

УДК 541(127+64)

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ОСНОВНЫХ РЕАКЦИЙ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ ГЛУБОКИХ СТЕПЕНЯХ
ПРЕВРАЩЕНИЯ МОНОМЕРА**

Будтов В. П., Зотиков Э. Г., Подосенова Н. Г.

Предложен оригинальный способ анализа кинетики полимеризации при различных конверсиях, позволяющий изучать зависимость констант скоростей основных реакций радикальной полимеризации от величины конверсии. Основное отличие предлагаемой методики состоит в использовании производных от моментов ММР, а не от полной кривой ММР или ее моментов. Это отличие позволяет избежать трудоемкую процедуру интегрирования системы дифференциальных уравнений большого порядка и сводит задачу к решению системы из трех алгебраических уравнений для данной степени конверсии. Подобный подход позволяет оценивать константы химических реакций и их зависимость от конверсии без каких-либо априорных предположений о виде этих зависимостей, что особенно существенно при глубоких степенях конверсии. Приведены результаты расчета констант скоростей реакций для полимеризации стирола.

Одной из основных и трудоемких задач исследований кинетики полимеризации является нахождение констант скоростей элементарных реакций, определяющих кинетику полимеризации, а также длину образующихся макроцепей. Развитие ГПХ с использованием ЭВМ позволяет проводить определение констант скоростей элементарных реакций полимеризации путем решения системы дифференциальных и алгебраических уравнений большого порядка [1]. Этот метод очень трудоемок. Решение системы уравнений большого порядка требует значительных затрат машинного времени. Однако наиболее существенным недостатком такого метода является необходимость описания в аналитическом виде искомой зависимости констант скоростей от конверсии X .

В данной работе рассматривается оригинальный способ анализа кинетики полимеризации при разных значениях X , позволяющий изучать зависимость констант скоростей реакций от X без каких-либо априорных соображений о виде этих зависимостей. Основное отличие предлагаемой методики состоит в том, что расчет констант скоростей выполнен не по значениям моментов ММР или полной кривой ММР, а по значениям производных от моментов по X . Это отличие весьма существенно, так как оно позволяет избежать процедуру интегрирования системы дифференциальных уравнений и не требует задания аналитического вида зависимости констант скоростей реакции от X . Рассматриваемая методика применима для тех процессов, когда достаточно достоверно известна кинетическая схема полимеризации. Методика сравнительно проста, так как для определения зависимости констант скоростей от X используются результаты анализа ММР методом ГПХ.

Основные теоретические соотношения. При радикальной полимеризации винилового мономера (для определенности далее будем рассматривать стирол) обычно учитывают реакции инициирования, обрыва и роста цепи, а также реакции передачи цепи на некоторый агент, например мономер, инициатор, растворитель и т. д. [1, 2]. С учетом этих реакций

можно записать следующую систему уравнений материального баланса:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[M]}{dt} &= -k_p[M] \sum_{i=0}^{\infty} [R_i] - k_m[M] \sum_{i=0}^{\infty} [R_i] \\
 \frac{d[R_0]}{dt} &= 2fk_{\text{расп}}[I] + k_t(1-X)^m - [R_0](k_p[M] + k_s[S] + \\
 &\quad + k_i[I] + k_m[M]) - [R_0](k_d + 2k_R) \sum_{i=0}^{\infty} [R_i] + \\
 &\quad + (k_m[M] + k_s[S] + k_i[I]) \sum_{j=0}^{\infty} [R_j] \\
 \frac{d[R_r]}{dt} &= k_p[M]([R_{r-1}] - [R_r]) - [R_r](k_m[M] + \\
 &\quad + k_s[S] + k_i[I]) - [R_r](k_d + 2k_R) \sum_{i=0}^{\infty} [R_i] \quad r=1, 2, 3 \\
 \frac{d[P_r]}{dt} &= [R_r](k_m[M] + k_s[S] + k_i[I]) + k_d[R_r] \sum_{i=0}^{\infty} [R_i] + \\
 &\quad + k_R \sum_{j=1}^r [R_{r-j}][R_j],
 \end{aligned} \tag{1}$$

где $[M]$ — концентрация мономера, моль/л; $[I]$ — концентрация инициатора, моль/л, $[R_0]$ — концентрация первичных активных радикалов; $[R_r]$ — концентрация растущих радикалов со степенью полимеризации r ; $[P_r]$ — концентрация «мертвых» цепей со степенью полимеризации r ; $[S]$ — концентрация агента передачи цепи, отличного от мономера и инициатора; f — эффективность инициатора; $k_{\text{расп}}$ — константа скорости распада инициатора; k_t — константа скорости термического распада мономера; m — порядок реакции распада мономера; k_p — константа скорости реакции роста цепи; k_d — константа скорости обрыва цепи путем диспропорционирования; k_R — константа скорости обрыва цепи путем рекомбинации; k_m , k_i , k_s — константы скоростей реакций передачи цепи на мономер, инициатор и S-агент соответственно.

Решение системы уравнений (1), в принципе, позволяет получить полное распределение свободных радикалов R и «мертвых» макромолекул P по степени полимеризации, а также моменты этого распределения.

$$Y_n = \sum_{r=0}^{\infty} r^n [R_r] \quad Q_n = \sum_{r=0}^{\infty} r^n [P_r] \tag{2}$$

Первые четыре момента Q_n имеют простой физический смысл и связаны с экспериментально измеряемыми величинами простыми соотношениями

$$\begin{aligned}
 Q_0 &= \frac{[M]_0 X}{\bar{P}_n}; \quad Q_1 = [M]_0 X; \quad Q_2 = [M]_0 X \bar{P}_w; \\
 Q_3 &= X \bar{P}_w \bar{P}_z [M]_0,
 \end{aligned} \tag{3}$$

где \bar{P}_n , \bar{P}_w , \bar{P}_z — среднечисленная, средневесовая и z-средняя степень полимеризации мономера, начальная концентрация которого $[M]_0 =$

$= [M]/(1-X)$ соответственно. Введем следующие обозначения
 $k_o = k_d + 2k_R$, $\lambda = k_M[M] + k_S[S] + k_I + [I] + k_o Y_0$

(4)

$$\tau = \frac{k_D[M]}{\lambda}$$

$$[Y+1]_n = Y_n + nY_{n-1} + \frac{n(n-1)}{2!} Y_{n-2} + \dots + Y_0 \quad (5)$$

$$[Y+Y]_n = Y_n Y_0 + n Y_{n-1} Y_1 + \frac{n(n-1)}{2!} Y_{n-2} Y_2 + \dots + Y_0 Y_n, \quad (6)$$

где $n \geq 0$.

Параметр τ в выражении (4) представляет собой длину цепи в данный момент времени, а формулы (5) и (6) аналогичны формуле бинома Ньютона с той лишь разницей, что n выступает не как показатель степени, а как индекс. Учитывая эти обозначения, определения для моментов (2) и уравнения системы (1), получаем следующую систему дифференциальных уравнений для моментов:

$$\frac{dY_0}{dt} = 2fk_{\text{расп}}[I] - k_o Y_0^2 + k_t(1-X)^m$$

$$\frac{dY_n}{dt} = \lambda \tau \{ [Y+1]_n - Y_n \} - \lambda Y_n \quad (7)$$

$n \geq 1$

$$\frac{dQ_n}{dt} = \lambda Y_n + k_R \{ [Y+Y]_n - 2Y_0 Y_n \}$$

$n \geq 0$

Применяя к двум первым уравнениям этой системы принцип квазистационарности, т. е. приравнивая производные к нулю, получаем

$$k_o Y_0^2 = 2fk_{\text{расп}}[I] + k_t(1-X)^m \quad (8)$$

$$Y_n = \tau \{ [Y+1]_n - Y_n \} \quad (9)$$

$n \geq 1$

С учетом выражения (9) третье уравнение системы (7) примет вид

$$\frac{dQ_n}{dt} = \lambda \tau \{ [Y+1]_n - Y_n \} + k_R \{ [Y+Y]_n - 2Y_0 Y_n \} \quad (10)$$

Распишем ряд значений Y_n и dQ_n/dt по формулам (8) – (10)

$$Y_0 = \sqrt{\frac{2fk_{\text{расп}}[I] + k_t(1-X)^m}{k_o}}$$

$$Y_1 = \tau Y_0$$

$$Y_2 = \tau Y_0 (2\tau + 1)$$

$$Y_3 = \tau Y_0 (6\tau^2 + 6\tau + 1)$$

$$\frac{dQ_0}{dt} = \lambda Y_0 - k_R Y_0^2; \quad \frac{dQ_1}{dt} = \lambda \tau Y_0 \quad (12)$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = \lambda \tau Y_0 (2\tau + 1) + 2k_R \tau^2 Y_0^2$$

$$\frac{dQ_3}{dt} = \lambda \tau Y_0 (6\tau^2 + 6\tau + 1) + 6\tau^2 Y_0^2 (2\tau + 1) k_R$$

Если бы λ , τ и k_r не менялись со временем, система (12) могла быть достаточно просто решена. На самом деле эти величины изменяются во времени, и основная задача как раз и заключается в определении этих зависимостей.

Введем в рассмотрение параметр $\gamma = k_r/k_o$. В случае обрыва цепи путем рекомбинации макрорадикалов γ принимает значение 0,5, а в случае диспропорционирования — 0. Таким образом, величина γ зависит от химической структуры мономера и температурно-временных параметров полимеризации, т. е. от тех факторов, которые влияют на способ взаимодействия двух макрорадикалов.

Будем рассматривать процесс для $\tau \gg 1$ и перейдем также от дифференцирования по t к дифференцированию по X . Учитывая, что согласно формуле (3), $Q_1 = X[M]_o$, и следовательно, $dX/dt = 1dQ_1/[M]_o dt = \lambda\tau Y_o/[M]_o$, получим

$$\frac{dQ_0}{dX} = \frac{[M]_o}{\lambda\tau} (\lambda - \gamma k_o Y_o); \quad \frac{dQ_2}{dX} = \frac{2\tau[M]_o}{\lambda} (\lambda + \gamma k_o Y_o) \quad (13)$$

$$\frac{dQ_3}{dX} = \frac{6\tau^2[M]_o}{\lambda} (\lambda + 2\gamma k_o Y_o)$$

Соотношения (13) могут быть окончательно переписаны в виде

$$\frac{1-X}{[M]_o} \frac{dQ_0}{dX} = C + A(1-\gamma) \quad (14)$$

$$\frac{1}{2[M]_o(1-X)} \frac{dQ_2}{dX} = \frac{C+A(1+\gamma)}{(C+A)^2}$$

$$\frac{1}{6[M]_o(1-X)^2} \frac{dQ_3}{dX} = \frac{C+A(1+2\gamma)}{(C+A)^3},$$

где A и C — константы при заданной степени конверсии и определяются следующим образом:

$$A = \frac{\sqrt{k_o}}{k_p [M]_o} \sqrt{2fk_1[I] + k_r(1-X)^m} \quad (15)$$

$$C = C_s \frac{[S]}{[M]_o} + C_1 \frac{[I]}{[M]_o} + C_m(1-X), \quad (16)$$

где C_s , C_1 и C_m — отношения констант скоростей передачи на S-агент, инициатор и мономер соответственно к константе скорости роста, $[I] = [I]_o \exp(-k_i t)$

Тогда при вещественном инициировании ($k_t = 0$)

$$A = F_1(X) \frac{\sqrt{[I]_o}}{[M]_o}, \quad (17)$$

где

$$F_1(X) = \frac{\sqrt{k_o}}{k_p} \sqrt{2fk_1} \exp(-0,5k_i t).$$

При термическом инициировании $[I]_o = 0$

$$A = F_2(X) \sqrt{k_r(1-X)^{0,5m}},$$

где

$$F_2(X) = \frac{\sqrt{k_o}}{k_p [M]_o}.$$

Из выражений (16) и (17) следует, что зависимости C от $[I]_0/[M]_0$ и A от $\sqrt{[I]_0/[M]_0}$ носят линейный характер при заданной конверсии. Тогда определение C и A при разных начальных концентрациях инициатора $[I]_0$, k_i которого известна, позволяет рассчитать значения следующих величин: $\sqrt{k_o/k_p}$, k_s , C_m , C_t , C_s и γ .

Таким образом, предлагаемая методика имеет значительные преимущества перед простыми кинетическими методами, когда по соотношению скоростей полимеризации и инициирования определяют только $\sqrt{k_o/k_p}$.

Описание методики. Совместное решение системы уравнений (14), содержащих три неизвестных величины: A , C и γ , позволяет найти эти величины для любого заданного X . Производные от моментов, стоящие в левой части уравнений системы, находили из экспериментальных зависимостей \bar{P}_n , \bar{P}_w и \bar{P}_z ¹ от X . Для этого составлялись таблицы значений $Q_0 = -X[M]_0/P_n$, $Q_2 = X\bar{P}_w/M_0$ и $Q_3 = X\bar{P}_z\bar{P}_w/M_0$ в зависимости от X . По этим таблицам проводилось численное дифференцирование с помощью специальной программы на ЭВМ. Чтобы процедура численного дифференцирования не вносила больших погрешностей, необходимо иметь как можно больше экспериментальных точек, особенно в тех местах, где графики функций Q_0 , Q_2 , Q_3 от X имеют какие-то особенности: изломы, перегибы и т. д. Опыт показал, что в диапазоне изменения X от 0,1 до 0,9 надо иметь по крайней мере 10—15 экспериментальных точек. Кроме того, для повышения точности численного дифференцирования таблицы значений Q_0 , Q_2 и Q_3 предварительно складывались по специальной программе на ЭВМ.

Однако несмотря на все принятые меры, прямым решением системы (14) нельзя получить разумных значений A , C и γ во всем интервале X . Это связано с тем, что в левой части уравнений системы стоят не точные величины, а приближенные, известные с некоторой погрешностью, и поэтому задача попадает в класс так называемых некорректно поставленных задач. Для таких задач точное решение, если оно даже и существует, может потерять физический смысл [6]. Необходимо искать приближенное решение задачи, привлекая, если это возможно, дополнительную информацию качественного или количественного характера о предполагаемом решении, либо некоторые дополнительные методические приемы. Параметру γ придавали ряд значений в интервале от 0 до 1 с постоянным шагом, равным 0,1. Для каждого фиксированного γ из первых двух уравнений системы (14) (которые легко сводятся к одному квадратному уравнению), находили A и C . Эти значения подставляли в третье уравнение и рассчитывали величину ϵ , равную квадрату отклонения левой части этого уравнения от правой. За решение принимали ту тройку чисел γ , A , C , для которой ϵ было наименьшим. Полученное таким образом γ является эмпирическим параметром, теряющим отчасти тот смысл, который вкладывался в него выше. Для рассматриваемых нами примеров значения γ оказались в области 0,5—0,7.

Для оценки чувствительности решения системы уравнений к точности определения производных от моментов ММР по X нами был проведен модельный эксперимент, суть которого заключалась в следующем. Для одного из опытов были зафиксированы значения $X=0,5$; $\gamma=0,6$; $dQ_0/dX = -5,225 \cdot 10^{-4}$; $dQ_2/dX = 2650$ и определены A и C . Затем величинам $q_0 = -dQ_0/dX$ и $q_2 = dQ_2/dX$ давались определенные приращения Δq_0 и Δq_2 и оценивались относительные изменения получаемых при этом величин A и C по сравнению с исходным решением. Результаты этого эксперимента приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что минимальная относительная погрешность в определении A и C , равная 2%, наблюдается в том случае, когда погрешности Δq_0 и Δq_2 присутствуют одновременно и имеют разные

¹ Расчет моментов ММР проводили методом ГПХ. Методика этого расчета детально описана в [3—5].

Таблица 1

Оценка чувствительности значений A и C к точности определения производных от моментов ММР по X

$\Delta q_0/q_0, \%$	$\Delta q_2/q_2, \%$	$\Delta A/A, \%$	$\Delta C/C, \%$	$\Delta q_0/q_0, \%$	$\Delta q_2/q_2, \%$	$\Delta A/A, \%$	$\Delta C/C, \%$
5	-	-7,7	68	5	5	-20,0	128
-	5	-6,6	59	5	-5	5,5	1,6
-5	-	7,5	-66	-5	5	-4,6	-8
-5	-5	13,1	-64				

Таблица 2

Значения $\frac{\sqrt{k_o}}{k_p}$, C_M , C_I , k_t , рассчитанные по описанной методике

X	$A - \sqrt{[I]_0/[M]_0}$		$C - [I]_0/[M]_0$		γ	$\frac{\sqrt{k_o}}{k_p}, c^{1/2}$	$k_t \cdot 10^{11} (m=2), c^{-1}$	$C_M \cdot 10^4$	C_I
	$a_1 \cdot 10^4$	$b_1 \cdot 10^2$	$a_2 \cdot 10^4$	$b_2 \cdot 10^2$					
0,1	2,5	14,8	1,42	1,60	0,5	29,4	11	1,60	0,15
0,4	1,5	6,80	0,72	0,80	0,5	13,4	11	1,20	0,16
0,5	0,5	5,30	0,62	0,60	0,6	10,9	25	1,24	0,12
0,6	0,3	3,90	0,50	0,45	0,6	10,6	25	1,25	0,11
0,7	0,2	1,90	0,40	0,37	0,7	3,8	85	1,35	0,11
0	-	-	-	-	-	26±5 [7, 8]	(8±5) [8, 9]	(1,6±0,4) [9]	(0,125±0,05) [9]

Примечание. $f = 0,88 \pm 0,05$ [2, 7, 5, 10]; $k_{\text{расп}} = 1,85 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ [2, 7, 5, 10].

знаки. И, наоборот, максимальная погрешность в определении A и C наблюдается, когда Δq_0 и Δq_2 имеют одинаковые знаки.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Описанный способ анализа кинетических констант скоростей элементарных реакций полимеризации в зависимости от конверсии опробован на примере хорошо изученной блочной полимеризации стирола в присутствии перекиси бензоила (ПБ) как инициатора при 70°. Детальное описание условий очистки компонентов полимеризата, проведения полимеризации и определения конверсии приведено в работе [7].

На рис. 1 приведены зависимости A от $\sqrt{[I]_0/[M]_0}$ и C от $[I]_0/[M]_0$ соответственно, определенные по вышеописанной методике. Эти зависимости аппроксимировались линейными функциями вида $A = a_1 + b_1 \sqrt{[I]_0/[M]_0}$ или $C = a_2 + b_2 [I]_0/[M]_0$.

В табл. 2 приведены параметры a и b этих функций и значения констант скоростей, рассчитанные по соотношениям (15) и (16). Для оценки степени достоверности определения констант по данной методике в таблице приведены также значения C_M , C_s , $\sqrt{k_o}/k_p$ и k_t в области малых конверсий, взятые из литературных данных.

Поскольку в литературе для одних и тех же констант скоростей имеются различные значения, для сопоставления мы использовали усредненные величины. Из табл. 2 видно, что значения C_M , C_s , $\sqrt{k_o}/k_p$ и k_t , рассчитанные по описанной методике, отличаются от усредненных значений соответствующих констант в области малых X не более чем на 8–10%, что находится в пределах разброса литературных данных. Хорошее согласие между значениями $\sqrt{k_o}/k_p$, рассчитанными по описанной выше методике и определенными кинетическими методами, также следует из совпадения

кривых в области $X \leq 0,5$, описывающих зависимость $\ln \frac{(\sqrt{k_o}/k_p)_X}{(\sqrt{k_o}/k_p)_0}$ от X

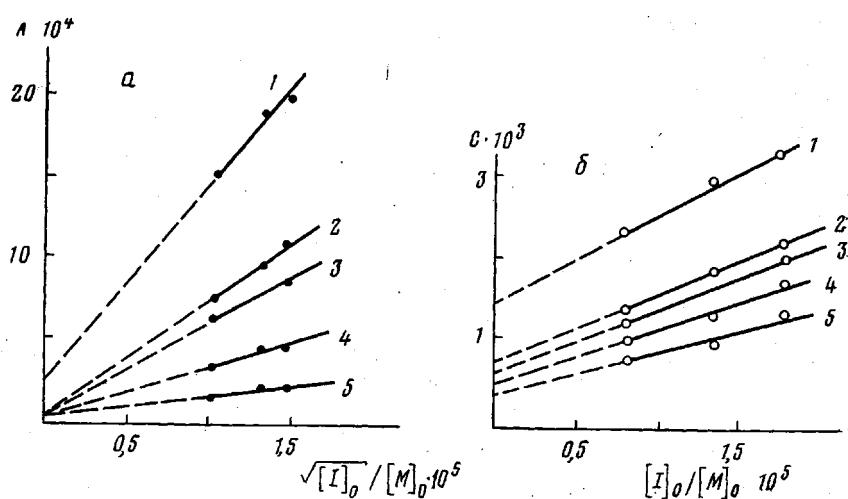


Рис. 1. Зависимость A (а) и C (б) от $\sqrt{[I]_0/[M]_0}$ (а) и от $[I]_0/[M]_0$ (б): $X=0,1$ (1);
0,4 (2); 0,5 (3); 0,6 (4) и 0,7 (5)

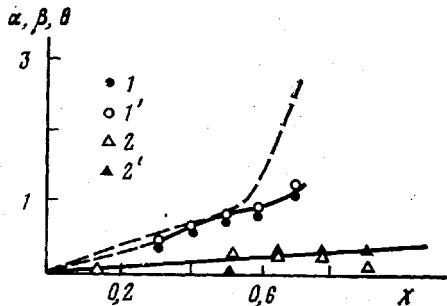


Рис. 2. Зависимость $\alpha = \ln \left(\frac{\sqrt{k_o}}{k_p} \right)_x / \left(\frac{\sqrt{k_o}}{k_p} \right)_0$ (1, 1'); $\beta = \ln \left(\frac{C_{M_x}}{C_{M_0}} \right)$ (2);

$\theta = \ln \left(\frac{C_{I_x}}{C_{I_0}} \right)$ (2') от X . $[ПБ] = 0,7 \cdot 10^{-5}$ (1) и $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/м³ (1'). Штриховая
линия — кривая, рассчитанная по данным работы [8]

(рис. 2). Различие же этих графиков при $X > 0,5$ может быть обусловлено тем, что авторы работы [8] при расчете $\sqrt{k_o}/k_p$ пренебрегали реакциями передачи цепи.

Кроме того, предлагаемый метод обладает рядом преимуществ по сравнению с кинетическим. Можно изучать влияние конверсии и на значения констант скоростей таких реакций, которые не влияют на скорость полимеризации. На рис. 2 приведены зависимости C_m , C_i от конверсии, построенные по данным табл. 2. Видно, что величины C_m и C_i с ростом X уменьшаются на 20%, т. е. убывают при увеличении X значительно медленнее, чем величина $\sqrt{k_o}/k_p$. Зависимость C_m и C_i от X обусловлена уменьшением подвижности (коэффициента самодиффузии) молекул мономера и инициатора. Однако C_m и C_i являются отношением двух функций $k_m(X)$ и $k_i(X)$ к $k_p(X)$ соответственно. В связи с этим концентрационную зависимость коэффициентов самодиффузии D малых молекул в полимерной матрице следует привлекать для анализа зависимости C_m , C_i от X с большой осторожностью. Действительно, согласно работе [11], величина наклона зависимости D от X в 10 раз больше, чем C_m , C_i от X .

Таким образом, из приведенного материала следует, что предлагаемая методика может быть рекомендована для изучения кинетики полимеризации виниловых мономеров, кинетическая схема которых включает реакции инициирования, бирадикальный обрыв цепи и передачу цепи на мономер или любой агент, присутствующий в полимеризате. Получаемые величины констант химических реакций не несут в себе никаких априорных предположений, что особенно существенно при исследовании процесса при больших степенях превращения. Предлагаемая методика может быть рекомендована для изучения реальных полимеризационных процессов, в том числе и промышленных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бемфорд К., Бард У., Дженкинс А., Оньон П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 347.
2. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. испр. и доп. М.: Наука, 1966, с. 298.
3. Будтов В. П., Подосенова Н. Г., Зотиков Э. Г. и др. Обобщенная методика расчетов параметров разветвленности. Пласт. массы, 1975, № 2, с. 33.
4. Кислов Е. Н., Зотиков Э. Г., Подосенова Н. Г., Пономарева Л. Л., Будтов В. П. Метод обработки гель-хроматограмм с учетом размыивания: аппроксимационный способ решения уравнения Фредгольма первого рода.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1910.
5. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974, с. 240.
6. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1974, с. 223.
7. Енольев В. Д., Мельниченко В. И. Расчет кинетики инициированной полимеризации стирола на глубоких стадиях. Докл. АН УССР Б, 1975, № 9, с. 816.
8. Hui A. W., Hamielec A. E. Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperatures an experimental Study.— J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, p. 749.
9. Полистирол/Под ред. Малкина А. Я. М.: Химия, 1975, с. 283.
10. Иванчев С. С., Скубилина Л. В., Денисов Е. Т. Влияние вязкости среды на скорость образования радикалов при разложении перекисных соединений. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 8, с. 706.
11. Безруков О. Ф., Будтов В. П., Фоканов В. П., Николаев Б. Р. Исследование процессов самодиффузии растворителей в полимерах.— Высокомолек. соед. А, 1971, 13, № 8, с. 676.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
19.II.1980

DETERMINATION OF RATE CONSTANTS OF MAIN REACTIONS OF RADICAL POLYMERIZATION FOR HIGH DEGREES OF MONOMER CONVERSION

Budtov V. P., Zotikov E. G., Podosenova N. G.

Summary

The new method of analysis of polymerization kinetics for various conversions is proposed permitting to study the dependence of rate constants of main reactions of radical polymerization on the degree of conversion. The main feature of this approach is a usage of derivatives of MMD moments instead of the whole MMD curve or its moments. This difference permits to avoid the cumbersome procedure of the integration of the system of differential equations of high order and reduces a problem to the solution of the system of three algebraic equations for each degree of conversion. Such approach permits to evaluate the rate constants of chemical reactions without any a priori assumptions about the type of their dependences on conversion (this is particularly important for high degrees of conversion). Results of the calculation of rate constants for styrene polymerization are given.