

O ŠTRUKTURÁLNYCH PRÍČINÁCH RÝCHLEHO TVRDNUTIA TIKOLU

A. TKÁČ, V. KELLŐ, L. ULICKÝ

Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej, Vedecký ústav fyzikálnej chémie makromolekúl a uhľovodíkov v Bratislave

Problém výroby tiokolu bežného typu v ČSR naráža na ťažkosti, súvisiace s obmedzenou spracovateľnosťou, vyplývajúcou z rýchleho tvrdnutia. Citlivosť na toto tvrdnutie pri jednotlivých várkach i pri zachovaní rovnakých technologických postupov značne kolíše.

Z tohto hľadiska sme sa venovali štúdiu tiokolu A, ktorého zloženie zodpovedá vzorcu $C_2H_4S_4$ (polyetyléntetrasulfid) a ktorý sa bežne pripravuje polykondenzáciou dichlóretánu s tetrasulfidom sodným.

Účelom úvodného štúdia bolo zistiť faktory, ktoré priamo alebo sekundárne môžu viesť k rýchlejšej strate elasticity materiálu. Z tohto hľadiska prichádzali do úvahy tieto faktory:

1. zmeny molekulovej štruktúry, napr. oxydačné procesy,
2. priečne viazanie makromolekúl, medzimolekulové sily a kryštalizácia,
3. vplyv viazanej vody, ako aj vplyv stopových prímiesí katalyzujúcich niektoré z uvedených procesov.

Keďže tiokol ako nerozpustný materiál nie je prístupný fyzikálno-chemickému štúdiu v roztoku, použili sme ako základnú metódu infračervenú absorpčnú spektroskopiu, ktorá umožňuje štrukturálne stanovenie v tuhej fáze [1].

Faktory, ktoré sa vymykajú možnosti spektrálneho pozorovania (súvisiace s kryštálovou štruktúrou a medzimolekulovými silami), študovali sa metódou röntgenovej analýzy.

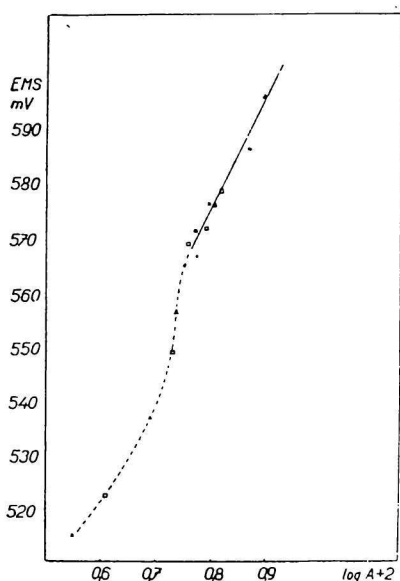
Výsledky získané týmito metódami ukázali, že fundamentálnou podmienkou reprodukovateľnosti prípravy vzoriek o rovnakých reologických vlastnostiach je vysoká čistota východiskových surovín. Takto sme získali kvalitné vzorky, ktoré netvrdli ani po niekoľkých mesiacoch. Treba pritom osobitne zdôrazniť, že technický tetrasulfid u nás vyrábaný nie je definovanou zlúčeninou, ale zmesou tetrasulfidu a rozličných iných polysulfidov. To viedlo k prepracovaniu postupu prípravy čistého tetrasulfidu vhodného pre modelové štúdium.

Príprava tiokolu si vyžiadala štúdium a úpravu techniky emulznej polymerizácie, procesov koagulácie a čistenia hotového polyméru.

Experimentálna časť

Základným problémom pri získavaní absorpčných infračervených spektier tuhých vzoriek je príprava reprodukovateľných fólií o hrúbke 20—30 μ . Vyskúšali sa viaceré metódy (rotačná metóda, mikrotomové rezy, lisované pri zvýšenej teplote, striekanie, valcovanie, liatie z vodných suspenzií), z ktorých vhodná bola iba príprava filmov odparením zo sírouhlíkového sólu na doštičke z NaCl tesne po ich príprave emulznou technikou.

Kinetické merania tepelného rozkladu na vzduchu sa konali pri 100 °C vo vzdušných termostatoch. Fotokatalytické testy sa robili na fóliách pri ožiarení ortuťovou výbojkou (120 W) zo vzdialenosti 16 cm pri 25 °C.



Obr. 1. Závislosť redoxného potenciálu elektródy v tetrasulfidickom roztoku oproti kalomelovej elektróde od logaritmu extinkcie.

Keďže uvedené materiály sa čo do odolnosti voči tvrdnutiu navzájom značne odlišovali, bolo potrebné pripraviť definovanú modelovú látku. Nami vypracovaný spôsob prípravy tiokolu A emulznou polykondenzáciou z dichlóretánu a z „čistého“ tetrasulfidu uverejníme osobitne.

Príprava čistého tetrasulfidu je pomerne náročnou operáciou, keďže tento podlieha rýchlej oxydácii vzdušným kyslíkom. Na kontrolu čistoty tetrasulfidu sodného pri jeho príprave sme použili potenciometrickú metódu sledovania redoxného potenciálu v roztoku za použitia platinovej elektródy [2]. Diagram na obr. 1 udáva závislosť potenciálu oproti kalomelovej elektróde od logaritmu extinkcie roztoku tetrasulfidu (zelený filter, hrúbka kvety 16 mm). Tento diagram umožňuje kontrolovať vhodnú koncentráciu a čistotu vyrobeného tetrasulfidu (hodnoty EMS nad 570 mV).

Spektrálne merania sa vykonali na jednolúčovom spektrometri Perkin-Elmer 12 B a na dvojlúčovom spektrometri Zeiss UR 10.

Röntgenové snímky sa získali na prístroji Mikrometa, pričom sa použila metóda na priechod pri žiarení $\text{CuK}\alpha$ filtrovanom niklovým filtrom.

Pri čerstvo pripravených materiáloch sa vzorky (vyhovujúca hrúbka 0,8—1 mm) pripravovali zlisovaním medzi sklenenými vybrúsenými platňami. Z tvrdého materiálu sa vzorky (o hrúbke 0,20—0,25 mm) pripravovali rezaním mikrotomom.

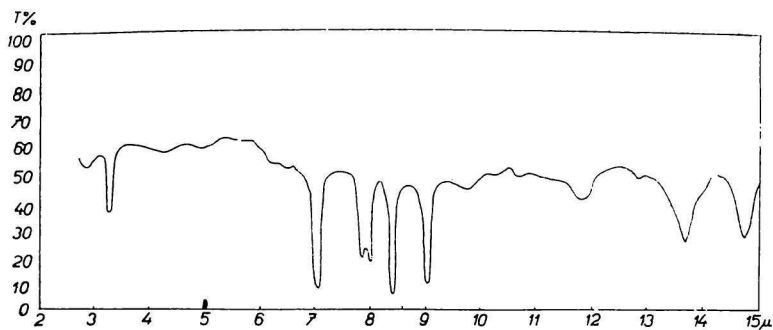
Rovnomernosť hrúbky mäkkých preparátov sa udržiavala ich otáčaním, zatiaľ čo rovnomernosť sčernania sa dosiahla otáčaním Laueho komôrky v opačnom zmysle. Presná vzdialenosť preparátu od fotofilmu bola 6,648 cm (kalibrované na NaCl a Cu). Expozície trvali 6 hod. (clona 0.3 mm).

Skúmali sa materiály vyrobené v ČSR (predovšetkým vo Výskumnom ústave káblov a izolantov v Bratislave), ďalej materiály nemecké a americké. Vzorky boli v rozličných štádiách tvrdnutia, pričom čas od ich prípravy sa menil od niekoľkých dní až po niekoľko rokov.

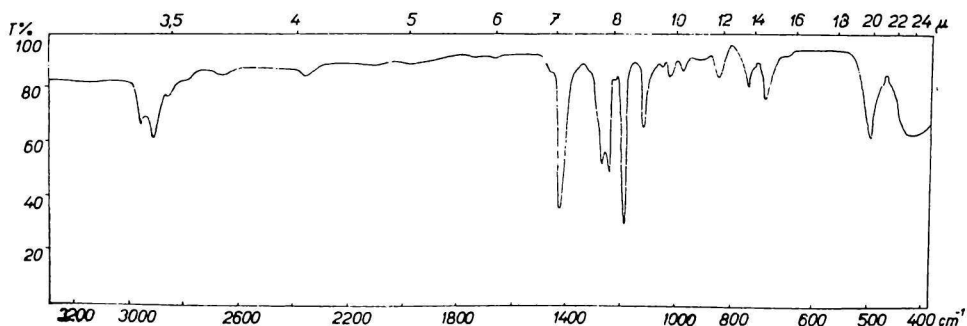
Latex hotového polykondenzátu bol zbavený nečistôt bežnými koloidne chemickými metódami.

Výsledky a diskusia

Na obr. 2 je infračervené absorpčné spektrum rýchlo tvrdnúceho tiokolu A pripraveného v ČSR bežným technickým postupom. Na obr. 3 je spektrum vzorky pripravenej podľa nášho postupu z čistého tetrasulfidu.



Obr. 2. Infračervené absorpčné spektrum technického tiokolu A.



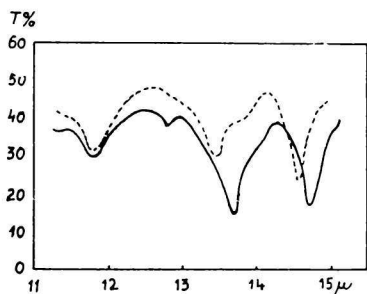
Obr. 3. Infračervené absorpčné spektrum tiokolu pripraveného z čistého tetrasulfidu sodného.

Spektrá zahraničných vzoriek získané pyrolyzačnou technikou (USA [3]) sa vyznačujú týmito charakteristickými pásmi: $4,05 \mu$, $7,75 \mu$, $8,62 \mu$, $8,91 \mu$, $9,30-10 \mu$.

Najintenzívnejšie pásy charakterizujúce nami získané infračervené spektrá tiokolu A sa nachádzajú v oblasti $7,85-8,03 \mu$ (dublet), $8,42 \mu$, $9,05 \mu$, $13,7 \mu$ a $14,7 \mu$. Pri použití optiky KBr sa objavuje markantný pás prislúchajúci valenčnému kmitaniu skupín S—S pri 20μ , ako aj menší pás skeletálneho kmitania pri $23,8 \mu$. Porovnanie so spektrom zahraničnej vzorky dáva dobrý kvalitatívny súhlas.

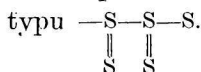
Na rozdiel od technicky vyrobených tiokolov je spektrum netvrdnúcej v zorky vyrobenej z čistého tetrasulfidu v oblasti 3,58—6,90 μ bez absorpčných pásov. Je to oblasť kmitania dvojitych väzieb charakterizujúcich predovšetkým pásy C=O a C=C skupín. V tejto oblasti by sa mohli nachádzať aj eventuálne násobné pásy skeletálneho kmitania skupín S=S.

Zatiaľ čo hlavné charakteristické pásy tiokolu pri 7,05 μ , dublet pri 7,95 μ a 8,03 μ , ako aj hlboký význačný pás skeletálneho kmitania pri 8,42 μ a 9,05 μ



Obr. 4. Infračervené absorpčné spektrum tiokolu v oblasti 11—15 μ .
 — — — tiokol z „čistého“ tetrasulfidu
 ————— technický tiokol

pri 20,2 μ skupinám S—S [4, 5, 6]. Pás pri 13,7 μ prislúcha pravdepodobne skupinám S=S. Okrem zmeny v intenzite pásu 9,05 μ možno pozorovať zmeny v relatívnej intenzite pásu 13,7 μ vzhľadom na pás 14,6 μ , ktorá je pri tvrdnúcej vzorke podstatne väčšia (obr. 4). To môže svedčiť o vyššom podiele štruktúr



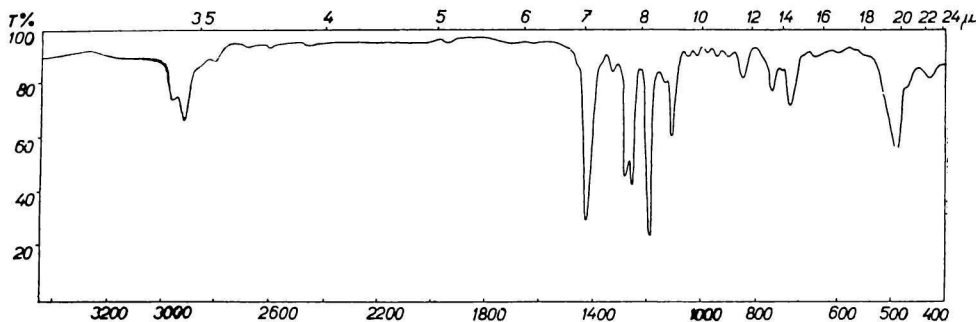
Vo všeobecnosti sa udáva [7], že nesymetrické kmitanie väzieb C—H v etylénových skupinách zapadá do oblasti 3,36 μ . Táto poloha pásu je zachovaná pri vzorkách čerstvo pripravených z tetrasulfidu. Naproti tomu pri technicky pripravených tvrdnúcich vzorkách je tento pás posunutý k vyšším kmitočtom (3,28 μ). Rovnako sa posúva pás hydroxylových skupín z polohy 2,85 μ do oblasti 3,25 μ , čo poukazuje na veľmi silnú asociáciu skupín OH (prislúchajúcich viazaným molekulám vody) vodíkovými mostíkmi. Veľmi markantný je rozdiel v množstve viazanej vody, ktoré je najnižšie pri tvrdom tiokole, vyššie pri čerstvo pripravenom tetrasulfidickom tiokole, vákuove sušenom pri zvýšenej teplote (75 °C), a najvyššie pri podobnej vzorke, vákuove sušenej pri laboratórnej teplote. Na obr. 5 je spektrum tiokolu A pripraveného z tetrasulfidu, vákuove sušeného pri zvýšenej teplote. Tu je markantný nový pás pri 7,50 μ , ktorý sa objavuje i pri tepelne spracovaných technických vzorkách tvrdého

ležia v prípade obidvoch vzoriek pri presne rovnakých vlnových dĺžkach, relatívna intenzita charakteristického pásu pri 9,05 μ je menšia pri netvrdnúcom tiokole v porovnaní s tvrdnúcimi vzorkami. V tejto oblasti sa pozorovali zmeny aj v intenzitách pri rozličných várkach prípravy technického tiokolu, čo svedčí o určitom kolísaní jeho štruktúrneho zloženia.

Pri všetkých vzorkách sa charakteristické pásy vyskytujú pri 13,7 μ , 14,6—14,7 μ a 20,2 μ . S určitostou možno pás pri 14,6 μ pripísať skupinám C—S,

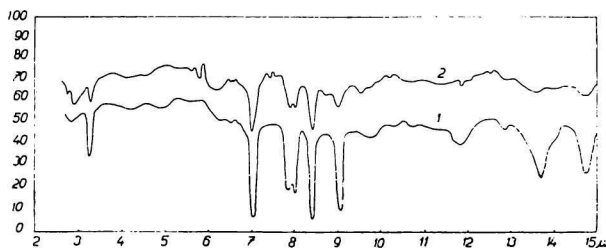
tiokolu. Táto oblasť zodpovedá kmitaniu skupín C=S, čo súvisí s termickým rozkladom tetrasulfidu. Pri modelových vzorkách sa nepozoroval pás v oblasti skupín S—H, ani pásy pri $4,9 \mu$ a $6,25 \mu$, ktoré súvisia so vznikom hydrochloridu tiokolu spôsobeným prítomnosťou nečistôt v technickom dichlóretáne.

Ak podrobíme tiokol (vo forme tuhých filmov) niekoľko hodín trvajúce



Obr. 5. Infračervené absorpčné spektrum tiokolu sušeného pri zvýšenej teplote.

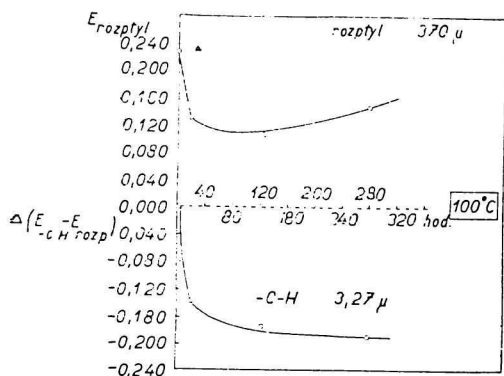
účinku zvýšenej teploty ($100 \text{ }^\circ\text{C}$, 20—280 hod.) vo vzdušnom termostate, pozorujeme okrem vzniku už uvedeného pásu pri $7,5 \mu$ ďalšie zmeny súvisiace s tepelným rozkladom (obr. 6). V dôsledku prebiehajúceho rozkladu množstvo



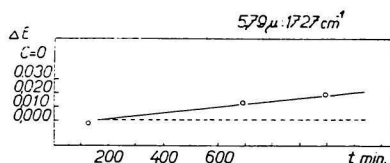
Obr. 6. Porovnanie infračervených spektier čerstvého tiokolu (1) a tiokolu po tepelnom starnutí ($100 \text{ }^\circ\text{C}$, 20 hod.) na vzduchu (2).

vzorky ubúda, čo spôsobuje zmenšovanie hrúbky filmu a tým aj znižovanie pozadia spektier, spôsobeného rozptylom, ktorý sa sledoval v oblasti $3,7 \mu$, teda v blízkosti absorpčného pásu skupín C—H ($3,27 \mu$), ktorého extinkcia s časom klesá (obr. 7). Kvantitatívne sledovanie tohto poklesu po korekcií na rozptyl umožňuje kvantitatívne sledovať rozklad tiokolu pri zvýšenej teplote. Pri $100 \text{ }^\circ\text{C}$ prebehne najprudší rozklad približne v prvých 30 minútach. Počas rozkladu vznikajú zápachajúce produkty a možno pozorovať vznik voľnej síry. V spektre je ďalej viditeľný zánik pásu $4,95 \mu$ (organické hydrochloridy v technických vzorkách). Zanikajú aj kľúčové pásy tiokolu.

Súčasne možno v spektre pozorovať zmeny charakterizujúce oxydačné procesy. Objavuje sa pás voľných skupín O—H pri $2,75 \mu$, pričom zaniká pás pri $2,83 \mu$ (unikanie viazanej vody). Postupne narastá široký pás pri $2,9 \mu$ (asociované skupiny O—H). Nový pás pri $5,81 \mu$ prislúcha skupinám C=O. Podobne pri $8,68 \mu$ sa objavuje pás, ktorý prináleží skupinám C—O. Po 280 hodinách tepelného starnutia je vzorka tmavohnedá.



Obr. 7. Závislosť extinkcie pásu skupín C—H a rozptylu od času pri tepelnom starnutí.

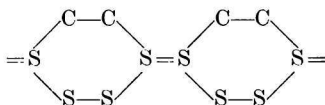


Obr. 8. Závislosť extinkcie pásu skupín C=O od času pri fotokatalytickej oxydácii.

Pretože pri laboratórnej teplote nepozorujeme oxydačné štrukturálne zmeny, nemožno predpokladať, že tvrdnutie tiokolu, ktoré prebieha aj za laboratórnej teploty, je spôsobené viazaním kyslíka v molekule. Keďže strata pružnosti prebieha postupne od povrchu do vnútra vzorky, sledovali sme zmeny štruktúry spôsobené absorpciou svetelnej energie. Obr. 8 znázorňuje mierny vzrast skupín C=O ($5,79 \mu$) s časom pri fotokatalytickej oxydácii. Keďže ani pri tepelnej ani pri svetelnej oxydácii sme nepozorovali priamu súvislosť s procesom tvrdnutia, nemožno viazanie kyslíka (pričné éterické mostíky) považovať za primárny faktor pri tvrdnutí tiokolu.

Odhladnuc od faktorov urýchľujúcich tvrdnutie, treba teda jeho primárnu príčinu hľadať vo vnútornej štruktúre polyméru. Usporiadanie atómov síry v molekule tiokolu A nie je doteraz s určitosťou stanovené. Vo všeobecnosti sa predpokladá [8], že činiteľom určujúcim charakteristické reologické vlastnosti polysulfidických makromolekúl je usporiadanie atómov síry v molekule. Rozbor infračerveného absorpčného spektra tiokolu A v porovnaní so spektrami rozličných modelových sírných derivátov organických zlúčenín [9] vedie k predstave o spojení atómov síry do uzavretého cyklu, čo spolu s röntgeno-

vými výpočtami periód identity podporuje predstavu [10, 11] o cyklickom usporiadaní základnej štruktúry:

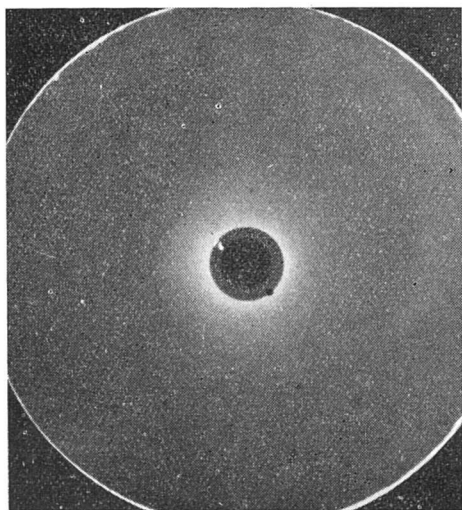


V spektre tiokolu je totiž výrazný pás v oblasti $20,2 \mu$, ktorý sa pripisuje [4] väzbám S—S a býva pri iných alifatických disulfidických zlúčeninách málo intenzívny, čo súvisí s ťažiskom symetrie molekuly [6]. Hĺbka tohto pásu v spektre tiokolu A naznačuje, že je tu značný počet väzieb S—S, čo by zodpovedalo uvedenej predstave. Porovnanie so spektrami modelových látok vedie k záveru, že charakteristický dublet ($7,85 \mu$ a $8,03 \mu$) sa vyskytuje pri štruktúrach, kde síra je uzavretá v cykle (tiocyklopentán, tiocyklobután).

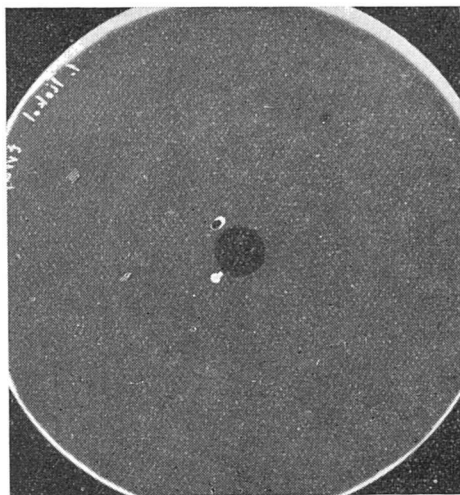
Informatívne kvalitatívne porovnanie spektier vzoriek tiokolu zostarnutého a regenerovaného na kalandri naznačuje, že v štruktúre tiokolu čerstvo pripraveného a regenerovaného niet zásadného rozdielu. Ide zrejme o reverzibilnú zmenu vnútorného zoskupenia molekúl. Tak isto možno tvrdý tiokol regenerovať udržiavaním vo vode, teplej asi 75°C , pričom sa v infračervenom spektre okrem zvýšenia množstva štruktúralne viazanej vody nepozorovali nijaké zmeny. Tu treba uviesť, že urýchlené tvrdnutie možno pozorovať nad 100°C , pričom sa účinne uvoľňuje viazaná voda. Táto môže plasticitu tiokolu zvyšovať obdobným spôsobom ako primiešané malé množstvo chloroprénu alebo prirodzeného kaučuku, ktorý pravdepodobne zoslabuje medzimolekulové sily [12, 14]. Tieto sily, ktoré sa uplatňujú pod 75°C , podmieňujú postupne prebiehajúce usporiadané zoskupovanie molekúl, čo vedie ku kryštalizácii vzorky. Kryštalizácia je tým rýchlejšia, čím dlhšie a častejšie je vzorka predbežne udržiavaná pri zvýšenej teplote. Ako sme už uviedli, pri zvýšenej teplote sa tetrasulfidická štruktúra rozkladá, čo je sprevádzané súčasným uvoľňovaním síry a vznikom disulfidickej štruktúry. Ako je známe [8], disulfidické materiály sú tvrdé, zatiaľ čo tetrasulfidická štruktúra je nositeľom elasticity. Môžeme teda predpokladať, že sa pri zvýšenej teplote postupne nevratne odbúrava tetrasulfidická cyklická štruktúra, pričom nie je vylúčený vznik medziproduktu so skupinami —S=S, ktoré ochotnejšie podliehajú rozkladu na disulfidické štruktúry. Ich postupné hromadenie i v malom množstve vedie ku vzniku centier, ktoré katalyzujú kryštalizáciu. Táto predstava bola preskúmaná sledovaním premeny amorfnej štruktúry v kryštalovú za použitia röntgenovej analýzy.

Široký difúzny kruh na obr. 9 v oblasti $2\delta = 10\text{—}20^\circ$ poukazuje na amorfnú štruktúru čerstvo pripravenej mäkkej vzorky. Počas tvrdnutia sa postupne (obr. 10) vedľa difúzneho kruhu objavuje definovaný difrakčný kruh zodpovedajúci uhlu $\delta = 10^\circ 14' 59''$. Tento difrakčný kruh zodpovedá zrejme kryštalic-

kému podielu, ktorý sa v priebehu tvrdnutia zvyšuje. Vypočítaná perióda identity $4,32 \text{ \AA}$ je v dobrej zhode s hodnotami uvádzanými v literatúre [11],

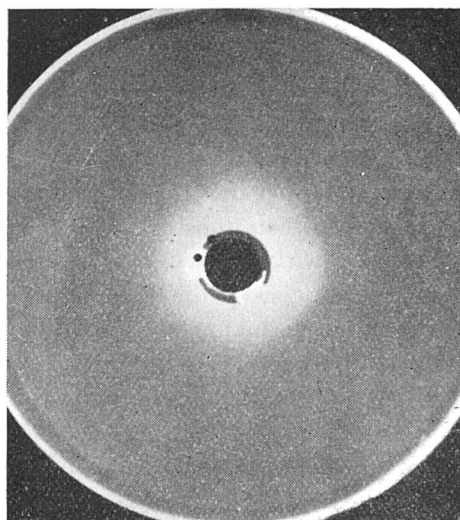


Obr. 9. Röntgenogram čerstvo pripraveného tiokolu A.



Obr. 10. Röntgenogram stvrdnutého tiokolu.

odvodenými z predpokladu cyklickej štruktúry tiokolu A. Reverzibilná povaha procesov prebiehajúcich pri strate elasticity sa potvrdila aj zánikom difrakčného kruhu po regenerácii tvrdého tiokolu udržiavaním pri zvýšenej teplote (2 hod., 90°C , obr. 11).



Obr. 11. Röntgenogram tiokolu po regenerácii pri zvýšenej teplote.

Röntgenogram znovu stvrdnutého materiálu je opäť totožný so snímkou charakterizujúcou tiokol stvrdnutý po prvý raz.

Zásadný význam má pozorovanie, že čerstvo pripravený tetrasulfidický tiokol tvrdne asi 5—6 mesiacov, zatiaľ čo po tepelnej regenerácii sa tento čas podstatne skraca (asi na 5 týždňov). Toto potvrdzuje už vyslovený predpoklad o vzniku kryštalizačných centier v dôsledku rozkladu tetrasulfidickej štruktúry (disulfidické štruktúry, resp. síra) pri tepelnej regenerácii, prípadne pri

postupnej oxydácii viazanej síry. Tieto rozkladné procesy sú katalyzované najmä prítomnými alkáliami [13], ktoré môžu zostať vo vzorke po jej príprave. Všetko to vysvetľuje príčiny rýchleho tvrdnutia tiokolu, technicky pripraveneho z nedostatočne definovanej zmesi rozličných polysulfidov.

Súhrn

Štúdium faktorov podmieňujúcich rýchle tvrdnutie tiokolu domáceho pôvodu ukázalo, že strata elasticity a plasticity materiálu je spôsobená kryštalizáciou polyméru. Proces kryštalizácie urýchľujú rozkladné produkty tetrasulfidického podielu, vznikajúce pri termickom rozpade alebo pri samovolnej oxydácii tetrasulfidicky viazanej síry.

Pre účely spektrálneho a röntgenového štúdia sa novoupraveným postupom pripravovali z roztoku vzorky o vysokej definovanej koncentrácii tetrasulfidu, ktoré vykazovali značnú odolnosť voči tvrdnutiu. Porovnanie infračervených absorpčných spektier týchto modelových vzoriek a rýchle tvrdnúcich technicky vyrobených vzoriek ukázalo odchýlky v zložení, v množstve viazanej vody, v množstve rozkladných produktov, ako aj v obsahu oxydačných nečistôt. Štrukturálny rozbor naznačuje prítomnosť cyklicky viazanej síry v súlade s výsledkami röntgenovej štrukturálnej analýzy.

О СТРУКТУРНЫХ ПРИЧИНАХ БЫСТРОГО ОТВЕРДЕВАНИЯ ТИОКОЛА

А. ТКАЧ, В. КЕЛЛЕ, Л. УЛИЦКИЙ

Кафедра физической химии Словацкого политехнического института, Научная лаборатория физической химии макромолекул и углеводов в Братиславе

Выводы

Изучение факторов обуславливающих быстрое отвердевание тиокола отечественного происхождения показало, что потеря упругости и пластичности материала обусловлена кристаллизацией полимера. Процесс кристаллизации ускоряется присутствием продуктов разложения тетрасульфидической части, образующихся при термическом распаде или самопроизвольном окислении тетрасульфидически связанной серы.

Для целей спектрального и рентгеноструктурного анализа получались по новоразработанному методу образцы с высоким содержанием тетрасульфида, которые отличались значительной устойчивостью против отвердевания. Сопоставление инфракрасных спектров поглощения этих модельных образцов и техническим путем полученных образцов показало различия в составе, в количестве связанной воды, в количестве продуктов разложения и в содержании окислительных загрязнений. Структурный анализ указывает на присутствие циклически связанной серы, в соответствии с результатами рентгеновского анализа.

Поступило в редакцию 17. 2. 1958 г.

ÜBER STRUKTURELLE URSACHEN DES RASCHEN ERHÄRTENS VON THIOKOL

A. TKÁČ, V. KELLÖ, L. ULICKÝ

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Wissenschaftliches Institut für physikalische Chemie von Makromolekülen und Kohlen-
wasserstoffen in Bratislava

Zusammenfassung

Beim Studium der Faktoren, welche das rasche Erhärten von Thiokol inländischer Herkunft bedingen, zeigte es sich, dass der Verlust der Elastizität und Plastizität des Materials durch Kristallisation des Polymeren verursacht wird. Der Kristallisationsprozess wird durch Zersetzungsprodukte des tetrasulfidischen Anteils beschleunigt, welche beim thermischen Zerfall oder bei der spontan verlaufenden Oxydation des tetrasulfidisch gebundenen Schwefels entstehen.

Für Zwecke des Spektral- und Röntgenstudiums wurden nach einem neuen modifizierten Verfahren Muster aus einer Lösung mit einer hohen definierten Konzentration an Tetrasulfid zubereitet, welche eine bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen das Erhärten aufwiesen. Beim Vergleich der infraroten Absorptionsspektren dieser Modellmuster mit jenen der rasch erhärtenden technisch hergestellten Muster zeigten sich Abweichungen in der Zusammensetzung, in der Menge gebundenen Wassers, in der Menge von Zersetzungsprodukten und auch im Gehalt an Oxydationsverunreinigungen. Die Strukturanalyse zeigt die Anwesenheit cyclisch gebundenen Schwefels an, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse.

In die Redaktion eingelangt den 17. 2. 1958

LITERATÚRA

1. Tkáč A., Kellö V., Chem. zvesti 7, 257 (1953). — 2. Küster F. W., Z. anorg. Chem. 44, 431 (1905). — 3. Harms D. L., Anal. Chem. 25, 1140 (1953). — 4. Trotter, Thomson, J. Chem. Soc. 1946, 481. — 5. Sheppard S., Trans. Faraday Soc. 46, 429 (1950). — 6. Cymerman J., Willis B., J. Chem. Soc. 1951, 1332. — 7. Pózefsky A., Coggeshall N. D., Anal. Chem. 23, 1611 (1951). — 8. Koršák V. M., *Chemie vysokomolekulárních sloučenin*, Praha 1953, 499. — 9. Haines W. E., Helm R. V., Bailey C. W., Ball J. S., Physik. Chem. 58, 270 (1954). — 10. Fuller C. S., Uspechi chim. 9, 1201 (1940).
11. Katz R. J., Trans. Faraday Soc. 32, 89 (1936). — 12. Schaeffer W. v knihe: Houwink R., *Chemie und Technologie der Kunststoffe II*, Leipzig 1942, 341—372. — 13. Proske G., Angew. Chem. 52, 344 (1939). — 14. Stern M. D., Tobolsky A. V., v knihe: Robinson H. R., *High Polymer Physics*, New York 1948.

Došlo do redakcie 17. 2. 1958