

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

1973

№ 10

УДК 541.64:547(233+298)

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНДЕНСАЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИКАПРОАМИД — ВОДА — АМИН И ПОЛИКАПРОАМИД — АМИН

Л. Н. Мизеровский, А. А. Колесников, Ю. С. Пайкачев

Проведено экспериментальное исследование конденсационного равновесия в системе поликапроамид (ПКА) — вода — амин при 235, 255 и 270° в интервале концентраций воды 0,2—1,5 вес.% и концентраций аминов 0,5—2 мол.%. Показано, что между логарифмами констант равновесия реакций гидролиза и аминолиза концевой амидной группы, образованной группой COOH макромолекулы ПКА и различными аминами, и rK_a аминов в воде имеется линейная корреляция. Предложен метод расчета степени поликонденсации \bar{P} равновесного ПКА, полученного в присутствии аминов различного строения и воды. Выведено строгое соотношение между \bar{P} поликонденсационных полимеров и концентрацией примеси монофункционального соединения.

Как известно, амины широко используют для химической модификации поликапроамида (ПКА). В частности, описаны цветные полимеры на основе аминоантрахинонов [1—3], фенилендиаминов [4] и некоторых красителей [5]; предложено введение аминов в ПКА с целью повышения его устойчивости к деполимеризации и дополнительной поликонденсации [6—8].

Во всех указанных случаях амины реагируют с карбоксильными группами полимера, уменьшая величину его молекулярного веса. Причем степень этого влияния, в отличие от карбоновых кислот [9], зависит не только от концентрации воды и амина, но, по-видимому, и от основности последнего [4, 10].

В работе [10] свойства концевой амидной группы макромолекулы ПКА, образованной за счет ее взаимодействия с регулятором, были выражены через соответствующую константу амидного равновесия и получены общие соотношения между степенью поликонденсации \bar{P} равновесного ПКА, содержанием воды при равновесии $[H_2O]_p$ и количеством введенного регулятора $[PM]_0$. Для монофункциональных добавок это соотношение имеет вид

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{K^2 [PM]_0^2}{4[H_2O]_p^2} + \frac{K(K[PM]_0 + K_1)}{K_1[H_2O]_p}} - \frac{K[PM]_0}{2[H_2O]_p} \quad (1)$$

Здесь K и K_1 — константы амидного равновесия внутрицепных и концевой амидных групп соответственно.

В настоящем сообщении приведены результаты экспериментального определения значений K_1 для ряда аминов, показано существование линейной корреляции между $\lg K_1$ и rK_a аминов в воде, а также рассмотрено равновесие в системе ПКА — амин.

Результаты и их обсуждение

В качестве объектов исследования в работе использованы следующие амины (в скобках приведены значения rK_a по [11]): дифениламин (0,9), *m*-хлоранилин (3,34), β -нафтиламин (4,11), анилин (4,58), *n*-толуидин (5,12), *n*-бутиламин (10,60), дигидроламин (10,68).

Для первых пяти соединений константу K_1 рассчитывали из соотношения [10]

$$K_1 = K \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) [-\text{NH}_2]_p, \quad (2)$$

где α — доля свободного амина в равновесной смеси, а $[-\text{NH}_2]_p$ — равновесная концентрация аминогрупп, г-экв/осново-моль.

Константы амидного равновесия внутрицепочных амидных групп, рассчитанные для систем ПКА — H_2O и ПКА — H_2O — амин, равны между собой и имеют следующие значения: $T, ^\circ\text{C} = 235, 255$ и 270 ; $K = 605, 485$ и 398 .

В [9] K_{270} была рассчитана по K_{255} и K_{220} , заимствованным из [12], и оказалась равной 410.

Были поставлены три серии опытов. В первой — капролактам полимеризовали в присутствии различных концентраций воды и аминов при $235, 255$ и 270° в течение времени, достаточного для установления амидного равновесия [13]; во второй — проводили аминолиз ПКА, полученного в присутствии $0,2$ вес. % H_2O ; в третьей — дополнительную конденсацию полимеров, синтезированных в присутствии 1 вес. % H_2O и $0,5$ мол. % аминов, после их подсушивания до влажности $0,35\%$.

Время достижения равновесия в последних двух сериях было установлено предварительными опытами и оказалось равным 15 и 10 час. соответственно. Некоторые из результатов, полученных в первой серии опытов, суммированы в табл. 1.

Таблица 1

Значения констант равновесия реакций гидролиза K_1 и аминолиза K_2 концевых амидных связей макромолекул ПКА

Амин	$T, ^\circ\text{C}$	Концентрации с·10 ³ , г-экв/осново-моль				α_K^*	α_C^*	K_1	K_2
		$[\text{RNH}_2]_0$	$[\text{H}_2\text{O}]_0$	$[-\text{NH}_2]_p$	$[\text{COOH}]_p$				
Дифениламин	235	5,52	63,85	9,69	9,14	0,91	0,92	0,5	1190
		5,50	61,50	10,01	8,63	0,72	0,70	2,6	233
		5,52	62,00	10,65	8,35	0,58	0,56	5,0	120
		5,52	64,60	11,85	7,99	0,29	0,36	13,2	46
Дифениламин	255	5,62	60,70	10,70	10,39	0,92	0,94	0,3	1582
		5,44	69,00	11,60	10,35	0,78	0,76	1,7	279
		5,62	64,10	11,80	9,62	0,61	0,60	3,8	125
		5,44	14,57	7,01	3,32	0,34	0,40	5,0	95
n-Толуидин		5,62	65,01	13,03	9,18	0,32	0,37	11,3	42
		5,70	65,00	11,80	11,50	0,95	0,96	0,2	2030
		5,78	66,70	12,21	11,13	0,81	0,80	1,2	320
		5,70	63,22	12,40	10,36	0,64	0,67	2,4	163
n-Толуидин		5,70	65,61	13,62	9,97	0,35	0,39	8,3	48

* α_K и α_C — доли свободного амина, рассчитанные из количества концевых групп и спектрофотометрических измерений соответственно.

Видно, что при переходе от дифениламина ($pK_a=0,9$) к *n*-толуидину ($pK_a=5,12$) K_1 закономерно возрастает, а α уменьшается. Причем, поскольку K_1 не зависит от пути достижения равновесия (табл. 2), абсолютные значения найденных констант следует признать правильными.

Расчет величин K_1 для алифатических аминов на основе подобных экспериментов невозможен вследствие чрезвычайно низких значений α ($\sim 0,02$ — $0,05$). Однако хорошее соответствие между P , рассчитанными по уравнению (1) из предположения, что $K_1=K$ и оцененными экспериментально по количеству групп NH_2 и относительной вязкости растворов ПКА в серной кислоте (табл. 3), позволяет утверждать, что константа амидного

равновесия концевой амидной группы, образованной сильными аминами и карбоксильной группой макромолекул ПКА, равна константе амидного равновесия внутрицепных амидных групп последних.

Обработка экспериментальных результатов (рис. 1) методом наименьших квадратов приводит к корреляционному уравнению

$$\lg K_1 = 0,33pK_a - 0,0052T + 0,51, \quad (3)$$

где T — температура реакции, $^{\circ}\text{C}$. Существование количественной взаимосвязи между $\lg K_1$ и основностью аминов, выраженной через их pK_a в

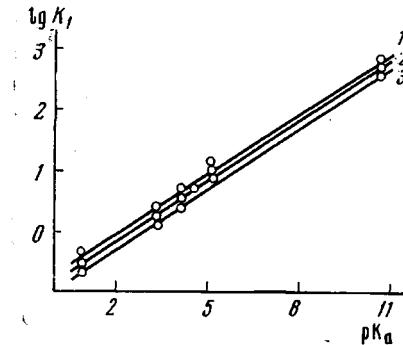


Рис. 1

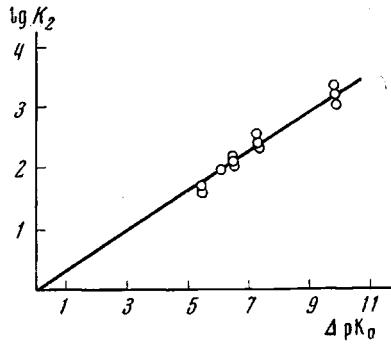


Рис. 2

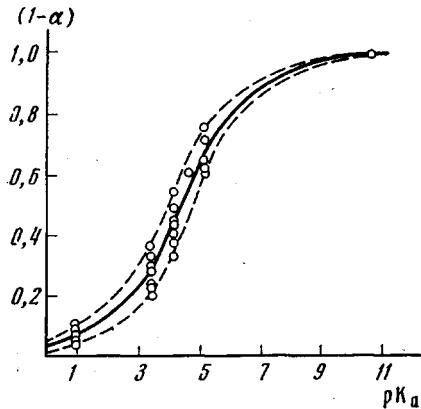


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость $\lg K_1$ от величины pK_a аминов в воде: 1 — 235, 2 — 255, 3 — 270°

Рис. 2. Зависимость $\lg K_2$ от величины ΔpK_a (объяснения в тексте)

Рис. 3. Зависимость $(1 - \alpha)$ от pK_a аминов в воде. Экспериментальные точки взяты из табл. 1—3. Пунктирными линиями показаны верхний и нижний пределы изменения $(1 - \alpha)$ от концентрации аминов и воды

воде, значительно упрощает оценку взаимодействия различных аминопроизводных с ПКА, а в случае аминов, которые удовлетворяют тому же уравнению, что и использованные в данной работе,

$$pK_a^{\text{неводн}} = a + b pK_a^{\text{H}_2\text{O}} \quad (4)$$

позволяет, по нашему мнению, рассчитать K_1 достаточно точно.

Значения констант K_1 и K_2 при 255°
(Аминолиз и дополнительная конденсация)

Таблица 2

Амин	K_1			K_2		
	поликонденсация	дополнительная конденсация	аминолиз	поликонденсация	дополнительная конденсация	аминолиз
α -Хлоранилин	1,7	1,7	1,9	273	280	250
β -Нафтиламин	4,0	—	3,7	120	—	128
n -Толуидин	12,0	11,7	11,4	38	35	36

При совместном рассмотрении условий равновесия реакций



легко показать, что $K_2 = K/K_1$. Поэтому, исходя из полученных данных, можно также оценить величины констант равновесия реакции аминолиза концевой амидной группы. Численные значения K_2 приведены в табл. 1–3, а на рис. 2 показана зависимость $\lg K_2$ от $\Delta pK_a = pK_a^0 - pK_a$ (за pK_a^0 принято значение для дигидрофениламина). Видно, что K_2 практически не зависит от температуры, а корреляционное уравнение в этом случае имеет вид

$$\lg K_2 = 0,33 \Delta pK_a \quad (8)$$

В соответствии с (8) при $\Delta pK_a = 0$ константа равновесия обратимого аминолиза (7) должна быть равна 1. Приводимые Огата [14] данные по аминолизу N-гексилстеариламида *n*-бутиламином и его гидрохлоридом согласуются с этим выводом.

При анализе возможностей практического использования уравнения (1) для расчета \bar{P} равновесного ПКА в присутствии аминов различного строения необходимо учитывать приближенный характер этого соотношения, обусловленный применением при его выводе упрощенного выражения для α [10]

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{K} \bar{P}} \approx \frac{K}{K_1 \bar{P}} \quad (9)$$

Очевидно, что если $K_1 \ll K$, то оба члена в знаменателе становятся соизмеримыми, а упрощение — неправомерным.

Границные условия, при которых сокращенная форма уравнения (9) еще справедлива, определяются желаемой точностью расчета α и величиной \bar{P} . При $\bar{P} \geq 100$ и $\Delta\alpha = \pm 10\%$ K_1 должно быть не менее 50 ($pK_a \geq 8$). Вполне строгий расчет \bar{P} равновесного ПКА возможен и при любых меньших значениях K_1 , но для этого необходимо использовать более сложное выражение.

Таблица 3
Влияние концентрации алифатических аминов и воды на свойства равновесного ПКА при 25°

Амин	Концентрации с·10 ⁻³ , г-экв/осново-моль				$\bar{P}_{\text{эксп по}}^{n\text{отн}}$	$\bar{P}_{\text{эксп по}}^{[-\text{NH}_2]_p}$	\bar{P} по уравнению (1)
	[RNH ₂] ₀	[H ₂ O] ₀	[−NH ₂] _p	[COOH] _p			
Бутиламин	4,31	15,30	7,70	3,52	130	130	127
	10,62	12,85	12,38	1,98	81	80	80
	16,47	14,70	18,10	1,72	62	55	58
	4,23	68,60	13,20	9,20	81	76	74
	4,70	14,50	8,00	3,44	122	125	124
	8,52	14,21	10,52	2,24	105	95	93
	17,60	13,86	18,70	1,22	60	54	52
	4,94	66,00	14,00	8,93	78	71	74
Дибутиламин	4,71	99,70	16,20	11,60	64	62	61

Таблица 4

Влияние концентрации ароматических аминов и воды на степень полимеризации равновесного ПКА при 255°

Амин	Концентрации с·10 ³ , г-экв/осново-моль			\bar{P} расч. по уравнению (10)	\bar{P} расч. по уравнению (11)
	амина	воды	\bar{P} эксп по NH ₂		
Дифениламин	5,62	14,78	209	207	206
	11,24	11,93	210	208	220
	22,28	12,30	183	180	195
	5,62	60,70	94	92	96
	5,62	98,10	83	85	74
<i>m</i> -Хлоранилин	5,50	14,99	174	172	183
	11,24	13,84	143	144	154
	21,91	13,57	107	109	115
	5,44	69,00	86	87	85
	5,62	97,10	73	74	70
β -Нафтиламин	5,62	15,27	151	152	160
	11,24	15,54	125	126	120
	22,28	11,20	90	92	87
	5,62	64,10	85	86	83
	5,62	95,60	75	77	68
<i>n</i> -Толуидин	5,62	15,76	129	127	137
	1,28	13,29	95	94	99
	12,28	13,21	70	72	59
	25,62	65,01	76	74	78
	5,62	101,60	68	69	62

В частности, при учете точного значения α и $[H_2O]_p = [H_2O]_0 - 1/\bar{P} + (1-\alpha)[RNH_2]_0$ мы получили уравнение четвертой степени

$$K_1^2([H_2O]_0 + [RNH_2]_0)\bar{P}^4 + (2KK_1[H_2O]_0 + KK_1[RNH_2]_0 - K_1^2)\bar{P}^3 - (2KK_1 - K^2[H_2O]_0 - KK_1^2[RNH_2]_0 + KK_1^2)\bar{P}^2 - (K^2 - K^2K_1[RNH_2]_0 + 2K^2K_1)P = K^3, \quad (10)$$

корни которого находили с помощью ЭВМ «Наири-2». Сопоставление результатов расчетов с экспериментальными значениями \bar{P} , оцененными по количеству групп NH₂, показывает хорошее соответствие $\bar{P}_{\text{расч}}$ и $\bar{P}_{\text{эксп}}$, что подтверждает правильность этого наиболее общего соотношения.

Следует, однако, заметить, что при практических расчетах нет необходимости в его использовании. Как можно видеть на рис. 3, при изменении температуры от 235 до 270°, концентрации воды от 0,2 до 1,5 вес.% и концентрации аминов от 0,5 до 2 мол.% (1- α) меняется в довольно узких пределах, особенно для соединений, имеющих $5 \leq pK_a \leq 2,5$. Поэтому достаточно точный расчет может быть выполнен по уравнению

$$\bar{P} = \sqrt{\left[\frac{1-K(1-\alpha)[RNH_2]_0}{2([H_2O]_0 + (1-\alpha)[RNH_2]_0)} \right]^2 + \frac{K}{[H_2O]_0 + (1-\alpha)[RNH_2]_0}} + \frac{1-K(1-\alpha)[RNH_2]_0}{2([H_2O]_0 + (1-\alpha)[RNH_2]_0)}, \quad (11)$$

которое вытекает из (12) [10]

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{K^2 \Delta [RNH_2]_p^2}{4[H_2O]_p} + \frac{K}{[H_2O]_p}} - \frac{K \Delta [RNH_2]_p}{2[H_2O]_p}, \quad (12)$$

при условии, что

$$[H_2O]_p = [H_2O]_0 - 1/\bar{P} + (1-\alpha)[RNH_2]_0 \text{ и } \Delta [RNH_2]_p = (1-\alpha)[RNH_2]_0$$

Значения \bar{P} , вычисленные по (11) с использованием усредненных значений $(1-\alpha)$, приведены в табл. 4. Соответствие теории и эксперимента в этом случае вполне удовлетворительное.

Приведенные выше (табл. 1) данные о зависимости константы равновесия реакции (7) от строения аминов свидетельствуют о том, что и при полном отсутствии воды степень их влияния на \bar{P} поликарбамида должна быть различной.

Наиболее общее для данного случая соотношение между \bar{P} и концентрацией регулятора может быть получено из рассмотрения условий равновесия этой реакции

$$K_2 = \frac{[-\text{NHCO}-]_p [\text{RNH}_2]_p}{[-\text{CONHR}]_p [\text{H}_2\text{N}-]_p} \quad (13)$$

Введем следующие обозначения: M_p — молекулярный вес цепей со степенью поликонденсации \bar{P} ; M — молекулярный вес полимера с учетом вклада регулятора; m — молекулярный вес звена; m_p — молекулярный вес регулятора; $[\text{NH}_2]_p$ и $[\text{NH}_2]_p'$ — равновесные концентрации аминогрупп, $\text{г-экв}/\text{осново-моль}$ и $\text{г-экв}/\text{г полимера}$ соответственно; $[\text{RNH}_2]_p$ — равновесная концентрация регуляторов, $\text{моль}/\text{осново-моль}$.

На основании общепринятых представлений можно записать

$$M = M_p + m_p = \bar{P}m + m_p = 1/[-\text{NH}_2]_p,$$

или

$$[-\text{NH}_2]_p = m [-\text{NH}_2]_p' = 1/\bar{P} + m_p/m$$

При равновесии $[-\text{NH}_2]_p = [-\text{CONHR}]_p$, а $[-\text{CONH}-]_p = (\bar{P}-1) \cdot [-\text{NH}_2]_p$. С учетом этого

$$K_2 = \frac{(\bar{P}-1) [-\text{NH}_2]_p [\text{RNH}_2]_p}{[-\text{NH}_2]_p^2}, \text{ или } [\text{RNH}_2]_p = \frac{K_2}{(\bar{P}-1) \left(\bar{P} + \frac{m_p}{m} \right)} \quad (14)$$

С другой стороны,

$$\bar{P} = \frac{1}{[\text{RNH}_2]_0 - [\text{RNH}_2]_p} \quad (15)$$

Совместное решение (14) и (15) приводит к кубическому уравнению

$$[\text{RNH}_2]_0 \bar{P}^3 - \left([\text{RNH}_2]_0 - \frac{m_p}{m} [\text{RNH}_2]_0 + 1 \right) \bar{P}^2 - \\ - \left(\frac{m_p}{m} [\text{RNH}_2]_0 + \frac{m_p}{m} - 1 + K_2 \right) \bar{P} + \frac{m_p}{m} = 0, \quad (16)$$

которое при $m_p/m \geq 1$ и $\bar{P} > 3$ переходит в квадратное. Решением последнего является выражение

$$\bar{P} = \frac{1 + \sqrt{1 + 4K_2 [\text{RNH}_2]_0}}{2 [\text{RNH}_2]_0}, \quad (17)$$

связывающее \bar{P} равновесного ПКА с количеством введенного регулятора и константой равновесия реакции аминолиза концевой амидной группы.

Совершенно аналогичное выражение можно получить и для реакции ацидолиза



В случае карбоновых кислот [9] и алифатических аминов $K_2 = K_3 = 1$ (концевая и внутренние амидные группы «равнопрочны»), и, следователь-

но, уравнение (17) принимает вид

$$\bar{P} = \frac{1 + \sqrt{1 + 4[RNH_2]_0}}{2[RNH_2]_0} \quad (19)$$

а при $[RNH_2]_0 \ll 1$ получаем общезвестное соотношение

$$\bar{P} = \frac{1}{[RNH_2]_0}, \quad \text{или} \quad \bar{P} = \frac{100}{q}, \quad (20)$$

где q — количество регулятора, мол. %.

Из табл. 5 видно, что если при $K_2=1$ приближенное соотношение (20) справедливо практически для любых значений \bar{P} , то по мере увеличения

Таблица 5

Результаты расчетов \bar{P} по уравнениям (17) и (20)

Концентрация регулятора $c \cdot 10^4$, моль/осново- моль	\bar{P} по (20)	\bar{P} по (17) при значениях K_2				
		1	10	20	50	100
5	200	201	210	218	241	273
10	100	101	109	117	137	162
20	50	51	58,5	65,5	80,7	100
50	20	21	27,3	32,3	43,2	55,7
100	10	10,9	16,1	20,0	27,9	37,0
150	6,7	7,5	12,1	15,3	20,3	29,3

K_2 граница применимости уравнения (20) смещается в сторону все более высоких значений \bar{P} , так что уже при $K_2 > 10$ лучше использовать соотношение (17).

Последнее с успехом может быть использовано также для расчета \bar{P} других полиамидов или полиэфиров в присутствии регуляторов, образующих «малопрочные» связи с макромолекулой полимера.

Экспериментальная часть

Капролактам и использованные в работе твердые амины очищали сублимацией в вакууме и перекристаллизацией соответственно. Анилин, бутил- и дибутиламины пеперония при атмосферном давлении непосредственно перед применением. Показатели чистоты всех веществ соответствовали приведенным в справочной литературе.

Полимеризацию ε -капролактама в присутствии воды и аминов проводили, как описано ранее [9]. Начальную концентрацию воды в реакционной системе определяли методом Фишера. Аминолизу подвергали образцы равновесных ПКА, полученных в присутствии 0,2% воды. Для этого полученные блочные образцы полимера помещали в новые пробирки, добавляли к ним расчетное количество аминов, запаивали под вакуумом и нагревали до установления повторного равновесия. При проведении опытов по дополнительной конденсации поступали следующим образом. Блоки предварительно полученных полимеров разрезали на таблетки толщиной 1 мм, сушили их над H_2SO_4 до влажности 0,35% и помещали в пробирки, которые запаивали под вакуумом. Для уменьшения объема свободного пространства над полимером использовали стеклянные вкладыши.

Определение равновесной концентрации аминов осуществляли двумя методами — спектрофотометрическим и по разности амино- и карбоксильных групп. В первом случае 0,25–0,5 г равновесного продукта обрабатывали двукратно 20 мл кипящего этанола в течение 3 час., доводили объем экстракта до 50 мл и определяли его оптическую плотность на спектрофотометре СФ-4 при следующих длинах волн: дифениламин — 285, α -хлоранилин — 295, β -нафтиламин — 280, анилин — 284 и *n*-толуидин — 290 нм.

В качестве раствора сравнения использовали этанольные экстракты ПКА, полученного в присутствии одной воды. Концентрацию аминов рассчитывали по калибровочным кривым. Точность определения $\pm 7 \cdot 10^{-5}$ г-экв/осново-моль. Концентрацию амино- и карбоксильных групп определили по методике [15]. Точность определения

аминогрупп $\pm 5 \cdot 10^{-5}$, карбоксильных $\pm 1,3 \cdot 10^{-4}$ г-экв/осново-моль. (Предварительными опытами было установлено, что в присутствии ПКА или другого амида амины с $pK_a \leq 5$ в указанных условиях не титруются.)

а рассчитывали по формулам

$$\alpha_c = 1 - \frac{[-\text{NH}_2]_p - [-\text{COOH}]_p}{[\text{RNH}_2]_0} \quad \text{и} \quad \alpha_o = \frac{[\text{RNH}_2]_p}{[\text{RNH}_2]_0}$$

Как можно видеть из табл. 1, обе величины хорошо согласуются между собой. Максимально возможные ошибки в расчете констант K , K_1 и K_2 , оцененные по точности анализов α_c , концевых аминогрупп и H_2O [16], равны 8, 15 и 7% соответственно. Степень полимеризации равновесных продуктов определяли по количеству групп NH_2 [9] ($P=1/[-\text{NH}_2]_p$) и по относительной вязкости растворов экстрагированных ПКА в H_2SO_4 ($d=1,83 \text{ г/см}^3$) при концентрации 1 г/100 мл и $20,0 \pm 0,1^\circ$ [17] ($P=100 (\eta_{\text{отн}} - 1)$).

Содержание водорастворимых продуктов определяли по методике [9].

Ивановский химико-технологический
инstitut

Поступила в редакцию
7 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Быков, Е. А. Ермолаева, Т. М. Кириллова, Н. П. Лид, Химич. волокна, 1962, № 4, 9.
2. Пат. США 2907754, 1959; Chem. Abstrs., 3, 2774, 1960.
3. Пат. ГДР 11939, 1956, РЖХим, 1959, 25502П.
4. М. Н. Боданов, А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич, Высокомолек. соед., 8, 1423, 1966.
5. А. Н. Быков, С. С. Фролов, Химич. волокна, 1961, № 1, 15.
6. Л. Александру, М. Коман, Т. Ризеску, Г. Попович, Химич. волокна, 1962, № 4, 4.
7. Н. Д. Каторжиков, Г. И. Кудрявцев, Е. Ф. Кузина, Т. П. Лазуткина, Химич. волокна, 1965, № 4, 20.
8. S. Smith, J. Polymer Sci., 30, 459, 1958.
9. Л. Н. Мизеровский, Ю. С. Пайкачев, В. М. Харитонов, А. А. Колесников, Высокомолек. соед., A13, 1109, 1971.
10. Л. Н. Мизеровский, Ю. С. Пайкачев, Высокомолек. соед., A12, 761, 1970.
11. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, «Химия», 1964, стр. 136.
12. F. Wiloth, Z. phys. Chem., 5, 66, 1955.
13. H. K. Reim schussel, J. Polymer Sci., 41, 457, 1959.
14. N. Ogata, Makromolek. Chem., 30, 212, 1959.
15. Л. Н. Мизеровский, Ю. С. Пайкачев, В. Крюкова, Химия и химич. технология, 7, 1035, 1972.
16. С. Бенсон, Основы химической кинетики, «Мир», 1964, стр. 82.
17. H. Ludewig, Chem. Technik, 4, 523, 1952.