

УДК 541(127+64+24)

**ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА КОНДЕНСАЦИИ ПОЛИКАПРОАМИДА
И ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РЕГУЛЯТОРА МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА
НА СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПОВТОРНОМ ПЛАВЛЕНИИ**

Л. Н. Мизеровский, Ю. С. Пайкачев, В. Ю. Тихонов

Исходя из известных данных Вилота и полученных авторами результатов исследования кинетики конденсации форполимеров поликаапроламиды (ПКА), имеющих избыток амино- и карбоксильных групп, рассмотрены формально-кинетические закономерности реакции поликапроламидирования в расплаве и высказано предположение о возможном механизме катализитического действия карбоксильных групп. Показано, что природа регулятора молекулярного веса влияет на «кинетическую» стабильность ПКА при повторном плавлении, и в порядке возрастания стабилизирующего действия они располагаются в следующий ряд: дикарбоновая кислота < амиды (соли аминов и карбоновых кислот) < монокарбоновые кислоты < моноамины < диамины.

Кинетика стадии конденсации при гидролитической полимеризации капролактама была рассмотрена Вилотом [1] и Германсон с сотр. [2]. В первой работе отмечается, что реакция имеет смешанный порядок — второй и третий, на основании же работы [2] однозначного вывода о порядке реакции сделать невозможно.

Результаты кинетических исследований поликонденсации аминокарбоновых кислот в расплаве [3—6] также весьма противоречивы. Это связано, по-видимому, как с возможностью протекания побочных реакций [6, 7], так и трудностью полного удаления воды из реакционной массы.

Анализ опубликованных до настоящего времени работ показал, что наиболее надежными являются экспериментальные данные Вилота [1], который подвергал кратковременной конденсации (2,5—12,5 мин.) тщательно высущенные образцы форполимеров поликаапроламиды (ПКА), имевших степень поликонденсации от 26 до 113, т. е. проводил реакцию в условиях, практически исключающих гидролиз амидных групп ПКА. Однако найденные этим автором значения констант скоростей не совсем правильно отражают соотношение между вкладом реакций второго и третьего порядка в суммарный процесс конденсации ПКА.

Изменение степени поликонденсации \bar{P} полимера в ходе реакции в зависимости от ее формально-кинетического порядка можно записать следующим образом [1]:

$$\bar{P} = \bar{P}_0 + k_0 t - \text{второй порядок (некатализированная реакция)} \quad (1)$$

$$\bar{P}^2 = \bar{P}_0^2 + kt - \text{третий порядок (катализированная реакция *)} \quad (2)$$

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = k_0 + k \cdot \frac{1}{\bar{P}} - \text{смешанный порядок} \quad (3)$$

* На основании работ [8—10] можно считать, что катализитическим действием обладает карбоксильная группа.

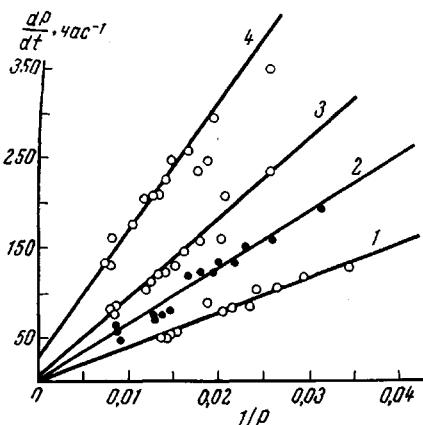


Рис. 1

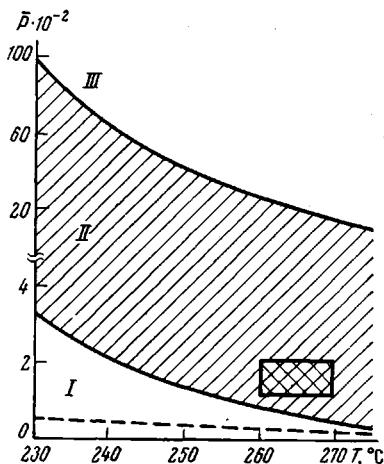


Рис. 2

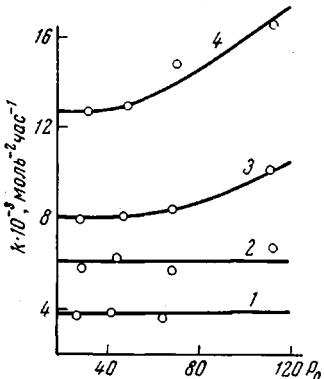


Рис. 3

Рис. 1. Результаты обработки экспериментальных данных Вилота [1] по уравнению (3) при 229 (1); 243 (2); 256 (3) и 273° (4)

Рис. 2. Зависимость границы применимости уравнений (1) — (3) от температуры реакции и степени поликонденсации ПКА. Пояснение см. текст

Рис. 3. Зависимость константы скорости катализированной конденсации, вычисленной из данных Вилота [1] по уравнению (2), от степени поликонденсации ПКА при 229 (1); 243 (2); 256 (3) и 273° (4)

При выводе этих уравнений принято, что концентрации амино- и карбоксильных групп равны и выражены в молях на осново-моль.

Поскольку время реакции в опытах Вилота было мало, он принял, что коэффициент пропорциональности, найденный по уравнению (1), равен начальной скорости конденсации ($d\bar{P}/dt$)₀, и поэтому для расчета k_0 и k использовал уравнение

$$\left(\frac{d\bar{P}}{dt} \right)_0 = k_0 + k \cdot \frac{1}{\bar{P}_0} \quad (4)$$

Следует однако заметить, что, несмотря на краткость времени реакции, изменение \bar{P} в большинстве опытов было достаточно велико и соизмеримо с разницей между \bar{P}_0 в параллельных сериях, т. е. найденные в работе [1] значения $d\bar{P}/dt$ только условно можно принять за начальные скорости конденсации.

Для анализа указанных данных правильнее использовать непосредственно уравнение (3), строя зависимость производной функции $\bar{P} = f(t)$ от $1/\bar{P}$, соответствующей точке, для которой находится производная. В этом случае экспериментальные данные для каждой температуры должны ложиться на одну прямую вне зависимости от степени поликонденсации исходного форполимера.

Результаты подобной обработки данных Вилота [1] представлены на рис. 1, значения рассчитанных по методу наименьших квадратов констант

Таблица 1

Кинетические параметры катализированной и некатализированной конденсации ПКА

Температура, °С	По Вилоту [1]		Наш расчет		
	k_0 , моль ⁻¹ час ⁻¹	k , моль ⁻² час ⁻¹	k_0 , моль ⁻¹ час ⁻¹	k , моль ⁻² час ⁻¹	k^* , моль ⁻² час ⁻¹
229	14	3080	2,1	3800	3600
243	25	4260	5,8	6000	6000
256	40	5450	14,5	7800	8520
273	70	8180	43,0	12 700	14 300

* Рассчитаны по уравнению (2), исходя из предположения о чисто третьем порядке реакции.

k_0 и k — в табл. 1. Там же для сравнения приведены значения этих величин, рассчитанные Вилотом.

Видно, что метод расчета оказывает существенное влияние на абсолютные значения k и, особенно, k_0 .

Принимая максимально возможную ошибку при определении констант равной 15 %, мы рассчитали граничные условия, при которых реакция конденсации ПКА может рассматриваться как катализированная, смешанная или некатализированная. На рис. 2 эти области обозначены цифрами I, II и III соответственно. Пунктирная линия обозначает верхнюю границу области реакции третьего порядка, рассчитанную на основе величин k_0 и k , приведенных в работе [1].

По положению этой границы можно оценить достоверность абсолютных значений констант, рассчитанных нами и Вилотом. Для этого достаточно обработать его результаты по уравнению (2) и сопоставить значения \bar{P} , при которых начнет наблюдаться непостоянство k , с найденными из рис. 2. Зависимость k от \bar{P}_0 приведена на рис. 3, а средние значения k для интервала \bar{P}_0 25–120 — в табл. 1. Легко видеть, что отклонения в величинах k более, чем на 15 %, наблюдаются при значениях \bar{P} , соответствующих верхней границе области катализированной реакции, рассчитанной по нашим значениям k_0 и k .

Какущиеся энергии активации, катализированной и некатализированной конденсации, вычисленные по этим значениям констант, равны 14,7 и 37,9 ккал/моль соответственно, вместо 12,5 и 20,4 ккал/моль по Вилоту [1].

Анализ данных по кинетике конденсации форполимеров аминозантоновой кислоты в закрытой системе и при непрерывном удалении воды, приведенных в работе [1], также показал, что при малых степенях поликонденсации реакция может рассматриваться как чисто катализированная, а при больших — как смешанная. Граница перехода зависит от температуры и находится при 243° в области $\bar{P} \approx 250$, при 256° — ~180–200. Численные же значения k практически совпадают с данными для ПКА — 6600 моль⁻²час⁻¹ (243°) и 8700 моль⁻²час⁻¹ (256°).

С целью подтверждения применимости рассмотренных выше формально-кинетических закономерностей к конденсации ПКА, имеющего неэквивалентное количество амино- и карбоксильных групп (случай наиболее часто встречающийся на практике) и катализитической функции последних, мы исследовали кинетику конденсации форполимеров ПКА, синтезированных в присутствии гексаметилендиамина (ГМД) и адипиновой кислоты (АК). Опыты проводили при 256°. Для того чтобы при обработке экспериментальных данных можно было воспользоваться уравнением, аналогич-

Таблица 2

Некоторые характеристики исходных форполимеров при концентрации регуляторов $5,62 \cdot 10^{-3}$ моль/осново-моль

Регулятор	$[H_2O]_0$ *, вес. %	Низкомолекулярное соединение, %	$[NH_2]_p \cdot 10^3$	$[COOH]_p \cdot 10^3$	\bar{P}^{**} расч	P^{***} эксп
			молль/осново-моль	молль/осново-моль		
ГМД	2	10,5	22,5	11,3	57,4	59,2
	4	10,9	29,7	18,5	41,1	41,6
АК	2	10,8	12,1	23,3	57,4	56,5
	4	10,7	18,4	29,6	41,1	41,7

* $[H_2O]_0$ — начальная концентрация воды в капролактаме перед полимеризацией.

** Рассчитаны по уравнению $P = \frac{1 + \sqrt{1+4K([A_0]_0 + [H_2O]_0 + 2A_0)}}{2([A_0]_0 + [H_2O]_0 + 2A_0)}$, которое легко получается из уравнения (16) работы [11] при условии, что $[H_2O]_p = [H_2O]_0 - 1/P + 2A_0$ [12]. Здесь K — константа амидного равновесия, равная при 255° 480 [12], $[H_2O]_0$ и A_0 — начальные концентрации воды и регулятора, моль/осново-моль, $[H_2O]_p$ — равновесная концентрация воды.

*** Рассчитаны из соотношений

$$P_{NH_2} = \frac{2}{[NH_2]_p + ([NH_2]_p + 2[R(COOH)_2]_0)} \text{ и } P_{NH_2} = \frac{2}{[NH_2]_p + ([NH_2]_p - 2[R(NH_2)_2]_0)}$$

ным соотношению (2), применяли форполимеры с начальной степенью поликонденсации, равной 41 и 57 (табл. 2).

Хорошее соответствие между $\bar{P}_{\text{эксп}}$ и $\bar{P}_{\text{расч}}$ позволяет считать, что концентрации COOH-групп равны ($[NH_2]_p - 2[R(NH_2)_2]_0$) и ($[NH_2]_p + 2[R(COOH)_2]_0$) для полимеров с ГМД и АК соответственно.

При неэквивалентном количестве амино- и карбоксильных групп выражение для скорости конденсации ПКА запишется в виде:

а) избыток карбоксильных групп, катализ карбоксильными группами

$$-\frac{da}{dt} = k \cdot a (a + [R(COOH)_2]_0)^2 \quad (5)$$

б) избыток аминогрупп, катализ аминогруппами

$$-\frac{da}{dt} = k' a^2 (a + [R(COOH)_2]_0) \quad (6)$$

в) избыток аминогрупп, катализ карбоксильными группами

$$-\frac{da}{dt} = ka (a - [R(NH_2)_2]_0)^2 \quad (7)$$

г) избыток аминогрупп, катализ аминогруппами

$$-\frac{da}{dt} = k' a^2 (a - [R(NH_2)_2]_0) \quad (8)$$

Интегрирование уравнений (5)–(8) дает соответственно

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{[R(COOH)_2]_0} \ln \frac{c}{a} = -[R(COOH)_2]_0 kt + \text{const} \quad (9)$$

$$\frac{1}{a} - \frac{1}{[R(COOH)_2]_0} \ln \frac{c}{a} = + [R(COOH)_2]_0 k' t + \text{const}_1 \quad (10)$$

$$\frac{1}{c} + \frac{1}{[R(NH_2)_2]_0} \ln \frac{c}{a} = [R(NH_2)_2]_0 k t + \text{const} \quad (11)$$

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{[R(NH_2)_2]_0} \ln \frac{c}{a} = - [R(NH_2)_2]_0 k' t + \text{const}_1 \quad (12)$$

Здесь a и c — текущие концентрации амино- и карбоксильных групп, а $[R(NH_2)_2]$ и $[R(COOH)_2]_0$ — начальные концентрации регуляторов, г-экв/осново-моль.

Данные по изменению концентрации аминогрупп в ходе конденсации форполимеров приведены на рис. 4, а результаты их обработки по уравнениям (9) — (12) — на рис. 5.

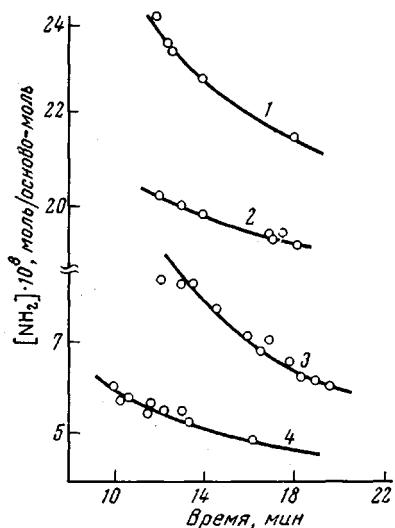


Рис. 4. Изменение концентрации аминогрупп при конденсации форполимеров ПКА, имеющих избыток амино-(1, 2) и карбоксильных групп (3, 4) при степенях поликонденсации 42 (1, 3); 59 (2) и 57 (4).

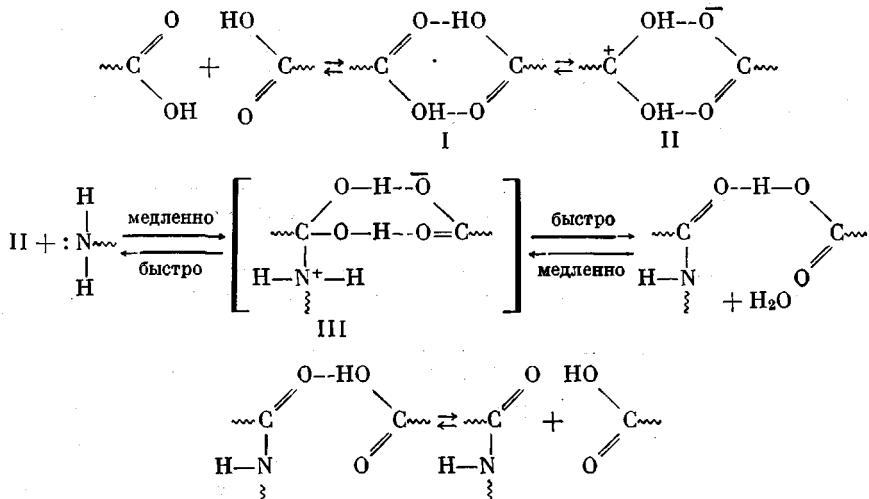
Поскольку $[R(NH_2)_2]_0 = [R(COOH)_2]_0$, то при $\bar{P}_0 = \text{const}$ постоянные интегрирования в уравнениях (9) и (11); (10) и (12) также равны и, следовательно, экспериментальные точки должны ложиться на одну прямую вне зависимости от того, принадлежат ли они образцам с избытком амино- или карбоксильных групп. Из рис. 5 видно, что это условие выполняется только в случае катализа карбоксильными группами, а численные значения k , рассчитанные из наклона прямых (табл. 3), хорошо согласуются с вычисленными по данным Вилота (табл. 1).

Таким образом, можно считать установленным, что конденсация ПКА в расплаве протекает как смешанная — катализированная и некатализированная — реакция, у которой вклад отдельных составляющих в общую скорость процесса зависит от температуры и степени поликонденсации макромолекул (концентрации активных концевых групп), а катализитические функции выполняет карбоксильная группа.

Выявленные в работе [1] и подтвержденные здесь кинетические закономерности конденсации ПКА в расплаве не противоречат имеющимся данным по кинетике поликонденсации дикарбоновых кислот с диаминами в растворе [13—15], согласно которым конденсация подчиняется закономерностям реакций второго порядка. Дело в том, что в указанных работах использовался очень кислый растворитель (крезол), способный оказывать катализитическое действие, и, следовательно, в этом случае правильнее говорить о реакции псевдовторого порядка [16]. Можно ожидать, что при проведении реакции в аprotонных или основных растворителях она будет подчиняться формально-кинетическим закономерностям, найденным для расплава.

Учитывая очень слабую диссоциацию карбоновых кислот в амидных растворителях [17—19], а также их способность к ассоциации [20] и образованию молекулярных комплексов с амидами [9, 19], механизм катализированного карбоксильными группами полiamидирования можно предста-

вить следующим образом:



При этом лимитирующей является стадия образования переходного комплекса III.

Подобное представление о механизме реакции в известной мере аналогично имеющейся в литературе [21] схеме реакции ацилирования жирных аминов карбоновыми кислотами в присутствии арсиновых и арсоновых кислот.

Установление формально-кинетических закономерностей полиамидирования в расплаве позволяет вполне строго подойти к рассмотрению такого практически важного фактора как влияние природы регулятора на степень дополнительной поликонденсации ПКА при его повторном плавлении в процессе формования волокна.

Теоретический анализ равновесной системы ПКА – H_2O – регулятор [11] показал, что при повторном плавлении полимеров, полученных в присутствии эквимольных количеств различных регуляторов (моно- и диарбоновые кислоты, моно- и диамины, амиды и соли аминов) и одинаковой равновесной влажности расплава, относительное изменение равновесного \bar{P} практически не зависит от природы регулятора. Однако, поскольку в условиях переработки ПКА в волокно, время пребывания полимера в расплавленном состоянии мало, интерес представляет не столько «равновесная», сколько «кинетическая» стабильность продукта. Так как формование волокна проводится при $260\text{--}270^\circ$ и $\bar{P}_0 120\text{--}200$ [22], реакция должна находиться в области смешанного порядка (дважды заштрихованная область на рис. 2).

Если для упрощения расчетов принять, что концентрация воды в расплаве при повторном плавлении постоянна и равна влажности ПКА, идущего на формование, то изменение концентрации концевых групп в процессе дополнительной конденсации можно представить уравнением

$$\frac{dc}{dt} = (k_0' + k'c)(H_2O)_p - (k_0 + kc)c(c \pm b) \quad (13)$$

или

$$\frac{dc}{dt} = (k_0 + k \cdot c)[c_p(c_p \pm b) - c(c \pm b)], \quad (14)$$

так как $(H_2O)_p / K = c_p(c_p \pm b)$.

Здесь c и c_p – текущая и равновесная концентрации карбоксильных групп, b – концентрация регулятора молекулярного веса в случае аминов (+) и в случае карбоновых кислот (-). Интегрирование уравнения (14)

от c_0 до c и от 0 до t приводит к выражению

$$A_1 \ln \frac{c - c_1}{c_0 - c_1} + A_2 \ln \frac{c - c_2}{c_0 - c_2} + A_3 \ln \frac{c - c_3}{c_0 - c_3} = kt \quad (15)$$

Здесь c_1 , c_2 и c_3 — корни кубического уравнения, представляющего правую часть выражения (14).

$$A_1 = \frac{c_2 - c_3}{(c_2 - c_3)c_2c_3 + (c_3 - c_1)c_3c_1 - (c_2 - c_1)c_2c_1}$$

$$A_2 = \frac{c_3 - c_1}{(c_2 - c_3)c_2c_3 + (c_3 - c_1)c_3c_1 - (c_2 - c_1)c_2c_1}$$

$$A_3 = \frac{c_1 - c_2}{(c_2 - c_3)c_2c_3 + (c_3 - c_1)c_3c_1 - (c_2 - c_1)c_2c_1}$$

Используя уравнение (15) и соотношения, связывающие среднечисленную степень поликонденсации ПКА с количеством концевых групп [11],

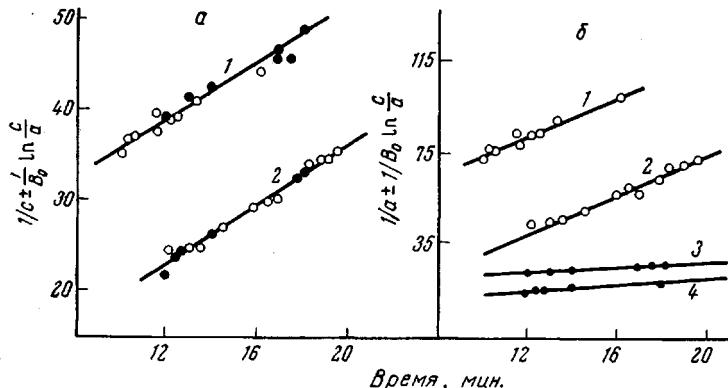


Рис. 5. Результаты обработки экспериментальных данных по уравнениям (9), (11) (а) и (10), (12) (б) при $P_0 = 57$ (1); 42 (2, 4) и 59 (3), светлые точки — избыток карбоксильных групп, темные — аминогрупп

мы рассчитали (без учета реакции деполимеризации) кинетические кривые изменения \bar{P} при равных начальных \bar{P}_0 (рис. 6, а) и эквимольных количествах различных регуляторов (рис. 6, б).

В обоих случаях концентрация воды была принята равной 0,16% при получении полимера и 0,047% при дополнительной конденсации, а температура 260°. Такие условия довольно близки к реальным при получении ПКА и формировании из него волокна [22—24].

Из кривых, приведенных на рис. 6, а, следует, что при нагревании частично высущенных ПКА, имеющих одинаковую начальную степень поликонденсации (количество введенного регулятора уменьшается в ряду: диамин (дикарбоновая кислота) > амин (монокарбоновая кислота) > амид (соль амина и карбоновой кислоты)), прирост \bar{P} за 20–30 мин. (время нахождения расплава в формовочных головках) уменьшается в ряду: дикарбоновая кислота < амид (соль амина и карбоновой кислоты) < монокарбоновая кислота < моноамин < диамин, оставаясь в любом случае существенно ниже прироста, характерного для полимера, полученного без регулятора. Нагревание же ПКА, полученных в присутствии эквимольных количеств регуляторов (начальные степени поликонденсации в этом случае резко отличаются при использовании амидов, моно- и двухосновных соединений), сопровождается приростом \bar{P} , уменьшающимся в ряду: дикарбоновая кислота < монокарбоновая кислота < амин = диамин = амид.

Имеющиеся в литературе данные по повторному плавлению ПКА, полученных в присутствии моно- и дикарбоновых кислот [25, 26] и аминов [26, 27], хорошо согласуются с приведенными выше. В то же время, утверждение об очень высокой стабильности ПКА, синтезированного в присутствии уксуснокислого бутиламина [26, 28], и большей стабильнос-

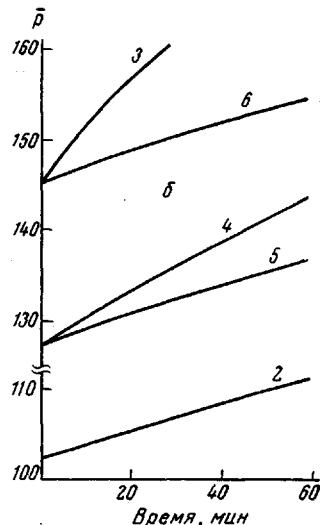
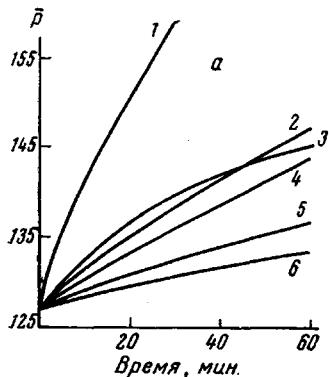


Рис. 6. Влияние природы регулятора на кинетику дополнительной конденсации ПКА при равных начальных \bar{P} (а) и равных начальных концентрациях регуляторов (б):

1 — без регулятора; 2 — амид или соль амина; 3 — дикарбоновая кислота; 4 — монокарбоновая кислота; 5 — моноамин; 6 — диамин

ти полимера, полученного в присутствии только воды, по сравнению с ПКА, полученным в присутствии водных растворов уксусной и адициновой кислот [26], являются, очевидно, следствием экспериментальных ошибок.

Экспериментальная часть

В работе использовали товарный капролактам, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 7850-63, АК, дважды перекристаллизованную из воды, и свежеперегранный ГМД. Показатели чистоты последних соответствовали литературным данным.

Форполимеры получали полимеризацией капролактама в ампулах при $255 \pm 0,3^\circ$ в специальном вращающемся термостате, обеспечивающем достаточно хорошее перемешивание реакционной массы. После охлаждения блоки полимера разрезали на диски толщиной 1 мм, помещали их (по 2–3 г) в пробирки, которые вакуумировали до остаточного давления 0,3 мм при 140° в течение 6 час. и запаивали без нарушения вакуума. Остаточная влажность полимера, определенная методом Фишера, находилась в пределах 0,05–0,07%.

Ампулы с форполимером предварительно подогревали до 200° в течение 20 мин., а затем помещали в термостат, где поддерживали рабочую температуру, равную $256 \pm 0,5^\circ$. Время, необходимое для расплавления полимера и нагрева его до температуры реакции, составляло 7–8 мин. С целью быстрого прекращения реакции ампулы помещали в металлические гильзы, охлаждаемые снегом.

Для анализа использовали образцы со временем реакции от 10 до 20 мин.

Определение концевых аминогрупп проводили по известной методике [29], а низкомолекулярных соединений — по методике, описанной ранее [27].

Ивановский химико-технологический
институт

Поступила в редакцию
22 X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Wiloth, Kolloid-Z., 160, 48, 1958.
2. P. H. Hermans, D. Heikens, P. F. Velden, J. Polymer Sci., 30, 81, 1958.
3. J. Champetier, R. Vergoz, Rec. trav. chim., 69, 85, 1950.
4. R. Vergoz, Ann. chim., 8, 101, 1953.
5. J. Charles, J. Colonge, G. Descotes, Compt. rend., 256, 3107, 1963.
6. J. F. Pied, Ann. chim., 15, 469, 1960.

7. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 119.
8. D. Heikens, P. H. Hermans, G. M. Want, J. Polymer Sci., 44, 437, 1960.
9. Ch. A. Kruissink, Chem. weekbl., 56, 141, 1960.
10. K. G. Wynne, J. Chem. Soc., 1958, 2934.
11. Л. Н. Мизеровский, Ю. С. Пайкачев, Высокомолек. соед., А12, 761, 1970.
12. Л. Н. Мизеровский, Ю. С. Пайкачев, В. М. Харитонов, А. А. Колесников, Высокомолек. соед., А13, 1109, 1971.
13. Г. Н. Челнокова, С. Р. Рафикова, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 64, 353, 1949.
14. В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1002.
15. Л. В. Пивоварова, Б. А. Жубанов, Л. В. Ким, О. Г. Курмангалиев, Г. И. Бойко, Высокомолек. соед., Б11, 605, 1969.
16. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 121.
17. С. М. Петров, Ю. И. Уманский, Ж. физ. химии, 41, 1374, 1967.
18. J. Juillard, A. Mallet, Compt. rend., C264, 2098, 1967.
19. M. Mandel, P. Decroly, Nature, 182, 794, 1958.
20. F. E. Harris, B. J. Alder, J. Chem. Phys., 21, 1306, 1953.
21. А. Ф. Коломиец, Н. К. Близицкая, Р. В. Стрельцов, Н. Ф. Савенков, Л. А. Калуцкий, Ж. прикл. химии, 42, 963, 1969.
22. К. Е. Фишман, Н. А. Хузин, Производство волокна капрон, «Химия», 1967, стр. 50, 78, 81.
23. Г. Кларе, Э. Фрицше, Ф. Гребе, Синтетические полиамидные волокна, «Мир», 1966, стр. 173.
24. З. А. Роговин, Основы химии и технологии химических волокон, т. II, «Химия», 1964, стр. 72.
25. R. Schrotth, R. Beuer, Faserforsch. und Textiltech, 16, 552, 1965.
26. Л. Александру, М. Коман, Т. Ризеску, Г. Попович, Химич. волокна, 1962, № 4, 4.
27. Л. Н. Мизеровский, Ю. М. Базаров, В. Г. Силантьева, В. М. Харитонов, Высокомолек. соед., А15, 1691, 1973.
28. Н. Д. Каторжнов, Г. И. Кудрявцев, Е. Ф. Кузина, Т. П. Лазуткина, Химич. волокна, 1965, № 4, 20.
29. Аналитическая химия полимеров, под ред. Г. Клайна, т. I, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 275.