

STANOVENIE ZDANLIVÝCH KONŠTÁNT PRENOSU DIALKYLXANTOGÉN-DISULFIDOV PRI NÍZKOTEPLOTNEJ EMULZNEJ KOPOLYMERIZÁCIÍ BUTADIÉNU SO STYRÉNOM

ŠTEFAN KAMENÁR

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Úvod

Riadenie kopolymerizácie pri výrobe syntetických kaučukov je najbežnejším spôsobom, akým sa dajú zlepšiť mechanické vlastnosti a spracovateľnosť vyrobeného produktu. Zlá spracovateľnosť neregulovaných syntetických kaučukov je zapríčinená vysokou molekulovou váhou polyméru a silným rozvetvením lineárnych reťazcov. Pridaním účinného regulátora ako prenášača reťazca do kopolymerizačnej násady je možné odstrániť spomínané ťažkosti a tak získať polymér o požadovanej molekulovej váhe a stupni rozvetvenia.

Účinnosť regulátora môžeme najlepšie charakterizovať tzv. konštantou prenosu. Rýchlosť prenosu reťazca možno kvantitatívne vyjadriť absolútnou rýchlostnou konštantou prenosu. Táto sa však veľmi ťažko stanovuje, a preto sa najčastejšie pracuje s tzv. relatívnou konštantou prenosu, ktorá je bezrozmerným pomerom absolútnych rýchlostných konštant prenosu k_4 a rastu k_2 [1]:

$$K = \frac{k_4}{k_2}$$

Ak sa kopolymerizácia robí v emulznom systéme, zistené hodnoty relatívnych konštant prenosu sa nazývajú zdanlivými konštantami prenosu, lebo závisia od zloženia emulzného systému.

Za ideálny regulátor sa považuje taká látka, ktorej hodnota relatívnej, resp. zdanlivej konštanty prenosu sa rovná jednej. Takýto regulátor ubúda z polymerizačného systému rovnomerne a reguluje cez celú dobu polymerizácie. Čím sú hodnoty zdanlivých konštant prenosu vyššie než jedna, tým rýchlejšie ubúdajú regulátory z polymerizačného systému a tým horšie majú regulačné vlastnosti.

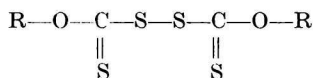
Pri štúdiu syntetického kaučuku sa už skúmali regulačné schopnosti mnohých látok. Napríklad skúmali sa aromatické uhľovodíky [2] a halogenované uhľovodíky [3], pri ktorých sa zistilo, že sú málo účinné. Oveľa účinnejšie sú alifatické merkaptány, a to primárne a terciárne od C_4 — C_{16} [4—11]. Dodecylmerkaptán a zmes terciárnych merkaptánov C_{12} — C_{16} sa používa ako regulátor pri výrobe syntetického kaučuku typu GR—S [12]. Účinnými regulátormi sú aj aromatické merkaptány [13, 14]. R. M. Pierson so spolupracovníkmi [15, 16] sledoval regulačné účinky alifatických a aromatických disulfidov a zistil, že sú omnoho menej účinné než merkaptány.

Veľmi účinnými merkaptánmi sú aj dialkylxantogéndisulfidy. Diizopropylxantogéndisulfid (diproxid) sa používa priemyslove ako regulátor pri výrobe

syntetického kaučuku typu Buna S 3 [12] a SKS—30A. V systéme SKS—30A bol skúšaný aj dietylxantogéndisulfid ako regulátor [17].

Ďalej sa ako regulátor skúšal kaptax a altax v systéme SKS—30A [18]. V tom istom systéme [19] sa skúšal aj tetraetyltiuramdisulfid.

V tejto práci sa sledoval vplyv alkylových substituentov homologického radu dialkylxantogéndisulfidov všeobecného vzorca:



na hodnotu zdanlivej konštanty prenosu pri nízkoteplotnej emulznej kopolymerizácii butadiénu so styrénom.

Experimentálna časť

Pracovalo sa s 99,1 % butadiénom s obsahom 0,4 % iných nenасыtených látok a s 99,81 % styrénom. Čistota butadiénu sa stanovila chromatografickou adsorpčnou analýzou, čistota styrénu pomocou octanu ortuťnatého. Analýzu urobili vo VÚSK v Gottwaldove.

Prípravu regulátorov sme už opísali [20]. Celkove sa pripravilo deväť derivátov homologického radu dialkylxantogéndisulfidov: metyl-, etyl-, *n*-propyl-, izopropyl-, *n*-butyl-, izobutyl-, *sek*-butyl-, *n*-amyl- a izoamylderivát.

Emulzná polymerizácia sa v podstate uskutočňovala podľa Neklutina [21], ktorý pracoval s redoxným systémom, kde iniciátorom je kuménhydroperoxyd a aktivátorom železnatý komplex, vznikajúci zo síranu železnatého a sírnika sodného. Predpis sa čiastočne upravil, aby lepšie vyhovoval našim podmienkam práce. Polymerizačná násada mala potom zloženie, ktoré uvádzame v tab. 1.

Tabuľka 1

Látka	Váhové rozdiely
butadién	70
styrén	30
voda	250
kuménhydroperoxyd (100 % -ný)	0,10
diizopropylxantogéndisulfid*	0,33
emulgátor (myristát draselný)	4,70
hydroxyd draselný	0,033
chlorid draselný	0,27
síran železnatý (FeSO ₄ · 7H ₂ O)	0,10
sírník sodný (Na ₂ S · 9H ₂ O)	0,094

* Ostatné regulátory sa dávkovali v rovnakej molárnej koncentrácii ako diizopropylxantogéndisulfid. Do každej polymerizačnej ampulky sa dalo $1,5492 \cdot 10^{-4}$ mólov regulátora.

Polymerizácia sa uskutočňovala v sklenených ampulkách [22] o užitočnom obsahu 50 ml, ktoré boli uzavreté nenapúšťajúcou kaučukovou zátkou. Naplnené ampulky sa otáčali v temperovanom vodnom termostate (+5 °C ± 0,2 °C) vo vertikálnej polohe rýchlosťou 30 ot./min. Pracovalo sa súčasne s deviatimi ampulkami. Podľa potreby sa polymerizácia

v jednotlivých ampulkách prerušovala tak, že sa ich obsah podchladil asi na 0 °C a vyžrážal sa etylalkoholom, v ktorom bol rozpustený hydrochinón (0,62 g/l). Vyzrážaný polymér sa odfiltroval, premyl etylalkoholom a vysušil pri 80 °C do minimálnej váhy. Rýchlosť polymerizácie sa počítala z konverzných kriviek. Vo filtráte sa stanovovalo množstvo prítomného regulátora polarografickou metódou, ktorú opísali D. R. May a L. M. Kolthoff [23]. Pri každej sérii pokusov sa urobil slepý pokus, t. j. určilo sa množstvo regulátora v nepolymerizovanej násade, ktoré sa považovalo za 100 %. Od takto stanoveného množstva regulátora sa počítal jeho úbytok v ostatných ampulkách počas polymerizácie.

Po zistení, že získané výsledky sa dajú s dostatočnou presnosťou reprodukovat', venovala sa potom pozornosť dôkazu, či v tomto systéme neubúda regulátor vedľajšími reakciami, ktoré by ovplyvnili predpokladaný mechanizmus prenosu reťazca. Aby sa dala z úbytku regulátora stanoviť hodnota zdanlivej konštanty prenosu, musí byť splnená podmienka, že regulátor ubúda z polymerizačného systému výlučne v dôsledku prenosu reťazca. Preto sa urobilo niekoľko pokusov s nekompletným emulzným systémom. Raz sa vynechali monoméry, ktoré sa nahradili čistým etylbenzénom, druhý raz zasa iniciačný systém (iniciátor a aktivátor). Dokázalo sa, že regulátor v danom systéme neubúda nijakými vedľajšími reakciami.

Zdanlivé konštanty prenosu sa počítali podľa Smithovho vzťahu [8]:

$$-\ln [S]/[S_0] = -K \ln [M]/[M_0],$$

kde $[S_0]$ = pôvodná molárna koncentrácia regulátora,

$[S]$ = okamžitá molárna koncentrácia regulátora po prerušení polymerizácie,

$[M_0]$ = pôvodná molárna koncentrácia monoméru,

$[M]$ = okamžitá molárna koncentrácia monoméru po prerušení polymerizácie,

K = hodnota zdanlivej konštanty prenosu regulátora.

Hodnoty $-\ln [M]/[M_0]$ sa počítali podľa I. Skeista [24], hodnoty $-\ln [S]/[S_0]$ na základe známej pôvodnej molárnej koncentrácie regulátora a na základe úbytku zisteného počas polymerizácie.

Hodnoty zdanlivých konštánt prenosu sa stanovili grafickým riešením Smithovho vzťahu, a to tak, že na os poradnic sa nanášali hodnoty $-\ln [S]/[S_0]$ a na os úsečiek hodnoty $-\ln [M]/[M_0]$. Experimentálne zistené body tvorili na grafe priamku ($y = ax + b$) a smernica tejto priamky je hodnota zdanlivej konštanty prenosu. Hodnoty a a b sa počítali štatisticky [25]. Pokusy sa robili paralelne a ich aritmetické priemery sa brali za konečné hodnoty.

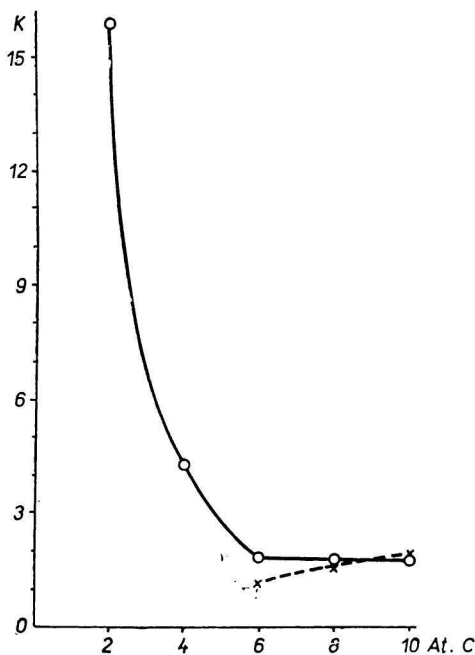
Výsledky a diskusia

Zistené hodnoty zdanlivých konštánt prenosu K jednotlivých derivátov homologického radu dialkylxantogendisulfidov uvádza tab. 2.

Tabuľka 2

Regulátor (derivát)	K	Regulátor (derivát)	K
metyl-	15,86	izobutyl-	1,573
etyl-	4,23	sek-butyl-	1,565
<i>n</i> -propyl-	1,815	<i>n</i> -amyl-	1,70
izopropyl-	1,185	izoamyl-	1,85
<i>n</i> -butyl-	1,75		

Závislosť zdanlivých konštánt prenosu jednotlivých regulátorov homologickeho radu dialkylxantogéendisulfidov od počtu atómov uhlíka v obidvoch alkylových skupinách je znázornená na grafe 1.



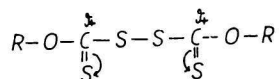
Graf 1. Závislosť hodnoty zdanlivej konštanty prenosu dialkylxantogéendisulfidov od počtu uhlíkových atómov v alkylovej skupine.

o—o—o—o *n*-dialkylxantogéendisulfidy
 x—x—x—x izodialkylxantogéendisulfidy

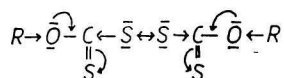
Z grafu vidíme, že hodnota zdanlivej konštanty prenosu pri rôznych dialkylxantogéendisulfidoch závisí od počtu uhlíkových atómov v alkylovej skupine. Takáto závislosť sa však nestotožňuje s výsledkami práce W. V. Smitha [8], ktorý uskutočnil polymerizáciu v štandardnom systéme GR—S pri 50 °C za použitia merkaptánov ako regulátorov. Zistil, že pri nízkych konverziách závisí hodnota zdanlivých konštánt prenosu merkaptánov (ak majú v alkylovej skupine viac uhlíkových atómov ako desať) jedine od rýchlosti, akou difunduje regulátor do monomér-polymérnej častice.

V danom prípade tento vzťah nemožno aplikovať. Tu bude mať podstatne väčší vplyv na hodnotu zdanlivej konštanty prenosu pomerná stabilita molekuly regulátora. Pomernú stabilitu jednotlivých derivátov môžeme veľmi

dobre posúdiť z indukčného účinku ich alkylovej skupiny. Ak sa pozrieme na všeobecný vzorec dialkylxantogéendisulfidu:



vidíme, že uhlíky xantogéendisulfidickej skupiny, na ktorých je síra viazaná dvojitou väzbou, majú veľkú elektrónovú medzeru, vyvolanú predovšetkým neochotou síry vytvárať dvojitú väzbu. Elektrónový defekt týchto uhlíkov spôsobí veľkú deformáciu susedných jednoduchých väzieb (indukčný účinok), ktorý má za následok zvýšenie indukčného účinku alkylových skupín a najmä zoslabenie disulfidickej väzby. Molekula v dôsledku toho pri zrážke s polymérnym radikálom sa najskôr rozštiepi na tomto mieste:



To isté dokázal aj B. A. Dolgoplosk [26] pri diizopropylxantogéendisulfide svojím modelovým pokusom pomocou 2,2-azo-bis-izobutyronitrilu.

Čím väčší indukčný účinok (+I) má alkylová skupina, tým lepšie vyrovnáva elektrónovú medzeru uhlíkov, na ktorých sú naviazané atómy síry v molekule dialkylxantogéendisulfidu, teda tým menej ju musí vyrovnávať síra, ktorá je viazaná jednoduchou väzbou na tých istých uhlíkoch. To znamená, že molekula regulátora sa bude ťažšie štiepiť. Čím stabilnejšia je molekula regulátora, tým pomalšie ubúda z polymerizačného systému a tým je i jeho hodnota zdanlivej konštanty prenosu nižšia.

Veľmi dobre môžeme indukčný účinok rozličných alkylových skupín sledovať napríklad z dipólových momentov. Pre homologický rad alkylochloridov sú tieto uvedené v literatúre [27]. Ich hodnoty ukazuje tab. 3.

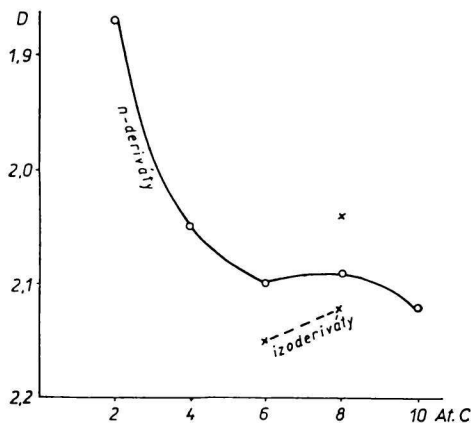
Tabuľka 3

Alkylchlorid	Dipólový moment D	Alkylchlorid	Dipólový moment D
metyl-	1,87	izobutyl-	2,04
etyl-	2,05	sek-butyl-	2,12
<i>n</i> -propyl-	2,10	<i>n</i> -amyl-	2,12
izopropyl-	2,15	izoamyl-	—
<i>n</i> -butyl-	2,09		

I keď sa tieto hodnoty dipólových momentov vzťahujú na alkylochloridy, môžeme ich pre porovnanie použiť, keďže sa pri týchto derivátoch mení iba alkylová skupina, ktorá zapríčiňuje aj zmenu dipólových momentov. Preto

tieto dipólové momenty môžeme považovať aj za hodnoty, ktoré nám udávajú pomerný indukčný účinok jednotlivých alkylových skupín.

Ak si hodnoty týchto dipólových momentov nanesieme do grafu oproti počtu atómov uhlíka v alkylových skupinách (graf 2), zistíme nápadnú podobnosť s grafom 1.



Graf 2. Závislosť hodnoty dipólového momentu alkylochloridov od počtu uhlíkových atómov v alkylovej skupine.

Z toho vyplýva, že indukčný účinok alkylových skupín je v tomto systéme hlavným faktorom, ktorý určuje hodnoty zdanlivej konštanty prenosu jednotlivých členov tohto homologického radu dialkylxantogéendisulfidov. Je samozrejmé, že pri tom sa tu uplatňuje aj vplyv difúzie molekuly regulátora do monomér-polymérnej častice, ale v podstatne menšej miere ako v spomenej práci W. V. Smitha.

Z výsledkov ďalej vyplýva, že rýchlosť difúzie regulátora je takmer pri každom skúmanom deriváte tohto homologického radu dialkylxantogéendisulfidov dostatočná na to, aby v monomér-polymérnych časticiach bol regulátor stále prítomný a jeho ubúdanie potom závisí v prevažnej miere od stability molekuly. Je jasné, že molekula regulátora pri 5 °C, ktorá bola použitou polymerizačnou teplotou, bude podstatne stabilnejšia než pri 50 °C. Práve preto sa môže v danom systéme viac uplatňovať indukčný účinok alkylovej skupiny, ktorý má nakoniec aj najväčší vplyv na úbytok regulátora.

Pri použití diizopropylxantogéendisulfidu ako regulátora sa zistilo [17, 23, 28], že spomaľuje polymerizáciu rovnako ako dietylxantogéendisulfid [17]. V tejto práci sa zistilo, že retardačný účinok je spoločnou vlastnosťou celého homologického radu dialkylxantogéendisulfidov, pričom najnápadnejšie sa to prejavuje pri jeho prvých dvoch členoch.

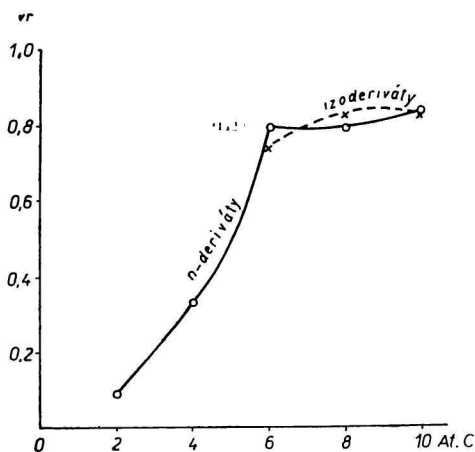
Pre porovnanie vplyvu jednotlivých regulátorov na rýchlosť polymerizácie sa použili hodnoty relatívnej rýchlosti polymerizácie v_r , ktoré sú vlastne

pomeroom príslušných rýchlostí polymerizácie v systémoch s tým-ktorým regulátorom a rýchlosti polymerizácie bez regulátora. Porovnanie jednotlivých polymerizačných rýchlostí, ako aj hodnoty v_r uvádzame v tab. 4.

Tabuľka 4

Regulátor (derivát)	Rýchlosť polymerizácie váh. % konverzie hod.	v_r
metyl-	0,68	0,085
etyl-	2,65	0,332
<i>n</i> -propyl-	6,35	0,794
izopropyl-	5,90	0,738
<i>n</i> -butyl-	6,35	0,794
izobutyl-	6,63	0,829
sek-butyl-	6,68	0,836
<i>n</i> -amyl-	6,73	0,842
izoamyl-	6,75	0,844
bez regulátora	8,00	—

Ak si tieto relatívne rýchlosti polymerizácie znázorníme graficky oproti počtu atómov uhlíka v alkylových skupinách, dostaneme graf 3.



Graf 3. Relatívna rýchlosť polymerizácie v_r v závislosti od počtu uhlíkových atómov v alkylovej skupine regulátora.

Podľa Bagdasarjanovho pravidla [29] o reaktivite monomérov a z nich vytvorených radikálov platí, že čím stálejšia je nejaká molekula, tým reaktívnejší je radikál z nej vytvorený. Ďalej z práce I. M. Kolthoffa, O'Connora a Hansena [30] vyplýva, že ak je v polymerizačnom systéme prítomný účinný regulátor, končenie reťazca a iniciovanie nového reťazca sa deje v prevažnej miere účinkom regulátora a ostatné spôsoby končenia a iniciácie možno

zanedbať. Rýchlosť polymerizácie bude teda v prevažnej miere riadiť rýchlosť adície radikálu regulátora na dvojitú väzbu monoméru. V danom prípade to znamená, že čím väčší indukčný účinok má alkylová skupina v molekule regulátora, tým väčšia bude aj rýchlosť polymerizácie. Napríklad pri dimetylxantogéndisulfide má metylová skupina menší indukčný účinok než vyššie členy spomenutého homologického radu, regulátor pri zrážke s polymérnym radikálom sa rýchlejšie rozpadne a zakončí rastúci reťazec. Avšak takto vytvorený radikál je pomerne stálejší oproti radikálom ťažšie vzniknutým z dialkylxantogéndisulfidov s dlhším alkylovým reťazcom, a preto sa aduje pomalšie na dvojitú väzbu monoméru. Týmto sa polymerizačná rýchlosť veľmi spomaľuje. Na druhej strane zasa di-*n*-amylxantogéndisulfid má pomerne stálejšiu molekulu, ťažšie sa rozpadáva, ale z neho vytvorený radikál je reaktívnejší. Tu teda polymerizácia musí prebiehať rýchlejšie. Ako vidieť na grafe 3, *n*-deriváty homologického radu dialkylxantogéndisulfidov sa podľa tohto vzťahu pomerne dobre riadia. Krivka *izoderivátov* má však opačnú tendenciu. Táto anomália sa zatiaľ nedá jednoznačne vysvetliť. Bude to pravdepodobne kombinovaný účinok niekoľkých faktorov.

Súhrn

V práci sa opisuje stanovenie zdanlivých konštánt prenosu deviatich derivátov homologického radu dialkylxantogéndisulfidov (metyl-, etyl-, *n*-propyl-, *izopropyl*-, *n*-butyl-, *izobutyl*-, *sek*-butyl-, *n*-amyl- a *izoamyl*derivát). Zistilo sa, že tieto hodnoty zdanlivých konštánt prenosu závisia od počtu uhlíkových atómov v alkylových skupinách molekuly regulátora. Táto závislosť sa vysvetľuje na základe stability molekuly regulátora, ktorá je na rozdiel od výsledkov W. V. Smitha hlavným faktorom určujúcim hodnotu zdanlivej konštanty prenosu. Zistená retardácia sa v práci vyhodnotila v zmysle Bagdasarjanovho pravidla o reaktivite monomérov a z nich vytvorených radikálov. Podľa tohto pravidla sa *n*-deriváty pomerne dobre riadili. Pri *izoderivátoch* sa zistila anomália.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЖУЩИХСЯ КОНСТАНТ ПЕРЕНОСА ДИАЛКИЛXАНТОГЕНДИСУЛЬФИДОВ ПРИ НИЗКОТЕПЛОТНОЙ ЭМУЛЬСИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА СО СТИРЕНОМ

ШТЕФАН КАМЕНАР

Кафедра органической технологии Словацкой высшей технической школы
в Братиславе

Выводы

В работе описывается определение кажущихся констант переноса девяти дериватов гомологического ряда диалкилxантогендисульфидов (метил-, этил-, *n*-пропил-, *изо*-

пропил-, *n*-бутил-, изобутил-, сек-бутил-, *n*-амил- и изоамилдеривата). Было обнаружено, что эти значения кажущихся констант переноса находятся в зависимости от количества углеродных атомов в алкиловых группах молекулы регулятора. Было подано объяснение этой зависимости на основании стабильности молекулы регулятора, которая в отличии от результатов В. В. Смита является главным фактором, определяющим кажущиеся константы переноса. Обнаруженная в работе ретардация была оценена в смысле Багдасарьянова правила о реактивности мономеров и из них полученных радикалов. *n*-Мономеры сравнительно хорошо согласовались с вышеприведенным правилом, но у изодеиватов была обнаружена аномалия.

Поступило в редакцию 8. 3. 1960 г.

BESTIMMUNG DER SCHEINKONSTANTEN DER ÜBERTRAGUNG VON DIALKYLXANTHOGENDISULFIDEN BEI DER EMULSIONSKOPOLYMERISATION VON BUTADIEN MIT STYROL BEI NIEDRIGEN TEMPERATUREN

ŠTEFAN KAMENÁR

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Bestimmung der Scheinkonstanten der Übertragung von neun Derivaten der homologen Reihe der Dialkylxanthogendisulfide (Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl-, *Isopropyl*-, *n*-Butyl-, *Isobutyl*-, *sek*-Butyl-, *n*-Amyl- und *Isoamyl*-derivat) beschrieben. Es wurde festgestellt, dass diese Werte der Scheinkonstanten der Übertragung von der Anzahl der Kohlenstoffatome in den Alkylgruppen des Regulatormoleküls abhängig sind. Es wird eine Erklärung dieser Abhängigkeit auf der Grundlage der Stabilität des Regulatormoleküls gegeben, denn zum Unterschied von den Ergebnissen von W. V. Smith stellt diese Stabilität den Hauptfaktor dar, welcher den Wert der Scheinkonstanten der Übertragung bestimmt. Die festgestellte Retardation wurde in dieser Arbeit im Sinne der Bagdasarjanowschen Regel über die Reaktivität der Monomere und der aus ihnen gebildeten Radikale bewertet. Nach dieser Regel richten sich die *n*-Derivate verhältnismässig gut, bei den *Isoderivaten* wurde eine Anomalie festgestellt.

In die Redaktion eingelangt den 8. 3. 1960

LITERATÚRA

1. Mayo F. R., J. Am. Chem. Soc. 65, 2324 (1943). — 2. Gregg R. A., Mayo F. R., Discussions Faraday Soc. 2, 328 (1947). — 3. Graulich W., Becker W., Makromol. Chem. 3, 53 (1949). — 4. Harris W. E., Kolthoff I. M., J. Polymer. Sci. 2, 72 (1947). — 5. Harris W. E., Kolthoff I. M., J. Polymer Sci. 2, 82 (1947). — 6. Kolthoff I. M., Harris W. E., J. Polymer Sci. 2, 41 (1947). — 7. Kolthoff I. M., Harris W. E., J. Polymer Sci. 2, 49 (1947). — 8. Smith W. V., J. Am. Chem. Soc. 68, 2059 (1946). — 9. Smith W. V., J. Am. Chem. Soc. 68, 2064 (1946). — 10. Smith W. V., J. Am. Chem. Soc. 68, 2069 (1946).
11. Sinha P. R., Indian Chem. Soc. 34, 424 (1957). — 12. Breuers W., Luttrupp H., *Buna-Herstellung, Prüfung, Eigenschaften*, Berlin 1954. — 13. Kolthoff I. M.,

- Dale J. W., *J. Polymer Sci.* 3, 400 (1948). — 14. Morton M., Salatielo P. P., Landfield H., *Ind. Eng. Chem.* 44, 739 (1952). — 15. Pierson R. M., Constanza A. J., Weinstein A. H., *J. Polymer Sci.* 17, 221 (1955). — 16. Constanza A. J., Coleman R. J., Pierson R. M., Marvel C. S., King C., *J. Polymer Sci.* 17, 319 (1955). — 17. Škrabal B., *Chem. průmysl* 8, 46 (1958). — 18. Radčenko S. J., Poddubnyj J. Ja., Ljašč R. S., Karadina K. A., *Záv. zpráva VNIISK, č. 3954, 1954.* — 19. Klebanskij A. L., Fomina L. P., *Záv. zpráva VNIISK, č. 3034, 1953.* — 20. Kamenár Š., Vác-lavek V., Gašperík J., *Chem. zvesti* 13, 588 (1959).
21. Neklutin, *Chim. promyšlenost* 1, 57 (1954). — 22. Fryling C. F., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 16, 1 (1944). — 23. May D. R., Kolthoff I. M., *J. Polymer Sci.* 4, 735 (1949). — 24. Skeist I., *J. Am. Chem. Soc.* 68, 1781 (1946). — 25. Jankó J., *Jak vytváří statistika obrazy světa a života II*, Praha 1948. — 26. Dolgoplosk B. A., Brusalinskij B. L., Milovskaja E. B., *Trudy VNIISK, Leningrad 1950—1951*, 168. — 27. Wheland G. W., *The Theory of Resonance and its Application to Organic Chemistry*, New York 1947, 123. — 28. Fordaham J. W. L., O'Neil A. N., Williams R. L., *Can. J. Research.* 27F, 119 (1949). — 29. Bagdasarjan Ch. S., *Ž. fiz. chim.* 23, 1375 (1949). — 30. Kolthoff I. M., O'Connor, Hansen, *J. Polymer Sci.* 15, 459 (1955).

Do redakcie došlo 8. 3. 1960

Adresa autora:

Inž. Štefan Kamenár, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.