

S Ú B O R N Ý R E F E R Á T

Polymerizácia v tuhej fáze

J. BERGER

*Ústav polymérov Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Obsah

Úvod	193
1. Spôsoby iniciácie polymerizácie v tuhej fáze	194
2. Faktory určujúce polymerizovateľnosť monoméru	194
2.1. Kryštalická štruktúra monoméru	194
2.1.1. Vplyv veľkosti kryštálov	194
2.1.2. Deformované kryštály	195
2.1.2.1. Vplyv prísad na polymerizáciu a kopolymerizáciu v tuhých roztokoch	196
2.1.2.2. Vplyv vytvoreného polyméru. Limitná konverzia	198
2.1.3. Topochémia článku	199
2.1.4. Prechod tuhá fáza—tuhá fáza	201
2.1.5. Stereospecificita polyméru	203
2.2. Kinetické charakteristiky	204
2.2.1. Mechanizmus polymerizácie	204
2.2.2. Konverzné krivky	207
2.2.3. Rýchlosť polymerizácie	208
2.2.4. Vplyv teploty	208
2.2.4.1. Aktivačná energia	208
2.2.5. Post-efekt	211
3. Záver	213
Literatúra	215

Úvod

V posledných približne šiestich rokoch venuje sa vo svete veľká pozornosť systematickému štúdiu polymerizačných procesov v homogénnych tuhých systémoch pre osobitný priebeh a veľkú rýchlosť väčšiny týchto polymerizácií a pre charakter vzniknutého polyméru, čo sa nepozorovalo pri polymerizáciách v kvapalnej alebo plynnej fáze za analogických podmienok.

V tejto práci, opierajúc sa najmä o výsledky prác z posledných dvoch až troch rokov, diskutuje sa predovšetkým o predpokladaných faktoroch, ovplyvňujúcich a určujúcich polymerizovateľnosť monoméru v tuhej fáze. Z tohto hľadiska sa potom práca delí na dve hlavné časti. V prvej časti sú zhrnuté najdôležitejšie výsledky a názory na mieru vplyvu kryštalickej štruktúry monoméru a na vplyv iných faktorov na jeho polymerizovateľnosť a poukazuje sa na pravdepodobnú neuniverzálnosť tohto vplyvu na všetky

sledované monoméry. Druhá časť sa zaoberá kinetickými charakteristikami, ktoré vyplývajú najmä z topotaktických vlastností a pohyblivosti molekúl monomérov, o ktorých sa diskutovalo v prvej časti.

1. Spôsoby iniciácie polymerizácie v tuhej fáze

Veľká väčšina prác, sledujúcich polymerizácie v tuhej fáze, používa rádiochemické spôsoby iniciácie (γ žiarenie, rýchle elektróny alebo fotóny). Niekoľko prác sa zaoberá použitím iniciátorov iónovej polymerizácie, napríklad BF_3 pre α -metylstyren [1] alebo SnCl_4 , prípadne TiCl_4 pre polymerizáciu trioxánu [2, 3]. V. A. Kargin a spolupracovníci iniciovali polymerizáciu akrylonitrilu a metylmetakrylátu v tuhej fáze kovovým horčíkom [4–6], akrylamidu, metakrylamidu a metylmetakrylátu mechanochemicky trením kryštálov monoméru s tuhými anorganickými soľami (BaSO_4 , NaCl) a s SiO_2 [7]. Č. H. Bamford použil ako fotosenzibilizátor azobisisobutyronitril (pre iniciáciu polymerizácie kyseliny metakrylovej) [8] a C. S. H. Chen metylénovú modrú (pre iniciáciu polymerizácie akrylamidu) [9]. Práca R. Schultza a spolupracovníkov [10] ako jediná sa zaoberá použitím iniciátora radikálovej polymerizácie, ktorý iniciuje polymerizáciu termickým rozkladom svojej molekuly — azobisisobutyronitrilu — na polymerizáciu akrylamidu. V práškovitej zmesi monoméru s iniciátorom počas ich tavenia vo vákuu na 90°C (nad bodom topenia akrylamidu) sa pozoroval začiatok prudkej reakcie, podľa tvrdenia autorov ešte v tuhej zmesi. Pravda, tieto experimentálne údaje a použitá technika sú také nepresné, že danú prácu vlastne ani nemožno považovať za prínos pre riešenie problematiky iniciácií polymerizácií v tuhej fáze radikálovými iniciátormi. Výskum tejto oblasti polymerizácií v tuhej fáze je ešte dnes v úplných začiatkoch.

2. Faktory určujúce polymerizovateľnosť monoméru

2.1. Kryštalická štruktúra monoméru

V mnohých prácach sa poukazovalo na to, že kryštalická štruktúra monoméru môže silne ovplyvňovať priebeh polymerizácie, prípadne charakter vytvoreného polyméru, ďalej že kvalita kryštálov vplyva na rýchlosť polymerizácie a na jej mechanizmus. V. A. Kargin [11] dokazuje z termodynamických konštánt nemožnosť polymerizácie acetónu a acetaldehydu v homogénnej kvapalnej fáze, pretože aby táto mohla prebehnúť, musí sa znížiť počiatková hodnota entropie zvýšením usporiadanosti molekúl monoméru, t. j. kryštalizáciou systému. Pri polymerizácii ako pri jednom zo samovoľných ireverzibilných procesov, pri ktorých $\Delta S < 0$ (pre $\Delta G < 0$), vyplýva zo vzťahu $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ nevyhnutnosť, aby $\Delta H < 0$ a $|\Delta H| > |T\Delta S|$.

Študoval sa i účinok mechanického a fyzikálnochemického vplyvu (prísady, vytvorený polymér) na kvalitu kryštálov monoméru a tým i na priebeh polymerizácie. Problematiku možno rozobrať v niekoľkých bodoch.

2.1.1. Vplyv veľkosti kryštálov

Dokonalosť kryštálovej mriežky molekuly monoméru môže vo význačnej miere ovplyvniť priebeh jeho polymerizácie.

Rôznou rýchlosťou chladnutia možno pripraviť monomér v kryštalickej forme o rôznej

veľkosti kryštálov. Pri niektorých monoméroch sa tento rozdiel veľmi zreteľne prejavil v rýchlosti polymerizácie, v maximálnom *stupni konverzie monoméru* i v usporiadanosti vzniknutého polyméru.

Akrylonitril polymerizuje rýchlejšie z veľkých kryštálov [13], akrylamid z aglomerátu drobných kryštálov dvakrát tak rýchlo ako z veľkých kryštálov [14], avšak molekulová váha polyméru, pripraveného z veľkých i malých kryštálov, je rovnaká, čo v tomto prípade dokazuje, že porušenie mriežky ovplyvňuje v malej miere účinnosť iniciácie, ale nie propagáciu. Ďalej trioxán [15], β -propiolaktón, diketén a 3,3-bis(chlórmetyl)oxycyklobután polymerizujú rýchlejšie vo veľkých kryštáloch [16]. Pri polymére trioxánu a diketénu, pripraveného z veľkých kryštálov, zistili sa vyššie body topenia a vyššia merná hmotnosť než pri polymére z agregátu malých kryštálov. Pri polymére trioxánu rozdiely v bode topenia sú až 12 °C, rozdiel v mernej hmotnosti 0,032 g/cm³, pri diketéne 3 °C a 0,003 g/cm³. Pri polyméroch, pripravených z monokryštálov diketénu, β -propiolaktónu a trioxánu, identifikovala sa difrakciou röntgenových lúčov jemná orientácia reťazcov, ktorá je výraznejšia než pri polymére trioxánu, orientovanom pretiahnutím vlákna alebo filmu polyoxymetylénu [17]. A. Chapiro a S. Penczek ukázali, že zvýšenie rýchlosti polymerizácie so zväčšovaním veľkosti kryštálov 3,3-bis(chlórmetyl)oxycyklobutánu zodpovedá presne zvýšeniu logaritmu limitného viskozitného čísla polyméru [18].

Aj iné halogénderiváty 3,3-bis(halogénmetyl)oxycyklobutánov polymerizujú rýchlejšie z veľkých kryštálov monoméru [19], ale ich rýchlosť polymerizácie nie je úmerná hrúbke kryštálu v smere kryštalografickej osi, v ktorom sa predpokladá rast reťazca. Propiónaldehyd polymerizuje rýchlejšie z veľkých kryštálov [20]. V prípade metakrylamidu sú pomery opačné [21].

S. Okamura [22] pripisuje rozdiely v polymerizačných rýchlostiach niektorých cyklických monomérov [16, 17, 22] a akrylamidu [14] tomu, že zatiaľ čo prvé polymerizujú iónovým mechanizmom, akrylamid polymerizuje radikálovým mechanizmom, ďalej tomu, že tieto cyklické monoméry po ožiarení polymerizujú len v tuhej fáze, kým akrylamid polymerizuje rýchlejšie v kvapalnej fáze než v tuhej fáze. To znamená, že pri cyklických monoméroch kryštálová mriežka napomáha ich polymerizácii. Molekuly akrylamidu potrebujú na polymerizáciu väčšiu pohyblivosť, čo dosahujú v drobných kryštáloch alebo v kvapalnej fáze.

Sú i prípady, keď je rýchlosť polymerizácie rovnaká v relatívne veľkých kryštáloch a v mikrokryštáloch, napríklad pri *p*-benzamidostyréne [23]. H. Morawetz to vysvetľuje tým, že rozmer kryštálu v smere osi, ktorým polymér rastie, je veľmi malý v porovnaní s veľkosťou kryštálu a rozmedzením sa nemôže podstatne zmeniť.

Na zvýšenie rýchlosti polymerizácie nemožno usudzovať z prípadného zvýšenia počtu iniciačných centier, pretože zvýšenie rýchlosti by potom nezodpovedalo zvýšeniu molekulovej váhy. Rozdiely vo veľkostiach kryštálov pravdepodobne nespôsobujú rozdiely v polymerizačných rýchlostiach alebo vo forme polyméru, ale sú dôsledkom vhodnosti usporiadania (teda uprednostnenia polymerizácie) v mriežke monoméru.

2.1.2. Deformované kryštály

Porušenie pravidelnosti stavby kryštálovej mriežky monoméru môže silne ovplyvňovať rýchlosť propagácie.

G. Adler a spolupracovníci za použitia polarizačného mikroskopu pozorovali pri polymerizácii akrylamidu, *N,N'*-metylénbisakrylamidu a *N-terc*-butylakrylamidu, že táto prebieha výlučne na hranách a na iných nepravidelnostiach kryštálu [24]. Jav

vysvetľujú tým, že v dôsledku vytvoreného polyméru sa objem zmenší, v mriežke vznikne napätie a tým sa ďalšia polymerizácia inhibuje. Avšak tam, kde sú nepravidelnosti mriežky, rozhrania kryštálov alebo iné defekty, vytvorené napätie je menšie a práve tam môže nastať propagácia. Tento výklad potvrdzuje zistenie, že pri kryštále akrylamidu, ktorý bol škrabnutý, rast polyméru prebieha rýchlejšie pozdĺž tohto škrabnutia [25]. C. H. Bamford podrobil kryštály kyseliny akrylovej a kyseliny metakrylovej [26] tlaku 1–5 at kolmo na os kryštálu a ožiaril ich ultrafialovým žiarením. Zistil, že polymerizácia je rýchlejšia pri kryštáloch, ktoré neboli podrobené tlaku. Napätie v mriežke nepokladá za rozhodujúce pre polymerizáciu kyseliny metakrylovej [8] a uvažuje, že rozhranie monomér–polymér môže prebiehať i cez kryštál, pohyblivosť molekuly je spôsobená reakčným teplom a na puklinách a okrajových rovinách kryštálu sa môžu tvoriť radikály, ktorými sa reakcia iniciuje. Pokles rýchlosti polymerizácie so vzrastom konverzie vysvetľuje C. H. Bamford uzavretím rastúcich radikálov v mase polyméru. Tlak údajne posúva pravdepodobnosť uzavretia radikálov k nižším konverziám. Vznikajúci polymér teda spôsobuje jednak nedokonalosti mriežky a tým vytváranie radikálov, jednak blokovanie rastúcich radikálov.

Podobné zníženie rýchlosti polymerizácie pozorovali Y. Tabata a T. Suzuki [27] pri akrylamide za nižších tlakov (1–5 at, konštantná teplota). Lenže ďalším zvyšovaním tlaku až do 5000 at sa potom rýchlosť reakcie zvyšuje. P. J. Fydor a A. Charlesby pri tlakoch až 6500 at pozorovali zníženie rýchlosti polymerizácie akrylamidu a metakrylamidu oproti polymerizácii bez aplikovaného tlaku, zatiaľ čo pre Ba-akrylamid a Ca-akrylamid sa rýchlosť polymerizácie zvyšovala [28]. Tlak nevplyva na polymerizačný stupeň, tento ovplyvňuje len dávka žiarenia [27].

2.1.2.1. Vplyv prísad na polymerizáciu a kopolymerizáciu v tuhých roztokoch

Prísady silne vplyvajú na kvalitu kryštálu. Vo väčšine prípadov spôsobujú defekty mriežky [12]. Ak je látka s monomérom izomorfná, môže s ním vzájomne kryštalizovať, jej molekuly môžu nahradiť molekuly monoméru v kryštálovej mriežke. Látka, ktorá nie je s monomérom izomorfná, vplyva na polymerizačné parametre rozdielne. Tieto súvislosti študoval H. Morawetz [14, 29], ktorý na polymerizácii akrylamidu v jeho tuhej zmesi s propiónamidom o rôznych koncentráciách (tento je s akrylamidom izomorfný a samotný nepolymerizuje) ukázal, že do koncentrácie 10 % propiónamidu v zmesi s akrylamidom polymerizácia prebieha rovnakou rýchlosťou ako v prípade čistého akrylamidu, ale molekulová váha polyméru klesá nepriamo úmerne so vzrastom koncentrácie propiónamidu. Zistená prenosová konštanta pri 25 °C je 0,022 a pri 60 °C je 0,006. Autor vysvetľuje vysokú hodnotu prenosovej konštanty pri nižšej teplote orientujúcim vplyvom kryštálovej mriežky, ktorá nedovoľuje, aby rastúci reťazec obišiel molekulu propiónamidu, ktorá má obsadené miesto v mriežke akrylamidu. Pri vyššej teplote uvažuje H. Morawetz vplyv zvýšenej pohyblivosti molekúl, t. j. zníženie orientačného vplyvu mriežky, v dôsledku čoho sa hodnota prenosovej konštanty znižuje. Tento výklad je v dobrej zhode s poukazom S. Okamuru [22] na nevyhnutnosť pohyblivosti molekúl akrylamidu pre jeho polymerizáciu, avšak je v rozpore s Adlerovým [24] a Karginovým [6] výkladom autoakceleračného priebehu polymerizácie akrylamidu pri 27 °C (teda len o dva stupne vyššia teplota než tá, pri ktorej H. Morawetz zistil vysokú prenosovú konštantu), ktorí uvažujú rast polymérneho reťazca na fázovom rozhraní kryštalický monomér–polymér. G. Adler [25] ďalej poukázal na to, že polyakrylamid je amorfný. Lenže kontrola rastu polymérneho reťazca kryštálovou mriežkou nemusí nevyhnutne spôsobovať stereoregularnosť polyméru, pretože molekula monoméru ešte vždy má možnosť (v závislosti od

svojej pohyblivosti) pripojiť sa viacerými spôsobmi k rastúcemu reťazcu. Porovnaním difrakčných diagramov röntgenových lúčov polyméru, vzniknutého polymerizáciou čistého akrylamidu a tuhého roztoku akrylamidu v propiónamide, zistil G. Adler [30] pri oboch polyméroch vzájomnú zhodu. Takisto zistil pomerne vysokú konverziu polyméru (55 %) v 4 % roztoku akrylamidu v propiónamide, čo vysvetľuje rastom reťazca na rozhraní monomér—polymér a čo svedčí o neohraničení molekulovej váhy polyméru propiónamidom.

G. Hardy a J. Varga [31] vyšetrovali vplyv neizomorfných monomérov akrylamidu, *N*-vinylpyrolidónu a kyseliny maléínovej na polymerizáciu *N*-vinylsukcinimidu. Tieto látky znižujú rýchlosť polymerizácie, avšak veľkosť indukčnej periódy neovplyvňujú. Autori vysvetľujú retardačný účinok týchto látok ich naviazaním na aktívne konce reťazca. K podobnému záveru dospeli V. A. Kargin a spolupracovníci [32], ktorí sledovali vplyv rozličných prísad na polymerizáciu trioxánu. Zistili, že aromatické látky a aldehydy inhibujú polymerizáciu, zatiaľ čo cyklohexán, tetrachlórmetán, dekalín a dioxán v tých istých koncentráciách neovplyvňujú na priebeh polymerizácie. Ako vidieť, polymerizáciu neinhibuje porušenie kryštálovej mriežky, ale možnosť naviazania molekúl prímеси na rastúci reťazec (čo závisí od chemickej povahy látky), čím sa spôsobuje retardácia [31], prípadne ukončenie rastu [32]. To sa však nedá zovšeobecniť na všetky monoméry, lebo napríklad pri aldehydoch ľubovoľné narušenie mriežky vedie k inhibícii [32]. Dokazujú to i výsledky meraní V. A. Kargina [33]: 1 molekula acetónu na 863 molekúl už znateľne znižuje rýchlosť polymerizácie a limitnú konverziu; V. A. Kargin [34] vyšetril aj vplyv iných prísad na polymerizáciu acetaldehydu, ako je cyklohexán, cyklohexén, difenylpikrylhydrazil (v ďalšom DPPH) a voda. Všetky tieto látky približne rovnako spomaľujú reakciu.

V. A. Kargin vidí rozdiel v pôsobení prísad na polymerizáciu trioxánu a aldehydov v tom, že pri aldehydoch je smer rastúceho polyméru fixovaný existenciou dipól-dipólového vzájomného pôsobenia (ktoré nedovoľuje zmeniť smer polymerizácie), zatiaľ čo trioxán má všetky väzby C—O rovnocenné [32].

V ďalších prácach sa zistilo zväčšenie polymerizačnej rýchlosti vplyvom prísad, ktoré pravdepodobne zvyšujú pohyblivosť molekúl monoméru, resp. aktívneho konca reťazca. Takéto zvýšenie rýchlosti sa pozorovalo po pridaní sukcinimidu, dichlórétanu alebo acetónu do *N*-vinylsukcinimidu [31], cyklohexánu do izobutylénu (kde rýchlosť polymerizácie izobutylénu rastie priamo úmerne s koncentráciou pridávaného cyklohexánu) [35] a benzénu do vinylkarbazolu [36].

Jasný plastifikačný účinok prísad vidieť v prípade niektorých monomérov, ktoré v čistom stave v tuhej fáze po ožiarení nepolymerizujú. Takto metylmetakrylát [37—40] a metylakrylát [40, 44] polymerizujú len v parafínovom alebo ricínovom oleji, metylmetakrylát polymerizuje rýchlejšie za použitia parafínového oleja ako hexadekánu alebo tuhého parafínu [39], čo svedčí aj o uprednostňovanom vplyve molekuly pred určujúcim vplyvom mriežky. Táto skutočnosť sa priamo dokázala pomocou dielektrickej disperzie, ktorej meraním sa zistilo, že dostatočná pohyblivosť molekúl monoméru metylmetakrylátu pre ich preorientáciu pri -78°C sa dosahuje pri vyššom obsahu parafínového oleja než 80 %. Elektrónovou paramagnetickou rezonanciou sa zistila zvýšená pohyblivosť radikálov v zmesi bohatej na parafínový olej [40]. Štruktúra týchto zmesí pri nízkej teplote sa študovala optickou a elektrónovou mikroskopiou, pričom sa pozorovalo, že metylmetakrylát v parafínovom oleji je dispergovaný v podobe kvapiek (ktorých rozmer závisí od koncentrácie monoméru v zmesi) a len jeho malá časť tvorí s ním sklovitú zmes. Monomér v kvapkách kryštalizuje, pričom so zmenšovaním kvapiek klesá teplota kryštalizácie. Pri takej koncentrácii monoméru, pri ktorej rozmer kvapiek je menší než kri-

tický, vôbec nemôže dôjsť ku kryštalizácii. Keďže pohyblivosť molekuly metylmetakrylátu v kryštalickej fáze je veľmi nízka, týmto spôsobom možno vysvetliť zvýšenie rýchlosti polymerizácie metylmetakrylátu v zmesi s parafrínovým olejom pri nižšom obsahu metylmetakrylátu než 20 % [41, 42]. Podobná závislosť sa sledovala i v zmesi tuhého parafrínového oleja s kvapalným metylmetakrylátom [43].

V. A. Kargin pozoroval pri akrylonitrile, polymerizovanom v sklovitej zmesi s cyklohexánom (iniciácia horčikom), hexánom a propionitrilom, že reakcia sa začala až rozdelením zmesi na dve fázy počas jej kryštalizácie [6]. Tu opäť prevláda pravdepodobne vplyv kryštálovej mriežky.

S. Okamura kopolymerizoval β -propiolaktón s akrylonitrilom a s diketénom. V prvom prípade predpokladá vznik blok-kopolyméru, v druhom sa molekuly v kopolymére pravidelne striedajú [22]. Y. Tabata [45] kopolymerizoval metylmetakrylát s akrylonitrilom pri -78°C . Zistil, že v nijakom pomere obidvoch monomérov v ich tuhej zmesi nevznikal homopolymér ani jedného z nich. To svedčí o možnosti difúzie monomérov v tuhom systéme. Kopolymerizáciu styrénu s metylmetakrylátom a s akrylonitrilom študoval A. Chapiro [46], ktorý zistil, že reaktivita monomérov v obidvoch prípadoch je veľmi blízka reaktivite monomérov v kvapalnej fáze.

Je zjavné, že vplyv druhej zložky na polymerizáciu monoméru v tuhej fáze závisí od viacerých faktorov. Ak je táto látka izomorfná s monomérom, vytvorí s ním zmesové kryštály, a i keď neznižuje rýchlosť reakcie, znižuje molekulovú váhu polyméru pravdepodobným prenosom cez izomorfný komponent. Pravda, i tento záver sa nedá zovšeobecniť, pretože pri vyšších teplotách je prenos cez túto zložku znížený na minimum. Vtedy sa jej účinok približuje vplyvu neizomorfných prísad, ktoré môžu pôsobiť ako fyzikálne zriedovadlá (plastifikátory), keďže zvyšujú pohyblivosť molekúl; ak je pohyblivosť v mriežke dosť vysoká i bez prísady, ich deštruktívny účinok na mriežku znižuje rýchlosť polymerizácie; vplyv prísady na polymerizačné parametre určitého monoméru zaiste závisí aj od chemickej povahy monoméru a prísady.

2.1.2.2. Vplyv vytvoreného polyméru. Limitná konverzia

Prítomnosť polyméru ovplyvňuje rýchlosť polymerizácie. Vplýva aj na konverziu, ktorá sa dosiahla 100 %-ná len pri niektorých monoméroch, napríklad pri akrylamide alebo tributylvinylfosfóniumbromide [45]. Účinok polyméru závisí pravdepodobne od mechanizmu propagačnej reakcie. Takto v prípade akrylamidu, ktorý polymerizuje na rozhraní polymér—monomér, vznikajúci polymér napomáha dosiahnuť 100 % konverziu [24]. B. Baysal [25] pozoroval pre polymerizáciu akrylamidu jej urýchlenie (spôsobené polymérom). Podobne prídanie polyméru (0,1—1,0 %) do *N*-vinylsukcinimidu urýchľuje jeho polymerizáciu, pričom urýchlenie je priamo úmerné množstvu pridaného polyméru [31]. Autori to vysvetľujú tým, že na defektoch kryštálovej mriežky, spôsobených polymérom, majú molekuly monoméru väčšiu pohyblivosť.

V prípade orientovaného rastu reťazca kryštálovou mriežkou polymér mriežku rozrušuje, v dôsledku čoho sa pri určitej konverzii reakcia zastaví. Napríklad pre trioxán [22, 32] a acetaldehyd [34] sa zistila limitná konverzia asi 50 %, pre β -propiolaktón a diketén [22] 15—17 %, pre 3,3-bis(chlórmetyl)oxycyklobután 17 % [22], prípadne až 27 % [19] (podľa dokonalosti kryštálov), pre akrylonitril, polymerizovaný pod teplotou -140°C , 4,4 % [48]. Pri akrylonitrile sa dosiahla až 25 % konverzia viacnásobným roztopením zmesi, pomalým chladením a opätovným ožiarením [49]. To svedčí o tom, že polymér brzdí rast reťazca, ak je tento orientovaný mriežkou. J. Kroh a W. Pekala

[50] na základe uvedeného predpokladu vysvetľujú existenciu limitnej konverzie *N*-vinylkarbazolu. Zistili pokles obsahu dvojitych väzieb v priebehu polymerizácie (infračervená spektroskopia) a usudzujú, že zmena dĺžky väzby C=C 1,34 Å na 1,54 Å väzby C—C v makromolekule pôsobí deštruktívne na mriežku monomérneho kryštálu. Dezorientujúci vplyv vytvoreného polyméru dokázal i S. Okamura [22], ktorý polarizačným mikroskopom zistil, že so vzrastom konverzie niektorých cyklických monomérov mizne ich kryštalická orientácia. Limitná konverzia závisí aj od teploty polymerizácie: pre *N*-vinylkarbazol zvýšenie reakčnej teploty zo 40 °C na 60 °C zvýšilo jeho limitnú konverziu z 15–20 % (v závislosti od veľkosti kryštálov monoméru) na 25–30 % [50]; podobný vzrast limitnej konverzie v závislosti od teploty sa pozoroval i pre oktametylcyklotetrasiloxán [51].

T. Kagiya zistil [52], že starostlivo čistený 3,3-bis(chlórmetyl)oxycyklobután nemá limitnú konverziu. Pridané nečistoty už vo veľmi malých množstvách ju silne znižujú; napríklad 0,022 % mol. *sym*-dichlóracetónu až o 45,5 % a 0,13 % mol. vody o 35,7 %. Takýto značný vplyv uvedených prísad nenasvedčuje na ich fyzikálny účinok (defekty mriežky), ale na reakciu s monomérnou jednotkou, resp. s rastúcim retazcom.

Anorganické prísady BaO, ZnO, Re₂O₇ a kovy Cs, K, Na [53] zvyšujú limitnú konverziu 3,3-bis(chlórmetyl)oxycyklobutánu.

Y. Amagi a A. Chapiro [54] prikladajú určitú dôležitosť separácii elektrického náboja (ktorý sa údajne hromadí okolo aktívnych centier a neutralizuje ich ešte pred vyvolaním rastovej reakcie); podarilo sa im mierne zvýšiť konverziu umiestením radiačnej cely medzi póly suchého článku. Avšak A. Charlesby, P. G. Garratt a J. Morris [49] použitím i vysokého napätia (až 1 kV/cm) nepripravili polymér z akrylonitrilu a z akrylamidu o vyššej konverzii.

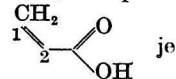
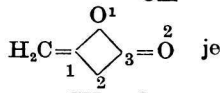
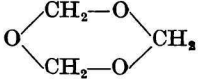
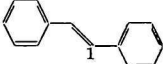
Z uvedeného vyplýva, že pri monoméroch, ktorých polymerizácia v tuhej fáze je regulovaná ich kryštalovou mriežkou, vytvorený polymér, rušiaci túto mriežku, brzdí a nakoniec zastaví polymerizáciu na určitej limitnej konverzii. Naopak pri monoméroch, ktoré polymerizujú na fázovom rozhraní kryštalický monomér—polymér, vytvorený alebo pridaný polymér urýchľuje polymerizáciu. V týchto prípadoch nastáva pravdepodobne zväčšenie rýchlostnej konštanty propagácie [55], keď aktívne centrum je v kontakte s hotovou makromolekulou alebo s agregátom z makromolekúl.

V hraničnej vrstve je pohyblivosť molekúl vyššia, čo napomáha ich prispôbeniu makromolekule. Tento stav pripomína podmienky pri fázovom prechode kvapalina—kryštál, keď môže dôjsť k explozívnej polymerizácii zamrznutých monomérov. V. A. Kargin [20] poukázal na skutočnosť, že limitná konverzia klesá v rade formaldehyd, acetaldehyd, propiónaldehyd za inak rovnakých experimentálnych podmienok. Pokles konverzie je pravdepodobne spôsobený zmenšenou pohyblivosťou molekuly monoméru a jej veľkosťou. Formaldehyd a acetaldehyd polymerizujú pri teplotách vzdialenejších od ich bodu topenia než propiónaldehyd.

2.1.3. Topochémia článku

O detailnom štúdiu štruktúry kryštalického článku monomérov je veľmi málo údajov. Niektorí autori poukazujú na to, že dôležitým faktorom ovplyvňujúcim polymerizáciu je priestorové usporiadanie aktívnych skupín monoméru v kryštálovej mriežke [12] — vzdialenosti, ktoré ich oddeľujú a ich vzájomná orientácia. Keďže v tuhej fáze je pohyblivosť molekúl v porovnaní s kvapalinou alebo s roztokom značne znížená, pre iniciáciu polymerizácie rozhoduje ich vzájomná vzdialenosť v mriežke. Touto otázkou sa podrobnejšie zaoberajú F. L. Hirshfeld a G. M. Schmidt [56] pri štúdiu fotochemickej di-

merizácie kyseliny škoricovej, kde zistili priamu súvislosť medzi kryštalickou štruktúrou a fotochemickými vlastnosťami. V kryštáloch tejto série, ktorá sa študovala, zistilo sa okolie väzby $C=C$ blízke jednému z troch základných typov: α typ, pri ktorom dvojité väzby jednej molekuly je vo vzdialenosti 3,7 Å od dvojitej väzby druhej molekuly, β typ, kde je vzdialenosť $4,0 \pm 0,1$ Å, a γ typ so vzdialenosťou dvojitých väzieb susedných molekúl 4,7 Å. Po ožiarení α typ a β typ dávajú diméry, γ typ nereaguje. Z toho potom autori vyvodili záver, že reaktívne časti molekuly kyseliny škoricovej nesmú byť od seba vzdialené viac než 4 Å; vo všeobecnosti v polymerizovanom systéme nevyhnutnou podmienkou pre propagáciu je vhodný kontakt medzi aktívnymi centrami susedných molekúl (v zhode s hypotézou N. N. Semenova, str. 32). Tento kontakt závisí od typu systému a môže sa meniť so zmenou chemickej povahy reagujúcich častíc. S poukazom na iné látky autori vyslovili zásadu, že na to, aby mohla nejaká zlúčenina polymerizovať v tuhom kryštalickom stave, musia byť vzdialenosti medzi reagujúcimi atómami menšie

než 4 Å (nielen pre kyselinu škoricovú). Napríklad v kryštalickom acetaldehide  je medzimolekulová vzdialenosť $C_{(1)} \dots O$ 3,15 Å, v kyseline akrylovej  je $C_{(1)} \dots C_{(1)}$ 3,53 Å, $C_{(2)} \dots C_{(2)}$ 3,82 Å, $C_{(1)} \dots C_{(2)}$ 4,05 Å, v diketéne  je $C_{(2)} \dots C_{(3)}$ 3,73 Å, $C_{(3)} \dots C_{(1)}$ 3,75 Å, $C_{(1)} \dots C_{(2)}$ 3,44 Å, v trioxáne  je $C \dots O$ 3,70 Å. Naproti tomu v niektorých nepolymerizovateľných zlúčeninách sú takéto vzdialenosti: maleinánhydrid  má $C_{(1)} \dots C_{(1)}$ 4,59 Å, stilbén 

má $C_{(1)} \dots C_{(1)}$ 4,95 Å. Teda ich nereaktivnosť nemusí byť nevyhnutne spôsobená izolovaním aktívnych oblastí jednej a druhej molekuly objemnými substituentami.

Vzájomnou reakciou polymerizovateľných molekúl sa postupne vzdialenosť medzi reagujúcim koncom reťazca a susednou molekulou zväčší natoľko, že sa reakcia môže zastaviť. Tak môže reaktívny koniec reťazca zostať uzavretý v dutine kryštalického monoméru. Ďalšia reakcia závisí od difúzie monoméru k uzavretému koncu reťazca. Táto sa môže uskutočňovať jedine vnútri dutiny sublimácie molekúl monoméru od steny dutiny na rastúci reťazec. V tom prípade rastie reťazec v kryštále v neusporiadanom stave. Takto možno vysvetliť vznik amorfného polyméru polymerizáciou v tuhom kryštalickom stave [37]. V iných prípadoch reakcia neprebíha v ľubovoľnom smere, ale v smere určenom mriežkou. Nevyhnutnou podmienkou takejto bezdifúznej polymerizácie (pretože pri väčšine polymerizácií v tuhom kryštalickom stave o takúto pravdepodobne ide, čomu nasvedčujú vysoké polymerizačné rýchlosti) je potom prítomnosť vhodne orientovaných molekúl v kryštále, usporiadaných tak, že na tvorenie polyméru nie je potrebná nijaká lineárna kontrakcia. Napríklad cyklický monomér trioxán [56], ktorého molekuly sú navzájom vzdialené 4,3 Å pozdĺž trigonálnej osi romboedrického kryštálu, polymerizuje otvorením šesťčlenného kruhu [22], čím expandujú atómy do medzery, ktorá sa vytvorí, ak van der Waalsova vzdialenosť 3,7 Å medzi uhlíkom a kyslíkom susedných molekúl sa skraca na dĺžku kovalentnej väzby $C-O$. Vzniká kryštalický polymér, ktorý má reťazce usporiadané pozdĺž osi monomérneho kryštálu [22]. Podobne tí istí autori,

ako aj S. Nakashi a spolupracovníci [19] pripravili kryštalický polymér z monokryštálu 3,3-bis(chlórmetyl)oxycyklobutánu, ktorého os je 45° odklonená od osi monomérneho kryštálu. Tvar polymérneho kryštálu súhlasí s tvarom kryštálu monoméru. Sírna obdoba trioxánu — tritián [57] — polymerizuje na kryštalický polymér s ortorombickou štruktúrou.

H. Morawetz [23, 29, 58—62] takisto poukázal na dôležitosť geometrických faktorov mriežky monoméru pri jeho polymerizácii v prípade rozličných solí akrylových a metakrylových kyselín alebo rozličných modifikácií akrylátu vápenatého. Napríklad reaktivita akrylátov klesá v poradí $K^+ > Li^+ > Na^+$ a metakrylátov v poradí $Na^+ > K^+$ (Li-metakrylát je nereaktívny) [58]. To isté platí aj pre veľkosť polymerizačného stupňa. Potom jedine kryštalická štruktúra akrylátového aniónu určuje relatívnu pravdepodobnosť, či atakovanie polyakrylátového aktívneho konca reťazca monomérom vedie k adícii monoméru alebo k prenosu reťazca. Pri polymerizácii akrylátu vápenatého [59] o rozličných modifikáciách sa zistilo, že napríklad kryštalické bezhydrátové formy, pripravené z dihydrátu a monohydrátu, majú rozdielnú polymerizovateľnosť (Ca-akrylát z monohydrátu, polymerizovaný pri $101^\circ C$ 150 hodín, má 14 % konverziu, z dihydrátu za rovnakých podmienok 53 % konverziu), pravda, stupeň hydratácie nie je mierou polymerizačnej rýchlosti (bezhydrátová soľ a dihydrátová soľ polymerizujú rýchlejšie než monohydrát), avšak „amorfná“ soľ z monohydrátu polymerizuje oveľa pomalšie než z dihydrátu. To dokazuje, že nielen pri výrazne kryštalických látkach môže mriežka určovať tvar a dĺžku reťazca a rýchlosť polymerizácie, ale aj v tzv. „amorfnej“ látke, pripravenej z kryštalickej, zostáva určitý prvok blízkeho usporiadania štruktúry, ovplyvňujúci rýchlosť polymerizácie.

Polymerizácia *p*-acetamidostyrénu a *p*-benzamidostyrénu [23] prebieha jedine v kryštalografickej rovine 001 a nie kolmo na ňu. Polymerizácia je lokalizovaná (pozorované v polarizačnom mikroskope) v rovinách navzájom rovnobežných (orientácia je teda určená mriežkou), pričom všetok monomér v rovine, v ktorej prebehne iniciácia, spolymerezuje skôr, než by molekula, ležiaca v rovine pod ním, mohla aktívny koniec reťazca atakovať.

V kryštálovej mriežke možno teda rozoznať dva extrémne typy propagácie:

1. Kryštálová mriežka kontroluje rast polymérneho reťazca; v tomto prípade môže vzniknúť i kryštalický polymér (cyklické monoméry).
2. Polymérny reťazec rastie v dutine mriežky neusporiadane, rast je sprevádzaný lineárnou kontrakciou.

Vo všeobecnosti je však väčšina systémov medzi týmito dvomi extrémnymi prípadmi, pretože propagácia v kryštálovej mriežke je výsledkom komplexného účinku usporiadanosť monomérnych molekúl v mriežke (s jej topochemickými charakteristikami), ich pohyblivosti a reaktivity, pravdepodobne závislej aj od teploty a od tejto i závislého rozloženia a koncentrácie defektov v kryštálovej mriežke (ak aplikujeme teóriu J. S. Andersona [63] na organické tuhé látky, podľa ktorej termodynamická rovnováha v anorganickom tuhom systéme zodpovedá prítomnosti určitej rovnovážnej koncentrácie defektov).

2.1.4. Prechod tuhá fáza — tuhá fáza

Pri väčšine študovaných monomérov sa pri teplotách hlboko pod ich bodom topenia pozorovala náhla zmena v rýchlosti polymerizácie. Usudzuje sa, že pri týchto teplotách nastáva preorientácia molekúl a tým zmena sklovitej štruktúry na kryštalickú štruktúru, resp. zmena kryštalickej modifikácie alebo preskupenie elektrónovej hustoty väzieb medzi atómami [64].

Táto zmena sa pozorovala aj pri iných reakciách v tuhom stave, napríklad pri izomerizácii *N*-alkyl-*N*-vinylsulfonamidu na *N*-alkyl-2-sulfoxyvinylamín ionizačným žiarením [65], kde v kryštalickom monomére je 7 % konverzia, zatiaľ čo v sklovitom stave reakcia neprebíha, alebo odbúranie chlórnchloridu [61] nad teplotou 73 °C prestáva byť citlivé voči žiareniu (jeho kryštalická modifikácia prechádza z ortorombickej na kubickú). Týmito zmenami pri polymerizačných reakciách sa zaoberajú najmä V. A. Kargin a spolupracovníci [5, 6, 20]. Sledovaním termografických závislostí pri polymerizácii akrylonitrilu a metylmetakrylátu, iniciovaných horčíkom, zistili uvedení autori v prípade polymerizujúceho akrylonitrilu dva vrcholy (ďaleko od bodu topenia) pri -160°C a -135°C , ktoré pripisujú dvom exotermickým prechodom zamrznutého systému: prvý prechod premenou sklovitej štruktúry na kryštalickú (pozorovaný i vizuálne zakalením priezračného monoméru) a explozívny priebehom polymerizácie (pri metylmetakryláte pri -120°C (b. t. -48°C), pri metakrylamide pri -130°C (b. t. 103°C) [6]); druhý prechod pravdepodobnou doplnkovou kryštalizáciou — zvýšením usporiadanosti molekúl. Obidva prechody sú nevratné. Podobne akrylonitril v sklovitých zmesiach s cyklohexánom, hexánom a propionitrilom nepolymerizuje. Polymerizácia sa začína až v priebehu kryštalizácie [6].

R. Bensasson [66] na rozdiel od V. A. Kargina [6] usudzuje z difrakcie röntgenových lúčov a z tvaru krivky špecifického tepla, že rýchlym ochladením kvapalného akrylonitrilu na -196°C má tuhý monomér kryštalickú a nie sklovitú štruktúru. Závislosť c_p od teploty ohrievania vykazuje síce vrchol pri -165°C , ale tento považujú za anomáliu metastabilnej kryštalickej fázy. R. Bensasson predpokladá i v sklovitých systémoch, napríklad v tuhom roztoku metylmetakrylátu v parafínovom oleji, možnosť preorientácie molekúl, čo odvodzuje zo zmeny dielektrickej konštanty zmesi pri -196°C s časom [39].

Formaldehyd polymerizuje v rozmedzí -196°C až -167°C v sklovitom stave explozívne. Nad -165°C polymerizácia prebieha rýchle, ale nie explozívne. Koncentrácia radikálov $\dot{\text{H}}\text{C}=\text{O}$ (EPR) pod -165°C je konštantná, nad -165°C s časom klesá [39]. Sú monoméry, ktoré pri prechode zo sklovitého do kryštalického stavu nevykazujú zmenu v rýchlosti polymerizácie (napríklad *p*-benzamidostyrén [23]), čo nasvedčuje tomu, že molekuly monoméru sú už v sklovitom stave priaznivo orientované a ich pohyblivosť sa prechodom do kryštalického stavu nemení. Podobne je to pri acenaftyléne [67], ktorý podľa termografických meraní pri 71°C vykazuje vrchol, avšak štruktúra polyméru sa v rozmedzí polymerizačných teplôt $25\text{--}92^{\circ}\text{C}$ nemení, rýchlosť polymerizácie v tomto rozmedzí teplôt rastie úmerne s polymerizačným stupňom. Niektoré monoméry polymerizujú rýchlejšie v sklovitom stave, napríklad vinylacetát [68], pri ktorom je i molekulová váha polyméru, pripraveného zo sklovitého monoméru, 5 krát vyššia než z kryštalického, ďalej *N*-vinylnaprolaktám [66, 69] a metylmetakrylát [36—39] alebo vinylchlorid [70], ktoré polymerizujú v tuhej fáze len v sklovitej zmesi s parafínovým olejom. 2-Metyl-5-vinylpyridín, ktorý polymerizovali Y. Tabata a spolupracovníci [71], má rýchlosť polymerizácie pri -17°C , keď je v sklovitom stave, bezprostredne medzi rýchlosťami v kvapalnom a kryštalickom stave.

Z uvedeného vyplýva, že rozhodujúcim faktorom pre polymerizáciu v tuhom systéme je okrem pravidelného usporiadania tuhého monoméru i pohyblivosť jeho molekúl. Tomu nasvedčuje aj to, že rad monomérov polymerizuje znateľne rýchlejšie pri premene sklovitej štruktúry na kryštalickú, že niektoré monoméry, ktoré v kryštalickom stave nepolymerizujú, polymerizujú v sklovitých tuhých roztokoch s určitými rozpúšťadlami a napokon, že niektoré monoméry polymerizujú rýchlejšie v sklovitom stave než v kryštalickom.

2.1.5. Stereošpecificita polyméru

Stereoregulárne polyméry pripravili S. Okamura a spolupracovníci [72] z cyklických monomérov 3,3-bis(chlórmetyl)oxyeklobutánu, trioxánu a tetraoxánu. Tieto polyméry mali trojrozmernú mozaikovú štruktúru dvojitéh kryštálov, v ktorých vždy dva oxymetylénové reťazce boli spojené v špirálovej konfigurácii (difrakcia röntgenových lúčov). Z β -propiolaktónu spomínaní autori pripravili za rovnakých podmienok neorientovaný polymér. Polymerizáciu iniciovali γ žiarením. V ďalšej práci S. Okamura [3] ukázal, že trioxán polymerizuje na orientovaný makromolekulu nezávisle od použitého iniciátora: práca sa zaoberá iniciovaním polymerizácie trioxánu v tuhej fáze rozličnými iniciátormi kationoidnej polymerizácie. Ďalej sa Y. Tabatovi podarilo pripraviť stereošpecifický polymér butylizokyanátu [73], acetylénu [74] a akrylonitrilu [75] jednak z čistého monoméru, jednak v zmesi akrylonitrilu s propionitrilom, alkoholmi, metakrylonitrilom a s inými organickými zlúčeninami. Z rozdielov v infračervených spektrách a v difrakčných diagramoch polymérov akrylonitrilu týchto dvoch typov Y. Tabata usudzuje, že polymér, pripravený z čistého akrylonitrilu, je syndiotaktický a z jeho zmesi s uvedenými organickými zlúčeninami izotaktický.

Zaujímavá je príprava stereošpecifických polymérov z monomérov, ktoré tvoria v tuhej fáze komplexy s močovinou alebo s tiomočovinou. Tieto látky pri kryštalizácii tvoria hexagonálnu špirálu s dutinami, ktorých rozmery sú dostatočné na to, aby sa v nich umiestil rovný reťazec uhľovodíkov alebo ich derivátov. Močovina má dutinu o menšom priemere (asi 1 Å), čo pravdepodobne umožňuje vytvorenie polyméru o inej štruktúre. V. S. Ivanov a spolupracovníci [76] sa takýmto spôsobom pokúsili polymerizovať piperilén, izoprén a chloroprén v komplexe s močovinou. Izoprén a chloroprén nevytvorili komplex (pravdepodobne pre rozmernú molekulu), piperilén polymerizoval v takomto komplexe na *trans*-polymér. J. F. Brown a D. H. White [77, 78] zistili, že butadién za takýchto podmienok tvorí lineárny *trans*-1,4-polybutadién a 2,3-dimetylbutadién v komplexe s tiomočovinou polymerizuje s nulovou aktivačnou energiou na polymér s vysokým bodom topenia, ktorý je stereoregulárny [78].

C. H. Bamford [8] fotopolymerizáciou kyseliny metakrylovej pripravil zmes amorfného a orientovaného vlákňitého polyméru.

Pri cyklických monóméroch je stupeň orientácie ich polymérnych molekúl mierou veľkosti ich kryštálov [17]. Na druhej strane polyakrylamid, ktorý pripravili G. Adler a spolupracovníci [25], bol nezávisle od veľkosti kryštálov monoméru amorfný; takisto i tributylvinylfosfóniumjodid a bromid [79]. Polyméry z Ca-akrylátu a z Ba-metakrylátu [58, 59] majú neusporiadanú štruktúru.

H. Morawetz [59, 62] sa pokúsil riešiť otázku vplyvu kryštálovej mriežky monoméru na usporiadosť polymérneho reťazca. Tvrdí, že stereoregularnosť polyméru nie je dost presvedčivým argumentom pre určujúci účinok geometrie mriežky, pretože táto pripúšťa voľbu monoméru na atakovanie aktívneho konca reťazca. Preto možno ťažko pripustiť usporiadanie izotaktického alebo syndiotaktického reťazca týmto spôsobom. Pre vyšší obsah syndiotaktického polyméru kyseliny metakrylovej v kvapalnej fáze však uvažuje predchádzajúce uloženie molekúl monoméru do kryštálovej mriežky. Usudzuje, že polymerizovateľnosť a povaha reakčného produktu sa budú prejavovať len v malom okruhu okolo rastúceho konca reťazca.

G. Adler a W. Reams [30] tvrdia, že reťazec, rastúci z kryštálovej mriežky, stáva sa amorfým hneď po prvej adícii vzniknutého radikálu na molekulu monoméru v zhode s tvrdením H. Morawetza o možnosti voľby monoméru, ktorý ďalej súdi [62], že stereoregularnosť je spôsobená rozdielnym chovaním polyméru pri polymerizácii v kvapalnej

a tuhej fáze. P. G. Garratt [80] sa domnieva, že amorfnosť polyméru je pravdepodobne univerzálny jav a v zhode s H. Morawetzom uvádza, že kryštalická symetria monoméru nie je príčinou poriadku a orientácie polyméru. Existenciu orientovaných polymérov z cyklických monomérov vysvetľuje tým, že štruktúra kryštalického monoméru priamo obsahuje usporiadanie polyméru. Toto potvrdzuje skutočnosť, že difrakčný diagram röntgenových lúčov pre monomérny kryštalický trioxán a polymér z neho pripravený sa zhodujú: štyri čiary sú zachované v diagrame polyméru na tých istých miestach vnútri kruhu ako pri trioxáne [22]. Svedčí to o priamej zmene štruktúry monomérnej mriežky na polymérnu kryštalovú mriežku.

G. Hardy [84] poukázal na možnosť ovplyvnenia tvaru polyméru spôsobom vedenia reakcie na polymerizácii *N*-vynylsukcínimidu; pri porušení termickej rovnováhy systému prebehne explozívna polymerizácia a polymér je sklovitý, transparentný, nerozpustný. Polymér, pripravený pri zachovaní termickej rovnováhy, je kryštalický a rozpustný.

2.2. Kinetické charakteristiky

2.2.1. Mechanizmus polymerizácie

Určiť mechanizmus polymerizácie v tuhej fáze je ťažké predovšetkým z týchto dôvodov:

1. Nie sú známe podmienky, za ktorých môžu inhibítory difundovať do kryštalovej mriežky, a preto ťažko vylúčiť radikálový mechanizmus.

2. Počet radikálov, počítaných zo záznamu elektrónovej paramagnetickej rezonancie, a počet reťazcov, počítaných z konverzie a polymerizačného stupňa, nemusia súhlasiť.

3. Ak je polymerizácia iniciovaná iónovým radikálom, rastúci koniec reťazca môže byť iónový alebo radikálový.

4. Tvrdenie, že ak monomér v kvapalnom stave polymerizuje len jedným mechanizmom, musí tým istým mechanizmom polymerizovať i v tuhej fáze, v mnohých prípadoch neobstoí.

V nasledujúcom sa pokúsím rozobrať jednotlivé body:

1. Vplyv inhibítorov sa prešetril pri mnohých polymerizáciách v tuhej fáze: v prípade styrénu 0,1 % benzochinónu zvyšuje rýchlosť polymerizácie, vyšší obsah ju znižuje [38]; autori z toho uzatvárajú na iónový mechanizmus. Pyrogallol neinhibuje polymerizáciu akrylonitrilu [82] a metakrylonitrilu [83]. Y. Tabata uvažuje pre obidva monoméry iónový mechanizmus. Podobného náhľadu je aj A. Charlesby [49]. R. Bensasson a R. Marx [13] takisto zavrhnúť pre polymerizáciu akrylonitrilu radikálový mechanizmus. DPPH a benzochinón nepotláčajú explozívnu polymerizáciu *N*-vynylsukcínimidu, avšak vrcholy, pozorované termografickým meraním, sú ich účinkom nižšie. G. Hardy a J. Varga [31, 84] usudzujú na radikálový mechanizmus. Slabý vplyv týchto inhibítorov odôvodňujú nemožnosťou ich penetrácie do kryštálov monoméru. Inhibítory môžu reagovať len s tými radikálmi, ktoré sú na povrchu, preto iba predlžujú indukčnú periódu a spôsobujú pokles vrcholov termografického záznamu. M. Magat [85] takisto vyzdvihuje myšlienku nevyhnutnosti vniknutia inhibítora do mriežky monoméru a ich vzájomnú kryštalizovateľnosť, aby inhibítor mohol účinkovať. Uvažuje aj iný vplyv inhibítora, a to možnosť jeho spomaľujúceho účinku na iónovú polymerizáciu deformáciou kryštalovej mriežky monoméru. Možno v zhode s predpokladom takéhoto účinku, ale rozhodne proti predpokladom G. Hardyho [84] uzatvárajú A. Chapiro a S. Penczek [18] z necitlivosti 3,3-bis(chlórmetyl)oxyeyklobutánu na vzduch, DPPH a hydrochinón na jeho iónový mechanizmus.

V niektorých prípadoch je účinok inhibítorov značne komplikovaný. Napríklad kyslík inhibuje polymerizáciu tributylvinylfosfóniumbromidu a jodidu pri 30 °C a -180 °C a urýchľuje ju pri 0 °C (všetko v tuhej fáze), pričom sa nepozorovala zmena štruktúry monoméru. C. S. H. Chen a D. G. Grabar [79] uvažujú však so zmenou teploty zmenu mechanizmu, predpokladaného zmenou sklonu Arrheniovej priamky.

Sú i prípady, kde je vplyv inhibítora úplne zrejmý, ako napríklad pri Y. Tabatom a spolupracovníkmi [71] polymerizovanom 2-metyl-5-vinylpyridíne v tuhej fáze, účinne inhibovanom acetónom, pyridínom a metanolom už v množstvách do 1 %, čo svedčí o možnosti difúzie molekúl inhibítora do mriežky monoméru. Autori uvažujú iónový alebo elektrónový mechanizmus. Aj v ďalšom pokuse ukázali, že akrylonitril pri radikálovej post-polymerizácii v teplotnej oblasti od bodu topenia (-83 °C) do zmeny modifikácie (-132 °C) je úplne inhibovaný radikálovými inhibítormi. Podobne Y. Amagi a M. Pertessis [38, 44], ktorí polymerizovali metylmetakrylát, vinylacetát a styren v tuhom roztoku parafínového oleja, zistili, že kyslík, jód a benzochinón polymerizáciu prudko inhibujú.

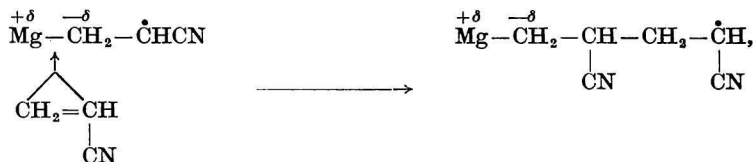
Vplyv inhibítora závisí pravdepodobne aj od veľkosti jeho molekuly, ako na to poukázali A. Chapiro a G. Hardy [36] v prípade polymerizácie *N*-vinylkarbazolu, kde benzochinón má oveľa väčší účinok než DPPH. Podobne štruktúra tuhého monoméru a experimentálne podmienky zaiste nemálo vplyvajú na homogénnejšie rozloženie inhibítora v kryštálovej mriežke alebo v sklovitom monomére, čo je nevyhnutnou podmienkou možnosti jeho účinku.

2. V zázname elektrónovej paramagnetickej rezonancie polymerizujúceho akrylamidu, *N,N'*-metylnbisakrylamidu a *N-terc*-butylakrylamidu sú vrcholy, charakteristické pravdepodobne pre vinylový radikál, ktorých signál sa nemenil v priebehu 6 týždňov [24]. G. Adler pokladá tieto radikály za „uzavreté“ a súdi, že urýchlenie polymerizácie, ktoré sa pozorovalo, je spôsobené tzv. „zvýšenou jadrovosťou“, t. j. uvoľnením týchto radikálov pre reakciu účinkom napätia, vznikajúceho vplyvom vytváraného polyméru na kryštálovú mriežku monoméru. Autor i napriek nemennosti signálu pred urýchlením polymerizácie i po ňom uvažuje radikálový mechanizmus, zatiaľ čo A. Charlesby [49] tvrdí, že keďže sa signál elektrónovej paramagnetickej rezonancie v priebehu polymerizácie akrylamidu nemení, radikály nie sú zodpovedné za polymerizáciu. Podobného náhľadu je i M. Magat [85]. Vzhľadom na to, že separácia elektrického náboja vysokým napätím nevplyva na polymerizáciu, uvažuje A. Charlesby možnosť radikáloveho mechanizmu, ktorý má však inú povahu než v kvapalnej fáze. B. Baysal [86] pre polymerizáciu akrylamidu, ktorá vykazuje konštantnú koncentráciu radikálov — nemenný signál EPR — predpokladá „jadrový mechanizmus“ (pozri hypotézu N. N. Semenova). T. A. Fadner a H. Morawetz [14] zistili súhlas medzi koncentráciou radikálov, počítaných z elektrónovej paramagnetickej rezonancie a z konverzie, a polymerizačným stupňom polyakrylamidu, čím dokazujú jedine to, že každý reťazec obsahuje radikál, ale nie to, že reťazec rastie radikálovým koncom [61]. Skutočný dôkaz radikálovej propagácie podali J. B. Lando a H. Morawetz [59], ktorí pre polymerizujúci Ba-metakrylát zistili zmenu signálu elektrónovej paramagnetickej rezonancie prvotného radikálu na signál rastúceho radikálu.

3. V súvislosti so zakončením rastúceho konca polymérneho reťazca rozliční autori pripúšťajú možnosť niektorého z týchto troch mechanizmov, prípadne i možnosť dvoch z nich súčasne: radikálový, iónový a elektrónový, ktorý rozpracoval N. N. Semenov [64]. V prípade fotosenzibilizovane iniciovanej polymerizácie kyseliny metakrylovej azobisisobutyronitrilom C. H. Bamford [8] dokázal (EPR), že asi 10 % z iniciovaných radikálov sú permanentne neaktívne pre propagáciu, sú teda „uzavreté“. Zaujímavé je,

že voči kyslíku sú citlivé. Autor z toho usudzuje, že sú lokalizované na hranách kryštálov. Polymerizácia akrylonitrilu, iniciovaná kovovým horčikom, je sprevádzaná vznikom radikálov (EPR) s predpokladanou štruktúrou $\text{Mg}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{HCN}$. V. A. Kargin uvažuje dva možné mechanizmy:

1. iónový mechanizmus vzniknutím molekúl monoméru medzi väzbu $\text{Mg}-\text{C}$:



2. radikálový mechanizmus:

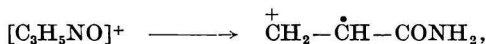


Hydrolyzou polyméru klesla jeho molekulová váha na 1/2, to znamená, že reálny je druhý mechanizmus [4, 6].

Oveľa častejšie sa uvažujú propagácie iónových radikálov. Na ich existenciu poukázal S. Okamura [22] slabou, ale merateľnou zmenou v elektrických vlastnostiach, ako je vodivosť alebo dielektrická konštanta ožiarením kryštalickeho trioxánu. V tejto súvislosti poukazuje na možnosť parciálnej polarizácie radikálov vplyvom ionizujúceho žiarenia aj v prípade iných kruhových zlúčenín. H. Morawetz [14] navrhuje pre iniciáciu akrylamidu ionizačným žiarením takúto schému:



Môže vzniknúť buď radikálový katión



alebo radikálový anión:



Podobne H. Morawetz [59] uvažuje pre polymerizáciu Ca-akrylátu a Ba-akrylátu a metakrylátu propagáciu cez iónový radikál.

Väčšina prác uznáva alebo sa približuje k hypotéze, ktorú rozpracoval N. N. Semenov [64]. Podľa tejto hypotézy priaznivá orientácia v kryštále monoméru pri iniciovaní žiarením umožňuje vznik polymérneho iónu alebo radikálu, ktorý sa zlučuje naráz nie s jednou susednou molekulou monoméru, ale s celým reťazcom v oblasti, kde je kryštál ideálny. Účinnosť ionizačnej energie žiarenia vzrastá s energiou konjugácie. Podľa tejto teórie je v kryštále monoméru akoby „príprava“ pre zostrojenie makromolekuly, ktorá neexistuje v homogénnej kvapaline. Pod „prípravou“ molekuly autor rozumie určitý priaznivý stav pre prenos energie, uvoľňujúcej sa pri elementárnom akte pripojenia jednej molekuly monoméru — pravdepodobne v podobe energie vzbudeného elektrónu. Všetky „prípravené“ molekuly sa takmer okamžite menia na polymérny reťazec. Rast zastavuje defekt v mriežke. Úroveň, vzbudená v usporiadanej časti kryštálu, je kolektivizovaná a javí sa ako úroveň vzbudeného kryštálu vcelku. Elektrón sa môže voľne s rýchlosťou elektrónovej vlny pohybovať po celom kryštále. N. N. Semenov

uvažuje i kolektivizáciu základnej úrovne π elektrónov kryštálu v nevzbudenom stave. Potom stačí jeden elektrón na uskutočnenie reťazového vzbudení. To vysvetľuje aj minimálnu aktivačnú energiu väčšiny polymerizácií.

B. Baysal [25] a R. Bensasson [66] takýto mechanizmus uvažujú pre polymerizáciu akrylonitrilu, V. A. Kargin [33] pre acetaldehyd, I. M. Barkalov [87] pre vinylacetát. Y. Tabata [74] pre polymerizáciu acetylénu a pre polymerizáciu izokyanátov [73] uvažuje síce iónový mechanizmus, ale súčasne pripúšťa možnosť jeho ovplyvnenia elektrónovou interakciou. Y. Tsuda [88] vysvetľuje touto teóriou iniciáciu molekuly formaldehydu pôsobením žiarenia pri -196°C , ktoré privádza molekulu formaldehydu do vzbudeného ionizovaného stavu $\text{H}_2\text{C}^+ - \text{O}^-$. Predpokladá iónovú propagáciu, prípadne pripúšťa aj vznik iných excitovaných aktívnych centier, ktoré sú pri -196°C neaktívne — reagujú až zahriatím látky na -150°C , keď sa tieto aktívne centrá uvoľňujú pre reakciu. Takisto zvýšenie rýchlosti rádiochemickej polymerizácie formaldehydu aplikovaním magnetického poľa pri teplotách -130°C až -196°C považujú Y. Tabata [89] a spolupracovníci za dôkaz existencie „elektrónového“ mechanizmu.

Semenovovu hypotézu nemožno však aplikovať na všetky polymerizácie v tuhej fáze. Proti predbežnej „príprave“ monoméru v kryštálovej mriežke možno použiť príklady tých monomérov, ktoré svoju štruktúru za ožiarenia menia a z ktorých rastie amorfný polymér (akrylamid, metakrylamid, kyselina metakrylová). Ďalej nemožno špecifikovať aktivačnú energiu iniciácie, propagácie a terminácie, jedine pri akrylamide [14], kde dlhú post-polymerizáciu možno považovať za čistý propagačný stupeň, ktorého aktivačná energia je 25 kcal/mol. Táto hodnota je však veľmi vysoká v porovnaní s hodnotou, nameranou v kvapalnom stave [61].

4. Mechanizmus propagácie pravdepodobne závisí aj od miery vplyvu kryštálovej mriežky na uprednostnenie niektorého mechanizmu. Napríklad okta-decylvinyléter [90] a vinylstearát [91] polymerizujú za podobných podmienok vplyvom ionizačného žiarenia. Prvý monomér polymerizuje v kvapalnom stave iónovými katalyzátormi, zatiaľ čo druhý monomér — kvapalný vinylstearát — polymerizuje radikálovými iniciátormi a nemožno z toho uzatvárať na rozdielnosť mechanizmu polymerizácie v tuhej fáze.

2.2.2. Konverzné krivky

Podľa tvaru kriviek závislosti konverzie od času polymerizácie v tuhej fáze všetky známe sledované závislosti možno rozdeliť na tri typy:

1. Lineárny typ vo veľkej oblasti konverzií pre rádiochemickú polymerizáciu trioxánu [22] pri teplotách nie príliš vzdialených od bodu topenia monoméru, metakrylonitrilu [83], butylizokyanátu a fenyilizokyanátu [73], acetylénu [74], zmesi parafínového oleja s metylmetakrylátom a vinylchloridom [70] a pre termickú polymerizáciu *p*-acetamidostyrénu a *p*-benzamidostyrénu [23]. A. Chapiro považuje lineárne konverzné krivky za znak existencie systému v quasi-stacionárnom stave [70].

2. Autoakceleračný typ pre rádiochemickú polymerizáciu tributylvinylfosfóniumbromidu a jodidu [79], *N*-vinylkarbazolu [36], akrylamidu [14, 25, 91, 100], *N*-vinylsukceínimidu [31, 69, 81, 84], K-akrylátu [2] a pre fotopolymerizáciu kyseliny metakrylovej [8, 26].

V. A. Kargin [6] a G. Adler [24] uvažujú autoakceleraovaný priebeh polymerizácie pri monoméroch, ktorých reťazec rastie na rozhraní kryštalický monomér — polymér. Ide o monoméry, pri ktorých priebeh polymerizácie brzdí kryštalová mriežka v dôsledku ich zníženej pohyblivosti v usporiadanom stave. Preto je rýchlosť polymerizácie týchto

monomérov spočiatku nízka a zvyšuje sa so vzrastom konverzie monoméru, ako postupne vznikajúce makromolekuly rozrušujú jeho pravidelnú stavbu a rastie veľkosť stykovej plochy kryštalický monomér—polymér. Napokon pri akrylamide je takýto predpoklad veľmi pravdepodobný, pretože sa dokázalo, že rast jeho polymérneho reťazca prebieha výlučne na prirodzených alebo umele vyvolaných defektoch mriežky [24, 25].

Ak sú parametre mriežky v zhode s parametrami polyméru (napríklad pri cyklických monoméroch), urýchlenie nenastáva.

Vplyv zvýšenia pohyblivosti molekúl v dôsledku narastania obsahu polyméru a tým spôsobené urýchlenie polymerizácie sa prejavilo i na polymerizačnom stupni vznikajúceho polyméru *N*-vynylsukcinimidu [81]. Polymerizačný stupeň spočiatku narastá úmerne so vzrastom rýchlosti polymerizácie, a to až približne do 25 % konverzie, potom postupne klesá. G. Hardy to vysvetľuje neexistenciou quasi-stacionárnej koncentrácie radikálov v systéme. Podobný priebeh sa pozoroval aj pri akrylamide [29].

3. Autoretardačný typ pre rádiochemické polymerizácie β -propiolaktónu [22], diketénu [22], 3,3-bis(chlórmetyl)oxycyklobutánu [18, 22], akrylonitrilu [13, 38, 82], formaldehydu [88] a cetylmetakrylátu [69].

Je pravdepodobné, že takýto priebeh závislosti konverzie od času je spôsobený postupným narastaním nedokonalostí mriežky, zapríčinených vznikajúcim polymérom, teda sa pozoroval pri monoméroch, ktorých propagáciu kryštalová mriežka kontroluje, čo sa v prípade diketénu a 3,3-bis(chlórmetyl)oxycyklobutánu aj potvrdilo orientovaným polymérom. Postupným hromadením polyméru rýchlosť reakcie klesá a zastavuje sa na limitnej konverzii.

2.2.3. Rýchlosť polymerizácie

Pri rozličných monoméroch, polymerizovaných v tuhej fáze účinkom ionizačného žiarenia, bývajú rýchlosti polymerizácie pri inak rovnakých podmienkach (teplota reakcie, kvalita kryštálov) rôzne.

Pre rýchlosť polymerizácie $V = KI^\alpha$ sa hodnota α pohybuje zväčša v rozmedzí 0,5—1,0.

Pre bimolekulovú termináciu reťazcov v kvapalnej fáze je $\alpha = 0,5$, pre unimolekulovú termináciu $\alpha = 1$. V tuhej fáze, kde je minimálna difúzia, bimolekulová terminácia alebo neprebíha, alebo len zanedbateľne. V stacionárnom stave nemožno očakávať pre radikálový mechanizmus $\alpha = 0,5$. Nedá sa však zavrhnúť radikálový mechanizmus, i keď je možné predpokladať iónový mechanizmus.

V niektorých prípadoch veľkosť α závisí od intenzity žiarenia. Napríklad pri polymerizácii 3,3-bis(chlórmetyl)oxycyklobutánu [18] v rozmedzí intenzít 1—50 rad/s $\alpha = 0,5$, pri vyšších intenzitách $\alpha < 0,5$. Podobné zníženie α sa zistilo aj pre akrylamid [14]. Tieto výsledky indikujú parciálnu rekombináciu aktívnych častíc skôr, než by mohli iniciovať propagáciu.

Existenciu exponenta $\alpha > 1$ (pre vinylpyrolidón) A. Chapiro [70] vysvetľuje neizotermičnosťou procesu tým, že reakčné teplo sa nemôže v tuhej látke rozptýliť. Vzrast teploty je tým vyšší, čím vyššia je rýchlosť iniciácie (tab. 1).

2.2.4. Vplyv teploty

2.2.4.1. Aktivačná energia

Väčšinu monomérov, polymerizovaných v tuhej fáze, možno podľa veľkosti celkovej aktivačnej energie ich polymerizácie rozdeliť na dve skupiny:

Tabuľka 1
Hodnoty koeficienta α pri rozličných monoméroch

Monomér	α	Literatúra
β -propiolaktón	0,9	[16]
diketén	0,8	[16]
3,3-bis(chlórmetyl)oxycyklobután	1,0	[16, 19, 80]
formaldehyd	0,7	[92]
akrylonitril	1,0	[13]
	0,8	[48, 80]
vinylacetát	1,0	[68]
kyselina metakrylová	0,6	[8, 85]
2-metyl-5-vinylpyridín	1,0	[71]
acetylén	1,0	[74]
N-vinylkarbazol	0,6—0,75	[36]
cetylmetakrylát	1,0	[84]
akrylamid	1,0	[91]
vinylpyrolidón	1,25	[70, 93]

1. monoméry s nulovou alebo s veľmi nízkou aktivačnou energiou polymerizácie — akrylonitril 0—0,8 kcal/mol [13, 38, 48, 80], acetaldehyd 0,45 kcal/mol [33, 34], 2-metyl-5-vinylpyridín 0,3 kcal/mol [71], vinylacetát 0 kcal/mol [68], metakrylonitril 0,3 kcal/mol [83];

2. monoméry so značne vyššou aktivačnou energiou polymerizácie — β -propiolaktón 6,3 kcal/mol [16], 3,3-bis(chlórmetyl)oxycyklobután 3,0—4,1 kcal/mol [16, 18, 19], trioxán asi 5 kcal/mol [15], akrylamid 3 kcal/mol [91], resp. 5,2 kcal/mol [100] pre iniciáciu γ žiarením a 8,9 kcal/mol [9] pre fotosenzibilizovanú iniciáciu, N-vinylkarbazol 7—12 kcal/mol [36], styrén 11,6 kcal/mol [38], kyselina metakrylová 17 kcal/mol [8], N-vinyl-sukcínimid 20,3 kcal/mol [81], oktametyltetrasiloxán 40 kcal/mol [51].

Na objasnenie veľmi nízkej alebo nulovej aktivačnej energie sa používa hypotéza N. N. Semenova [64]. Pravda, myšlienka vzniku polymérneho reťazca jediným reakčným aktom bez aktivačnej energie môže byť prijateľná jedine pre monoméry, polymerizujúce rýchle z dokonalých kryštálov, a nie pre monoméry, ktoré polymerizujú rýchle z defektných kryštálov. I tak sa rozdiel v rastovej reakcii neprejavuje v aktivačnej energii, ako je to v prípade akrylamidu a 3,3-bis(chlórmetyl)oxycyklobutánu, ktoré majú približne rovnakú aktivačnú energiu, hoci reťazec polyakrylamidu rastie na roz-

hraní kryštalický monomér—polymér, zatiaľ čo 3,3-bis(chlórmetyl)oxycyklobután polymerizuje v kryštalovej mriežke na stereoregulárny polymér.

Vo všeobecnosti nemožno povedať, že by pomerne značné rozdiely v celkovej aktívnej energii týchto dvoch skupín monomérov zodpovedali rozličným polymerizačným mechanizmom.

Podľa závislosti logaritmu rýchlosti polymerizácie od $1/T$ (kde T je absolútna teplota v °K) v okolí bodu topenia monoméru je možné všetky monoméry, polymerizujúce v tuhej fáze, rozdeliť do štyroch skupín [70].

1. skupina

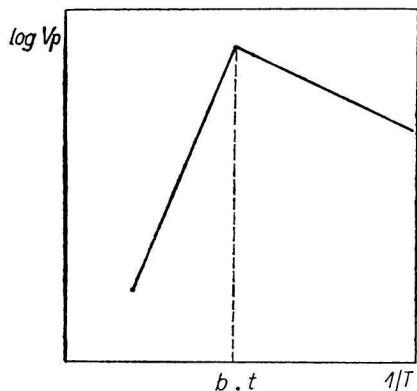
Monoméry tejto skupiny polymerizujú oveľa rýchlejšie v tuhej fáze, bezprostredne pod bodom topenia. Sem možno zaradiť akrylonitril [38], styrén [38], metakrylonitril [83], fenylacetylén [68], oktametylcyklotetrasiloxán [51] a formaldehyd [88, 92] (tento podľa [68] by mal patriť do 3. skupiny).

Urýchlenie polymerizácie zmenou kvapalnej fázy na tuhú fázu je pravdepodobne spôsobené stažením terminácie vplyvom zníženej difúzie a zvýšením propagácie usporiadaním monoméru do mriežky za zachovania toho istého mechanizmu, resp. uplatnením aj iónového mechanizmu v tuhej fáze vedľa radikálového mechanizmu, existujúceho v kvapalnej fáze. Iónový mechanizmus v tuhej fáze je v niektorých prípadoch reálnejší, pravdepodobne pre dlhšiu životnosť iónových zárodkov v tuhej fáze [70] (obr. 1).

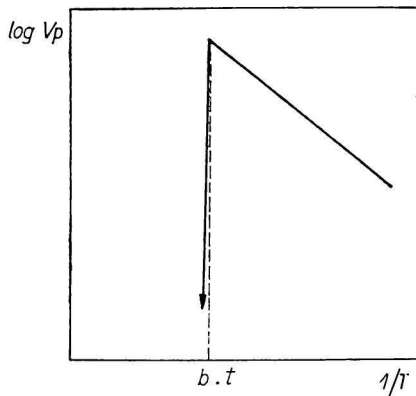
2. skupina

Monoméry tejto skupiny polymerizujú iba v tuhej fáze, v kvapalnom stave tvoria len oligoméry. Sú to acetaldehyd [34], trioxán [15], hexametylcyklotrisiloxán [94], β -propiolaktón [16, 22], diketén [16, 22] a 3,3-bis(chlórmetyl)oxycyklobután [16, 22].

Pretože tieto monoméry polymerizujú v kvapalnom stave účinkom iónových katalyzátorov, A. Chapiro pre ne predpokladá pri polymerizácii v tuhej fáze, iniciovanej ionizačným žiarením, takisto iónový mechanizmus — ióny vznikajúce v kvapalnej fáze majú krátku životnosť, lebo sa okamžite rekombinujú [70] (obr. 2).



Obr. 1. Závislosť logaritmu rýchlosti polymerizácie ($\log V_p$) od $1/T$ (T je absolútna teplota v °K) v okolí bodu topenia monoméru pre prvú skupinu monomérov.



Obr. 2. Závislosť logaritmu rýchlosti polymerizácie ($\log V_p$) od $1/T$ (T je absolútna teplota v °K) v okolí bodu topenia monoméru pre druhú skupinu monomérov.

3. skupina

Sem patria monoméry, ktoré v tuhej fáze polymerizujú oveľa pomalšie než v kvapalnej fáze — v kryštalickom stave nepolymerizujú vôbec alebo len veľmi malou rýchlosťou, ako je napríklad vinylacetát [68]. Ostatné monoméry polymerizujú iba v sklovitých tuhých roztokoch v parafínovom oleji. Sú to metylmetakrylát [40, 52, 68, 70], metylakrylát [40, 70] a vinylchlorid [40, 70]. Prejavuje sa tu hľadisko pohyblivosti molekúl pred ich usporiadaním v mriežke. Cetylmetakrylát, ktorý obsahuje dlhý uhľovodíkový reťazec, polymerizuje v zmrazenom stave bez prídavku nejakej látky [69, 84], zatiaľ čo metylmetakrylát (ktorý je len metylesterom) polymerizuje v tuhej fáze iba za prídania parafínového oleja, ktorý zvyšuje pohyblivosť molekuly metylmetakrylátu tak ako reťazec molekuly cetylmetakrylátu (obr. 3).

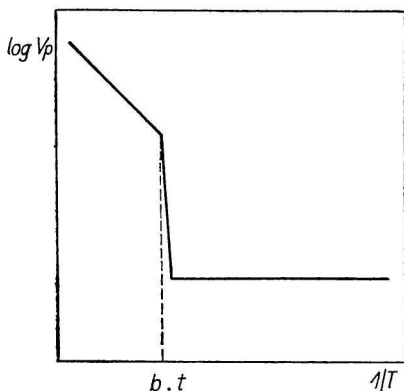
4. skupina

Monoméry tejto skupiny polymerizujú rovnakou alebo nevelmi rozdielnou rýchlosťou po ožiarení v kvapalnej a tuhej fáze. V Arrheniovom diagrame sa to prejaví slabým prerušením a poklesom alebo vzrastom rýchlosti polymerizácie. Patria sem *p*-acetamidostyrén [23], *N*-vinylkarbazol [36], vinylpyrolidón [44], vinylstearát [91], acenaftylén [67] a hexafluórpropylén [95] (obr. 4).

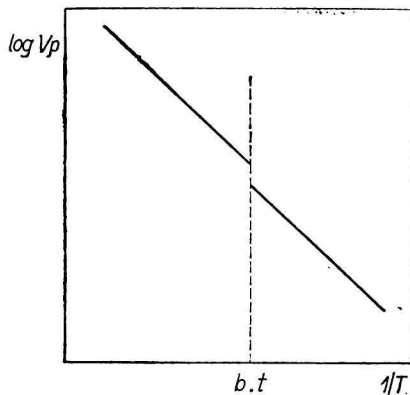
2.2.5. Post-efekt

Post-efektom alebo post-polymerizáciou nazývajú autori, zaoberajúci sa polymerizáciami v tuhej fáze, pokračovanie reakcie po skončení ožarovania, keď sa už vplyvom zdroja žiarenia netvorí iniciálne centrá. Monoméry sa v dobe „zatmenia“ chovajú rôzne. Podľa polymerizovateľnosti za ožarovania a po jeho zastavení možno ich zaradiť do troch skupín.

Do prvej skupiny sa zaraďujú monoméry, polymerizujúce počas ožarovania a vykazujúce post-efekt po zahratí — od určitej teploty až po bod topenia monoméru. Patria sem:



Obr. 3. Závislosť logaritmu rýchlosti polymerizácie ($\log V_p$) od $1/T$ (T je absolútna teplota v $^{\circ}\text{K}$) v okolí bodu topenia monoméru pre tretiu skupinu monomérov.



Obr. 4. Závislosť logaritmu rýchlosti polymerizácie ($\log V_p$) od $1/T$ (T je absolútna teplota v $^{\circ}\text{K}$) v okolí bodu topenia monoméru pre štvrtú skupinu monomérov.

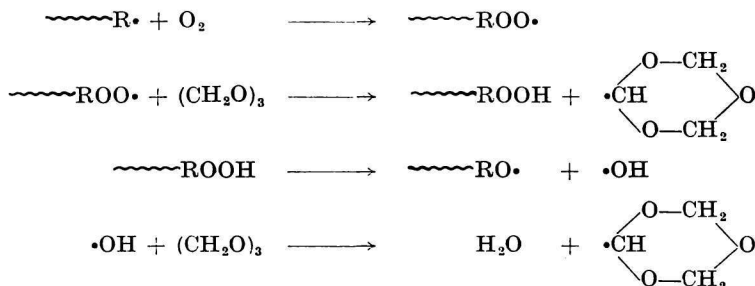
Akrylamid podľa H. Morawetza [14] má radikálový mechanizmus post-polymerizácie. H. Morawetz spolu s G. Adlerom [25] zavrhuje bimolekulovú termináciu. M. Magat [85] považuje existenciu post-efektu v tuhej látke za dôkaz brzdiaceho účinku prostredia na termináciu.

N-Vinylsukcinimid má pomalý priebeh post-polymerizácie, avšak v závislosti od dávky žiarenia (pri -78°C) nastáva tu explozívna polymerizácia, zaznamenaná pri 40°C [81, 84].

N-Vinylkarbazol, ožiarený pri 20°C , polymerizuje na veľmi nízku konverziu (0,59 až 0,67 %). Po zastavení žiarenia rýchlosť polymerizácie stúpa s teplotou (do 60°C) [50].

β -Propiolaktón, diketén a 3,3-bis(chlórmetyl)oxycyklobután [22].

Trioxán, ožiarený pri -50°C , má začiatok post-polymerizácie pri 40°C , ktorá rastie s teplotou. Počas post-efektu doba, potrebná na adovanie molekuly k rastúcemu reťazcu, je značne nižšia než v prípade radikálovej polymerizácie v kvapalnej fáze [32]. Kyslík urýchľuje post-polymerizáciu. V. A. Kargin predpokladá rozvetvenú reakciu tvorby radikálov podľa schémy



S. Okamura poukazuje na veľký rozdiel v aktivačných energiách polymerizácie trioxánu počas ožiarovania (okolo 5 kcal/mol) a post-efektu (viac než 40 kcal/mol) a na citlivosť post-polymerizácie voči prítomnosti kyslíka, a preto uvažuje rozdielny reakčný mechanizmus polymerizácie za ožiarovania, ako aj post-efektu. Počas ožiarovania predpokladá iónový mechanizmus, počas post-efektu radikálový alebo aj iónový mechanizmus v menšej miere [15, 16]. M. Magat považuje aktívne centrá, vznikajúce ožiarovaním tuhej látky a uvoľnené zahriatím, za aktivované elektróny, ktoré po uvoľnení vyvolávajú pri trioxáne termoluminiscenciu. Túto považuje M. Magat [96] za dôsledok post-efektu, pretože sa pozorovala v tej istej teplotnej oblasti ako post-efekt.

Akrylonitril polymerizuje už počas ožiarovania pri -196°C [87]. Pri tejto teplote, ako aj pri -170 , $-169,7$ a -150°C nenastáva post-efekt [39, 68, 97], iba pri teplotách nad -145°C [48, 97], čo je podľa Y. Amagiho a A. Chapiru [38] teplota prechodu, pretože pod touto teplotou sa zistila limitná konverzia polymerizáciou počas ožiarovania. Akrylonitril, ožiarený pri -196°C a zahriaty na izbovú teplotu, môže mať (ešte v tuhej fáze) explozívny priebeh post-polymerizácie. Za týchto podmienok sa dosiahla vysoká konverzia [80]. Pri -196°C elektrónová paramagnetická rezonancia zaznamenáva päť línií, z ktorých sa pri ohriatí dve strácajú [13]. I. M. Barkalov z existencie rýchleho priebehu polymerizácie počas ožiarovania, z pomalého priebehu post-efektu a z existencie oblasti bez post-efektu usudzuje na prítomnosť krátko žijúcich vzbudených molekúl alebo aj na zmenu štruktúry látky vplyvom ožiarovania pozdĺž dráhy lúča. Povahu aktívnych centier v kvapalnej a tuhej fáze pokladá za rovnakú [48]. R. Bensasson [66] považuje za iniciačné centrá reakcie počas ožiarovania i post-efektu aj vzbudené molekuly dvoch druhov [97]: prvý, ktorý má dostatok energie a zúčastňuje sa reťazovej reakcie

bez aktivačnej energie (Semenovova hypotéza), a druhý, ktorý pre nedostatok energie sa zúčastňuje post-polymerizácie len v okolí teploty premeny fáz, kde zvýšená pohyblivosť molekúl umožňuje i týmto molekulám zúčastniť sa na propagácii. Naproti tomu Y. A. Magi a A. Chapiro [38] uvažujú pre obidve polymerizácie iónový mechanizmus.

Formaldehyd podľa zistenia M. Magata [85] ihneď po skončení ožiarenia pri -196°C vykazuje zmenu primárneho signálu elektrónovej paramagnetickej rezonancie na signál rastúceho reťazca; pri ohriatí ožiarenej látky nastáva explozívna polymerizácia.

Do druhej skupiny patria monoméry, ktoré nepolymerizujú počas ožiarenia. Post-efekt vykazujú len po ohriatí látky. Sem patrí *acetaldehyd*, pri ktorom základné pozorovania urobil V. A. Kargin termograficky [33, 34]. V. S. Pšežeckij a V. I. Tupikov [98] sledovali rýchlosť jeho post-polymerizácie meraním „frontu“ reakcie na základe toho, že polykryštalický monomér rozptyľuje svetlo intenzívnejšie než amorfny polymér. Podľa údajov T. J. Majuryho [99] bolo by možné do tejto skupiny zaradiť i metylmetakrylát, pri ktorom autor uvádza, že polymerizuje za topenia. Z toho však nie je jasné, či ešte v tuhej fáze.

Tretiu skupinu tvorí *vinylacetát*, ktorý polymerizuje iba počas ožiarenia [68, 87]. Aktívnymi centrami sú tu pravdepodobne vzbudené molekuly s veľmi krátkou životnosťou, resp. s veľkou pohyblivosťou.

Všetky monoméry okrem vinylacetátu vykazujú post-efekt. Na vylúčenie tejto „cudzopasnej“ reakcie je výhodné použiť metódy merania konverzie bez porušenia kryštalickej stavby monoméru, ako je napríklad infračervená spektroskopia alebo difrakcia röntgenových lúčov (väčšina monomérov nevykazuje post-efekt po ožiarení pri veľmi nízkych teplotách, ohriatím sa uvoľňujú uzavreté aktívne centrá).

3. Záver

Z poznatkov uvedených v prvej časti práce o vplyve kryštalickej štruktúry monoméru na jeho polymerizovateľnosť nemožno zatiaľ robiť všeobecne platné závery, pretože kľúčová problematika štúdia tohto vplyvu — úloha topotaktických údajov mriežky na jej orientujúci účinok pre vznikajúcu makromolekulu — zatiaľ sa pomerne málo preštudovala.

Za mieru orientujúceho vplyvu mriežky nemožno brať stereoregulárnosť alebo amorf-nosť polyméru, pretože rastúci koniec reťazca v závislosti od pohyblivosti si môže vybrať viac okolitých molekúl monoméru na atakovanie (potom aj pri prípadnom vplyve mriežky je polymér amorfny) a difrakčný diagram röntgenových lúčov stereoregulárných polymérov niektorých monomérov (trioxán, acetaldehyd), ktorý ukazuje to isté rozloženie čiark ako v kryštalickom monomére, dokazuje len toľko, že kryštalická štruktúra monoméru už obsahuje usporiadanie vznikajúceho polyméru.

Jediným rozlišovacím znakom pre vznik orientovaného alebo neusporiadaného polyméru je rast reťazca na rozhraní kryštalický monomér—polymér, ako je to v prípade akrylamidu, ktorý polymerizuje na amorfny polymér, alebo propagácia v mriežke, kde môže vzniknúť orientovaný polymér. Potom nepriamym dôkazom vplyvu mriežky je existencia limitnej konverzie, spôsobenej porušením kryštalickej stavby monoméru vznikajúcim polymérom, teda jeho dezorientujúci účinok na rast, uprednostňovaný mriežkou. Štúdium mechanizmu polymerizácií sa zakladá buď na predstave tvorby iónových radikálov, rastúcich iónovým alebo radikálovým koncom (radikálová polymerizácia sa dokazovala metódou EPR podľa zmeny signálu primárneho radikálu na signál rastúceho radikálu), alebo na elektrónovom mechanizme, navrhnutom N. N. Semenovom [64], ktorý podáva vysvetlenie pre nízku aktivačnú energiu a zväčša

vyššiu rýchlosť polymerizácií v tuhej fáze. Podľa rozdielu aktivačných energií nemožno však usudzovať na rozdielny mechanizmus, podobne ako nemožno považovať reakcie s blízkou aktivačnou energiou za reakcie s rovnakým mechanizmom. Možno však predpokladať určitý vplyv mriežky na rýchlosť polymerizácií, ale len tých, pri ktorých rast prebieha v dokonalom kryštále.

Výskum mechanizmu polymerizačných procesov v tuhých systémoch nepokročil ešte natoľko, aby bolo možné určiť rozsah platnosti Semenovovej hypotézy.

Zdá sa, že k objasneniu základnej otázky tejto problematiky — úlohy kryštálovej mriežky monoméru a jej vplyvu na mechanizmus polymerizácie — v značnej miere v budúcnosti prispeje štúdium topochemických charakteristík kryštalických monomérov.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

И. Бергер

Институт полимеров Словацкой академии наук,
Братислава

Была сделана попытка на основе до сих пор полученных экспериментальных результатов полимеризаций в твердом состоянии оценить влияние структуры твердого вещества на кинетические параметры реакции и на характер образовавшегося полимера. Для большой группы изученных мономеров (циклические, виниловые, альдегиды и др.) нельзя из степени упорядочения среды сделать общезначимые выводы. Более общим критерием для кинетических параметров полимеризации является подвижность молекулы мономера в твердом состоянии. Только в том случае, если она достаточна в кристаллическом состоянии, протекает реакция со значительной скоростью и имеется возможность образования ориентированной цепи, образование которой в этих условиях прямо определяет решетка. В противоположном случае скорость полимеризации сначала мала и всегда образуется аморфный полимер.

Preložila T. Dillingerová

POLYMERISATION IN FESTER PHASE

J. Berger

Institut für Polymere der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

Es wurde ein Versuch über die Bewertung der bisherigen experimentellen Ergebnisse der Polymerisationen im festen Zustand vorgenommen, u. zw. mit dem Hinweis auf den Einfluß der Struktur des festen Stoffs auf die kinetischen Parameter der Reaktion und auf den Charakter des dargestellten Polymers. Wegen der großen Gruppe der dem Studium unterzogenen Monomeren (cyclische, Vinylverbindungen, Aldehyde u. a.) lassen sich aus dem Orientierungsgrad des Mediums keine allgemeingültigen Schlüsse ziehen. Ein allgemeines Kriterium für die kinetischen Parameter der Polymerisation ist die Möglichkeit der Beweglichkeit des Monomerenmoleküls im festen Zustand. Nur dann, wenn diese im kristallinen Zustand hinreichend ist, verläuft die Reaktion mit einer beträchtlichen Geschwindigkeit und mit der Möglichkeit der Entstehung einer orientierten

Kette, deren Gestaltung unter dieser Bedingung das Gitter direkt bestimmt. Im umgekehrten Fall ist die Polymerisationsgeschwindigkeit zu Beginn niedriger und es entsteht stets ein amorphes Polymer.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Andrejeva I. V., Koton M. M., *Izv. Akad. nauk SSSR, Otd. chim. nauk* **1959**, 552.
2. Okamura S., Kobayashi E., Higashimura T., *J. Polymer Sci. C* **4**, 827 (1964).
3. Okamura S., Higashimura T., Takeda K., *Makromol. Chem.* **51**, 217 (1962).
4. Kargin V. A., Kabanov V. A., Zubov V. P., Papisov I. M., *Vysokomolekularnyje sojedinenija* **3**, 426 (1961).
5. Kargin V. A., Kabanov V. A., Papisov I. M., Zubov V. P., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **141**, 389 (1961).
6. Kargin V. A., Kabanov V. A., Papisov I. M., *J. Polymer Sci. C* **4**, 767 (1964).
7. Plate N. A., Kargin V. A., *J. Polymer Sci. C* **4**, 1027 (1964).
8. Bamford C. H., Jenkins A. D., Ward J. C., *J. Polymer Sci.* **48**, 37 (1960).
9. Chen C. S. H., *J. Polymer Sci. B* **2** (9), 891 (1964).
10. Schultz R., Renner G., Henglein A., Kern W., *Makromol. Chem.* **12**, 20 (1954).
11. Kargin V. A., Kabanov V. A., Zubov V. P., Papisov I. M., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **134**, 1098 (1960).
12. Grabar D. G., Chen C. S. H., *J. Polymer Sci. C* **3**, 105 (1963).
13. Bensasson R., Marx R., *J. Polymer Sci.* **48**, 53 (1960).
14. Fadner T. A., Morawetz H., *J. Polymer Sci.* **45**, 475 (1960).
15. Hayashi K., Ochi H., Okamura S., *J. Polymer Sci. A* **2** (6), 2929 (1964).
16. Hayashi K., Okamura S., *Makromol. Chem.* **47**, 230 (1961).
17. Hayashi K., Kitanishi K., Nishii M., Okamura S., *Makromol. Chem.* **47**, 237 (1961).
18. Chapiro A., Penczek S., *J. Chim. Phys.* **59**, 696 (1962).
19. Nakashio S., Kondo M., Tsuchida H., Yamada M., *Makromol. Chem.* **52**, 79 (1962).
20. Pšežekij V. S., Kargin V. A., *Vysokomolekularnyje sojedinenija. Geterocepnyje vysokomolekularnyje sojedinenija* **1964**, 129.
21. Jäger P., Waight E. S., *J. Polymer Sci. A* **1**, 1909 (1963).
22. Okamura S., Hayashi K., Kitanishi K., *J. Polymer Sci.* **58**, 925 (1962).
23. Jakabhazy S. Z., Morawetz H., Morosoff N., *J. Polymer Sci. C* **4**, 805 (1964).
24. Adler G., Ballantine D., Baysal B., *J. Polymer Sci.* **48**, 195 (1960).
25. Baysal B., Adler G., Ballantine D., Colombo P., *J. Polymer Sci.* **44**, 117 (1960).
26. Bamford C. H., Eastmond G. C., Ward J. C., *Nature* **192**, 1036 (1961).
27. Tabata Y., Suzuki T., *Makromol. Chem.* **81**, 223 (1965).
28. Fydeler P. J., Charlesby A., *Referát na Medzinárodnom sympóziu o makromolekulovej chémii*, Praha 1965.
29. Fadner T. A., Rubin I., Morawetz H., *J. Polymer Sci.* **37**, 549 (1959).
30. Adler G., Reams W., *J. Polymer Sci. A* **2** (6), 2617 (1964).
31. Hardy G., Varga J., *Magyar Kem. Folyóirat* **70**, 258 (1964).
32. Pšežekij V. S., Kargin V. A., Kapančan A. T., Rybnikova L. F., *Vysokomolekularnyje sojedinenija* **6** (8), 1442 (1964).
33. Pšežekij V. S., Kargin V. A., Bach N. A., *Vysokomolekularnyje sojedinenija* **4**, 728 (1962).
34. Pšežekij V. S., Kargin V. A., Bach N. A., *Vysokomolekularnyje sojedinenija* **3**, 925 (1961).

35. Hoffmann A., *J. Polymer Sci.* **34**, 241 (1959).
36. Chapiro A., Hardy G., *J. Chim. Phys.* **59**, 993 (1962).
37. Chapiro A., *Atomic Energy Commission TID* **136**, 7643 (1962).
38. Amagi Y., Chapiro A., *J. Chim. Phys.* **59**, 537 (1962).
39. Bensasson R., Durup M., Dworkin A., Magat M., Marx R., Szwarc H., *Disc. Faraday Soc.* **36**, 177 (1963).
40. Chapiro A., Pertessis M., *Zpráva Laboratoire de Chimie des Radiations*, 1961–1962.
41. Spritzer C., Sella C., Chapiro A., *Compt. rend.* **260**, 2789 (1965).
42. Chapiro A., Roussel D., *Referát na Medzinárodnom sympóziu o makromolekulovej chémii*, Praha 1965.
43. Pavlinec J., Berger J., Chvála A., *Chem. zvesti* **20**, 351 (1966).
44. Amagi Y., Pertessis M., *Zpráva Laboratoire de Chimie des Radiations*, 1961–1962.
45. Tabata Y., Hasizume Y., Sobue H., *J. Polymer Sci. A* **2** (6), 2647 (1964).
46. Chapiro A., Jendrychovska-Bonamour A., Roussel D., *Compt. rend.* **258**, 914 (1964).
47. Chen C. S. H., Grabar D. G., *J. Polymer Sci. C* **4**, 869 (1964).
48. Barkalov I. M., Goldanskij V. I., Enikolopyan N. S., Terekhova S. F., Trofimova G. M., *J. Polymer Sci. C* **4**, 897 (1964).
49. Charlesby A., Garratt P. G., Morris J., *Nature* **196**, 574 (1962).
50. Kroh J., Pekala W., *Bull. Acad. Pol. Sci.* **12** (6), 419 (1964).
51. Tabata Y., Kimura H., Sobue H., *J. Polymer Sci. B* **2** (1), 23 (1964).
52. Kagiya T., Izu M., Fukui K., *J. Polymer Sci. B* **2** (1), 93 (1964).
53. Kagiya T., Izu M., Fukui K., *J. Polymer Sci. B* **2** (8), 779 (1964).
54. Amagi Y., Chapiro A., *Compt. rend.* **255**, 299 (1962).
55. Kabanov V. A., Kargin V. A., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **150**, 1073 (1963).
56. Hirshfeld F. L., Schmidt G. M., *J. Polymer Sci. A* **2**, 2181 (1964).
57. Lando J. B., Stannet V., *J. Polymer Sci. B* **2** (4), 375 (1964).
58. Morawetz H., Rubin I., *J. Polymer Sci.* **57**, 669 (1962).
59. Lando J. B., Morawetz H., *J. Polymer Sci. C* **4**, 789 (1964).
60. O'Donnel J. H., McCarvey B., Morawetz H., *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2322 (1964).
61. Morawetz H., *J. Polymer Sci. C* **1**, 65 (1963).
62. Morawetz H., Rubin I., *J. Polymer Sci.* **57**, 687 (1962).
63. Anderson J. S., *Proc. Chem. Soc.* **1964**, 164.
64. Semenov N. N., *J. Polymer Sci.* **55**, 563 (1961).
65. Stacey F. W., Sauer J. L., McKusick B. C., *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 987 (1959).
66. Bensasson R., Dworkin A., Marx R., *J. Polymer Sci. C* **4**, 881 (1964).
67. Chen C. S. H., *J. Polymer Sci.* **62**, S 38 (1962).
68. Barkalov I. M., Goldanskij V. I., Enikolopyan N. S., Terekhova S. F., Trofimova G. M., *J. Polymer Sci. C* **4**, 909 (1964).
69. Hardy G., Nyitray K., Kovács G., Fedorova N., Varga J., *Zpráva na Medzinárodnom sympóziu o radiačnej chémii*, Tihany (Maďarsko) 1962.
70. Chapiro A., *J. Polymer Sci. C* **4**, 1551 (1964).
71. Tabata Y., Kitano H., Sobue H., *J. Polymer Sci. A* **2** (8), 3639 (1964).
72. Okamura S., Nishii M., Hayashi K., *Kagaku To Kogyo* **14**, 782 (1961).
73. Sobue H., Tabata Y., Hiraoka M., *J. Polymer Sci. C* **4**, 943 (1964).
74. Tabata Y., Saito B., Shibano H., Sobue H., Oshima K., *Makromol. Chem.* **76**, 89 (1964).
75. Tabata Y., *J. Polymer Sci. C* **4** 894 (1964).
76. Ivanov V. S., Suchich T. A., Medvedev J. V., Breger A. C., Osinov V. B., Goldin V. A., *Vysokomolekularnyje sojedinenija* **6** (5), 782 (1964).

77. White D. H., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5678 (1960).
78. Brown J. F., White D. H., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5671 (1960).
79. Chen C. S. H., Grabar D. G., *J. Polymer Sci.* **C 4**, 849 (1964).
80. Garratt P. G., *Polymer* **3**, 323 (1962).
81. Hardy G., Varga J., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **40**, 419 (1964).
82. Sobue H., Tabata Y., *J. Polymer Sci.* **43**, 459 (1960).
83. Tabata Y., Oda E., Sobue H., *J. Polymer Sci.* **45**, 469 (1960).
84. Hardy G., Nyitray K., Varga J., Kovács G., Fedorova N., *J. Polymer Sci.* **C 4**, 923 (1964).
85. Magat M., *J. Polymer Sci.* **48**, 379 (1960).
86. Baysal B., *J. Polymer Sci.* **C 4**, 935 (1964).
87. Barkalov I. M., Goldanskij V. I., Enikolopjan N. S., Terechova S. F., Trofimova G. M., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **147**, 395 (1962).
88. Tsuda Y., *J. Polymer Sci.* **49**, 369 (1961).
89. Tabata Y., Kimura H., Matsuzaki K., Oshima K., *Referát na Medzinárodnom sympóziu o makromolekulovej chémii*, Praha 1965.
90. Fee J. G., Post W. S., Witnauer L. P., *J. Polymer Sci.* **33**, 95 (1958).
91. Restaino A., Mesrobian R. B., Morawetz H., Ballantine D. S., Dienes G. J., Metz D. J., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2939 (1956).
92. Chachaty C., Magat M., Terminassian L., *J. Polymer Sci.* **48**, 139 (1960).
93. Brones W., *Zpráva Laboratoire de Chimie des Radiations*, 1961–1962.
94. Burlant W., Taylor C., *J. Polymer Sci.* **41**, 547 (1959).
95. Volkova E. V., Skobina A. J., *Vysokomolekularnyje sojedenenija* **6** (5), 964 (1964).
96. Magat M., *Bull. Inst. Textile France* **103**, 1175 (1962).
97. Bensasson R., Dworkin A., *Compt. rend.* **256**, 4930 (1963).
98. Pšežeckij V. S., Tupikov V. I., *Vysokomolekularnyje sojedenenija. Geterocepnyje vysokomolekularnyje sojedenenija* **1964**, 220.
99. Majury T. J., *J. Polymer Sci.* **15**, 297 (1955).
100. Chapiro A., Zumer M., *J. chim. phys.* **120**, 947 (1965).

Do redakcie došlo 25. 3. 1965
V revidovanej podobe 1. 8. 1966

Adresa autora:

Ing. Jozef Berger, Ústav polymérov SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.