

SÚBORNÝ REFERÁT

Vývoj názorov na biradikálovú polymerizáciu

E. BORSIG, M. LAZÁR

*Ústav polymérov Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Podáva sa prehľad o vývoji názorov na mechanizmus chemicky neiniciovanej radikálovej polymerizácie vinylových monomérov, o ktorom sa myslelo, že sa zakladá na primárnom vzniku biradikálu z molekúl monoméru. Zatiaľ sa podarilo iba v poslednom čase objasniť iniciačný mechanizmus termickej polymerizácie styrénu, pri ktorom v iniciačnej reakcii vznikajú len monoradikály.

Pozornosť sa venuje aj výsledkom dosiahnutým pri radikálovej polymerizácii za použitia iniciátorov, ktoré pri rozpade poskytujú biradikály, a z toho vyplývajúcim otázkam možnosti radikálového rastu polymérneho reťazca na jeho obidvoch koncoch.

OBSAH

Úvod	627
1. Mechanizmus iniciačnej reakcie pri chemicky neiniciovanej polymerizácii	628
1.1. Predstavy o mechanizme iniciačnej reakcie polymerizácie za vzniku biradikálov	628
1.2. Predstavy o mechanizme iniciačnej reakcie polymerizácie bez vzniku biradikálov	629
1.3. Experimentálne overenie Mayovej interpretácie iniciačného mechanizmu chemicky neiniciovanej polymerizácie styrénu a problém iniciačnej reakcie pri chemicky neiniciovanej polymerizácii iných monomérov	630
2. Teoretické predpoklady pre rast polymérneho reťazca dvoma smermi a experimentálne výsledky	631
2.1. Všeobecné úvahy	631
2.2. Použitie iniciátorov polymerizácie, ktoré pri rozpade poskytujú biradikály	632
Záver	634
Literatúra	636

Úvod

Problematika biradikálovej polymerizácie sa datuje od čias prvých úspešných pokusov prípravy polymérov termickou polymerizáciou, keď vznikla otázka, ako vysvetliť mechanizmus iniciačnej reakcie chemicky neiniciovanej radikálovej polymerizácie niektorých vinylových monomérov, pričom najväčšia pozornosť sa venovala termickej polymerizácii styrénu [1—5]. Dlho sa totiž predpokladal vznik biradikálov v iniciačnej reakcii. Intenzívne štúdium tohto problému v posledných pätnástich rokoch bolo úspešné predovšetkým v riešení mechanizmu iniciácie pri styréne [6, 7] a vynorili sa ďalšie problémy súvisiace s predstavami o biradikálovej iniciácii, možnosť rastu polymérneho reťazca na jeho obidvoch koncoch radikálovým mechanizmom.

V tomto súhrnnom článku chceme podať prehľad o vývoji názorov na chemicky neiniciovanú radikálovú polymerizáciu, ako aj o názoroch vyplývajúcich z doterajších experimentálnych poznatkov na možnosť rastu polymérneho reťazca na jeho obidvoch koncoch, ak sa v polymerizačnom systéme zaistia zárodky pre rast polymérneho reťazca s dvoma radikálovými centrami v molekule.

1. Mechanizmus iniciačnej reakcie pri chemicky neiniciovanej polymerizácii

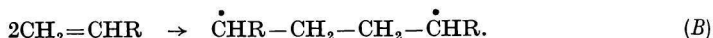
1.1. Predstavy o mechanizme iniciačnej reakcie polymerizácie za vzniku biradikálov

V prvých návrhoch mechanizmu iniciačnej reakcie termickej polymerizácie vinylových zlúčenín predpokladal H. Staudinger [1], ako aj ďalší autori [2–5], že zárodkom takejto polymerizácie sú biradikály, ktoré vznikajú rozštípením olefinickej väzby v molekulách monoméru v dôsledku vhodných vzájomných termických zrážok molekúl:

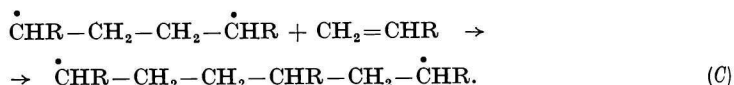


Takýto mechanizmus iniciačnej reakcie polymerizácie sa neskôr rozšíril aj na polymerizáciu iniciovanú ultrafialovým a rádioaktívnym žiarením [8–12].

P. J. Flory [2] vypočítal reakčné teplá dovtedy navrhovaného mechanizmu iniciačnej reakcie (reakcia (A)) a reakčné teplá aj pre iné možné mechanizmy reakcie iniciácie. Okrem reakcie (A) uvažoval bimolekulový mechanizmus iniciácie podľa reakcie (B):



Pre prípad rovnovážneho charakteru reakcie (B) sa uvažovalo i s trimolekulovým mechanizmom iniciácie [2]:

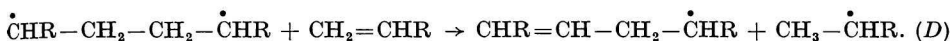


Z hľadiska reakčných teplí najnevýhodnejšou je reakcia (A); na jej priebeh je potrebné asi 60 kcal/mol. Naproti tomu na reakciu (B) treba okolo 30 kcal/mol, čo je už v rozsahu polymerizačných teplí monoolefínov.

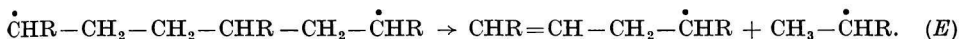
Na tvorbu biradikálu v iniciačnej reakcii (reakcia (B)) sa usudzovalo predovšetkým na základe niektorých výsledkov merania kinetiky iniciácie polymerizácie, ktoré ukázali, že tvorba radikálov pri termickej polymerizácii styrénu je približne druhého poriadku [13, 14]. Napríklad K. E. Russel a A. V. Tobolsky [14] sledovali rýchlosť tvorby radikálov pri termickej polymerizácii styrénu. Rýchlosť tvorby radikálov sa indikovala rýchlosťou spotreby α, α' -difenyľ- β -pikrylhydrazylu (DPPH). Okrem zistenia, že tvorba týchto radikálov sa riadi kinetikou druhého poriadku, bola rýchlosť spotreby DPPH pri 60 °C 85-krát väčšia než rýchlosť iniciácie zodpovedajúca celkovej rýchlosti polymerizácie styrénu pri uvedenej teplote. Z toho sa usudzovalo, že biradikály vznikajúce v iniciačnej reakcii len v menšej miere spôsobujú rast polymérneho reťazca a že v hlavnej miere podliehajú rozličným iným zmenám, ako je napríklad cyklizácia v dôsledku intramolekulovej reakcie biradikálu a prenosové reakcie.

Iní autori sa domnievali, že primárnym produktom iniciačnej reakcie v prípade styrénu je síce biradikál, ale tento je len prechodným produktom. Predpokladali určitú rovnováhu medzi biradikálom a monomérom ako v reakcii (B) a potom ďalšiu prenosovú

reakciu biradikálu s molekulou monoméru za vzniku dvoch monoradikálov [5]:



Zistilo sa však, že v prípade styrénu by bola rýchlosť takejto prenosovej reakcie veľmi malá [15]. Inou alternatívou podobných predstáv bola intramolekulová deštrukcia biradikálového triméru (vznikajúceho reakciou (C)) za tvorby dvoch monoradikálov [5]:



1.2. Predstavy o mechanizme iniciačnej reakcie polymerizácie bez vzniku biradikálov

V iných návrhoch sa pre mechanizmus chemicky neiniciovanej polymerizácie uvažovali reakcie bez prechodného vzniku biradikálov. F. R. Mayo [16] pri starostlivom štúdiu termickej polymerizácie styrénu v brómbenzéne do 0,05 M koncentrácie monoméru z kinetiky polymerizácie zistil, že poriadok reakcie je bližší 5/2 než dvom. Predpokladal, že je energeticky možný iniciačný proces tvorby monoradikálov, ktorý má tretí poriadok reakcie. Preto navrhol schému iniciačnej reakcie, pri ktorej z troch monomérnych jednotiek vzniknú dva monoradikály [8]:

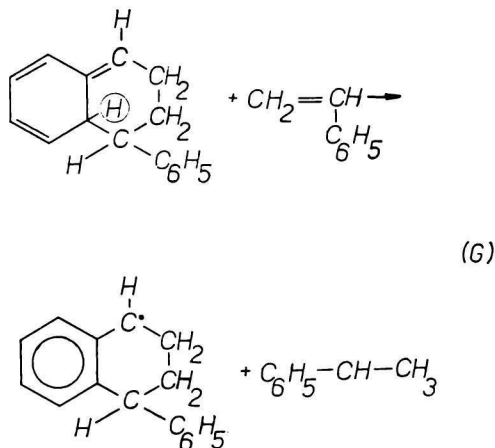


Túto predstavu iniciačného mechanizmu, ako aj predstavu rozkladu biradikálu na dva monoradikály (reakcia (E)) však nepotvrdili pozorovania G. S. Hammonda a K. R. Kopecyho [17], ktorí študovali kinetiku termickej polymerizácie deuterovaného styrénu ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CD}_2$). Ak by platili tieto predstavy, mala by byť rýchlosť termickej polymerizácie deuterovaného styrénu v dôsledku izotopového efektu nižšia než nedeuterovaného styrénu pri rovnakej teplote. Avšak pre rýchlosť termickej polymerizácie deuterovaného i nedeuterovaného styrénu sa zistila približne rovnaká hodnota $1,21 \cdot 10^{-4}$ mol/l s, resp. $1,18 \cdot 10^{-4}$ mol/l s.

V prípade fotoiniciovanej polymerizácie sa na základe početných prác došlo k názoru, že rast polymérneho reťazca nespôsobujú biradikály vznikajúce podľa klasických predstáv rozštiepením olefinickej väzby, ale monoradikály. Tvorba monoradikálového iniciačného centra sa vysvetľovala odštiepením niektorých atómov alebo atómových skupín z molekuly monoméru [18]. K názoru o monoradikálovej iniciácii fotoiniciovanej polymerizácie viedlo aj porovnanie závislosti prevrátenej hodnoty priemerného polymerizačného stupňa od rýchlosti polymerizácie pre fotoiniciovanú polymerizáciu a polymerizáciu iniciovanú iniciátormi, ktoré pri svojom rozpade poskytujú monoradikály. B. Baysal [19] zistil totiž prakticky úplné prekrytie hodnôt tejto závislosti pre polymerizáciu iniciovanú dibenzoylperoxidom a azobisisobutyronitrilom a pre fotoiniciovanú polymerizáciu metylmetakrylátu pri 60 °C. Rovnaký výsledok získali D. H. Johnson a A. V. Tobolsky [18] pri porovnaní fotoiniciovanej polymerizácie styrénu s polymerizáciou iniciovanou azobisisobutyronitrilom a benzoylperoxidom. Ďalej títo autori využili platnosť rovníc pre priemerný polymerizačný stupeň a distribúciu molekulových váh, podľa ktorých by mala byť distribúcia molekulových váh pre fotoiniciovanú polymerizáciu iná ako pre polymerizáciu iniciovanú iniciátormi rozpadávajúcimi sa na monoradikály. Na podklade frakcionácie a osmotických meraní sa však zistilo, že distribúcia molekulových váh polystyrénu získaného obidvoma spôsobmi polymerizácie sa líšila len v hraničiach prípustných chýb osmometrickej metódy.

1.3. Experimentálne overenie Mayovej interpretácie iniciačného mechanizmu chemicky neiniciovanej polymerizácie styrénu a problém iniciačnej reakcie pri chemicky neiniciovanej polymerizácii iných monomérov

Roku 1960 sa F. R. Mayo [6] znova pokúsil vysvetliť mechanizmus iniciačnej reakcie chemicky neiniciovanej polymerizácie. Obnovil a zdokonalil už dávnejšiu analýzu nízko-molekulových spodín termickej polymerizácie styrénu za prítomnosti inhibítora [16] Zistil, že za použitia rozličných inhibítorov (jód, 1,3,5-trinitrobenzén, 2,4,6-trinitrofenol) vzniká v prevažnej miere 1,2-difenylycyklobután a 1-fenyltetralín. Z toho usudzoval, že v prirodzenom akte iniciačnej reakcie sa tvorí dimér styrénu podobným spôsobom ako v Dielsovej—Alderovej reakcii. Tento dimér styrénu má reaktívny vodík (označený krúžkom), ktorý môže s ďalšou molekulou styrénu ľahko reagovať za vzniku dvoch monoradikálov podľa reakcie (G):

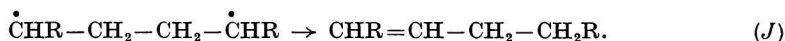


K takému návrhu iniciačného mechanizmu pri termickej polymerizácii *o*-chlórstyrenu došiel neskôr aj O. F. Olaj [20].

Táto Mayova predstava sa z inej strany potvrdila r. 1966, keď sa zverejnili výsledky izotopového efektu pri termickej polymerizácii styrenu deuterovaného v rozličných polohách. K. Kirchner [7] porovnal celkovú rýchlosť termickej polymerizácie neoznačeného styrenu a 2,4,6-trideuterostyrenu pri 127,3 °C. Celková rýchlosť termickej polymerizácie pre neoznačený styren bola 0,247 %/min. a pre deuterovaný styren 0,183 %/min. Na druhej strane pri polymerizácii *p*-deuterostyrenu sa zistila rovnaká celková rýchlosť polymerizácie ako v prípade neoznačeného styrenu. Týmto sa priamo experimentálne dokázalo, že vodík v ortopolohe styrenu s ohľadom na vinylovú skupinu sa zúčastňuje iniciačného aktu pri termickej polymerizácii styrenu.

Zdá sa, že tieto výsledky možno aplikovať aj na fotoiniciovanú polymerizáciu styrenu, pretože Dielsove—Alderove reakcie podobného druhu sú známe i vo fotochemii. Napríklad je známa fotochemická reakcia adície maleinánhydridu na benzén [21, 22] alebo adícia acetylénu na benzén [23]. V obidvoch prípadoch dochádza k porušeniu aromatického charakteru v polohe 1 a 2 benzénového jadra, ako je to aj v prípade termickej iniciácie styrenu.

buď disproporcionáciou za vzniku krátkych reťazcov [27–30]:



Problém tvorby nízkomolekulových cyklov vedľa tvorby polymérnych reťazcov sa sledoval aj pri polyadičných a polykondenzačných reakciách, pričom G. Salamon [31] zistil, že v oblasti tvorenia nízkomolekulových cyklov rýchlosť vzniku má minimum medzi sedemčlenným a štrnásťčlenným cyklom.

Pre úplnosť je ešte možný zánik biradikálu tým, že dôjde k rozštiepeniu na dve pôvodné molekuly, čo je vlastne jeho „dedimerizácia“, ak sa predpokladá vznik biradikálu z dvoch molekúl monoméru:



Základom úvah o intramolekulovej terminácii biradikálu vzniknutého v iniciačnej reakcii, prípadne v prvých štádiách polymerizácie bola štatistická teória W. Kuhna [27], v ktorej sa riešila pravdepodobnosť vzájomného stretnutia obidvoch koncov lineárnych polymérnych molekúl v roztoku v závislosti od polymerizačného stupňa. Z tejto teórie, v ktorej sa použilo niekoľko zjednodušení, ako je voľná rotácia atómov, resp. skupín atómov okolo každej väzby, vyplýva, že pravdepodobnosť stretnutia obidvoch koncov lineárnych molekúl je $p = k(\bar{P})^{-\frac{3}{2}}$, pričom $\bar{P}$ je priemerný polymerizačný stupeň.

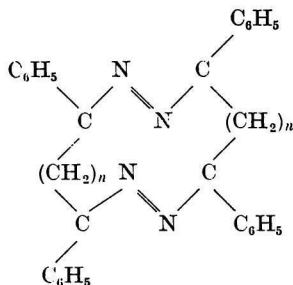
Výsledky teórie W. Kuhna ďalej rozpracovali a aplikovali na biradikálovú polymerizáciu R. N. Haward [28], B. H. Zimm a J. K. Bragg [29], ktorí vypočítali, že rýchlosť intramolekulovej terminácie pre každý polymerizačný stupeň, ktorý je menší ako 520, v prípade termickej polymerizácie styrénu pri 60 °C (ak sa predpokladala biradikálová iniciácia) je väčšia, než je rýchlosť propagácie. Ďalej sa zistilo, že pri termickej polymerizácii styrénu v prípade, že v primárnej iniciačnej reakcii by vznikali biradikály, spotrebovalo by sa 29 % monoméru na nízkomolekulové cykly.

2.2. Použitie iniciátorov polymerizácie, ktoré pri rozpade poskytujú biradikály

Výsledky práce W. Kuhna [27], R. N. Hawarda [28], B. H. Zimma a J. K. Bragga [29] viedli k experimentálnemu overeniu predpokladov možnosti biradikálového rastu polymérneho reťazca. Aby sa zaručila prítomnosť biradikálov v polymerizačnom systéme, začali sa používať iniciátory, ktorých primárnym produktom rozpadu sú biradikály.

K. E. Russel a A. V. Tobolsky [32] použili 1-oxa-4,5-ditiocyklopentán, askaridol a ketén, ktoré vplyvom ultrafialového žiarenia poskytujú v roztoku metylmetakrylátu alebo styrénu biradikály. Zistili, že závislosť rýchlosti polymerizácie od prevrátenej hodnoty priemerného polymerizačného stupňa je prakticky tá istá ako v prípade iniciácie benzoylperoxidom alebo azobisisobutyronitrilom. Ak by sa biradikálový rast polymérneho reťazca riadil štatistickými zákonitostami zistenými pre polymerizáciu iniciovanú monoradikálmi, očakával by sa dvojnásobný polymerizačný stupeň.

C. G. Overberger a M. Lapkin [33] sledovali iniciačnú schopnosť azolátok s 24-členným kruhom, ktoré pri bežných teplotách polymerizácie



($n = 8$ alebo 10)

60–100 °C sa rozkladajú na biradikály. Porovnali konverzie styrénu chemicky neiniciovanej polymerizácie styrénu a polymerizácie za prítomnosti uvedenej cyklickej azolátky po rovnakom čase a pri rovnakej teplote. Napríklad pri termickej polymerizácii styrénu (bez iniciátora) pri 98,2 °C za jednu hodinu bol výťažok polyméru 2,2 % a pri použití 0,297 % uvedenej cyklickej azolátky ako iniciátora bol výťažok len 4,6 % polyméru za ten istý čas a pri tej istej teplote. Za použitia analogickej azozlúčeniny poskytujúcej pri rozpade len monoradikály [bis(1-fenyl-1-azopropán)] sa pri 0,725 % tohto iniciátora získalo za rovnakú dobu a pri rovnakej teplote až 30,2 % polystyrénu. Škoda však, že tieto porovnania trochu skresľuje približne 2,5-násobne väčšia koncentrácia bis(1-fenyl-1-azopropánu) oproti cyklickej azozlúčenine. Malá účinnosť cyklickej azozlúčeniny sa pripisuje jednak intramolekulovej terminácii po pripojení niekoľkých jednotiek styrénu, jednak terminácii primárnych radikálov.

K podobným výsledkom dospel aj K. E. Russel [34] za použitia ftalylperoxidu ako zdroja biradikálov. Zistil, že iniciačná účinnosť tohto iniciátora s ohľadom na vznik celkového počtu primárnych radikálov pri polymerizácii metylmetakrylátu pri teplote 75 °C za predpokladu, že každá molekula peroxidu dáva dva radikály, je medzi 0,1 až 0,2 %. Táto malá účinnosť sa vysvetľuje tým, že buď značné množstvo biradikálu vzniknutého disociáciou peroxidickej väzby sa premení na inertné produkty bez účasti v iniciačnom akte polymerizácie, buď po pripojení dvoch alebo troch monomérnych jednotiek k biradikálu dochádza k vnútramolekulovej terminácii.

Avšak pri použití 3,3,4,4-tetrafenylhexánu a 1,1,2,2-tetrafenylcyklopentánu ako zdroja monoradikálového, resp. biradikálového iniciátora bola rýchlosť polymerizácie v prípade biradikálového iniciátora len približne o polovicu nižšia než v prípade monoradikálového iniciátora. Z tohto porovnania možno však lepšie usudzovať na podiel terminačných reakcií vzhľadom na to, že obidva iniciátory poskytujú prakticky rovnako reaktívne radikály [35].

W. Hahn a A. Fischer [36] použili ako iniciátory polymerizácie diperoxidy dvojsýtnych kyselín (napríklad diperoxid kyseliny adipovej); tu však zneprehľadňuje výsledky súčasný vznik monoradikálov (hydroxylové radikály), ktoré sa takisto zúčastňujú na polymerizácii. Neskôr obaja uvedení autori [37] pri porovnaní priemerného polymerizačného stupňa v prípade polymetylmetakrylátu získaného polymerizáciou s monoradikálmi a biradikálmi zistili, že tento je vyšší pri rovnakých rýchlostiach polymerizácie v prípade použitia biradikálového iniciátora než monoradikálového. Ako biradikálový iniciátor použili *N,N*-dinitrozodiacetyl-*p*-fenyléndiamín a ako monoradikálový iniciátor *N*-nitrozoacetanilid. B. Baysal [38] však pri použití cyklohexánperoxidu ako biradikálového iniciátora dostal opačný výsledok — nižšie hodnoty priemerného polymerizačného stupňa než pri použití benzoylperoxidu pri podobnom porovnaní ako v predchádzajúcom prípade.

Takisto H. Craubner a A. Hrubesch [39, 40] porovnali priemerné polymerizačné stupne polymetylmetakrylátu polymerizovaného za prítomnosti biradikálov (vznikajúcich rozpadom *N*-nitrozo- ϵ -kapolaktámu) s priemerným polymerizačným stupňom polymetylmetakrylátu polymerizovaného s azobisisobutyronitrilom za rovnakých reakčných podmienok, pričom zistili, že tento bol nižší v prípade biradikálového iniciátora. Tieto výsledky sa snažia vysvetliť tým, že prenos na polymér v prípade biradikálovej iniciácie podstatne viac vplýva na zníženie priemerného polymerizačného stupňa ako v prípade iniciácie monoradikálmi (z azobisisobutyronitrilu). Usudzujú na to z väčšieho poklesu priemerného polymerizačného stupňa so zvyšujúcou sa rýchlosťou polymerizácie v prípade biradikálového iniciátora než v prípade spomínaného monoradikálového iniciátora.

Za použitia iniciátorov polymerizácie 3,3,4,4-tetrafenylhexánu a 1,1,2,2-tetrafenylcyklopentánu, ktoré pri rozpade poskytujú monoradikály, resp. biradikály, dosiahol sa pri rovnakej rýchlosti polymerizácie nižší priemerný polymerizačný stupeň pri polymetylmetakryláte v prípade iniciátora rozpadávajúceho sa na biradikály [41]; tu však pre malú reaktivitu biradikálov vznikajúcich z iniciátora nemožno usudzovať na značnejší prenos na polymér.

Z podobných prác si zasluhujú pozornosť aj pokusy J. G. Krjaževa a E. F. Semenovovej [42], ktorí ako iniciátor použili soli bisdiazóniumbenzidínu na iniciáciu polymerizácie metylmetakrylátu (aj akrylonitrilu) za prítomnosti solí železnatých a titanitých. Primárne vzniknutý difenylový biradikál inicioval polymerizáciu a za prítomnosti väčšieho množstva tohto iniciátora v polymerizačnej zmesi sa uplatnil ako komonomér. Takto sa podarilo pripraviť kopolymér, v ktorom molárny pomer metylmetakrylátu a difenylu bol 1 : 1. Podobne W. E. Mochel, J. L. Craudall a J. H. Peterson [43] pri fotoiniciovanej polymerizácii metylmetakrylátu za prítomnosti benzoínmetyléteru predpokladajú vznik biradikálu z posledne menovanej látky, ktorý sa uplatňuje ako iniciátor i ako komonomér. Vznik biradikálu sa tu predpokladá v karbonylovej skupine, lebo použitie oximu benzoínmetyléteru sa pri fotopolymerizácii ukázalo neúčinné.

Záver

V mechanizme chemicky neiniciovanej radikálovej polymerizácie je zatiaľ jasno len v prípade styrénu, pri ktorom sa zistilo, že za polymerizačné reakcie sú zodpovedné monoradikály a nie biradikály, ako sa predtým predpokladalo. Z predloženého iniciačného mechanizmu pre styren vidieť, že ide o reakcie, do ktorých by mohla vstúpiť len malá časť doteraz známych monomérov. Nemožno si zatiaľ dobre predstaviť podobný iniciačný mechanizmus takých monomérov, ktoré obsahujú iba jednu dvojitú väzbu. Preto sa zdá, že úspešné vyriešenie mechanizmu chemicky neiniciovanej polymerizácie styrénu podnieti záujem o riešenie tohto problému aj v prípade iných monomérov.

Situácia v otázke rastu polymérneho reťazca na jeho obidvoch koncoch nie je zatiaľ jasná. I keď sú určité predpoklady pre rast polymérneho reťazca na jeho obidvoch koncoch, doteraz sa nedokázalo, v akej miere v polymerizačnom systéme k nemu dochádza.

Hoci sa použili viac alebo menej účinné iniciátory, ktoré rozpadom poskytujú biradikály, nedokázalo sa, že rast sa uskutočňuje na ich obidvoch koncoch a nie po zániku jedného z dvojice radikálov. V prípade uplatnenia takýchto iniciátorov súčasne ako komonomérov, ako to bolo v prípade bisdiazóniumbenzidínu [42] alebo benzoínmetyléteru [43], môže ísť len o včleňovanie vzniknutého biradikálu do rastúceho polymérneho reťazca, teda o nejakú „polotermináciu“ vzniknutého biradikálu s rastúcim polymérnym

refazcom. Preto i otázka rastu polymérneho refazca na obidvoch koncoch si vyžiada ešte ďalšie experimentálne štúdium.

РАЗВИТИЕ МНЕНИИ О БИРАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Э. Борсиг, М. Лазар

Институт полимеров Словацкой академии наук,
Братислава

Обсуждается развитие мнени о химически неинициированной радикальной полимеризации. Согласно преобладающему мнению инициирующий механизм такой полимеризации основан на первычном образовании бирадикала который является ответственным за рост полимерной цепи. Однако недавно стало возможным объяснить инициирующий механизм термической полимеризации стирола, где бимер вступает в реакцию с дальнейшей молекулой стирола при образовании двух монаорадикалов.

Кроме того принимается в расчет возможность радикального роста на обеих концах полимерной цепи. Предоставляется обзор экспериментальных результатов изучения полимеризации инициированных веществами которые при разложении дадут выход бирадикалам.

В заключение обсуждаются проблемы химически неинициированной полимеризации так как открытые вопросы радикальной полимеризации инициированной веществом дающим при разложении выход бирадикалам.

Перевел Ю. Шиндлер

DEVELOPMENT OF VIEWS ON BIRADICAL POLYMERIZATION

E. Borsig, M. Lazár

Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences,
Bratislava

The development of views on chemically uninitiated radical polymerization has been discussed. According to the prevailing view the initiation mechanism of such polymerization is based on the primary formation of a biradical which is responsible for the growth of the polymeric chain. However recently it became possible to explain the initiation mechanism of thermal polymerization of styrene based on the Diels—Alders reaction of two molecules of styrene, where the dimer reacts with a further molecule of styrene under formation of two monoradicals.

Besides, the possibility of radical growth on both ends of the polymer chain has been taken into consideration. It has been given a survey of experimental results of investigations of polymerizations initiated by substances affording biradicals upon decomposition.

Conclusively the present state of problems concerning chemically uninitiated polymerization as well as open questions of radical polymerization initiated by a substance affording biradicals upon decomposition have been discussed.

Translated by J. Schindler

LITERATÚRA

1. Staudinger H., *Ber.* **53**, 1073 (1920).
2. Flory P. J., *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 241 (1937).
3. Mayo F. R., *Unsolved Problems in Polymer Science*, 9. National Academy of Sciences, Washington 1962.
4. Dostal H., Mark H., *Trans. Faraday Soc.* **32**, 54 (1936).
5. Bagdasarjan Ch. S., *Teorija radikálnej polimerizacii*, 60, 59. Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva 1959.
6. Mayo F. R., *International Symposium on Macromolecular Chemistry*, Moscow 14.—18. Juny 1960, Section II, 11.
7. Kirchner K., *Makromol. Chem.* **96**, 179 (1966).
8. Melville H. W., Watson W. F., *Trans. Faraday Soc.* **44**, 886 (1948).
9. Bamford C. H., Dewar M. J. S., *Nature* **157**, 845 (1946).
10. Bamford C. H., Dewar M. J. S., *Nature* **158**, 380 (1946).
11. Burnett G. M., *Trans. Faraday Soc.* **46**, 772 (1950).
12. Mark H., Tobolsky A. V., *Physical Chemistry of High Polymeric Systems*. Interscience Publishers, Inc., New York—London 1955.
13. Patat F., Kirchner K., *Naturwiss.* **45**, 129 (1958).
14. Russel K. E., Tobolsky A. V., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5052 (1953).
15. Bagdasarjan Ch. S., *Ž. fiz. chim.* **18**, 294 (1944).
16. Mayo F. R., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 6133 (1953).
17. Hammond G. S., Kopecky K. R., *J. Polymer Sci.* **60**, S 54 (1962).
18. Johnson D. H., Tobolsky A. V., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 938 (1952).
19. Baysal B., Tobolsky A. V., *J. Polymer Sci.* **8**, 529 (1952).
20. Olaj O. F., *Monatsh. Chem.* **97**, 1437 (1966).
21. Augus H. F., Bryce-Smith D., *Proc. Chem. Soc.* **1959**, 327.
22. Augus H. F., Bryce-Smith D., *J. Chem. Soc.* **1960**, 4791.
23. Bryce-Smith D., Londge J. E., *J. Chem. Soc.* **1963**, 695.
24. Breitenbach J. W., Burger H. G., *Makromol. Chem.* **54**, 60 (1962).
25. Errede L. A., Szwarc M., *Quart. Rev.* **12**, 301 (1958).
26. Zutty N. L., Wilson C. W., Potter G. H., Priest D. C., Whitwort C. J., *J. Polymer Sci., Part A*, **3**, 2781 (1965).
27. Kuhn W., *Kolloid-Z.* **68**, 2 (1934).
28. Haward R. N., *Trans. Faraday Soc.* **46**, 204 (1950).
29. Zimm B. H., Bragg J. K., *J. Polymer Sci.* **9**, 476 (1952).
30. Burnett G. M., North A. M., *Makromol. Chem.* **73**, 60 (1964).
31. Salamon G., *Trans. Faraday Soc.* **32**, 153 (1936).
32. Russel K. E., Tobolsky A. V., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 395 (1964).
33. Overberger C. G., Lapkin M., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4651 (1955).
34. Russel K. E., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4814 (1955).
35. Borsig E., Lazár M., Čapla M., *Makromol. Chem.* (v tlači).
36. Hahn W., Fischer A., *Makromol. Chem.* **16**, 36 (1955).
37. Hahn W., Fischer A., *Makromol. Chem.* **21**, 77 (1956).
38. Baysal B., *J. Polymer Sci.* **33**, 381 (1958).
39. Craubner H., Hrubesch A., *Makromol. Chem.* **72**, 19 (1964).
40. Craubner H., Hrubesch A., *Makromol. Chem.* **72**, 38 (1964).
41. Borsig E., *Kandidátska dizertačná práca*. Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha 1966.

42. Krjažev J. G., Semenova E. F., *Vysokomolekularnyje sojedenenija* **7**, 2173 (1965).
43. Mochel W. E., Craudall J. L., Peterson J. H., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 494 (1955).

Do redakcie došlo 5. 6. 1967

Adresa autorov:

*Ing. Eberhard Borsig, CSc., Ing. Milan Lazár, CSc., Ústav polymérov SAV, Bratislava,
Dúbravská cesta 5.*