

K mechanizmu iniciácie premien polymérov peroxydmi

R. RADO

Výskumný ústav káblov a izolantov, Bratislava

Práce o polymerizáciách pri vyšších konverziách monoméru poukazujú na to, že zmena viskozity prostredia vplyva na rýchlosť úhrnnej reakcie. Tento jav sa v literatúre analyzuje z hľadiska zníženia difúznej schopnosti voľných radikálov zúčastňujúcich sa reakcií a jej vzájomnej spätosti s kinetikou elementárnych stupňov rastu a terminácie [1, 2]. Možnosť ovplyvnenia polymerizačnej rýchlosti pozmenenou kinetikou iniciačného stupňa sa dosiaľ neuvažuje.

Výsledky štúdia rozpadu benzoylperoxydu získané pri prešetrovaní premien niekoľkých uhľovodíkových polymérov [3—6] však už poskytujú experimentálny materiál nabádajúci všimnúť si zvláštnosti, ktoré majú svoju podstatu v špecificky odlišnej povahe polyméru, podmienenej zvýšenou viskozitou makromolekulového prostredia. Tento problém sa nám zdá obzvlášť aktuálny, pretože rozpad benzoylperoxydu v polyméroch zaujal medzitým aj iných autorov [7—10] a odlišnosť získaných výsledkov oproti rozpadom v roztokoch vedie k rôznym vysvetleniam a záverom.

V tejto práci, vychádzajúc z experimentálnych faktov, pokúsime sa preto o rozbor jednotlivých stupňov iniciačnej reakcie z hľadiska vplyvu viskozity prostredia na kinetiku a mechanizmus rozpadu peroxydov v polyméroch.

Tepelná disociácia peroxydu vo viskóznom prostredí

Pri zahrievaní roztokov benzoylperoxydu dochádza k homolytickej disociácii peroxydickej väzby, pričom primárne vzniknú dva benzoyloxyradikály. Takto vytvorený radikálový pár je v tekutom prostredí zo všetkých strán obklopený molekulami rozpúšťadla, a preto v tomto východiskovom stave sa obidve častice nachádzajú v bezprostrednej blízkosti v tzv. „klietke“. Vzhľadom na tepelný pohyb (difúziu) sa radikály tvorené v pároch rozchádzajú. Molekulový mechanizmus tohto procesu spočíva v tom [11], že medzi častice tvoriace pár sa vkladajú molekuly rozpúšťadla. Dobu, za ktorú sa pôvodný radikálový pár vzdiali z východiskovej klietky, možno vypočítať z Einsteinovej rovnice:

$$\tau = \frac{l^2}{6D}, \quad (1)$$

kde l = stredná dráha premiestnenia častice,

D = koeficient difúzie.

Za tento čas (v roztokoch je to 10^{-11} — 10^{-10} s) môže však vzhľadom na nepravidelný molekulový pohyb dôjsť k spätnej rekombinácii radikálov páru za vzniku pôvodnej molekuly peroxydu.

Toto vysvetlenie, nazvané „klietkovým efektom“, vyslovili J. Franek a E. Rabino-

witch [12] a dosiaľ ho prijali viacerí autori [13—19]. Opísaná predstava vychádza zo snahy odlišiť mechanizmus disociácie v roztokoch od oveľa jednoduchších pomerov v plynnej fáze, kde vytvorené fragmenty sa rozletia na vzdialenosť rádu voľnej dráhy, takže pravdepodobnosť stretnutia a rekombinácie tých istých častíc je zanedbateľná.

Prešetríme teraz vplyv viskozity roztoku na pravdepodobnosť spätnéj rekombinácie radikálov páru. Na prvý pohľad by sa zdalo, že so vzrastom viskozity, keďže sa predlžuje doba zotrávania východiskového páru v „klietke“, zväčšuje sa aj pravdepodobnosť primárnej rekombinácie. Skutočnosť je však odlišná, o čom sa presvedčíme nasledujúcim spôsobom.

Počet stretnutí ľubovoľných dvoch častíc v roztoku jednotkového objemu za jednotku času vyjadruje rovnica [11]:

$$Z = 4\pi R D c_A c_B. \quad (2)$$

(R je vzdialenosť medzi ťažiskami reagujúcich častíc a c_A a c_B sú ich koncentrácie.) Takto potom počet zrážok východiskového páru za dobu, za ktorú sa tento nachádza v počiatočnej „klietke“

$$Z\tau = 0,66\pi^2 R c^2, \quad (3)$$

nezávisí od rýchlosti difúzie. Čiže tou mierou, ako sa predlžuje zotrúvanie radikálového páru v „klietke“, zmenšuje sa aj počet spätných zrážok.

Teória primárnej rekombinácie preto vysvetľuje iba zmeny v rýchlostiach spontánneho rozpadu peroxydu v plynnom [20] a tekutom prostredí [21], nevystihuje však zmeny v efektívnych rýchlostiach so stúpajúcou viskozitou peroxydového roztoku. „Klietkový jav“ nemožno preto použiť na zdôvodnenie rozdielov v aktivačných energiách elementárnej reakcie disociácie peroxydu, a to nielen pri vzostupe viskozity prostredia toho istého fyzikálneho stavu, ale ani pri porovnávaní rozdielov dvoch kvalitatívne odlišných stavov.

Zníženie rýchlosti a zvýšenie aktivačnej energie spontánneho rozpadu peroxydu vo veľmi viskózných prostrediach, ako sme to pozorovali pri rozpade benzoylperoxydu v polyetyléne [3] a polyizobutyléne [4] a ako to zistil J. W. Breitenbach v polystyréne [10], možno skôr vysvetliť Barrerovou predstavou zóny pre aktivovanú difúziu [22]. Pri takejto difúzii vnikajú častice medzi segmenty polymérneho reťazca, ktoré sú oddelované vynaložením aktivačnej energie. Akt disociácie peroxydu je potom podľa tejto predstavy spočiatku brzdený párom neoddelených segmentov reťazca. To znamená, že molekula, ktorá aj dosiahne energiu potrebnú na pretrhnutie väzby O—O, ešte nedisociuje, pretože pomerne ťažko pohyblivé obklopujúce segmenty nedovolia priestorove preklenúť rozpätie peroxydickej väzby na vzdialenosť charakteristickú už pre dva fragmenty. Úspešný akt disociácie je ukončený iba vtedy, keď aspoň jedna zo vznikajúcich častíc vojde medzi iné segmenty reťazca.

Ako sa zistilo štúdiom difúzie rozličných plynov v polyetyléne [23], predpoklad pre takúto aktivovanú difúziu závisí od priemeru difundujúcej častice. Aktivačná energia oddelenia segmentov dvoch reťazcov je obzvlášť pri polyetyléne značne vysoká preto, že i keď difúzia je obmedzovaná na amorfné oblasti [24], kryštalinity na tento proces vplývajú, a to tým, že redukujú pohyblivosť amorfného reťazca.

Medzi aktivačnou energiou difúzie (E_D) a priemerom difundujúcej častice (d -rozmer v Å) pri rozvetvenom polyetyléne sa zistil vzťah [23]:

$$E_D = 1,8 d + 3,0. \quad (4)$$

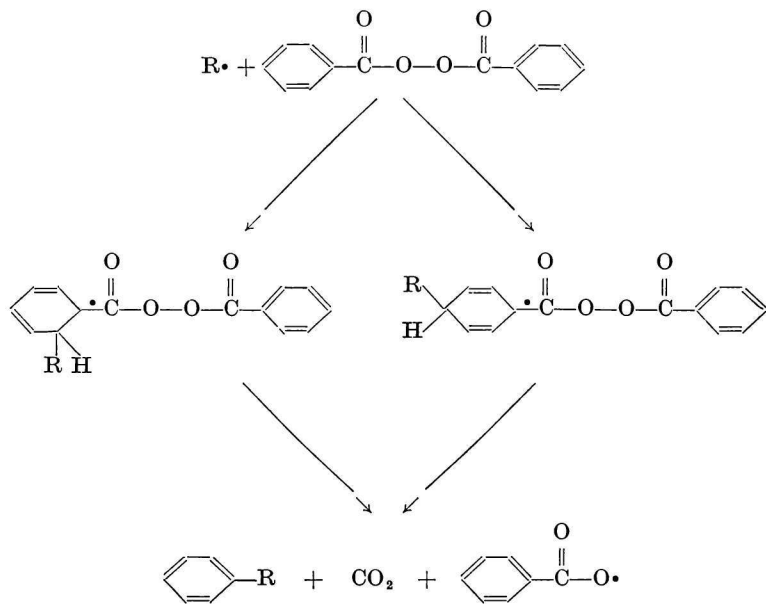
Pre časticu veľkosti benzoyloxyradikálu vychádza $E_D \cong 20 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, čo vysvetľuje

prekvapivé zvýšenie aktivačnej energie spontánneho rozpadu benzoylperoxydu v polyetyléne [3] o približne rovnakú hodnotu. Avšak aj v prípade amorfných polymérov dochádza k sťaženiu difúzneho procesu a jeho významnosť sa zvyrazňuje so vzrastom molekulovej váhy [24], čo sa prakticky prejavuje porovnaním výsledkov rozpadu benzoylperoxydu v polyméroch podľa stúpajúcej molekulovej váhy [25]. To znamená, že disociujú iba tie molekuly, ktorých energia je taká, že môže spôsobiť nielen zánik peroxydickej väzby, ale aj odtlačenie obklopujúcich segmentov reťazca polyméru.

Tu treba ešte dodať, že pri kryštalických polyméroch sa rozpad peroxydu obmedzuje iba na amorfné oblasti. Štúdiom rozpustnosti plynov v polyetyléne sa totiž dokázalo, že ani taká malá častica, ako je molekula hélia, nedifunduje do kryštaltov [26]. Nemožno preto predpokladať, že by difúzia peroxydu alebo radikálov vznikajúcich jeho rozpadom presahovala rámec amorfných oblastí.

Úloha difúzie pri interakciách radikálov s peroxydom

Úhrnná rozkladná rýchlosť peroxydu vzhľadom na homolytický mechanizmus je veľmi často súčtom rýchlostí spontánneho (reakcia prvého rádu) a indukovaného rozpadu (rádu väčšinou odlišného od jednotky) [27—29]. Indukovaný rozpad je reťazovou reakciou a jeho mechanizmus v prípade benzoylperoxydu si možno predstaviť ako následný akt adície radikálu na benzénový kruh molekuly peroxydu v *o*-polohe alebo v *p*-polohe.



Spodinami rozpadu sú potom benzoyloxyradikál, kysličník uhličitý a fenylbenzoát alebo difenyl.

Pri prešetrovaní vplyvu difúzie na kinetiku refazového rozpadu treba uvážiť dve alternatívy, a to rozpad indukovaný radikálmi prostredia a primárnymi radikálmi z peroxydu.

Tam, kde sú termodynamické a stérické predpoklady pre interakciu radikálu prostredia s peroxydom, nebude vzostup viskozity túto reakciu obmedzovať. Rovnako ako pri polymerizáciách difúzia totižto najskôr kontroluje rýchlostnú konštantu terminácie, ktorá býva obvykle rádu $10^7 \text{ kg} \cdot \text{mól}^{-1}\text{s}^{-1}$, teda o niekoľko rádov vyššie než rýchlostná konštant elementárneho stupňa adície. Zníženie rýchlostnej konštanty terminácie vedie v stacionárnom stave k vzrastu koncentrácie radikálov, ktoré reagujú s peroxydom. Táto okolnosť nespôsobí v nijakom prípade pokles rýchlosti refazového rozpadu, ba skôr naopak, bude mať tendenciu ho urýchľovať.

Povaha viskózneho prostredia polyméru nedáva takisto predpoklady pre vylúčenie alebo obmedzenie refazového rozpadu, indukovaného primárnymi radikálmi z peroxydu. Z viacerých prameňov, týkajúcich sa štúdiá či už difúzie monomérov pri veľmi vysokých konverziách polymerizácie [30] alebo difúzie plynov do polymérov [23, 31], je totiž zrejmé, že koeficient difúzie aj v týchto veľmi viskózných prostrediach neklesne nižšie než rádove na $10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Rýchlostná konštant zrážok potom je [2]:

$$k_D = 0,76 \cdot 10^{15} D, \quad (5)$$

teda v tomto prípade ešte stále rádu $10^5 \text{ kg} \cdot \text{mól}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Teraz je potrebné odhadnúť rýchlostnú konštantu elementárneho stupňa indukovaného rozpadu napríklad interakcie benzoyloxyradikálu s benzoylperoxydom. Pre tento odhad voľme kinetické údaje benzoylperoxydu pri polymerizácii styrénu pri teplote 60°C . Pri koncentrácii benzoylperoxydu $0,05 \text{ mól} \cdot \text{l}^{-1}$ a koncentrácii styrénu $0,2 \text{ mól} \cdot \text{l}^{-1}$ dochádza k inhibícii refazového rozpadu [32]. Rýchlostná konštant monomolekulového rozpadu peroxydu za týchto podmienok je $2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ [27], takže rýchlosť rozpadu je $10^{-7} \text{ mól} \cdot \text{l}^{-1}\text{s}^{-1}$. Keďže prítomnosť styrénu inhibuje refazový rozpad benzoylperoxydu, možno oprávnene očakávať, že indukovaný rozpad by bol experimentálne ešte postrehnuteľný, keby prebiehal rádove aspoň stotinovou rýchlosťou z rýchlosti spontánneho rozpadu. Pre uvažovaný prípad potom platí, že rýchlosť interakcie benzoyloxyradikálu s benzoylperoxydom je menšia než $10^{-9} \text{ mól} \cdot \text{l}^{-1}\text{s}^{-1}$. Kinetické vyjadrenie rýchlosti indukovaného rozpadu podľa takéhoto mechanizmu je [33]:

$$v_i (\text{mól} \cdot \text{l}^{-1}\text{s}^{-1}) = \frac{k_s k_i [\text{BP}]^2}{k_{ad} [\text{St}]} < 10^{-9}, \quad (6)$$

kde k_s = rýchlostná konštant spontánneho rozpadu ($2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ [27]),

k_i = rýchlostná konštant indukovaného rozpadu,

k_{ad} = rýchlostná konštanta adície benzoyloxyradikálu na styrén (1,8 · 10⁴ l mól⁻¹s⁻¹ [34]),

[St] a [BP] = koncentrácie styrénu a benzoylperoxydu. Po dosadení príslušných číselných hodnôt vychádza, že k_i je nižšieho rádu než 10³ l mól⁻¹s⁻¹.

Z tohto informatívneho prepočtu vidieť, že rýchlostná konštanta elementárneho stupňa interakcie benzoyloxyradikálu s benzoylperoxydom je minimálne o dva rády nižšia než rýchlostná konštanta zrážok. Znížená difúzna schopnosť reagujúcich častíc by preto nemala záporne vplývať na reťazový rozpad peroxydov vo viskózných prostrediach polymérov, podobne ako neovplyvňuje rastovú rýchlosť polymerizačných reakcií [2]. Nie je preto ani teoreticky oprávnený predpoklad, podľa ktorého je rozpad benzoylperoxydu v polystyréne monomolekulovou reakciou [7], čo sa konečne aj experimentálne dokázalo [6, 35]. Odhliadnuc od vzostupnej tendencie rýchlostnej konštanty monomolekulového rozpadu vo všetkých študovaných polyméroch [3—6], samotný fenylnbenzoát, identifikovaný medzi splodinami rozpadu v polystyréne [8], poukazuje na reťazový rozpad indukovaný benzoyloxyradikálmi.

Tvorba makroradikálov v prostredí tuhého polyméru

Najvýznamnejším stupňom iniciácie z hľadiska reakcií polyméru je prenos radikálovej aktivity z primárneho radikálu na polymér za prechodného vzniku makroradikálu. Pri rozpade benzoylperoxydu v nízkomolekulových roztokoch sa uvažujú dva druhy radikálov pochádzajúcich z peroxydu, a to benzoyloxyradikály a ich dekarboxyláciou tvorené fenylnradikály. Ich prenosová reaktivita voči rôznym prostrediam je rôzna, čo sa odráža v pomere produktu reakcie benzoyloxyradikálov a jeho dekarboxylácie [36].

V polyméroch zistené skutočnosti (vznikajúci kyslíčnik uhlíčitý sleduje indukovaný rozpad [3], kyselina benzoová spontánny rozpad [4] a identifikovaná splodina rozpadu je fenylnbenzoát [8] a nie difenyl) poukazujú na to, že dekarboxylácia benzoyloxyradikálov nehrá v uvažovaných prípadoch významnú úlohu. Zvýšenú stabilitu benzoyloxyradikálu v prostredí polyméru možno azda pripísať príčinám, ovplyvňujúcim aj kinetiku spontánneho rozpadu, a to zvýšeniu aktivačnej energie takejto disociačnej reakcie, ktorej zdarené ukončenie je podmienené aktivovanou difúziou vznikajúcich fragmentov.

Tvorbu makroradikálov podmieňuje takto prakticky iba reakcia benzoyloxyradikálov s vodíkom uhľovodíkového reťazca. Keďže reakcie radikálov s nasýtenými uhľovodíkovými molekulami sú v porovnaní s adičnými reakciami pomalšie, dovoľuje predtým získaný obraz o vplyve difúzie na reťazový rozpad urobiť tým skôr rovnaký záver pre reakciu vzniku makroradikálov v prostredí tuhého polyméru.

Záverom chceme ešte zaujať stanovisko k predstave H. C. Haasa [8],

podľa ktorého všetky stupne rozkladnej reakcie prebiehajú iba za účasti východiskového radikálového páru v počiatočnej kletke, teda prakticky bez možnosti difúzie. Veď už principiálne je potom nepravdepodobné, že by pri tak značne vysokej koncentrácii primárnych radikálov, aká sa vytvorí v kletke, mohla vedľa ich interakcie prebiehať aj prenosová reakcia s polymérom, ktorej rýchlostná konštanta je ešte aj v podmienkach sťaženej difúzie minimálne o 6 rádoov nižšia a ktorá sa napriek tomu vo všetkých prípadoch dokázala vznikom kyseliny benzoovej. Ako ďalej vyplynie, nie je takýto predpoklad vôbec opodstatnený.

Pre rovnakú pravdepodobnosť prenosu, ako aj terminácie pri prísne volenom pomere rýchlostných konštánt 10^6 je potrebné, aby pre pomer rýchlosti terminácie a prenosu platila podmienka

$$\frac{v_t}{v_p} = 10^6 \frac{[R\cdot]}{[PH]} \cong 1, \quad (7)$$

v ktorej $[R\cdot]$ a $[PH]$ sú koncentrácie primárnych radikálov a účinných článkov polyméru. Vyjadrená požiadavka bude však len vtedy splnená, keď $[R\cdot]$ klesne na hodnotu rádove 10^{-5} mol . l⁻¹. Pri takejto koncentrácii voľných radikálov sú ich stredné vzdialenosti rádu 10^3 Å. Takéto rozostupy, keďže o niekoľko rádoov presahujú molekulové rozmery stien kletky, prislúchajú normálnym vzdialenostiam radikálov pochádzajúcich z difundujúcich fragmentov rozličných molekúl peroxydu. Aby potom mohlo dôjsť k reakcii voľného radikálu s vodíkom polymérneho reťazca, musí tento prekonať oveľa väčší počet zrážok s prostredím, ako mu to umožňuje blízkosť jeho páru v kletke. Takáto reaktívna častica musí zo svojej východiskovej kletky uniknúť a difúziou sa vzdialiť od svojho páru natoľko, že stráca znaky charakteristické pre pôvodnú radikálovú dvojicu. Z uvedeného vyplýva, že v počiatočnej kletke je vzhľadom na relatívne veľmi zvýšenú koncentráciu radikálov ($[R\cdot] = 10^1$ mol . l⁻¹) pravdepodobná iba ich vratná rekombinácia.

Súhrn

Z podkladov získaných štúdiom premien niekoľkých uhľovodíkových polymérov sa analyzujú jednotlivé stupne iniciačnej reakcie z hľadiska vplyvu viskozity prostredia na kinetiku a mechanizmus rozpadu peroxydov v polyméroch. Posudzuje sa kinetika tepelnej disociácie peroxydov vo viskózných prostrediach, úloha difúzie pri interakciách radikálov s peroxydom a vplyv prostredia tuhého polyméru na priebeh tvorby makroradikálov. Záverom sa diskutuje o možnostiach vratnej rekombinácie radikálového páru vo východiskovej kletke obklopujúcich molekúl prostredia, ako aj reakcie so stenami tejto kletky.

К МЕХАНИЗМУ ИНИЦИАЦИИ ИЗМЕНЕНИЙ ПОЛИМЕРОВ ПЕРЕКИСЯМИ

Р. Радо

Исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов, Братислава

Из оснований, полученных изучением изменений нескольких углеводородных полимеров анализируются отдельные степени инициационной реакции с точки зрения влияния вязкости среды на кинетику и механизм распада перекисей в полимерах. Обсуждается кинетика тепловой диссоциации перекисей во вязких средах, задача диффузии при взаимодействиях радикалов с перекисью и влияние среды твердого полимера на ход возникновения макрорадикалов. В конце дискутируются возможности обратной рекомбинации радикаловой пары в исходной клетке окружающих молекул среды и реакции со стенами этой клетки.

ZUM MECHANISMUS DER STARTREAKTION DER UMWANDLUNGEN VON POLYMEREN DURCH PEROXIDE

R. Rado

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe, Bratislava

Aus den durch das Studium der Umwandlungen von einigen Kohlenwasserstoffpolymeren erhaltenen Unterlagen werden die einzelnen Grade der Startreaktion vom Gesichtspunkt des Einflusses der Viskosität des Mediums auf die Kinetik und den Mechanismus des Zerfalls der Peroxide in den Polymeren analysiert. Es wird die Kinetik der Wärmedissoziation der Peroxide in viskosen Medien, ferner die Rolle der Diffusion bei den gegenseitigen Beeinflussungen der Radikale mit Peroxid, und der Einfluss des Mediums des festen Polymers auf den Verlauf der Bildung der Makroradikale beurteilt. Abschliessend wird über die Möglichkeiten der Rekombination des in den Ausgangskäfig der umgebenden Moleküle des Mediums zurückkehrenden Radikalenpaars und über Reaktion mit den Wänden dieses Käfigs diskutiert.

LITERATÚRA

1. Schulz G. V., *Z. physik. Chem. (Frankfurt)* **8**, 284 (1956).
2. Schulz G. V., *Z. physik. Chem. (Frankfurt)* **8**, 290 (1956).
3. Rado R., Lazár M., *Vysokomolekulárnyje sojedinenija* **3**, 310 (1961).
4. Rado R., Šimúnková D., *Vysokomolekulárnyje sojedinenija* **3**, 1277 (1961).
5. Rado R., Šimúnková D., Malák L., *Vysokomolekulárnyje sojedinenija* **4**, 304 (1962).
6. Rado R., Lazár M., *J. Polymer Sci.* **62**, S 167 (1962).
7. Haas H. C., *J. Polymer Sci.* **39**, 493 (1959).
8. Haas H. C., *J. Polymer Sci.* **54**, 287 (1961).
9. Haas H. C., *J. Polymer Sci.* **55**, 33 (1961).
10. Breitenbach J. W., Frittm H., *J. Polymer Sci.* **29**, 565 (1958).
11. Bagdasarjan C. J., *Teorija radikalnoj polimerizacii*, 32. Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva 1959.

12. Franck J., Rabinowitch E., *Trans. Faraday Soc.* **30**, 120 (1934).
13. Price C. C., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **44**, 351 (1944).
14. Matheson M. S., *J. Chem. Phys.* **13**, 584 (1945).
15. Waters W. A., *Chemistry of Free Radicals*, 2. vyd., 18. Clarendon Press, Oxford 1948.
16. Noyes R. M., *J. Chem. Phys.* **22**, 1349 (1954).
17. Walling Ch., *Free Radicals in Solution*, 76. Interscience Publishers, New York—London 1957.
18. Syrkin J. K., Mojsejev I. I., *Uspechi chim.* **29**, 425 (1960).
19. Bamford C. H., Barb W. G., Jenkins A. D., Onyon P. F., *The Kinetics of Vinyl Polymerisation by Radical Mechanisms*, **203**. Butterworths Scientific Publications, London 1958; *Kinetika radikálnej polymerizácii vinilových sojedinenij* (preklad z angličtiny), **233**. Izdatelstvo inostrannoj literatury, Moskva 1961.
20. Rembaum A., Szwarc M., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5975 (1954).
21. Levy M., Steinberg M., Szwarc M., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5978 (1954).
22. Barrer R. M., *J. Phys. Chem.* **61**, 178 (1951).
23. Michaels A. S., Bixler H. J., *J. Polymer Sci.* **50**, 413 (1961).
24. Auerbach J., Miller W. R., Kuryla W. C., Gehman S. D., *J. Polymer Sci.* **28**, 129 (1958).
25. Rado R., *Chem. zvesti* **16**, 44 (1962).
26. Michaels A. S., Bixler H. J., *J. Polymer Sci.* **50**, 393 (1961).
27. Nozaki K., Bartlett P., *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1686 (1946).
28. Bartlett P., Nozaki K., *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2299 (1947).
29. Cass W., *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1976 (1946).
30. Long F. A., Kokes R. J., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2232 (1953).
31. Long F. A., Thompson L. J., *J. Polymer Sci.* **14**, 321 (1954).
32. Swain C. G., Stockmayer W. T., Clarke J. T., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5426 (1950).
33. Tobolsky A. V., Mesrobian R. B., *Organic peroxides*, 83. Interscience Publishers, New York—London 1954.
34. Bevington J. C., Toole J., *J. Polymer Sci.* **28**, 413 (1958).
35. Rado R., Lazár M., *J. Polymer Sci.* **45**, 257 (1960).
36. Bagdasarjan Ch. S., Borovkova V. A., *Ž. fiz. chim.* **35**, 2306 (1961).

Do redakcie došlo 6. 9. 1962

V revidovanej podobe 28. 5. 1963

Adresa autora:

Inž. Rudolf Rado, C. Sc., Výskumný ústav káblov a izolantov, Bratislava, Továrenská 12.