

## Konzentrationseffekte in Isocyanat-Alkohol-Systemen

**Lothar Thiele\***

Zentralinstitut für Organische Chemie, Bereich Makromolekulare Verbindungen, D-O-1199 Berlin, Bundesrepublik Deutschland

### Effects of Concentrations in Isocyanat-Alcohol-Systems

**Summary.** The reaction between aromatic isocyanate and alcohol in nonpolar solvents at different alcohol and isocyanate concentrations and the effect of the presence of urethane in this solution at the start of the reaction have been examined. The results indicate that the rate constants of the observed second-order equation are dependent on the concentration of the reactants and of the urethane.

**Keywords.** Association of alcohol and urethane; Spontaneous reaction; Urethane formation.

### Einleitung

Die Erklärung der aus Konzentrationsveränderungen in Isocyanat-Alkohol-Systemen resultierenden Phänomenologie ist nach mehr als 40 Jahren nach Veröffentlichung der ersten prinzipiellen Arbeiten [1–2] zum kinetischen Verlauf der Umsetzung dieses Reaktandenpaares immer noch widersprüchlich. Tabelle 1 zeigt unterschiedliche, mitunter konträre kinetische Ergebnisse. Damit wird offensichtlich, daß eine allgemeingültige Interpretation des Reaktionsablaufs der Urethanbildung problematisch ist. Aus systemspezifischen Einflüssen und aus unexakten experimentellen Arbeiten resultierende Unterschiede erschweren den Versuch einer Systematisierung.

In diesem Beitrag wird eine formale Betrachtung zur Konzentrationsabhängigkeit der Bildung von Urethanen aus aromatischem Isocyanat mit Experimenten in unpolaren Lösungsmitteln gegeben. Die Quantifizierung ist allerdings durch die schwierige Erfassung der Zusammensetzung der verschiedenen Assoziate des Alkohols konzentrierter Reaktionsgemische erschwert. So werden hier ausschließlich Geschwindigkeitseffekte phänomenologisch beschrieben, und mit experimentell gesicherten Ergebnissen zu Assoziationseffekten einfach zusammengesetzter Systeme wird versucht, Schlußfolgerungen zu den jeweiligen Reaktivitätsverhältnissen zu ziehen.

---

\* Korrespondenzanschrift: Roßlenbruch 14, 5653 Leichlingen

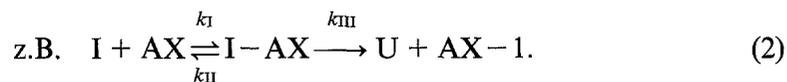
**Tabelle 1.** Konzentrationseffekte in Isocyanat-Alkohol-Systemen (unpolare Lösungsmittel: Kohlenwasserstoffe, Benzen, Alkylbenzene, Tetrachlorkohlenstoff; alle anderen Lösungsmittel werden als polar bezeichnet, Verbindungen wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Hexamethyl-phosphorsäuretriamid sind nicht berücksichtigt)

Lösungsmittel	$k_2$ über $t$ nach $v = k_2 c_I c_A$	Konzentrations- änderung	$k_2$ bei $t=0$ nach $v = k_2 c_I c_A$
Unpolar	Abnahme [3, 6]	Vergrößerung von $c_A^0$	Zunahme [2–5] Abnahme [3]
Polar	Konstanz bis Zunahme [3, 6] Abnahme [3, 7]		Zunahme [2, 3]
Unpolar	Abnahme [6]	Vergrößerung von $c_I^0$	Abnahme [6, 7] Zunahme [7]
Polar			
Unpolar		Zugabe von Urethan bei $t=0$	Zunahme [8]
Polar			Zunahme [3]

Es soll zunächst ein System betrachtet werden, in dem neben Alkoholdimeren [9] auch größere Alkoholassoziate der Zähligkeit X und Y sowie ein Alkohol-Urethan-Assoziat (AU) vorliegen. Bei Berücksichtigung dieser Spezies und der Bedeutungslosigkeit von nicht assoziiertem Alkohol (AM) [10] nimmt der Geschwindigkeitsausdruck folgende Form an:

$$v = (k_{AA}K_{AA}c_{AM}^2 + k_{AX}K_{AX}c_{AM}^X + k_{AY}K_{AY}c_{AM}^Y + k_{AU}K_{AU}c_{AM}c_{UM}) c_I \quad (1)$$

Die Konzentration des nichtassoziierten Alkohols geht also mit verschiedenen Potenzen in die Geschwindigkeitsgleichung ein. Eine Umformung in die phänomenologische Gleichung zweiter Ordnung kann man simplifiziert wie folgt vornehmen\*: Isocyanat reagiert mit verschiedenen Alkoholassoziaten zu einem Komplex, der zu Urethan und einem Assoziat einer um 1 geringeren Zähligkeit zerfällt:



Unter Anwendung des Quasistationaritätsprinzips ergibt sich dann

$$v_{AX} = \frac{k_I k_{III} c_I c_{AX}}{k_{II} + k_{III}} \quad (3)$$

\* Die Behandlung der Assoziationsgleichgewichte des Alkohols als Polynom  $n$ -ten Grades führt, wie in der Literatur mehrfach beschrieben, z.B. in [11], zu mehreren Lösungen. Eine eindeutige Zuordnung zwischen Geschwindigkeit und Assoziatformen wird zusätzlich durch die Existenz von Alkohol-Urethan und Alkohol-Lösungsmittel-Assoziaten erschwert.

Da sich im Nenner nur Konstanten befinden, kann diese Gleichung zu  $v_{AX} = k_{AX} c_I c_{AX}$  vereinfacht werden. Gl. (1) stellt somit den Geschwindigkeitsausdruck für eine Bruttoreaktion dar, die sich aus vier verschiedenen Einzelreaktionen zusammensetzt. Diese sind als Reaktionen zwischen Isocyanat und Alkoholhomo- bzw. Alkoholheteroassoziaten, also formal als Reaktionen zweiter Ordnung aufzufassen.

Geht man zum anderen davon aus, daß die Gesamtalkoholkonzentration der Alkoholmenge entspricht, die mit Isocyanat reagieren kann, so ist diese Konzentration in die Geschwindigkeitsgleichung einzusetzen. Die Assoziatbildung gestattet jedoch nicht, daß benachbarte Alkoholmoleküle eines Assoziats gleichzeitig mit verschiedenen Isocyanatmolekülen Reaktionen eingehen. Zum gleichen Zeitpunkt können nur Alkoholmoleküle reagieren, die aus verschiedenen Assoziaten stammen oder die in einem Assoziat einen ausreichend großen Abstand aufweisen. Unterscheiden sich die Reaktionskonstanten der einzelnen Assoziate eines Systems nur wenig, so lassen sich mit einem  $k_2$ -Wert häufig große Umsatzbereiche einer Reaktion ausreichend genau durch ein einfaches Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung beschreiben.

Dabei schließen die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung die sich mit wachsender Alkoholkonzentration vergrößernde Reaktionsbehinderung ein. Die Geschwindigkeitskonstanten steigen infolge zunehmender Assoziatbildung nicht in gleichem Maße wie die Alkoholkonzentration.

### Experimenteller Teil

Meßverfahren, chemische Substanzen und Fehlerbetrachtung für das System mit Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel bei Reaktandenkonzentrationen bis zu  $0.03 \text{ mol l}^{-1}$  sind in [9] beschrieben.

Für das entsprechende System mit einer Konzentration der Reaktanden von  $0.255$  bzw.  $0.5 \text{ mol l}^{-1}$  gelten die Angaben in [12].

Das konzentrierte System in dem Kohlenwasserstoffmedium ist einschließlich Meßverfahren in [13] beschrieben. Der auf Basis von Reproduktionsmessungen abgeschätzte Fehler der Geschwindigkeitskonstanten liegt unter 7.5%.

In den angegebenen Temperaturbereichen betragen die mittleren Fehler der Aktivierungenthalpie und -entropie in den Systemen mit den Konzentrationen von  $0.5$  bzw.  $2.0 \text{ mol l}^{-1}$  Isocyanat  $3.9$  bzw.  $5.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $13.0$  bzw.  $18.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

### Ergebnisse und Diskussion

In den von uns untersuchten Systemen aus Phenylisocyanat und 1-Butanol bzw. 1-Hexanol in Tetrachlorkohlenstoff oder Hexadecan konnten bei Alkoholkonzentrationen zwischen  $0.02$  und  $6.0 \text{ mol l}^{-1}$  Reaktionen zweiter Ordnung nachgewiesen werden.

#### *Einfluß der Alkoholkonzentration*

Im Konzentrationsbereich zwischen  $0.02$  und  $0.03 \text{ mol l}^{-1}$  Alkohol besteht nach früheren Untersuchungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und der Alkoholkonzentration Proportionalität [10]. Wir konnten in diesem Bereich neben nichtassoziiertem Alkohol nur Alkoholdimere und 1 : 1-Alkohol-Urethan-Assoziate nachweisen. Bei gleicher Größe der Produkte aus Geschwindigkeits- und Assozia-

**Tabelle 2.** Konzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten des Systems Phenylisocyanat/1-Butanol in Tetrachlorkohlenstoff bei 45°C

$c_1 = c_A$ mol l <sup>-1</sup>	$10^4 k_2$ l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
0.03	1.62
0.255	5.34
0.5	7.78

**Tabelle 3.** Konzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten des Systems Penylisocyanat/1-Hexanol in Hexadecan bei 25°C,  $c_1 = 2.0 \text{ mol l}^{-1}$

$c_A$ mol l <sup>-1</sup>	$10^4 k_2$ l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
4.0	4.80
4.5	5.13
5.0	5.34
5.5	5.45
6.0	5.53

tionskonstante und der geringen Konzentration dieser zwei Assoziatformen läßt sich die ausführliche Geschwindigkeitsgleichung (1) in die einfache Form einer Gleichung zweiter Ordnung überführen (vgl. [10]):

$$v = kKc_1c_A(c_A + c_U) = kKc_A^0c_1c_A = k_2c_1c_A. \quad (4)$$

Die komplexe Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  hängt also in diesem kleinen Bereich bei geringen Konzentrationen linear von der Gesamtalkoholkonzentration ab. Diese Proportionalität läßt sich jedoch nicht auf den Konzentrationsbereich bis  $0.5 \text{ mol l}^{-1}$  übertragen. Bei einer Konzentrationsvergrößerung um den Faktor 16.7 wächst die Geschwindigkeitskonstante lediglich auf den 4.8fachen Wert (Tab. 2). Wird die Reaktandenkonzentration noch weiter erhöht, so nehmen die Geschwindigkeitskonstanten nur noch in geringem Maße zu (Tab. 3).

In den Arbeiten von Lipatova [4] und Entelis [5] wird dieser Konzentrationseffekt deutlich dokumentiert. In [4] ist unserer Meinung nach auch die von uns in [10] nachgewiesene Inaktivität von nichtassoziiertem Alkohol belegt. Nach den Untersuchungen in [5] wird bei Reaktionen im Pseudoordnungsgebiet ebenfalls keine Proportionalität zwischen der Alkoholkonzentration und der Konstante der Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung beobachtet.

Ein Maximum der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung über der Alkoholkonzentration, wie es in [5] durch Umrechnung der  $k_2$ -Werte erhalten wurde, ist trotz der großen Reaktivität von Alkoholdimeren bislang in keinem Experiment mit größenordnungsmäßig gleichen Reaktandenkonzentrationen nachgewiesen.

Die dort praktizierte Berechnungsweise der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung mit Division der  $k_2$ -Werte durch  $c_A^0$  darf nicht angewendet werden. Wegen der Assoziationseffekte besteht keine Proportionalität zwischen den  $k_2$ -Werten und der Alkoholkonzentration in dem betrachteten Konzentrationsbereich.

Die tatsächlichen Konstanten von Reaktionen bei Pseudoordnung und zweiter Ordnung unterscheiden sich entsprechend Gl. (1) nicht um den Faktor  $c_A^0$ , sondern um  $c_{AM}$ :

$$v = k_1 c_I = (k_{AA} K_{AA} c_{AM}^2 + k_{AX} K_{AX} c_{AM}^X + k_{AY} K_{AY} c_{AM}^Y + k_{AU} K_{AU} c_{AM} c_{UM}) c_I \quad (1)$$

$$v = k_2 c_I c_{AM} = (k_{AA} K_{AA} c_{AM} + k_{AX} K_{AX} c_{AM}^{X-1} + k_{AY} K_{AY} c_{AM}^{Y-1} + k_{AU} K_{AU} c_{UM}) c_I c_{AM}. \quad (1b)$$

Eine von uns nach dieser Gleichung durchgeführte Umrechnung zeigt im Unterschied zu den in [5] angegebenen Werten die erwartete Zunahme der  $k_2$ -Werte über der Alkoholkonzentration.

Dazu wurde das System *n*-Decanol/Heptan über den in [5] angegebenen Konzentrationsbereich hinaus vermessen. Mit dem Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon^0$ ) bei  $c_A = 0$  erfolgte dann die Bestimmung der jeweiligen Konzentration an nichtassoziiertem Alkohol für die Umrechnung der  $k_1$ -Werte in die  $k_2$ -Werte. Bei Variation des berechneten  $\epsilon^0$ -Wertes bis zu  $\pm 10 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ergab sich prinzipiell ein Anstieg von  $k_2$  über  $c_A^0$ .

### *Einfluß der Isocyanatkonzentration*

Wie in Tabelle 1 gezeigt ist, wird auch durch Variation der Isocyanatmenge der Reaktionsablauf beeinflusst. Nach unseren Ergebnissen in [10] hat bei Isocyanat- und Alkoholkonzentrationen zwischen  $0.02$  und  $0.03 \text{ mol l}^{-1}$  in Tetrachlorkohlenstoff eine Veränderung der Isocyanatmenge keinen Einfluß auf die Größe der Geschwindigkeitskonstanten. Die geringe Veränderung der Isocyanatmenge beeinflusst damit die Assoziatzusammensetzung nicht.

In dem System mit der Reaktandenkonzentration von  $0.255 \text{ mol l}^{-1}$  in Tetrachlorkohlenstoff (Tab. 2) wird dagegen durch Verringerung der Isocyanatkonzentration auf  $0.03 \text{ mol l}^{-1}$  die Geschwindigkeitskonstante fast verdoppelt. Der Einfluß der Variation der Isocyanatmenge auf den Reaktionsablauf entspricht damit phänomenologisch der Veränderung der Konzentration eines dem System zugesetzten polaren Lösungsmittels.

Der möglichen Existenz von Isocyanat-Alkohol-Assoziaten der Grundstruktur  $R-N=C=O \cdots H-O-R$  (keine Vorstufe des Übergangszustandes) wird bei diesen Betrachtungen nur indirekt durch die daraus resultierende Veränderung der Homoassoziatkonzentration Rechnung getragen.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Isocyanatkonzentration erweist sich als ein weiteres Argument gegen die in [5] vorgenommene Umrechnung der Werte, die im Pseudoordnungsgebiet bestimmt wurden.

### *Einfluß der Urethankonzentration*

Nach Tabelle 1 wird der Einfluß des Reaktionsproduktes Urethan auf den Reaktionsablauf sehr unterschiedlich beschrieben. Im Modellsystem mit  $0.03 \text{ mol l}^{-1}$

beider Reaktanden bringt Urethanzusatz eine deutliche Reaktionsbeschleunigung (Tab. 4). Dieser Beschleunigungseffekt geht auf eine größere Zunahme der Konzentration des 1 : 1-Alkohol-Urethan-Assoziats im Vergleich zu der bei diesen Konzentrationsverhältnissen nur geringen Abnahme der Konzentration des Alkoholdimers infolge des Urethanzusatzes zurück. Zu Reaktionsbeginn ist beispielsweise die Zunahme der Heteroassoziatkonzentration ca. 30mal größer als die Abnahme der Homoassoziatkonzentration.

Bei Vergrößerung der Reaktandenkonzentration auf  $0.255 \text{ mol l}^{-1}$  führt Urethan nur zu einer geringen Geschwindigkeitserhöhung (Tab. 4). Das Anwachsen der Konzentration des Alkohol-Urethan-Assoziats bringt im Vergleich zum weniger konzentrierten System eine relativ größere Reduzierung der Homoassoziatmenge. Bei diesen Konzentrationsverhältnissen existierten allerdings auch Alkoholhomoassoziat mit Zähligkeiten  $> 2$ . Konzentrations- und Reaktivitätsveränderungen kompensieren sich jedoch bezüglich der Gesamtreaktivität des Systems fast vollständig.

Im System Phenylisocyanat ( $2.0 \text{ mol l}^{-1}$ )/Hexanol ( $4.0 \text{ mol l}^{-1}$ ) in Hexadecan kann durch Zugabe des Reaktionsproduktes Urethan die Geschwindigkeit vergrößert werden, und zwar mehr als durch entsprechende Alkoholmengen. Dies wird bei einem Vergleich der Tabellen 3 und 5 deutlich.

Zur Erklärung des in Tabelle 5 dokumentierten Beschleunigungseffektes werden folgende experimentelle Beobachtungen berücksichtigt:

**Tabelle 4.** Beeinflussung der Geschwindigkeitskonstante des Systems Phenylisocyanat/1-Butanol in Tetrachlorkohlenstoff durch Urethanzusatz bei  $45^\circ\text{C}$

$\frac{c_1 = c_A}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{c_U}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{10^4 k_2}{\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$
0.03	0.03	2.98
0.255	0.255	5.73

**Tabelle 5.** Beeinflussung der Geschwindigkeitskonstante des Systems Phenylisocyanat/1-Hexanol in Hexadecan durch Urethanzusatz ( $c_1 = 2.0 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c_A = 4.0 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )

$\frac{c_U}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{10^4 k_2}{\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$
0	4.80
0.25	5.32
0.50	5.90
0.75	6.40

**Tabelle 6.** Temperaturabhängigkeit der Urethanbildung

Lösungsmittel	Tetrachlorkohlenstoff		Tetrachlorkohlenstoff		Hexadecan	
$\frac{c_B, c_A}{\text{mol l}^{-1}}$	0.03; 0.03		0.5; 0.5		2.0; 4.0	
	$T$ °C	$10^4 k_2$ l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$T$ °C	$10^4 k_2$ l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$T$ °C	$10^4 k_2$ l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
	45	1.62	25	3.88	25	4.80
	50	1.94	35	5.43	30	5.94
	55	2.22	45	7.81	35	7.43
					40	9.58
$\frac{\Delta H^\ddagger}{\text{kJ mol}^{-1}}$	24.8		25.2		33.1	
$\frac{\Delta S^\ddagger}{\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}}$	-240		-226		-198	

(a) Bei den untersuchten Reaktionen tritt eine Abweichung vom Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung oberhalb eines Umsatzes von 80% auf.

(b) Bei Zugabe von 1 mol l<sup>-1</sup> Urethan kann die Reaktion nicht mehr mit einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung quantifiziert werden. (Anstieg von 1 g c<sub>A</sub>/c<sub>1</sub> über t wächst im ersten Fall über 80%, im zweiten über 50% Umsatz an.)

Nach den soeben diskutierten Veränderungen der Assoziatstruktur durch Urethanzusatz sollte für die Geschwindigkeitszunahme in diesem konzentrierten System die Vergrößerung der Assoziatmenge bei Verkleinerung der Assoziatgröße verantwortlich sein. Dies ist naheliegend, da bei Urethanen die Tendenz zur Bildung zyklischer 1:1-Assoziate mit Alkohol besonders ausgeprägt ist [14].

#### Konzentrationseinfluß auf die Aktivierungsparameter

Die in Tabelle 6 zusammengefaßte Temperaturbeeinflussung der Urethanbildung zeigt ebenfalls eine Konzentrationsabhängigkeit, und zwar Anwachsen der Enthalpiewerte und Verkleinerung der Entropiewerte bei Konzentrationsvergrößerung. Diese Effekte entsprechen damit den Angaben von Baker [2] für die Urethanbildung und den Ergebnissen von Entelis zu der verwandten Isocyanat-Wasser-Reaktion [15].

Bei der Vielfalt der Assoziate ist eine eindeutige Aufklärung dieser Effekte mit Aussagen zum Reaktionsmechanismus fragwürdig. Nach den Ergebnissen in [10] lassen sich selbst in Reaktionssystemen mit beschreibbarer Assoziatzusammensetzung und den Aktivierungsparametern für die einzelnen Spezies nur in begrenztem Maße Schlußfolgerungen zum Reaktionsablauf ziehen.

### *Schlußfolgerungen für die Polyurethanchemie*

Mit der Vergrößerung der Alkoholkonzentration in Isocyanat-Alkohol-Systemen wachsen Assoziatmenge und -größe und damit die für die Reaktivitätserhöhung verantwortliche Polarisierung der Alkoholmoleküle. Zunehmende Fixierung in „starren“ Assoziaten läßt aber die Reaktivität des Alkohols nicht proportional zur Konzentration anwachsen.

In unpolaren Lösungsmitteln wirkt eine Zunahme der Isocyanatkonzentration wie Zusatz polarer Lösungsmittel, also wie ein Inhibitor der Bildung reaktiver Assoziat des Alkohols. In polaren Lösungsmitteln kann dagegen mit zunehmender Isocyanatmenge die Struktur inaktiver Alkohol-Lösungsmittel-Assoziat zerstört und dadurch die Alkoholreaktivität erhöht werden [7].

Das Anwachsen der Urethankonzentration führt in verdünnten wie in konzentrierten Systemen in unpolaren Lösungsmitteln aus oben genannten Gründen zu einer Vergrößerung der Assoziatmenge. Die damit verbundene Reaktivitätsänderung der Assoziat kann nur für stark verdünnte Systeme als Zunahme prognostiziert werden. Unterdrückt Urethan in polaren Lösungsmitteln die Bildung inaktiver Alkohol-Lösungsmittel-Assoziat, so resultieren Beschleunigungseffekte durch die Bildung reaktiver Alkohol-Urethan-Assoziat (vgl. [10]).

Nicht nur Variation der Reaktanden und des Lösungsmittels sondern auch der Konzentration kann zur Veränderung des unterstellten Geschwindigkeitsgesetzes zweiter Ordnung führen. Bei der Härtung praktischer Systeme beeinflußt zusätzlich die Viskositätszunahme den Reaktionsablauf. Bei nur partieller Gültigkeit der Geschwindigkeitsgesetze und sich damit verändernden Reaktivitäten wird der nach Flory zu bestimmten Reaktionszeiten zu erwartende Molekülaufbau nicht realisiert. Folglich ist für eine exakte Syntheseführung, insbesondere bei Mehrschrittverfahren, eine kinetische Verfolgung des gesamten Reaktionsverlaufs Extrapolationen und Analogieschlüssen vorzuziehen.

### **Literatur**

- [1] Baker J. W., Holdsworth J. B. (1947) *J. Chem. Soc. (London)*: 713
- [2] Baker J. W., Gaunt J. (1949) *J. Chem. Soc. (London)*: 27
- [3] Oberth A. E., Bruenner R. S. (1968) *J. Phys. Chem.* **72**: 845
- [4] Goroško S. A., Bakalo L. A., Lipatova T. E. (1975) *Synthese, Phys. Chem. Polymere* **15**: 3
- [5] Bondarenko S. P., Zaporozskaja S. V., Tiger R. P., Entelis S. G. (1986) *Chem. Phys. (UdSSR)* **5**: 1538
- [6] Ephraim S., Woodward A. E., Mesrobian R. B. (1958) *J. Am. Chem. Soc.* **80**: 1326
- [7] Pronina I. A., Spirin Ju. L., Blagonravova A. A., Arefeva S. M., Gantmacher A. R. (1966) *Kinetik u. Katalyse (UdSSR)* **7**: 439
- [8] Okada H., Iwakura Y. (1963) *Makromol. Chem.* **66**: 91
- [9] Thiele L., Wagner K., Appenroth S. (1988) *Plaste u. Kautschuk* **35**: 445
- [10] Thiele L. *Monatsh. Chem.* **123**: 865
- [11] Fletcher A. N., Heller C. A. (1967) *J. Phys. Chem.* **71**: 3742
- [12] Thiele L., Frommelt H. (1979) *Acta Polymerica* **30**: 353
- [13] Thiele L., Becker R., Schimpfle H. U., Frommelt H. (1976) *Plaste u. Kautschuk* **23**: 558
- [14] Hauptmann R. (1984) *Dissertation. Technische Universität Dresden*
- [15] Tiger R. P., Bechli L. S., Entelis S. G. (1971) *Kinetik u. Katalyse (UdSSR)* **12**: 318

*Eingegangen 2. September 1991. Angenommen 8. Januar 1992*