогда выражение для текущей концентрации NCO-групп в реакционной системе может быть

записано как

$$[\text{NCO}] = \frac{2\alpha[\text{NCO}]_0 \exp(\alpha[\text{NCO}]_0 k_0 t)}{2\alpha - 1 + \exp(\alpha[\text{NCO}]_0 k_0 t)} \quad (5)$$

Предполагается равная реакционная способность обеих функциональных групп в ДИЦ и полиэфирдиоле, монодисперсность полиэфирдиола и $[\text{NCO}]_0 = [\text{OH}]_0$. Уравнение (5) позволяет рассчитывать изменение текущей концентрации NCO-групп во времени в зависимости от $[\text{NCO}]_0$, k_0 и α и оценить влияние этих параметров на наблюдаемую константу скорости (рис. 5). При значениях α , равных $-0,02$; $-0,10$ и $-0,30$, k_r возрастает на $0,2$, 1 и $3k_0$ соответственно при каждом увеличении степени полимеризации на 10 единиц.

Аналогичные зависимости могут быть получены для $\alpha > 0$. Как видно из рисунка, до $\alpha = -0,1$ наблюдается достаточно хорошее спрямление аноморфоз кинетических кривых до значительных глубин превращения

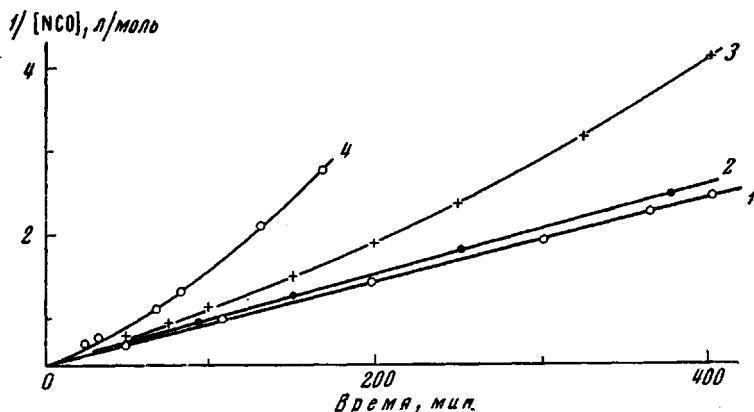


Рис. 5. Аноморфозы кинетических кривых, рассчитанные по уравнению (5) для различных темпов роста константы скорости k_r , с длиной цепи макромолекулы при $\alpha = 0$ (1); $-0,02$ (2); $-0,1$ (3); $-0,3$ (4); $k_0 = 10^{-2}$ л/моль·мин; $[\text{NCO}]_0 = 2$ г-экв/л

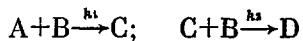
($1/[\text{NCO}] = 2,5$ соответствует глубине превращения 80%), т. е. наблюдаемая константа скорости остается практически постоянной в ходе реакции.

Таким образом, в реакциях подобного типа сам факт постоянства наблюдаемой константы скорости при возрастании молекулярного веса образующегося полиуретана до глубин превращения 80 — 90% не может рассматриваться как доказательство независимости реакционной способности функциональных групп от длины цепи макромолекул полимерной цепи. В подобных случаях определение α — среднего темпа роста константы скорости с молекулярным весом — может быть сделано только при исследовании кинетики реакции на глубоких степенях превращения ($>80\%$)* или измерением коэффициента полидисперсности реакционной смеси [13].

Определенный интерес представляет количественная оценка влияния на k различной реакционной способности гидроксильных групп полиэфирдиола при реакции с моноизоцианатом или изоцианатных групп дизоцианата при взаимодействии с олигомерным диолом (при условии равной реакционной способности обеих OH-групп диола) [14]. В обоих случаях предполагается независимость реакционной способности функциональных групп от длины цепи образующегося полиуретана, эквимольные соотношения реагентов, монодисперсность олигоэфирдиола. Формально задача

* Сказанное, конечно, относится к случаям, когда $\alpha < |0,1|$.

сводится к рассмотрению кинетической схемы для последовательно-параллельных реакций



при эквимольных соотношениях функциональных групп $c_A^0 = 2c_B^0$. В отличие от случаев, когда $c_B^0 \gg c_A^0$, выражения для текущих концентраций реагентов A, B, C и D при $c_A^0 = 2c_B^0$ не могут быть получены в явном виде как функции времени. Поэтому, задавая значения констант и концентраций исходных реагентов*, текущие концентрации исходных и промежуточных продуктов и суммарные концентрации групп NCO были получены при расчете кинетической схемы для последовательно-параллельных реакций на ЭВМ.

Таблица 5

Заданные и найденные из анаморфоз кинетических кривых значения констант скорости k_1 и k_2 при заданных $k_2 = 10 \cdot 10^3 \text{ л/г экв·мин}$

$c_0, \text{ г-экв/л}$	$k \cdot 10^3, \text{ л/г-экв·мин}$			$c_0, \text{ г-экв/л}$	$k \cdot 10^3, \text{ л/г-экв·мин}$		
	заданные		рассчитанные		заданные		рассчитанные
	k_1	k_1	k_2		k_1	k_1	k_2
0,2	100	99,0	10,5	2,0	20	21,4	10,6
0,5	20	18,7	11,0	4,0	100	98,0	10,7
	50	42,0	10,9		20	19,0	10,5
	100	85,0	9,0		50	48,2	11,0
					100	82,0	10,8

В табл. 5 приведены значения констант заданных и найденных из анаморфоз кинетических кривых (рассчитанных на ЭВМ) в координатах $[1/c-t]$.

Из приведенных данных видно, что различная реакционная способность функциональных групп ПДЭГА или ДИЦ приводит к характерным изломам на анаморфозах, что соответствует изменению k в ходе реакции, а k_1 и k_2 могут быть определены с достаточной точностью из тангенса угла наклона анаморфоз к оси времени. Отсутствие изломов на анаморфозах, полученных для экспериментальных кинетических кривых, говорит в пользу практически одинаковой реакционной способности функциональных групп ДИЦ и ПДЭГА в исследуемых условиях.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
25 I 1972

ЛИТЕРАТУРА

- Д. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968.
- V. G. Wissman, L. Rand, K. C. Frisch, J. Appl. Polymer Sci., 8, 2971, 1964.
- В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Р. П. Тигер, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A9, 200, 1967.
- С. Г. Энтелис, О. В. Нестеров, Успехи химии, 35, 2178, 1966.
- Ю. Митчел, Д. Смит, Акваметрия, Изд-во иностр. лит., 1952.
- Р. С. Барстейн, П. З. Ли, Пласт. массы, 1967, № 9, 30.
- Н. Е. Stagg, Analyst, 71, 557, 1946.
- И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, В. Б. Рапорт, Докл. АН СССР, 161, 1368, 1965.
- В. В. Евреинов, С. Г. Энтелис, Кинетика и катализ, 6, 922, 1965.
- Л. И. Сарынина, А. А. Андропов, В. В. Евреинов, С. Г. Энтелис, А. К. Божков, Е. М. Бражников, Е. К. Руссиян, Высокомолек. соед., A12, 705, 1970.
- Р. П. Тигер, Диссертация, 1968.
- В. В. Евреинов, В. И. Гербич, Л. И. Сарынина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A12, 928, 1970.
- V. S. Nanda, S. G. Jain, J. Chem. Phys., 49, 1318, 1969.
- Л. И. Сарынина, В. В. Евреинов, Е. К. Ходжаева, С. Г. Энтелис, Кинетика и катализ, 13, 314, 1972.

* Величины констант и концентраций задавали в интервале значений, полученных экспериментально для исследованных в работе систем.