

BEZTLAKOVÁ POLYMERÁCIA TRIFLUÓRCHLÓRETYLÉNU V PENTACHLÓRETÁNE

KINETICKÉ VZŤAHY

M. LAZÁR, R. RADO

Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave

V predchádzajúcej práci [1] sme uviedli, že trifluórchlóretylén rozpustený v pentachlórétáne za prítomnosti iniciátorov peroxydového typu polymeruje za atmosferického tlaku. Účelom tejto práce bolo premerať kvantitatívne vzťahy pri uvedenej polymerácii.

Experimentálna časť

Použitá surovina

Trifluórchlóretylén sme pripravili spôsobom opísaným v [1].

Pentachlórétán sme pripravili chloráciou trichlóretylénu; rektifikovali sme ho na vyhrievanej kolóne 30 cm dlhej naplnenej sklenými špirálami, pri refluxnom pomere 1 : 3 až 1 : 5.

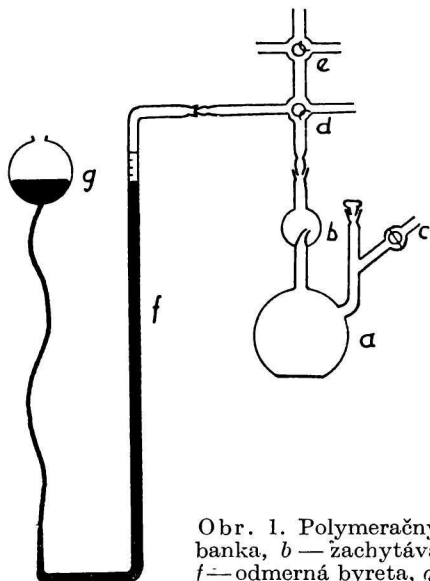
Benzoylperoxyd, ktorý sme použili, obsahoval 6,4 % aktívneho kyslíka.

Použitý *p*-benzochinón bol čistoty p. a.

Metóda merania

Kinetické vzťahy pri polymerácii sme sledovali meraním ubúdajúceho trifluórchlóretylénu v polymeračnom prístroji priebehom polymeračnej reakcie.

Celkovú schému polymeračného prístroja znázorňuje obr. 1.



Obr. 1. Polymeračný prístroj. *a* — polymeračná banka, *b* — zachytávač ortuti, *c*, *d*, *e* — kohúty, *f* — odmerná byreta, *g* — vyrovnávač hladín ortuti.

Pri meraní polymeračnej rýchlosti trifluórchlóretylénu sme postupovali takto: Do temperovanej polymeračnej banky (a) sme napipetovali 3 ml roztoku iniciátora v pentachlórétáne. Po vytemperovaní (3 minúty) na žiadanú teplotu sme polymeračnú banku ďalšie 3 minúty preplachovali (kohúty c, d otvorené) miernym prúdom trifluórchlóretylénu. Súčasne nastávalo nasycovanie roztoku monomérom. Nato sme kohút (c) uzavreli a kohút (d) prepojili na odmernú byretu naplnenú trifluórchlóretylénom. Po vyrovnaní hladín ortuti v byrete (f) vyrovnávačom hladín (g) sme v časových intervaloch odčítali spotrebu monoméru. Odčítavali sme v trojminútových až desaťminútových intervaloch podľa rýchlosti rozpadu iniciátora pri danej teplote, aby sme zachovali konštantnú hladinu koncentrácie iniciátora. Pri každom meraní za určitých podmienok sme spotrebu monoméru odčítavali 4—6 krát za daný časový úsek.

Pri vyhodnocovaní výsledkov merania uvedenou metódou sme brali štyri zjednodušujúce predpoklady:

a) rýchlosť absorpcie trifluórchlóretylénu rozpúšťadlom je za každých teplotných podmienok a pri rozličných koncentráciách iniciátora podstatne vyššia ako polymeračná rýchlosť (rýchlosť spotreby monoméru);

b) rozpustnosť trifluórchlóretylénu v pentachlórétáne sa nemení podstatne v krátkom časovom úseku polymerácie;

c) množstvo kyslíčnika uhlíčitého vzniknuté rozpadom benzoylperoxydu a množstvo chlorovodíka vzniknuté rozpadom pentachlórétanu je zanedbateľné;

d) za polymeračnú reakciu sa považujú i prípadné vedľajšie reakcie trifluórchlóretylénu v danom prostredí.

Touto metódou sme určili polymeračné rýchlosti pri beztlakovej polymerácii trifluórchlóretylénu v pentachlórétáne a inhibičné periódy pri inhibovanej beztlakovej polymerácii trifluórchlóretylénu v pentachlórétáne.

Výsledky

Rozpad benzoylperoxydu v pentachlórétáne

Rozpad benzoylperoxydu sa sledoval v rozličných rozpúšťadlách [2]; údaje o jeho rozpade v pentachlórétáne sme v literatúre nenašli.

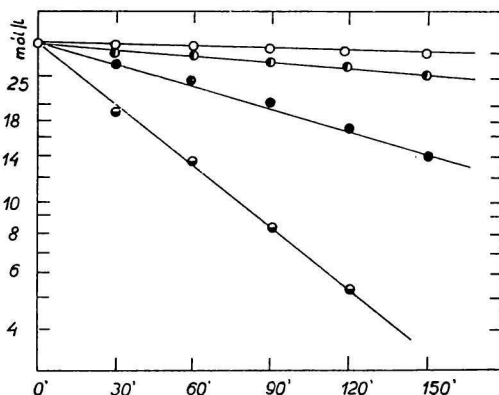
Pri určovaní rýchlostnej konštanty rozpadu benzoylperoxydu v pentachlórétáne a doby polovičného rozpadu pri teplotách 70, 80, 90 a 100 °C sme koncentráciu peroxydu vo vzorkách stanovovali* jodometricky [3]. Výsledky sú zhrnuté v tab. 1.

Tab. 1. Rozpad benzoylperoxydu v pentachlórétáne

čas v minútach		koncentrácia benzoylperoxydu v mól/l						rýchlostná konštantá rozpadu v hod. ⁻¹	doba polo- vičného rozpadu v hodinách
		0	30	60	90	120	150		
tep- lota v °C	70	0,32	0,316	0,311	0,308	0,302	0,298	0,029	23,5
	80	0,32	0,304	0,290	0,276	0,265	0,255	0,095	7,3
	90	0,32	0,274	0,240	0,202	0,170	0,142	0,325	2,14
	100	0,32	0,194	0,134	0,085	0,053	—	0,893	0,78 -

* Pri stanoveniach spolupracoval inž. V. V o r o b j o v.

Rozpad benzoylperoxydu v pentachlóretáne (pri základnej koncentrácii peroxydu 0,32 mólu/l) odpovedá reakcii prvého rádu (graf 1). Aktivačná energia rozpadu benzoylperoxydu v pentachlóretáne je $29,5 \pm 2$ kcal/mól.



Graf 1. Závislosť logaritmu koncentrácie benzoylperoxydu v mólu/l pentachlóretánu od času pri teplotách $\circ$ 70 °C, $\bullet$ 80 °C, $\bullet$ 90 °C a $\bullet$ 100 °C.

V priebehu polymerácie je rozpad benzoylperoxydu rýchlejší. Pri teplote 80 °C pôvodná koncentrácia benzoylperoxydu 0,085 mólu/l sa po dvoch hodinách zníži na 0,059 mólu/l a po ďalších dvoch hodinách na 0,045 mólu/l. Rýchlostná konštanta rozpadu pre daný prípad je $0,155 \text{ hod.}^{-1}$ a doba polovičného rozpadu je 4,47 hodín.

Závislosť polymeračnej rýchlosti trifluórchlóretylénu v pentachlóretáne od koncentrácie benzoylperoxydu pri rozličných teplotách

Uvedenou metódou sme určili polymeračné rýchlosti trifluórchlóretylénu pri koncentráciách iniciátora 0,007–0,160 mólu/l a teplotách 70–100 °C. Pri prepočtoch polymeračných rýchlostí sme trifluórchlóretylén považovali za ideálny plyn. Získané výsledky, z ktorých sme odvodzovali kinetické vzťahy pre beztlakovú polymeráciu trifluórchlóretylénu v pentachlóretáne, uvádzame v tab. 2.

Tab. 2. Hodnoty polymeračných rýchlostí trifluórchlóretylénu v pentachlóretáne pri teplotách 70–100 °C a koncentráciách benzoylperoxydu 0,007–0,160 mólu/l

mól/l [i]	$v_p \cdot 10^5 \text{ mól/l. sek}^{-1}$								[M] mól/l	$K_{vp} \cdot 10^5$
	0,160	0,138	0,101	0,069	0,050	0,035	0,027	0,007		
$[i]^{0,8}$	0,231	0,205	0,159	0,118	0,091	0,068	0,055	0,018		
71,2 °C	3,00	—	1,77	1,22	—	0,85	—	—	0,15	7,1
81,0 °C	4,85	4,65	4,13	3,04	2,48	1,73	—	—	0,11	21,5
91,0 °C	9,00	—	7,63	5,95	4,50	3,90	2,98	—	0,09	48,5
100,6 °C	—	—	—	9,90	9,30	8,05	6,45	2,90	0,07	140,0

Pri teplote 100,6 °C a nulovej koncentrácii iniciátora' sme namerali $v_p = 1,03 \cdot 10^{-5} \text{ mól/l. sek}^{-1}$.

Exponenciálnu závislosť polymeračnej rýchlosti od koncentrácie iniciátora sme stanovili graficky. Vychádzali sme zo vzťahu:

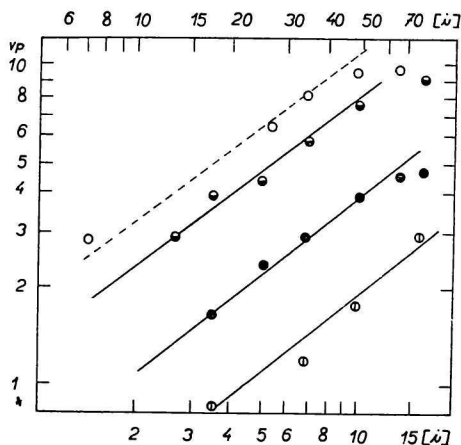
$$v_p = K[i]^n, \quad (I)$$

z ktorého prevedením funkcie do lineárneho tvaru dostaneme:

$$\log v_p = n \log[i] + K' \quad (Ia)$$

Smernica priamky n udáva exponenciálnu závislosť polymeračnej rýchlosti v_p od koncentrácie iniciátora $[i]$.

Lineárne vyjadrená funkcia (Ia) závislosti polymeračnej rýchlosti od koncentrácie iniciátora je zobrazená na grafe 2. Pre teploty 71,2, 81,0 a 91,0 °C exponent funkcie (I) je $n \approx 0,8$. Pre teplotu 100,6 °C nemožno n jednoznačne stanoviť.



Graf 2. Logaritmická závislosť v_p v mól/l sek^{-1} od koncentrácie iniciátora $[i]$ v mól/l pri teplotách $\bigcirc$ 71,2 °C, $\bullet$ 81,0 °C, $\bullet$ 91,0 °C (dolná stupnica $[i]$) a $\bigcirc$ 100,6 °C (horná stupnica $[i]$).

Závislosť polymeračnej rýchlosti trifluórchlóretylénu v pentachlóretáne od 0,8 mocniny koncentrácie peroxydu znázorňuje graf 3.

Rýchlostnú konštantu polymeračnej reakcie K_{vp} za rozličných teplôt sme počítali zo vzťahu:

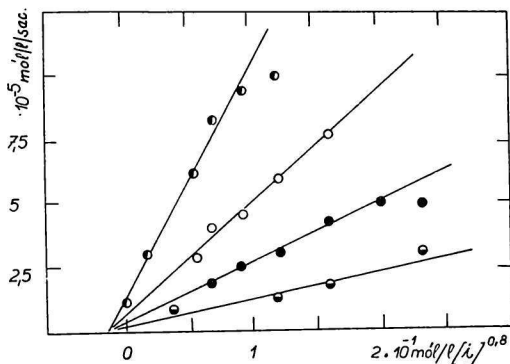
$$v_p = K_{vp} [M] [i]^{0,8},$$

kde $[M]$ je koncentrácia monoméru pri určitej teplote, daná rozpustnosťou trifluórchlóretylénu v pentachlóretáne za tej istej teploty. Koncentrácia monoméru pri určitých teplotách bola extrapolovaná z údajov o rozpustnosti trifluórchlóretylénu v pentachlóretáne [4]. Hodnoty $[M]$ a K_{vp} pri teplotách 71,2, 81,0, 91,0 a 100,6 °C udáva tab. 2.

Na vyjadrenie teplotnej závislosti polymeračnej rýchlosti trifluórchlóretylénu v pentachlóretáne iniciovaného benzoylperoxydom určili sme graficky celkovú aktivačnú energiu polymeračnej reakcie uvedeného systému z Arrheniovej rovnice:

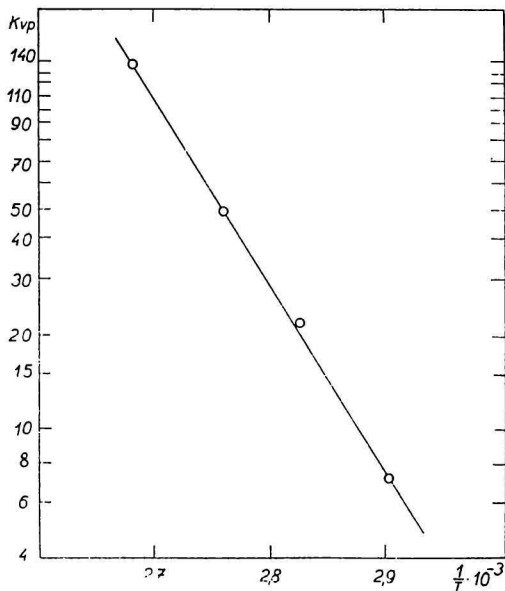
$$K_{vp} = A e^{-E/RT}; \quad \log K_{vp} = -\frac{E}{4,57} \cdot \frac{1}{T} + \log A, \quad (2)$$

kde K_{vp} je rýchlostná konštanta polymeračnej reakcie, A frekvenčný faktor, E celková aktivačná energia, R plynová konštanta a T absolútna teplota.



Graf 3. Závislosť $v_p \cdot 10^5$ mol/l sek⁻¹ od $[i]^{0.8} \cdot 10$ mol/l pri teplotách $\circ$ 71,2 °C, $\bullet$ 81,0 °C, $\circ$ 91,0 °C a $\bullet$ 100,6 °C.

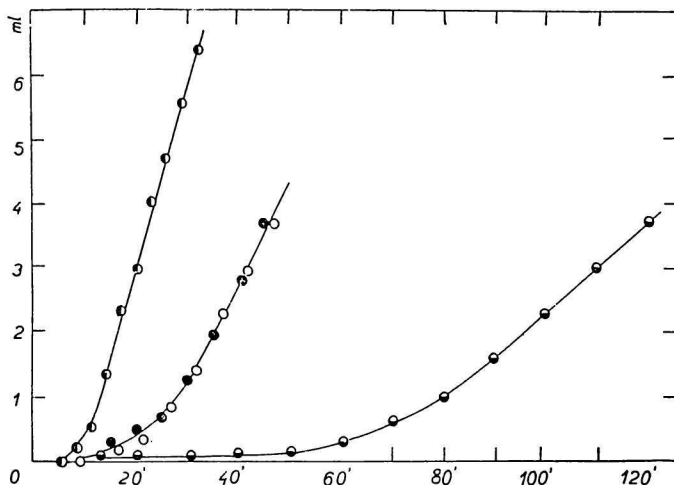
Nanesením $\log K_{vp}$ oproti $1/T$ získame priamku, ktorej smernica v súhlase s rovnicou (2) sa rovná $-\frac{E}{4,57}$. Takýmto postupom vyhodnotená aktivačná energia pre daný systém je 26 kcal/mol (pozri graf 4).



Graf 4. Závislosť logaritmu K_{vp} od $\frac{1}{T} \cdot 10^3$.

Závislosť rýchlosti iniciačnej reakcie od teploty

Iniciačnú rýchlosť sme určovali metódou [5], pri ktorej meriame inhibičnú periódu pri určitej koncentrácii inhibítora. V našom systéme sme ako inhibítor použili *p*-benzochinón v množstve $5 \cdot 10^{-3}$ mól/l. Koncentráciu benzoylperoxydu sme volili $3,5 \cdot 10^{-2}$ mól/l. Čas inhibície sme merali pri teplotách 81,0, 91,4 a 101,2 °C pri konštantnej koncentrácii *p*-benzochinónu a benzoylperoxydu. Za inhibičnú periódu sme považovali dobu od začiatku temperovania až po okamih, keď sa uplatňuje vplyv *p*-benzochinónu na polymeráciu. Priebeh inhibovanej (retardovanej) polymerácie zachycuje graf 5.



Graf 5. Závislosť množstva zreagovaného monoméru v ml od času v minútach pri teplotách $\bullet$ 81,0 °C, $\circ$ 91,4 °C a $\bullet$ 101,2 °C za prítomnosti *p*-benzochinónu.

Aktivačnú energiu iniciácie sme počítali z inhibičnej periódy pri teplotách 81,0 a 91,4 °C podľa odvodeného vzťahu (2):

$$\log \frac{I_{T_1}}{I_{T_2}} = \frac{E_i}{4,575} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (3)$$

kde E_i je aktivačná energia iniciácie, I_{T_1} a I_{T_2} sú inhibičné periódy pri teplotách T_1 a T_2 , ktoré sú za konštantnej koncentrácie inhibítora a iniciátora nepriamo úmerné rýchlostnej konštante iniciácie.

Z hodnôt inhibičných periód 27–29 minút pri teplote 91,4 °C a 81–83 minút pri teplote 81,0 °C vychádza $E_i = 30,5 \pm 1,5$ kcal/mól. Inhibičná perióda pri 101,2 °C je 8–11 minút.

Beztlaková polymerácia trifluórchlóretylénu v iných rozpúšťadlách

Okrem pentachlóretánu premerali sme polymeračnú rýchlosť trifluórchlóretylénu pri teplote 80 °C i v rozpúšťadlách, ktoré majú pri polymerácii (neaktívne rozpúšťadlá) vo všeobecnosti nižší prenos retazca na rozpúšťadlo ako chlórované uhľovodíky. Obdobné merania sme vykonali i v rade chlórovaných uhľovodíkov. Merania charakteristických zástupcov chlórovaných alifatických rozpúšťadiel, a to pri tetrachlórmetáne a chloroforme nebolo možné uvedenou metódou vykonať pre ich vysoký tlak pár.

Úbytok monoméru v odmernej byrete v intervale 100 minút sme nepozorovali pri xyléne, acetofenóne, chlórbenzéne, dietylfthaláte, butylacetáte, *s*-difluórtetrachlórétáne a hexachlórpropyléne.

V rozpúšťadlách, ako je tetrachlóretylén, *s*-tetrachlórétán a heptachlórpropán, polymerácia prebieha.

Diskusia

Zistené závislosti a výsledky meraní pri polymerácii trifluórchlóretylénu v pentachlórétáne a iných rozpúšťadlách možno vysvetliť na podklade nižšie uvedenej schémy predpokladaných elementárnych reakcií a ich kinetických vzťahov pri polymerácii.

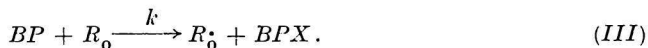
Pri monoradikálovej iniciácii, ktorá sa odohráva pri reakcii monoméru M s rozpúšťadlovým radikálom $R_o^\bullet$



rýchlosť iniciácie bude:

$$v_{\text{inic}} = k'_1 [M] [R_o^\bullet]. \quad (II)$$

Sám vznik rozpúšťadlových radikálov možno vyjadriť schémou (BP = benzo-ylperoxyd):



Koncentrácia rozpúšťadlových radikálov vzhľadom na pseudomonomolekulový charakter reakcie (III) je:

$$[R_o^\bullet] = k[BP]. \quad (IV)$$

Potom výraz pre rýchlosť iniciácie nadobúda tvar:

$$v_{\text{inic}} = k_1 [M] [BP]. \quad (V)$$

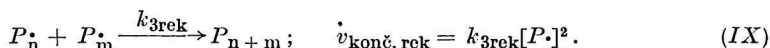
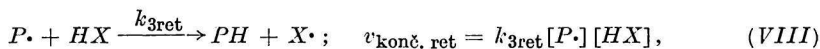
Pre rastovú reakciu:



reakčná rýchlosť je:

$$v_{\text{rastu}} = k_2 [P_n^\bullet] [M]. \quad (VII)$$

Prerušenie (ukončenie) rastúcich reťazcov sa odohráva: a) reakciou polymérnych radikálov s retardérom HX ; b) rekombináciou polymérnych radikálov. Disproporcionácia je málo pravdepodobná pre vysokú pevnosť väzby $C-F$ a väzby $C-Cl$ v danej zlúčenine.



Z Bodensteinovho predpokladu $\frac{d[P\cdot]}{dt} = 0$ vyplýva:

$$v_{\text{inic}} = v_{\text{konč. ret}} + v_{\text{konč. rek}} \quad (X)$$

a zo všeobecného vzťahu pre celkovú polymeračnú rýchlosť [5, str. 64] je:

$$-\frac{d[M]}{dt} = v_{\text{inic}} + v_{\text{rastu}} = k_2[P\cdot][M] \left(1 + \frac{1}{\gamma}\right), \quad (XI)$$

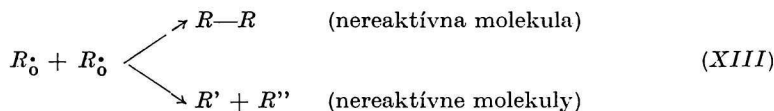
kde γ je kinetická dĺžka reťazca $\left(\gamma = \frac{v_{\text{rastu}}}{v_{\text{inic}}}\right)$ podľa toho, ktorý proces ukončenia rastúcich reťazcov považujeme za prevládajúci. Potom možno $-\frac{d[M]}{dt}$ vyjadriť:

$$\text{a) } v_p = \frac{k_2 v_{\text{inic}}}{k_3 [HX]} [M]; \quad \text{b) } v_p = \frac{k_2 \sqrt{v_{\text{inic}}}}{k_3} [M],$$

kde pri terminácii retardáciou celková polymeračná rýchlosť je úmerná rýchlosti iniciácie a pri terminácii rekombináciou je celková polymeračná rýchlosť úmerná druhej odmocnine iniciačnej rýchlosti. Polymérne radikály okrem substituenej reakcie s retardérom reagujú i s rozpúšťadlom, vytvárajúc nereaktívne polymérne molekuly P a reaktívne rozpúšťadlové radikály:



Tento typ reakcie nie je však z kinetického hľadiska taký dôležitý, ak predpokladáme, že nedochádza ku konkurečným reakciám typu:



Dôležitejší je pre vysvetlenie molekulovej váhy a koncových skupín výsledného polyméru.

Málo obvyklý exponent (0,8) závislosti polymeračnej rýchlosti od koncentrácie iniciátora je dobre vysvetliteľný súbežným priebehom obidvoch ukončovacích reakcií (VIII a IX). Treba poznamenať, že v podstate zhodný exponent (0,7—0,8) závislosti polymeračnej rýchlosti od koncentrácie iniciátora zistili W. M. Thomas a M. T. O'Shaughnessy [6] pri tlakovej roztokovej polymerácii trifluórchlóretylénu. Súčasne z toho možno vyvodit, že takáto závislosť neplatí len pre diacetylperoxyd a benzoylperoxyd, ale aj pre iné peroxydické iniciátory pri roztokovej polymerácii trifluórchlóretylénu.

Ukončovanie rastu reťazca podľa reakcie (VIII) odpovedá retardácii. Ako retardér HX môže vystupovať buď sám benzoylperoxyd, alebo produkt reakcie (III) BPX . Týmto predpokladom možno vysvetliť aj nesúhlas závislosti polymeračnej rýchlosti od koncentrácie iniciátora pri vyšších koncentráciách.

ciách, ako to je zrejmé z grafu 4. Predpoklad retardácie cez benzoylperoxyd je v súhlase so zvýšením rýchlosti rozpadu benzoylperoxydu v pentachlóretáne za prítomnosti trifluórchlóretylénu.

Názor, že pri polymerácii trifluórchlóretylénu v danom systéme spôsobujú iniciáciu predovšetkým rozpúšťadlové radikály $R_0^{\bullet}$ (a to len radikály z určitých rozpúšťadiel), podporuje nami zistená prakticky nulová polymeračná rýchlosť trifluórchlóretylénu v dobrých, pritom však neaktívnych rozpúšťadlách. Tak isto nízke hodnoty polymeračných rýchlostí trifluórchlóretylénu pri tlakovej polymerácii v obdobných neaktívnych rozpúšťadlách [6] nie sú v rozpore s uvedeným predpokladom.

Pozorovaná polymerácia trifluórchlóretylénu v pentachlóretáne pri teplote 100,6 °C za neprítomnosti iniciátora a posunutý (za nulovú koncentráciu benzoylperoxydu) priesečník priamok závislosti polymeračnej rýchlosti od koncentrácie benzoylperoxydu pri rozličných teplotách (graf 4) rovnako potvrdzujú pravdepodobnosť uvedenej schémy iniciácie rozpúšťadlovými radikálmi.

Súhrn

Zistili sa kinetické vzťahy beztlakovej roztokovej polymerácie trifluórchlóretylénu v pentachlóretáne, iniciovanej benzoylperoxydom, metódou založenou na meraní ubúdajúceho trifluórchlóretylénu v polymeračnom prístroji v priebehu polymeračnej reakcie. Exponent závislosti polymeračnej rýchlosti od koncentrácie iniciátora pre teploty 70—90 °C je 0,8, čo je v súhlase s prácou W. M. Thomasa a M. T. O'Shaughnessyho. Celková aktivačná energia polymerácie uvedeného systému je 26 kcal/mól a aktivačná energia iniciácie je $30,5 \pm 1,5$ kcal/mól. Pre polymeráciu trifluórchlóretylénu v rozpúšťadlách, ktoré vytvárajú reaktívne radikály, predkladá sa na základe získaných výsledkov reakčný mechanizmus, podľa ktorého iniciácia je spôsobená predovšetkým radikálmi z rozpúšťadla, rast polymérneho reťazca prebieha ako obvykle a ukončenie rastu reťazca spôsobujú najmä dve súčasne prebiehajúce termínačné reakcie: terminácia retardáciou a terminácia rekombináciou.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНА В ПЕНТАХЛОРЕТАНЕ БЕЗ ДАВЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИЕ ОТНОШЕНИЯ

М. ЛАЗАР, Р. РАДО

Исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов в Братиславе

Выводы

Были найдены кинетические отношения полимеризации без давления раствора трифторхлорэтилена в пентахлорэтано, инициированной бензоилпероксидом, методом, основанным на измерении убывающего трифторхлорэтилена в течении реакции полимеризации

в полимеризационной аппаратуре. Экспонент зависимости полимеризационной скорости на концентрации инициатора для температур 70—90 °C равняется 0,8, что является в согласии с работами Томаса и О'Шаughnessy. Общая активная энергия полимеризации предложенной системы равняется 26 ккал/моль а активная энергия инициации равна $30,5 \pm 1,5$ ккал/моль. Для полимеризации трифторхлорэтилена в растворах, которые дают реактивные радикалы, на основании полученных результатов, предложен механизм реакции, по которому инициация способствована главным образом радикалами растворителя, рост полимерной связи проходит как и обыкновенно и окончание роста связи способствуют главным образом две, одновременно проходящие реакции: терминация ретардацией и терминация рекомбинацией.

Поступило в редакцию 1. VI. 1955 г.

POLYMERISATION OHNE DRUCK VON TRIFLUORCHLOR- ÄTHYLEN IN PENTACHLORÄTHAN KINETISCHE BEZIEHUNGEN

M. LAZÁR, R. RADO

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurden die kinetischen Beziehungen der ohne Druck durchgeführten und durch Benzoylperoxyd initiierten Lösungsmittelpolymerisation von Trifluorchloräthylen in Pentachloräthan festgestellt, und zwar durch eine Methode, die auf der Messung des sich vermindernenden Trifluorchloräthylengehalts in der Polymerisationsapparatur im Verlaufe der Polymerisationsreaktion gegründet ist. Der Exponent der Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Konzentration des Initiators für Temperaturen von 70—90 °C beträgt 0,8, was in Übereinstimmung mit der Arbeit von Thomas und O'Shaughnessy steht. Die gesamte Aktivierungsenergie der Polymerisation des angeführten Systems beträgt 26 kcal/Mol und die Aktivierungsenergie der Startreaktion $30,5 \pm 1,5$ kcal/Mol. Für die Polymerisation von Trifluorchloräthylen in Lösungsmitteln, welche reaktive Radikale ausbilden, besteht nach den gewonnenen Ergebnissen ein vorgeschlagener Reaktionsmechanismus, nach welchem die Startreaktion der Hauptsache nach durch die Radikale des Lösungsmittels bewirkt wird, wobei das Wachstum der polymeren Kette wie üblich verläuft und der Abbruch des Kettenwachstums vornehmlich durch zwei gleichzeitig verlaufende Abbruchsreaktionen bewirkt wird, und zwar durch den Abbruch der Verzögerung und den Abbruch der Rekombination.

In die Redaktion eingelangt den 1. VI. 1955

LITERATÚRA

1. Lazár M., Chem. Zvesti 1, 74 (1956).
2. Tobolsky A. V., Mesrobian R. B., *Organic Peroxides*, New York, London 1954.
3. Skellon J. H., Wills E. D., *Analyst* 73, 78—86 (1948).
4. Lazár M., Chem. Zvesti 9, 227—231 (1955).
5. Veselý K., *Polyreakce*, Praha 1955, 75.
6. Thomas W. M., O'Shaughnessy M. T., *J. Polymer Sci.* 11, 455—470 (1953).

Došlo do redakcie 1. VI. 1955