

## K problému stability polyizoprénu z hľadiska radikálových procesov\*

A. TRÁČ, V. KELLÖ

*Vedecký ústav pri Katedre fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,  
Bratislava*

Stabilitu polyizoprénu možno posúdiť z dvoch hľadísk. Fyzikálny stav systému polymér—prostredie (teplota, prijatá svetelná energia, stupeň kryštalinity) a chemická povaha prímiesí (kyslík a iné absorbované plyny, neodstránené produkty po rozklade katalyzátorov, množstvo, druh, vzájomný pomer stabilizátorov) predstavujú sekundárne faktory. Naproti tomu primárne faktory, určujúce termooxydačnú odolnosť polyméru, sú dané jeho štruktúrou, reaktivitou koncových skupín a súvisia teda bezprostredne s priebehom a spôsobom ukončenia polymerizácie. V spolupráci s Výskumným ústavom syntetického kaučuku v Gottwaldove sme dospeli k záveru, že kým stabilita podmienená primárnymi faktormi nie je dostatočne vysoká, nie je možné dodatočnou úpravou ani pri optimálnom prihliadnutí na všetky sekundárne faktory natolko zvýšiť stabilitu polyméru, aby vyhovoval technickým požiadavkám.

Primárne i sekundárne faktory stability súvisia s radikálovými procesmi, ktoré sa uplatňujú rôznou mierou, čo v širokom intervale mení stabilitu polyméru. V ďalšom zhodnotíme uvedené faktory pri rozličných vzorkách polyizoprénu, syntetizovaných na báze organokovových katalyzátorov [1—3], s prihliadnutím na hladinu makroradikálov a ich reaktivitu bez kyslíka a v prítomnosti kyslíka za zvýšenej teploty.

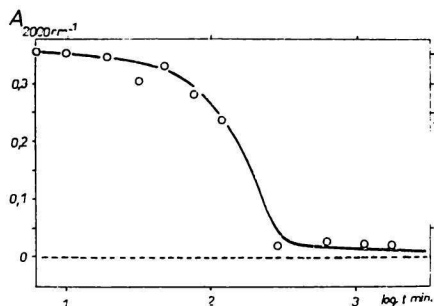
### Experimentálna časť

Pre štúdium oxydačnej stability polyizoprénu sa upravila experimentálna technika, ktorú sme pôvodne vypracovali pre prírodný kaučuk [4—6]. Skúmali sa vzorky zahraničného pôvodu Ameripol-SN (vysoký obsah 1,4-*cis*-izoméru, ca 2 % antioxydantov, 0,1 % Ti, 0,2 % Al ako zvyšky po katalyzátoroch), Shell Isoprene 300 (syntetizovaný na báze butyllítia, s nízkym obsahom [pod 0,5 %] antioxydantov), Shell Isoprene 305 (ca 2 % antioxydantov), SK-I-3 (0,45 % Ti, 0,15 % Al, 2 % antioxydantov), SK-I-3-IV (0,35 % Ti, 0,04 % Al, 2 % antioxydantov). Tuhé filmy sa pripravili z 2—4 % roztokov v benzéne. Pokiaľ sme použili domáci polyizoprén PG, filmy sa pripravili z emulzie zriedenej hexánom (4 %) tesne po ukončení polymerizácie.

Pre jednu sériu neprerušovaného kinetického testu sa pripravilo 8 filmov o definovanej

\* Prednesené na Konferencii o chemických premenách polymérov v Smoleniciach 12.—15. 9. 1962.

hrúbke, ktorá sa kontrolovala spektroskopicky [7]. Filmy sa zhotovili rotačnou metódou [7] alebo z málo viskózných roztokov voľným odparením na doštičkách z NaCl v dusíkovej atmosfére. Tepelne oxydačné testy sa robili vo vzdušných termostatoch pri  $125 \pm 1$  °C. Priebeh oxydácie sa sledoval na základe extinkcie absorpčného pásu skupín C=O ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) a O—H ( $3360\text{ cm}^{-1}$ ), meranej na infračervenom spektrometri Perkin—Elmer 12 B. Korekcia na hrúbku a rozptyl sa urobila obvyklým spôsobom. Pokiaľ vo vzorkách bola kyselina fosforečná ako zvyšok z procesu polymerizácie, spektrá sú v meraných oblastiach prekryté absorpciou, ktorá sa pri zvýšenej teplote po čase stráca (obr. 1).



Obr. 1. Závislosť extinkcie pri  $2000\text{ cm}^{-1}$  od času pri  $125$  °C pri polyizopréne s obsahom kyseliny fosforečnej (korekčný diagram).

Toto prekrytie súvisí s prítomnosťou viazanej vody. Tento efekt vnáša do stanovenia počiatočného priebehu kinetických kriviek určité skreslenie, ktoré možno kompenzovať korekciou na základe extinkcie pri  $2000\text{ cm}^{-1}$ .

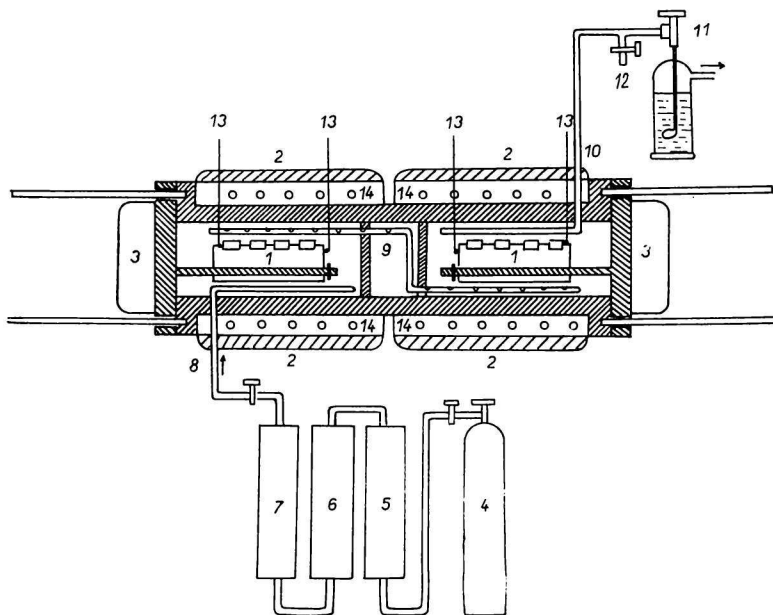
Vzorok sa obohatil makroradikálmi pri zvýšenej teplote technikou vypracovanou pre prírodný kaučuk [8—10]. Jedna séria filmov na doštičkách z NaCl umiestená na hliníkovom bloku sa zasunie do autoklávu, cez ktorý pod tlakom (4 atm) prúdi dusík, účinne zbavený stôp kyslíka a vlhkosti (meď  $600$  °C, silikagél). Vzorok v autokláve sa pred vyhriatím zbaví stôp sorbovaného kyslíka viacnásobnou striedavou evakuáciou a presýtením čistým dusíkom (tlak 4 atm). Proces termického obohatenia prebiehal najčastejšie pri  $140$  °C po dobu 1500 minút. Hliníkový blok o značnej tepelnej kapacite umožňuje preložiť celú sériu vzoriek z autoklávu do vzdušného termostatu bez prechodného zníženia teploty, čo by mohlo viesť k čiastočnému poklesu hladiny radikálov. Autokláv je dvojdielny (obr. 2), čo umožňuje realizovať dve paralelné série meraní pri zmene jedného parametra (čas, teplota, koncentrácia prímiesi).

Pri hodnotení vplyvu produktov rozkladu katalyzátorov typu  $\text{AlR}_2\text{Cl} \cdot \text{TiCl}_3$  sa tieto po rozklade alkoholmi (metanol, izopropanol, butandiol) pridali do benzénového roztoku prírodného kaučuku (2 % na váhu kaučuku), z ktorého sa pripravovali filmy pre oxydačné testy.

Ako „lapač“ radikálov sa použil stabilný voľný radikál  $\alpha, \alpha'$ -difenyl- $\beta$ -pikrylhydrazyl (DPPH). Tento sa rozpustil v benzéne (0,3—1 % na váhu polyméru), do ktorého sa potom pridal skúmaný polymér.

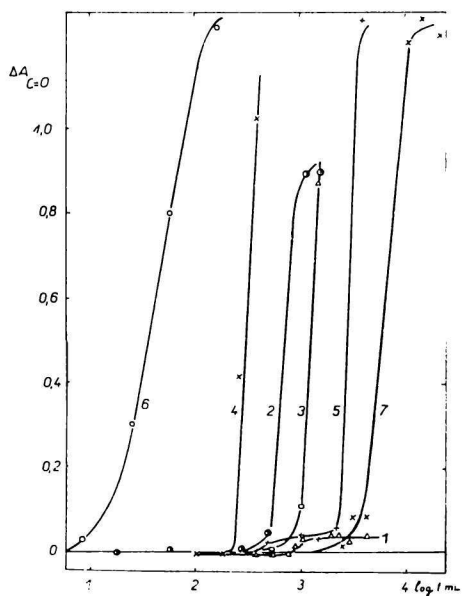
## Výsledky a diskusia

Termooxydačná stabilita sa posudzuje podľa tvaru kinetických kriviek, charakterizovaných dĺžkou indukčnej periódy a výškou stacionárnej časti.



Obr. 2. Autokláv pre tepelné spracovanie dvoch paralelných sérií vzoriek v inertnom plyne (3—5 atm) pri teplotách do 200 °C.

1. zasúvacie hliníkové bloky, 2. vyhrievanie, 3. vyhrievané príruby na zasúvacom zariadení, 4. tlaková fľaša s dusíkom, 5. silikagél, 6. medené stružliny (600 °C), 7. filter zo sklenej vaty, 8. vstup dusíka, 9. prestup dusíka medzi oddelenými časťami, 10. výstup dusíka, 11. redukčný ventil s farebným indikátorom koncentrácie stop kyselíka, 12. vákuum, 13. termočlánky, 14. vodné chladenie.



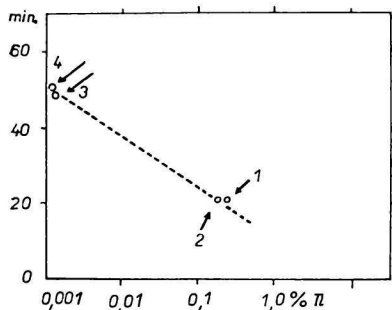
Áko vidieť na obr. 3, tieto parametre sa pri rozličných vzorkách menia v širokom intervale. Napríklad dĺžka indukčnej periódy, ktorá pri rovnakom druhu radikálov súvisí s ich hladinou, mení sa v rozmedzí 0—10 000 minút. Výšky stacionárnej časti kriviek, určené dĺžkou kinetických reťazcov, líšia sa pri rozličných vzorkách až 20 násobne.

Obr. 3. Krivky závislosti extinkcie skupín C=O od času pri rozličných vzorkách polyizoprénu.

1. Ameripol-SN, 2. Shell Isoprene 300, 3. Shell Isoprene 305, 4. SK-I-3, 5. SK-I-3-IV, 6. PG nestabilizovaný, 7. PG stabilizovaný (125 °C, neprerušovaný test).

Zamerali sme sa na posúdenie účinku jednotlivých primárnych a sekundárnych faktorov na stabilitu polyizoprénu.

Po rozložení katalyzátora metanolom, bez dodatočného pridania stabilizátorov, pôvodne nízka stabilita sa zvyšuje pri postupnom vypieraní. Mierou odstránenia rozložených katalyzátorov je analyticky stanovená koncentrácia Ti a Al. Dĺžka indukčnej periódy s poklesom koncentrácie Ti a Al rastie (obr. 4, 5)

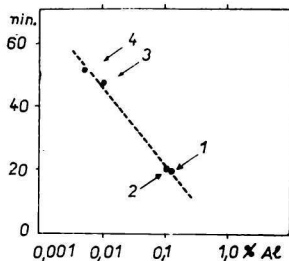


Obr. 4. Závislosť indukčnej periódy oxydácie (vzrastu skupín C=O pri 125 °C) od koncentrácie zvyškového titánu.

1. vzorka nepraná, 2. praná 1 krát, 3. praná 2 krát, 4. praná 3 krát.

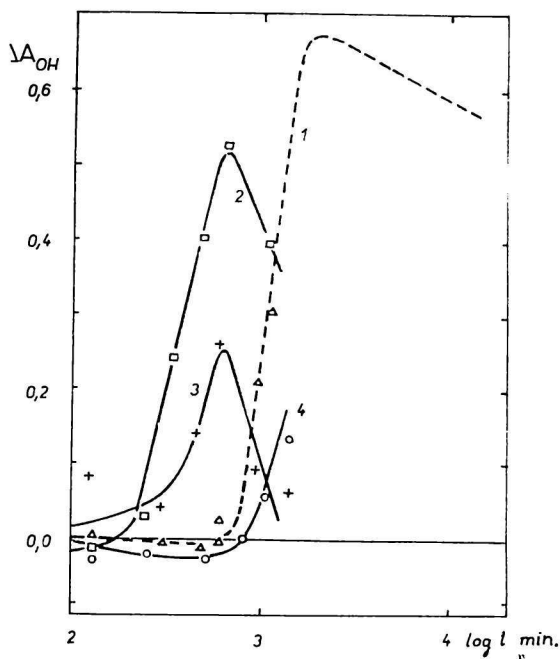
Obr. 5. Závislosť indukčnej periódy oxydácie od koncentrácie zvyškového hliníka.

1. vzorka nepraná, 2. praná 1 krát, 3. praná 2 krát, 4. praná 3 krát.



až po hodnotu okolo 0,01 %. Zníženie koncentrácie pod túto hodnotu už na dĺžku indukčnej periódy prakticky nevlýva, takže len odstránením zvyškov katalyzátora nemožno z polyméru s pôvodne nízkou stabilitou pripraviť technicky vhodnú surovinu.

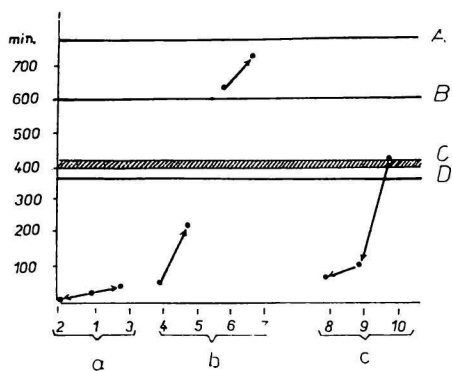
Prešetrili sme efekt rozložených katalyzátorov na stabilitu prírodného kaučuku stabilizovaného prírodnými antioxydantmi. Tento efekt závisí od povahy použitého alkoholu. Zatiaľ čo katalyzátory rozložené izopropanolom a butandiolom podstatne znížili stabilitu (obr. 6), katalyzátor rozložený metanolom dĺžku indukčnej periódy prakticky neovplyvnil. Produkty rozkladu komplexov spôsobujú s najväčšou pravdepodobnosťou rozpad hydroperoxydických skupín, čo sa na kinetických krivkách extinkcie pásu skupín O—H prejaví prudkým poklesom po dosiahnutí maxima. Experiment s produktmi rozkladu katalyzátora metanolom dokazuje, že v prítomnosti vhodného inhibítora možno katalytický vplyv rozkladných produktov paralyzovať.



Ukázalo sa, že pokiaľ polyizoprén zbavený katalyzátorov nie je dostatočne stabilný po ukončení polymerizácie, dodatočné prídanie antioxydantov predlžuje in-

Obr. 6. Závislosť extinkcie absorpčného pásu skupín O—H od času (125 °C, neprerušovaný oxidačný test). 1. prírodný kaučuk, 2. prírodný kaučuk + 2 % Zieglerovho katalyzátora rozloženého izopropanolom, 3. detto, rozklad katalyzátora butandiolom, 4. detto, rozklad katalyzátora metanolom.

dukčnú periódu oxýdácie len mierne. Sekundárne faktory stability teda samy osebe nepodmieňujú dostatočne vysokú stabilitu polyméru. Ako ukázali merania, stabilita súvisí predovšetkým s primárnymi faktormi, danými spôsobom ukončenia polymerizácie, ktorý určuje počet aktívnych centier na polymérnom reťazci, ich štruktúru a reaktivitu vzhľadom na kyslík. Môžeme predpokladať, že tieto centrá sa dezaktivujú, ak sa rozklad katalyzátora uskutočnil za prítomnosti inhibítora, skôr než sa polymér dostal do styku so vzdušným kyslíkom.



Obr. 7. Porovnanie indukčných períod oxýdácie (C=O) pri 125 °C rôzne upravených vzoriek polyizoprénu PG s indukčnými períodami komerčných vzoriek (A. Ameripol-SN, B. SK-I-3, D. Shell Isoprene 300) a prírodného kaučuku (C).

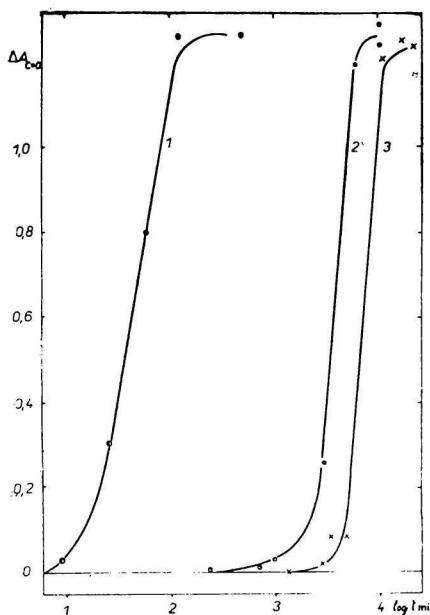
a) PG nestabilizovaný (1. pôvodný, 2. práný vodou, 3. účinne práný metanolom); b) PG stabilizovaný PBN (4, 5. po účinnom vypraní metanolom stabilizovaný dodatočne na vzduchu, 6, 7. stabilizovaný pri rozklade katalyzátora v dusikovej atmosfére); c) prírodný kaučuk + 2 % rozložených katalyzátorov (8. rozklad butandiolom, 9. izopropanolom, 10. metanolom).

Na obr. 7 sú porovnané indukčné periódy rôzne upravených vzoriek polyizoprénu — s prihliadnutím na jednotlivé faktory stability — s indukčnou periódou komerčných vzoriek a prírodného kaučuku.

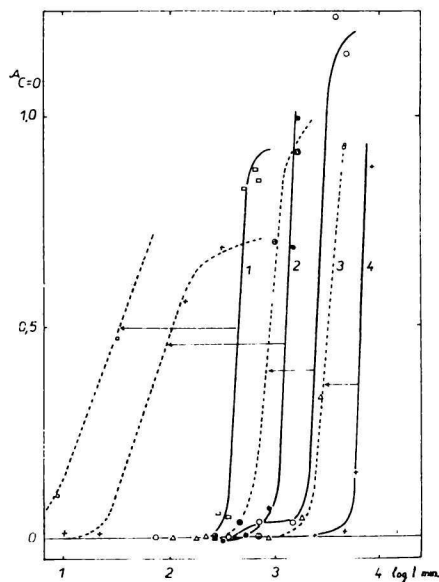
Aj keď technika dezaktivácie viedla k podstatnému predĺženiu indukčnej periódy (nad 1000 minút), neovplyvnila sa v priebehu oxydácie dĺžka kinetických reťazcov, v dôsledku čoho po prekročení indukčnej periódy vzorky sa zoxydovali do vysokého stupňa (obr. 8).

Zamerali sme sa preto na štúdium stability z hľadiska elementárnych radikálových procesov. Po predbežnom termickom spracovaní vzoriek polyizoprénu v inertnej atmosfére, stabilizovaných antioxidantmi, indukčné periódy následnej oxydácie sa skracujú, podobne ako pri prírodnom kaučuku [8] v dôsledku zvýšenia hladiny radikálov nad ich obvyklú stacionárnu koncentráciu (obr. 9). Vznik rezonančných signálov pri týchto podmienkach sa pozoroval aj metódou elektrónovej paramagnetickej rezonancie [11].

Zásadne nový efekt sme pozorovali pri vzorkách bez inhibítorov s relatívne vysokým obsahom Ti, kde indukčná perióda sa po tepelnom spracovaní



Obr. 8. Závislosť extinkcie pásu skupín C=O od času pri 125 °C pri polyizopréne PG. 1. bez stabilizátora, 2. dodatočne stabilizovaný, 3. PG s vysokou primárnou stabilitou, stabilizovaný v dusíkovej atmosfére.



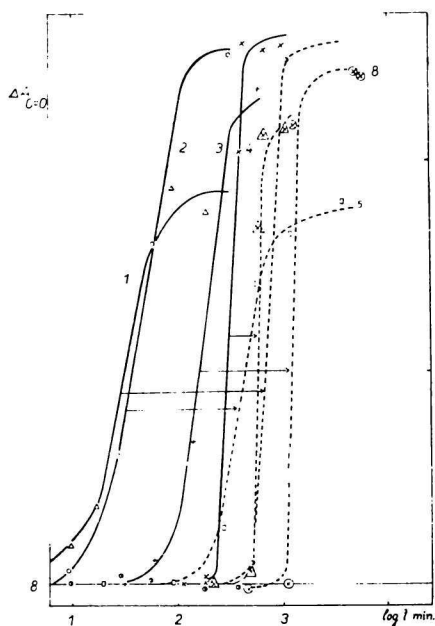
Obr. 9. Skrátenie indukčnej periódy oxydácie pri termickom obohatení polyizoprénu radikálmi v inertnom prostredí.

— kinetické krivky neobohatených vzoriek,  
- - - kinetické krivky vzoriek po obohatení radikálmi.

1—5. Shell Isoprene 300, 2—6. Shell Isoprene 305, 3—7. SK-I-3-IV, 4—8. PG.

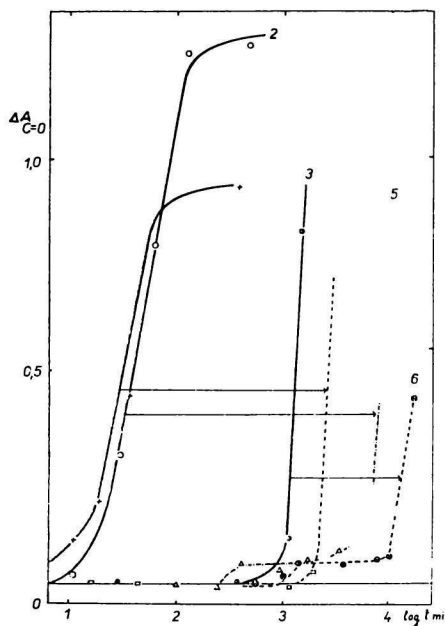
v inertnej atmosfére predĺži (obr. 10). Napríklad pri nízkestabilnom polyméře bez inhibítorov (!) sa indukčná perióda predĺži až o 1000 minút, čo veľmi dobre zodpovedá stabilizovaným komerčným vzorkám. Tento efekt pravdepodobne súvisí s dopolymerizovaním alebo zosietením polyméru v inertnom prostredí za prítomnosti zvyškov katalyzátorov, ako tomu nasvedčujú doteraz nepublikované merania rozpustnosti a napučievania. Javí sa to ako iná cesta k deaktivácii centier citlivých na kyslík. Termický rozklad nerozložených katalytických komplexov možno vylúčiť, keďže efekt predĺženia indukčnej periódy je väčší pri vzorkách s vyšším obsahom Ti (tab. 1).

Vychádzajúc z predpokladu, že je možné zasiahnuť do mechanizmu oxydácie trvalým znížením hladiny makroradikálov v dôsledku ich interakcie s iným stabilným radikálom, preskúmali sme vzorky polyizoprénu, ku ktorým sme pridali DPPH vo funkcii „lapača“ radikálov [12—14]. Znížovanie hladiny polymérnych radikálov v priebehu oxydácie vedie k reakcii s krátkymi kine-



Obr. 10. Predĺženie indukčnej periódy oxydácie po predbežnom tepelnom spracovaní vzoriek v inertnom prostredí.

— vzorky tepelne nespracované,  
 - - - - - po tepelnom spracovaní.  
 1—7. PG bez stabilizátora, rozklad katalyzátora butanolom, 2—5. PG bez stabilizátora, rozklad metanolom, 3—8. PG bez stabilizátora, rozklad kyselinou fosforečnou  
 4—6. SK-I-3.



Obr. 11. Zmena indukčnej periódy oxydácie nestabilizovaného polyizoprénu po pridaní 1 % DPPH.

— vzorky pôvodné,  
 - - - - - vzorky s obsahom DPPH.  
 1—4. PG rozklad katalyzátora butanolom,  
 2—5. detto, rozklad metanolom, 3—6.  
 Shell 305.

Tabuľka 1

Vzorka	Obsah Ti g%	Predĺženie indukčnej periódy (min.)
SK-I-3	0,45	200
PG — rozklad katalyzátora kyselinou fosforečnou	0,42	1000
PG — rozklad butanolom	0,02	450
PG — rozklad metanolom	0,01	130

tickými reťazcami. To sa na kinetických krivkách oxydácie prejaví znížením stacionárnej časti. Tento predpoklad sa plne potvrdil pri všetkých vzorkách so stabilizátorom i bez stabilizátora, a to po pridaní 0,3 — 1 % DPPH (obr. 11). Na kinetických krivkách sa objavujú dve vlny, z ktorých prvá je podstatne nižšia a má obdobný tvar ako pri vzorke Ameripol-SN. Táto charakterizuje prvú etapu, keď kinetické reťazce skracuje „lapanie“ radikálov (scavenger-effect) [15]. Po vyčerpaní „lapača“ radikálov nastáva rýchla oxydácia a vzniká druhá vlna. Po 1500—3000 minútach (pri vzorke Shell Isoprene 305 až po 10 000 minútach) má oxydácia rovnaký priebeh ako pri vzorkách bez „lapača“ radikálov.

Tento výklad potvrdzuje aj štúdium obohatenia vzoriek radikálmi v inertnom prostredí pri zvýšenej teplote v prítomnosti DPPH ako „lapača“ radikálov. Režim takéhoto termického spracovania (čas, teplota, koncentrácia inhibítorov a DPPH) sa dá upraviť tak, že kinetika oxydácie bude mať rovnaký priebeh ako pri vzorkách neobohatených bez „lapačov“ radikálov. Napríklad 0,3 % DPPH odčerpáva v priebehu 1000 minút pri 140 °C takmer všetky generované radikály, takže pri následnej oxydácii nedôjde k zmene indukčnej periódy.

Vykonané experimenty jednoznačne poukazujú na to, že hladina tepelne generovaných radikálov môže v značnej miere kolísať podľa uplatnenia primárnych a sekundárnych faktorov stability.

*Ďakujeme inž. V Svobodovi a inž. L. Rosíkovi z Výskumného ústavu syntetického kaučuku v Gottwaldove za poskytnutie definovaných vzoriek polyizoprénu.*

### Súhrn

Posudzuje sa termooxydačná stálosť polyizoprénu z hľadiska primárnych a sekundárnych faktorov stability. Dĺžka indukčnej periódy oxydácie súvisí



с содержанием продуктов разложения каталитических комплексов. Если подготовленный полимер не является достаточно стабильным, а эффективное удаление стёрт Ti и Al не ведёт к достаточному повышению стабильности. Стабильность тесно связана с процессом окончания полимеризации, т. е. с количеством остаточных активных центров на полимерной цепи. Это предположение проверялось изучением процесса окисления полиизопрена, обогащённого радикалами сверх нормальной стационарной концентрации. В случае полиизопрена без ингибиторов со сравнительно высоким содержанием Ti в условиях температурного генерирования радикалов значительно удлиняется индукционный период окисления. Этот новый эффект объясняется устранением активных центров «добавочной» полимеризацией в инертной среде при 140°C и в присутствии остатков после разложения катализаторов.

Радикальный механизм можно влиять устойчивыми свободными радикалами типа DPPH как „лапа́чи“ снижающими концентрацию макрорадикалов. В их присутствии окисление протекает с короткими кинетическими цепочками, что приводит к существенному снижению ста-

#### О СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИИЗОПРЕНА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

А. Ткач, В. Келлэ

Научный институт при Кафедре физической химии Словацкого политехнического института, Братислава

Обсуждается термоокислительная устойчивость полиизопрена с точки зрения первичных и вторичных факторов стабильности. Продолжительность индукционного периода окисления зависит от содержания продуктов разложения каталитических комплексов. Пока приготовленный полимер сам недостаточно устойчив, даже полное удаление следов Ti и Al не повышает его стабильность в достаточной степени. Стабильность полимера тесно связана с процессом окончания полимеризации, т. е. с количеством остаточных активных центров на полимерной цепи. Это предположение проверялось изучением процесса окисления полиизопрена, обогащённого радикалами сверх нормальной стационарной концентрации. В случае полиизопрена без ингибиторов со сравнительно высоким содержанием Ti в условиях температурного генерирования радикалов значительно удлиняется индукционный период окисления. Этот новый эффект объясняется устранением активных центров «добавочной» полимеризацией в инертной среде при 140°C и в присутствии остатков после разложения катализаторов.

На радикальный механизм можно влиять устойчивыми свободными радикалами типа 1,1'-дифенил-2-пикрилгидразила в качестве «улавливателей», которые понижают содержание макрорадикалов. В их присутствии окисление протекает короткими кинетическими цепочками, что приводит к существенному снижению ста-

ционных частей кинетических кривых окисления одновременным удлинением индукционных периодов. После израсходования «улавливателя» скорость окисления сильно возрастает, что проявляется на кинетической кривой второй волной.

## ZUM PROBLEM DER STABILITÄT DES POLYISOPRENS VOM GESICHTSPUNKT DER RADIKALPROZESSE

A. Tkáč, V. Kellö

Wissenschaftliches Institut beim Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wird die Thermooxydationsbeständigkeit des Polyisoprens vom Gesichtspunkt der primären und sekundären Faktoren der Stabilität beurteilt. Die Länge der Induktionsperiode der Oxydation hängt mit dem Gehalt an Produkten der Zersetzung der katalytischen Komplexe zusammen. Sofern das hergestellte Polymer als solches nicht ausreichend stabil ist, führt auch eine wirksame Beseitigung der Ti- und Al-Spuren nicht zu einer hinreichenden Erhöhung der Stabilität. Die Stabilität steht in einem engen Zusammenhang mit dem Prozess der Beendigung der Polymerisation, d. i. mit der Anzahl der aktiven Restzentren an der polymeren Kette. Diese Annahme wurde durch das Studium des Oxydationsprozesses von Polyisopren nachgewiesen, das über die übliche stationäre Konzentration durch Radikale angereichert wurde. Beim Polyisopren ohne Inhibitoren mit einem relativ hohen Gehalt an Ti unter Bedingungen einer thermischen Generation der Radikale verlängert sich die Induktionsperiode der Oxydation wesentlich. Dieser neue Effekt wird durch die Beseitigung der aktiven Zentren in einem inerten Medium bei 140 °C in Gegenwart von Resten nach der Zersetzung der Katalysatoren erklärt.

Der Radikalmechanismus lässt sich durch stabile freie Radikale des Typs DPPH, als „Fänger“, die das Niveau der Makroradikale erniedrigen, beeinflussen. In deren Gegenwart verläuft die Oxydation mit kurzen kinetischen Ketten, was zu einer wesentlichen Erniedrigung der stationären Teile der kinetischen Kurven der Oxydation bei gleichzeitiger Verlängerung der Induktionsperioden führt. Nach Erschöpfung der „Fänger“ wächst die Oxydationsgeschwindigkeit heftig an, was auf der kinetischen Kurve durch eine zweite Stufe zum Ausdruck gelangt.

## LITERATÚRA

1. Ziegler K., Gellert G., *Angew. Chem.* **67**, 426 (1955).
2. Ziegler K., NSR pat. 931 107 (1955).
3. Ziegler K., Köster R., NSR pat. 925 348 (1955).
4. Kellö V., Tkáč A., Hrivíková J., *Collection* **21**, 128 (1956).
5. Tkáč A., Kellö V., *Collection* **21**, 291 (1956).
6. Tkáč A., Kellö V., Hrivíková J., *Chem. zvesti* **8**, 3 (1954); *Rubber chem. Technol.* **28**, 989 (1955).
7. Kellö V., Tkáč A., *Chem. zvesti* **7**, 129 (1953).
8. Tkáč A., Kellö V., *Trans. Faraday Soc.* **55**, 1211 (1959).

9. Tkáč A., Kellö V., *J. Polymer Sci.* **31**, 291 (1958).
10. Tkáč A., Frait Z., *Preprints of Papers the Fifth International Symposium on Free Radicals*. Uppsala, July 6—7, 1961.
11. Tkáč A., Frait Z., Ondris M., *Chem. zvesti* **17**, 81 (1963).
12. Ovenal D. W., *J. Polymer Sci.* **49**, 225 (1961).
13. Henglein A., Boyson M., *Makromol. Chem.* **20**, 83 (1956).
14. Turska E., Polowinski S., *J. Polymer Sci.* **58**, 839 (1962).
15. Turner D. T., *J. Polymer Sci.* **27**, 503 (1958).

Do redakcie došlo 22. 11. 1962

*Adresa autorov:*

*Doc. dr. inž. Alexander Tkáč, prof. dr. Vojtech Kellö, Vedecký ústav pri Katedre fyzikálnej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.*