

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1979

УДК 541(64+127+24):547.256.2

### КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 3-МЕТИЛ-, 3-ХЛОРМЕТИЛ-ОКСЕТАНА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3 - \text{H}_2\text{O}$ И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕТИЛХЛОРМЕТИЛОКСЕТАНА

Алексюк Г. П., Алферова Л. В., Кропачев В. А.

Изучены кинетика полимеризации 3-метил-, 3-хлорметил-оксетана на катализитической системе  $\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3 - \text{H}_2\text{O} \geq 2,0$  и молекулярно-массовые характеристики образующегося полимера. Показано, что молекулярная масса и полидисперсность полимера не зависят от глубины полимеризации и начальных концентраций мономера и катализатора. Молекулярная масса достигает высоких значений ( $\sim 6-8 \cdot 10^{-5}$ ) на самых ранних стадиях полимеризации и не меняется до полного завершения процесса. Молекулярно-массовое распределение сравнительно узкое, отношение  $M_w/M_n = 1,29 \pm 0,01$  и также не меняется с конверсией. Экспериментальные значения  $M_n$  в 600–700 раз превышают расчетные, что указывает на очень низкую степень использования катализатора в актах инициирования. Образующийся полимер ингибитирует процесс в результате взаимодействия с катализатором. На основании полученных данных предложена кинетическая схема полимеризации, включающая четыре элементарные стадии: медленное инициирование, быстрый рост, самопроизвольный мономолекулярный обрыв и стадию ингибирования.

Несмотря на практическую важность ряда полимеров на основе производных оксетана, прежде всего полимера 3,3-бис-(хлорметил)-оксетана (БХМО), известного под названием «пентон», систематические исследования по изучению механизма полимеризации оксетанов отсутствуют. Разрозненность имеющихся в литературе материалов, а также различия в условиях проведения полимеризации не позволяют достаточно строго охарактеризовать весь процесс в целом. Это послужило основанием для проведения настоящего исследования, задачей которого являлось изучение кинетики полимеризации с одновременным анализом молекулярно-массовых характеристик образующегося полимера с целью выяснения механизма полимеризации. Наиболее удобным объектом исследования является 3-метил-, 3-хлорметил-оксетан (МХМО), полимеры которого в отличие от полимеров БХМО и 3-этил-3-хлорметил-оксетана хорошо растворимы во многих органических растворителях. Это позволило проводить исследование кинетики полимеризации в гомогенных условиях в широком интервале температур и начальных концентраций мономера и катализатора, а также применять различные методы для исследования молекулярных характеристик образующегося полимера. В качестве катализатора использовали систему  $\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Al:H}_2\text{O} \geq 2,0$ ), поскольку известно, что алюминийорганические соединения являются наиболее эффективными инициаторами полимеризации циклических окисей [1–3]. Полимеризацию проводили в растворе в хлорбензоле.

На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые, полученные при различных температурах и начальных концентрациях катализатора, на которых заметны три различных участка: постепенное увеличение

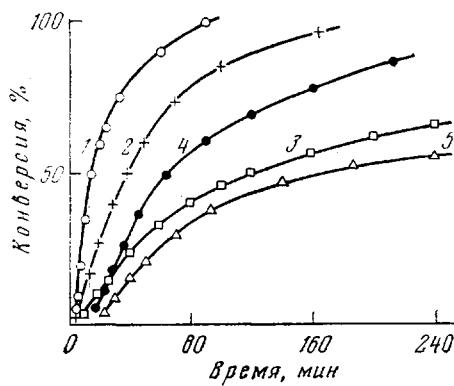


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации МХМО на системе  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3-\text{H}_2\text{O}$  при различных  $[\text{H}_2\text{O}]$  и температурах

1—3:  $m_0=0,5 \text{ моль/л}$ ;  $n_0=0,02 \text{ моль/л}$ ,  $10^\circ$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] \cdot 10^2, \text{ моль/л}$ : 1 — 0,900; 2 — 0,330; 3 — 0,096  
4—5:  $m_0=0,5 \text{ моль/л}$ ;  $n_0=0,03 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]=0,7 \cdot 10^2 \text{ моль/л}$ ;  $T, {}^\circ\text{C}$ : 4 — 0

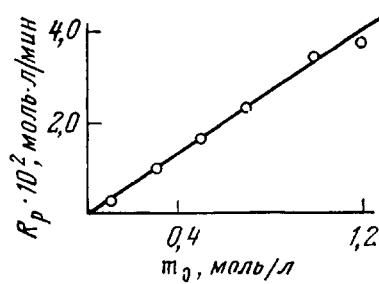


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации МХМО от начальной концентрации мономера.  $[\text{H}_2\text{O}]=0,6 \cdot 10^2 \text{ моль/л}$ ;  $n_0=0,03 \text{ моль/л}$ ;  $20^\circ$

скорости в начале процесса, затем линейный участок, свидетельствующий о постоянной скорости расхода мономера, далее постепенное замедление скорости процесса, причем более сильное, чем если его относить только за счет расхода мономера. Величина начального участка, который можно рассматривать как индукционный период, определяется в основном температурой процесса и мало зависит от начальных концентраций мономера  $m_0$  и катализатора  $n_0$ . При этом независимо от температуры, начиная с 4—5%-ной конверсии, устанавливается постоянная скорость расхода мономера. Суммарная энергия активации полимеризации, оцененная по наклону прямой в координатах  $\lg R_p - 1/T$  составляет  $11,6 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$  ( $R_p$  — скорость полимеризации,  $T$  — температура процесса). Зависимость скорости полимеризации, определенной по начальным линейным участкам кинетических кривых в интервале степени конверсии  $x=0,05—0,20$ , от начальной концентрации мономера имеет прямолинейный характер (рис. 2). Порядок реакции полимеризации по мономеру первый.

Нами получены необычные экспериментальные данные по изменению молекулярно-массовых характеристик образующегося полимера с глубиной полимеризации. Из табл. 1 следует, что  $\bar{M}_n$  уже при  $x=0,046$  достигает высоких значений и в дальнейшем не меняется вплоть до завершения полимеризации. Параметры полидисперсности при этом также не изменяются, а экспериментальные величины  $\bar{M}_n$  в 600—700 раз выше соответствующих значений, рассчитанных по формуле  $\bar{M}_n=M_0 \frac{m_0 x}{n_0}$  где  $M_0$  — молекулярная масса мономерного звена. Такое несоответствие рассчитанных и экспериментальных величин указывает на чрезвычайно низкую степень использования катализатора в актах инициирования. Данные этой таблицы указывают на то, что сформировавшийся активный центр очень быстро «прорастает» до больших размеров и гибнет, время жизни каждой макромолекулы во много раз меньше времени протекания всего процесса, и в каждый данный момент времени концентрация активных растущих центров очень низка ( $\sim 10^{-6} \text{ моль/л}$ ).

На основании этих фактов следует считать, что каждая макромолекула формируется при постоянной концентрации мономера. Это указывает на квазистационарный характер изучаемого процесса. Образование полимера

Таблица 1

**Зависимость  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_z/\bar{M}_w$  полиметилхлорметилюксетана от глубины полимеризации**  
 $(m_0=0,55 \text{ моль/л}; [\text{H}_2\text{O}]=0,003 \text{ моль/л}; n_0=0,01 \text{ моль/л}; 20^\circ)$

Глубина полимеризации, %	Данные осмометрии		Данные скоростной седиментации	
	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_z/\bar{M}_w$
4,6	610	820	1,29	1,23
12,9	610	—	—	—
21,6	720	720	1,30	1,23
26,5	714	—	—	—
45,8	700	820	1,30	1,22
89,0	760	820	1,27	1,24

Таблица 2

**Влияние начальных условий полимеризации на  $\bar{M}_n$  полимера ( $x=0,55 \pm 0,05$ )**

$m_0, \text{моль/л}$	$[\text{H}_2\text{O}] \cdot 10^3, \text{моль/л}$	$n_0, \text{моль/л}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$m_0, \text{моль/л}$	$[\text{H}_2\text{O}] \cdot 10^3, \text{моль/л}$	$n_0, \text{моль/л}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
0,3	6,0	0,03	20	700	0,5	9,95	0,02	10	520
0,7	6,0	0,03	20	740	0,5	6,0	0,03	20	650
1,2	6,0	0,03	20	680	0,5	6,0	0,03	0	750
0,5	0,96	0,02	10	560	0,5	6,0	0,03	-20	910
0,5	3,35	0,02	10	520					

высокой молекулярной массы в начальной стадии полимеризации позволяет предполагать существование высокоеффективного центра роста. Независимость  $\bar{M}_n$  и полидисперсности от глубины полимеризации и низкая эффективность использования катализатора несомненно указывают на то, что процесс полимеризации МХМО включает в себя по крайней мере три элементарные реакции: инициирование, рост и ограничение роста цепей.

Из данных табл. 2 следует также, что  $\bar{M}_n$  не зависит от  $m_0$  и  $n_0$  и несколько возрастает с понижением температуры.

Нами было также установлено, что добавление новой порции мономера после окончания полимеризации не приводит к возобновлению реакции. Учитывая низкую степень использования катализатора в актах инициирования, этот факт можно рассматривать как свидетельство того, что образующийся полимер пассивирует неиспользованный катализатор. Тогда наблюдаемое понижение скорости полимеризации в ходе процесса, неэквивалентное расходу мономера, можно объяснить дезактивацией катализатора образующимся полимером, которая прогрессирует с глубиной полимеризации, т. е. по мере накопления полимера в системе, и проявляется тем заметнее, чем ниже начальная концентрация катализатора. Ранее нами было показано [4], что при полимеризации МХМО на каталитической системе  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3-\text{H}_2\text{O}$  добавление диэтилового эфира (ДЭЭ) в сопротивляемых количествах приводит к резкому понижению активности катализатора, причем  $R_p$  является линейной функцией концентрации присутствующего в системе ДЭЭ. При соотношении  $\text{ДЭЭ}/\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 > 1,0$  полимеризация практически не протекает. Подобный характер влияния добавок низкомолекулярных эфиров отмечен в работе Пенчека с сотр. при полимеризации БХМО на системе  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3-\text{H}_2\text{O}$  [5]. Рассматривая ДЭЭ как низкомолекулярную модель мономерного звена полимерной цепи, можно считать, что эти данные также подтверждают справедливость предположения о пассивации катализатора образующимся полимером.

Очевидно, по аналогии с реакцией ингибиования необходимо рассмотреть возможность взаимодействия образующегося полимера с растущими активными центрами, поскольку такие реакции могут приводить к изменению природы и концентрации активных растущих центров и тем самым влиять как на кинетику процесса, так и на молекулярно-массовые характеристики образующегося полимера.

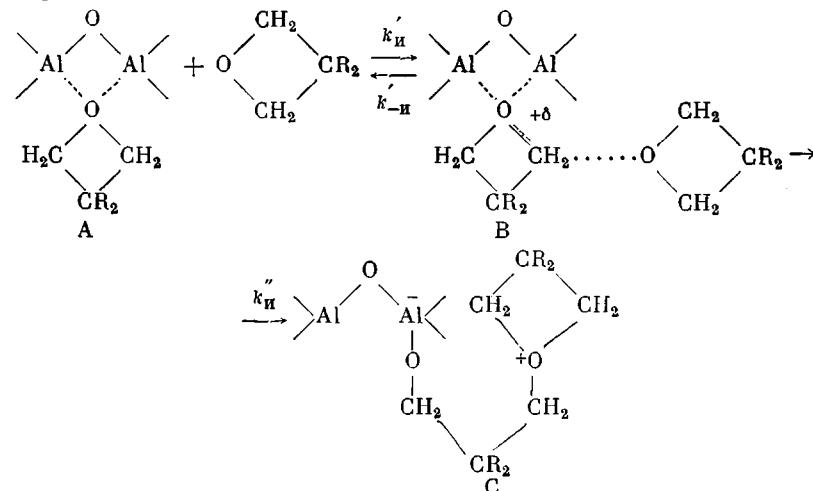
В настоящее время хорошо известно, что при полимеризации кислородсодержащих гетероциклов образующийся полимер способен взаимодействовать с активными растущими центрами [6]. Это обусловлено наличием в полимерной цепи реакционноспособных атомов кислорода, которые могут взаимодействовать с любыми активными частицами, присутствующими в полимеризационной системе. Очевидно, что при этом необходимо учитывать возможность протекания как межмолекулярных, так и внутримолекулярных реакций. В изучаемом нами случае доминируют, по-видимому, внутримолекулярные реакции, поскольку иначе невозможно объяснить независимость  $\bar{M}_n$  и отношения  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  от глубины полимеризации. Поэтому следует принять, что в условиях изучаемого нами процесса роль межмолекулярного взаимодействия активных растущих центров с полимерными цепями незначительна и ими можно пренебречь. Вклад таких реакций может оказывать влияние на конец процесса, когда концентрация полимера значительно больше концентрации мономера. Поскольку вероятность протекания внутримолекулярного взаимодействия активных растущих центров с собственной полимерной цепью не зависит от концентраций мономера и полимера, то, учитывая независимость  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  от глубины полимеризации и  $m_0$  и  $n_0$ , необходимо принять, что вероятность реакции роста также не зависит от  $m_0$  и  $n_0$ . Это указывает на то, что стадия роста протекает через промежуточное образование комплекса активного растущего центра с мономером. Легко заметить, что, принимая гипотезу о комплексообразовании, нетрудно объяснить и первый порядок скорости полимеризации по мономеру на начальной стадии процесса. Можно показать, что при всех остальных допущениях экспериментальные результаты объяснить невозможно. Например, при допущении быстрого комплексообразования на стадии инициирования сохраняется первый порядок по мономеру, однако среднечисленная степень полимеризации  $\bar{P}_n$ , пропорциональная отношению средних вероятностей роста и обрыва ( $\bar{P}_n \sim \bar{W}_p/\bar{W}_o = k_p \bar{m}/k_o = f(x)$ ), зависит от глубины полимеризации. При быстром комплексообразовании как на стадии инициирования, так и роста можно получить независимость  $\bar{P}_n$  от  $x$ , однако порядок скорости полимеризации по мономеру будет при этом нулевым ( $dR^*/dt = k_o n_0 - k_o R^*$ , где  $R^*$  — концентрация активных растущих центров). На стационарном участке  $R^* = k_o n_0 / k_o$ . Скорость полимеризации определяется выражением  $-dm/dt = k_p R^* = k_p k_o n_0 / k_o$ , т. е. наблюдается нулевой порядок по мономеру, хотя и  $\bar{P}_n \sim W_p/W_o = (k_p R^* / k_o R^*) = \text{const}$ ). Допущение протекания реакции ограничения роста цепи с участием мономера хотя и приводит к получению первого порядка скорости полимеризации по мономеру и независимости  $\bar{P}_n$  от  $x$ , однако не дает возможности описать экспериментальные зависимости  $x = F(t)$ .

Таким образом, на основании анализа полученных экспериментальных данных можно считать, что за наблюдаемое ограничение роста цепей ответственны реакции внутримолекулярного взаимодействия активных растущих центров с собственной полимерной цепью, которые можно рассматривать как мономолекулярный самопроизвольный обрыв. Следовательно, полимеризация МХМО на катализитической системе  $\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3 - \text{H}_2\text{O}$  включает в себя медленную стадию инициирования, быстрый рост через предварительное комплексообразование активных растущих центров с мономером, мономолекулярный самопроизвольный обрыв и стадию дезактивации катализатора образующимся полимером.

В работе [7] мы показали, что при полимеризации МХМО на катали-

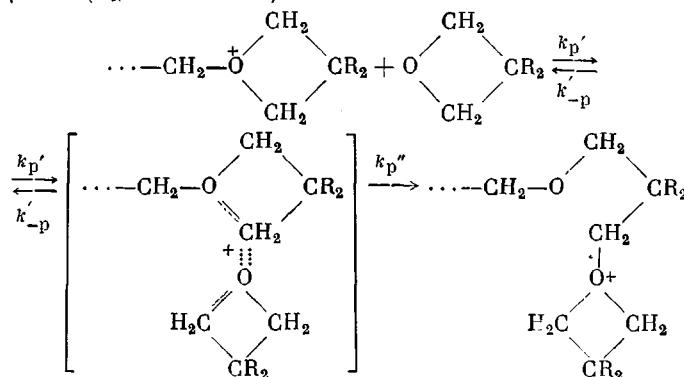
тической системе  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 - \text{H}_2\text{O} \geq 2,0$  катализатором является алюмоксан —  $[(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}]_2\text{O}$  — продукт неполного гидролиза  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ . По аналогии с механизмом, предложенным в работе [8], реакцию образования активных центров при полимеризации МХМО на системе  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 - \text{H}_2\text{O} \geq 2,0$  можно представить следующим образом. При добавлении мономера к раствору алюмоксана происходит быстрое образование прочных комплексов A состава 1 : 1.

Собственно актом инициирования является взаимодействие этого комплекса с мономером с образованием промежуточного комплексного иона B, превращение которого в активный центр происходит путем раскрытия цикла закомплексованного мономера и образования циклического оксониевого иона C, способного начать рост цепи. Эта стадия состоит из двух элементарных реакций — равновесной нуклеофильной координации мономера с молекулой мономера, находящейся в комплексе с алюмоксаном, и необратимого присоединения молекулы мономера по раскрывшейся связи цикла. Исходя из проведенного выше анализа следует, что  $k_{ii}' \ll k_{ii}''$  и равновесие сильно сдвинуто в левую сторону. Поскольку комплексообразование на стадии инициирования не проявляется кинетически, то независимо от глубины превращения  $x$  должно выполняться соотношение  $[\text{B}] \ll [\text{A}]$ .



Раскрытие цикла происходит при атаке молекулы мономера на  $\alpha$ -углеродный атом закомплексованного мономера.

Рост цепи представляет собой бимолекулярную реакцию нуклеофильного замещения ( $S_N2$ -механизм).



Исходя из полученных выше ограничений следует, что  $k_p' \gg k_{p''}$ , т. е. активные растущие центры всегда находятся в закомплексованном состоянии.

В пользу оксониевого механизма роста при полимеризации циклических окисей на алюминийорганических катализаторах свидетельствуют следующие имеющиеся в литературе факты.

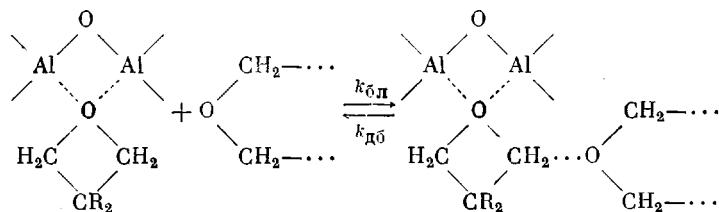
В работе [9] при изучении полимеризации ТГФ на катализитической системе  $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}$  – эпихлоридрин (ЭХГ) единственным продуктом, выделенным из реакционной среды после ее обработки метилатом натрия (спустя 2 млн. после смешения мономера с катализатором), был спирт  $\text{HOCH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3$ . Этот факт свидетельствует об оксониевом механизме роста.

В работе [10] было показано, что при полимеризации ТГФ на катализаторах  $\text{BF}_3\text{-ЭХГ}$  и  $\text{EtAlCl}_2\text{-H}_2\text{O-ЭХГ}$  константы роста очень близки. Для  $\text{BF}_3$  и его комплексов оксониевый механизм не вызывает сомнения [11].

В работах [12, 13] было установлено, что константы сополимеризации БХМО с ТГФ на катализаторах  $\text{BF}_3\text{-ЭХГ}$  и  $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}$  очень близки. Полученные данные свидетельствуют об идентичности механизмов роста в присутствии этих катализаторов.

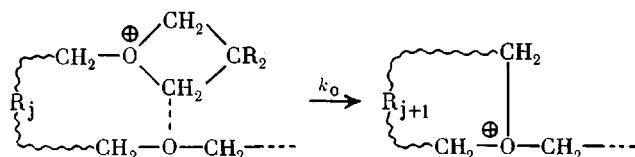
Ускоряющее влияние добавок промоторов (окиси пропиленла или ЭХГ) при полимеризации БХМО и ТГФ на катализаторах  $\text{AlR}_3\text{-H}_2\text{O}$  [2, 3] и  $\text{BF}_3$  также свидетельствует в пользу оксониевого механизма.

Дезактивация катализатора происходит, по-видимому, вследствие координации образующегося полимера с  $\alpha$ -углеродным атомом закомплексованного с алюмоксаном мономера, что препятствует атаке мономером катализитического комплекса и делает невозможным протекание реакции инициирования



Следует ожидать, что  $k_{6\text{p}} > k_{6\text{d}}$ , поскольку известно [14], что полимерные цепи являются гораздо более сильными комплексантами, чем их мономерные аналоги. Вытеснение мономера полимером из комплекса с алюмоксаном представляется маловероятным, так как известно, что алюмоксаны в присутствии нуклеофильных агентов образуют очень прочные комплексы, сохраняющие устойчивость при нагревании до  $100^\circ$  [15, 16]. Об этом свидетельствуют и данные нашей предыдущей работы [4], в которой было показано, что система  $[(изо-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}]_2\text{O}\cdot\text{Et}_2\text{O}$  не способна инициировать полимеризацию МХМО. Этот факт указывает на неспособность мономера вытеснить ДЭЭ из комплекса с алюмоксаном, хотя он и более сильный нуклеофил, чем ДЭЭ.

Обрыв растущих цепей и гибель активных центров, наступающие при взаимодействии активного центра с фрагментом собственной полимерной цепи, также протекают по механизму нуклеофильного замещения



Таким образом, полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют о том, что полимеризация оксетанов на алюминийорганических катализаторах является сложным процессом, включающим по крайней мере четыре элементарных акта. Сложность кинетической схемы обусловлена прежде всего способностью образующегося полимера вступать в реакции со всеми активными компонентами полимеризационной системы. Результаты настоящей работы наглядно продемонстрировали способность образующихся макромолекул решающим образом определять как кине-

тику полимеризации, так и молекулярно-массовые характеристики образующегося полимера.

Кинетику полимеризации МХМО изучали дилатометрически по методике, описанной в работе [4]. Мономер и растворитель перед использованием тщательно очищали и высушивали. Их чистоту контролировали хроматографически.

Величину  $M_n$  находили методом осмометрии на автоматическом приборе «High Speed Membrane Osmometer, Hewlett-Pack» (модель 502) в растворе толуола при  $37^\circ$ , ММР определяли методом скоростной седиментации на ультракентрифуге МОМ-3170 в метилэтилкетоне при  $21^\circ$  (скорость вращения ротора  $35,0 \cdot 10^3$  об/мин). Расчет ММР проводили на ЭВМ. При расчете учитывали влияние расширения седиментационной границы за счет диффузии и эффект концентрационной зависимости коэффициента седиментации.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
28 XI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. J. Vandenberg, J. Polymer Sci., 47, 486, 1960.
2. T. Saegusa, H. Imai, S. Hirai, J. Furukawa, Makromolek. Chem., 53, 203, 1962.
3. T. Saegusa, H. Imai, J. Furukawa, Makromolek. Chem., 65, 60, 1963.
4. Г. П. Алексюк, Е. Б. Топоркова, Л. В. Алферова, В. А. Кропачев, Высокомолек., соед., A18, 16, 1976.
5. I. Penczek, J. I. Sazanov, St. Penczek, Makromolek. Chem., 100, 156, 1967.
6. Н. С. Ениколопян, Успехи химии, 36, 714, 1966.
7. Г. П. Алексюк, Е. Б. Топоркова, Л. В. Алферова, В. А. Кропачев, Высокомолек. соед., A21, № 9, 1979.
8. St. Penczek, R. Kubisa, Makromolek. Chem., 130, 186, 1969.
9. T. Saegusa, Sh. Matsumoto, T. Ueshima, H. Tani, International Symposium on Makromolekulare Chemie, Tokyo, Kyoto, 1966.
10. T. Saegusa, S. Matsumoto, Macromolecules, 1, 442, 1968.
11. G. Pruckmayer, T. K. Wu, Macromolecules, 6, 33, 1973.
12. Л. В. Алферова, В. А. Кропачев, Высокомолек. соед., 7, 1065, 1965.
13. H. Imai, S. Hirai, J. Furukawa, J. Chem. Soc. Japan, 65, 699, 1962.
14. М. Г. Коломеер, Е. В. Стюбун, В. Ф. Гачковский, Э. Ф. Вайнштейн, Докл. АН СССР, 212, 403, 1973.
15. A. Storr, K. Jones, A. W. Lanbengayer, J. Amer. Chem. Soc., 90, 3173, 1968.
16. N. Ueyama, T. Araki, H. Tani, Inorgan. Chem., 12, 2218, 1973.

---

THE KINETICS OF 3-METHYL-, 3-CHLOROMETHYL-OXETANE  
POLYMERIZATION ON THE CATALYTIC SYSTEM:  $\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3 - \text{H}_2\text{O}$   
AND THE MOLECULAR-MASS CHARACTERISTICS  
OF POLYMETHYLCHLOROMETHYLOXETANE

Aleksyuk G. P., Alferova L. V., Kropachev V. A.

#### Summary

The kinetics of 3-methyl-, 3-chloromethyl-oxetane polymerization has been studied on the catalytic system:  $\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3 - \text{H}_2\text{O} \geq 2.0$ , as well as the molecular-mass characteristics of the polymer formed. It is shown that a molecular mass and polydispersity of polymer do not depend on a depth of polymerization and initial monomer and catalyst concentrations. The molecular mass reaches high values ( $\sim 6-8 \cdot 10^5$ ) at the earliest stages of polymerization and does not vary up to the very end of the process. The molecular-mass distribution is relatively narrow, the  $M_w/M_n$  relation is equal to  $1.29 \pm 0.01$  and does not also vary with conversion. The experimental values of  $M_n$  exceed the calculated ones in 600-700 times that points to the very low degree of catalyst utilization in initiation acts. The formed polymer inhibits the process in result of interaction with catalyst. On the basis of the data obtained a kinetic scheme of polymerization is presented involving four elementary stages: slow initiation, fast growth, spontaneous monomolecular break and inhibition stage.

---