

УДК 541(127+64)

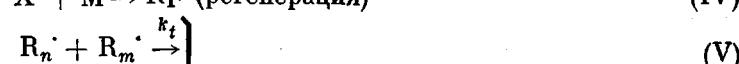
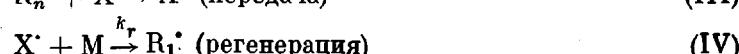
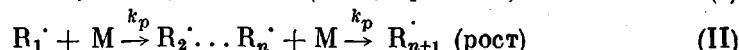
КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ИНГИБИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, УЧИТЫВАЮЩЕЕ РАСХОД РЕАГЕНТОВ

Смирнов Б. Р.

Рассмотрена кинетическая схема радикальной ингибиции полимеризации в условиях, когда обрыв цепи взаимодействием полимерных радикалов пренебрежимо мал. Получены аналитические выражения для изменения скорости полимеризации в ходе процесса, которые могут быть использованы для определения констант скорости передачи цепи на ингибитор C_x и скорости инициирования w_i . В отличие от метода определения w_i по «периоду индукции», который применим лишь в случае «сильных» ингибиторов, данный метод позволяет использовать также слабые ингибиторы.

В предыдущих сообщениях [1, 2] мы рассмотрели ряд подходов к решению обратной кинетической задачи ингибиции радикальной полимеризации. Были рассмотрены методы расчета кинетических параметров (соотношений констант скоростей элементарных актов) по зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации ингибитора, инициатора и мономера. В данной работе приводится расчет изменения скорости ингибиции полимеризации в ходе процесса. При этом предполагалось, что константы скоростей элементарных актов остаются неизменными. Однако достоверно известно, что по крайней мере одна из констант скоростей элементарных актов — константа скорости обрыва цепи — является диффузионно контролируемой и уменьшается по мере увеличения конверсии мономера. Этот эффект может быть исключен, если ингибитор расходуется полностью на низких конверсиях мономера. Влияние диффузионного контроля на константу скорости обрыва цепи путем взаимодействия двух макрорадикалов может быть исключено в режиме так называемой полностью ингибиции полимеризации, когда вклад этой реакции в обрыв кинетических цепей пренебрежимо мал. В этом режиме гибель активных центров осуществляется взаимодействием макрорадикала с радикалом ингибитора или двух радикалов ингибитора. К сожалению, достоверно неизвестно, являются ли эти реакции диффузионно контролируемыми или же они остаются неизменными в ходе полимеризации. Тем не менее сделанный нами расчет будет полезен хотя бы тем, что позволит отличить (сравнением экспериментальных и расчетных данных), тривиальные эффекты, связанные с расходом реагентов, от эффектов, вызванных изменением физико-химических свойств полимеризата в ходе процесса.

Кинетическая схема. Мы будем рассматривать следующую простейшую схему неосложненной ингибиции полимеризации:



где I, M, X – молекулы инициатора, мономера и ингибитора; r^{\cdot} , R^{\cdot} , X^{\cdot} – радикал инициатора, растущий полимерный радикал и радикал ингибитора; f – эффективность инициирования. Мы ограничимся рассмотрением квазистационарного приближения по R^{\cdot} и X^{\cdot} и случая длинных материальных цепей (число актов роста между двумя актами передачи или обрыва цепи более 20), т. е. такого случая, когда можно пренебречь зависимостью констант скоростей элементарных актов от степени полимеризации радикала и расходом мономера во всех реакциях, кроме роста цепи.

Режим полного ингибиования. Определим режим полного ингибиования как условия, в которых реакцией обрыва кинетической цепи (V) можно пренебречь. Покажем, что достаточным условием этого режима является величина коэффициента ингибиования $\gamma \leq 0,3$. Коэффициент ингибиования мы определим как отношение скоростей ингибиированной и неингибиированной полимеризации $\gamma = W_x/W_i$. В указанном выше приближении длинных материальных цепей коэффициент ингибиования равен также отношению концентраций макрорадикалов в присутствии и в отсутствие ингибитора при прочих равных условиях: $\gamma = [R^{\cdot}]_0/[R^{\cdot}]_i$ [1]. Поскольку $[R^{\cdot}]_0 = \sqrt{W_i/k_t}$, концентрацию макрорадикалов в присутствии ингибитора можно записать

$$[R^{\cdot}]_x = \gamma \sqrt{W_i/k_t},$$

где $W_i = k_a f[I]$ – скорость инициирования цепи. Запишем далее дифференциальное уравнение для образования и расхода радикалов $[R^{\cdot}]$ и $[X^{\cdot}]$

$$d\{[R^{\cdot}] + [X^{\cdot}]\}/dt = 2W_i - 2k_t[R^{\cdot}]^2 - 2k_b[R^{\cdot}][X^{\cdot}] - 2k_a[X^{\cdot}]^2 \quad (1)$$

В условиях квазистационарности по $[R^{\cdot}]$ и $[X^{\cdot}]$ $d\{[R^{\cdot}] + [X^{\cdot}]\}/dt = 0$. Подставим теперь в правую часть уравнения (1) концентрацию $[R^{\cdot}]$, выраженную через коэффициент ингибиования, и нормируем на скорость инициирования

$$\gamma^2 + k_b \gamma [X^{\cdot}] / \sqrt{W_i k_t} + k_a [X^{\cdot}]^2 / W_i = 1 \quad (2)$$

Можно видеть, что каждый член в левой части уравнения (2) соответствует вероятности обрыва цепи по реакциям (V), (VI) и (VII), и что вероятность обрыва цепи по реакции (V) равна γ^2 . Следовательно, при $\gamma \leq 0,3$ вероятность обрыва цепи по реакции двух макрорадикалов $< 10\%$, что позволяет пренебречь этой реакцией при кинетических расчетах. Параметр γ легко определяется экспериментально, следовательно, организация эксперимента в условиях полного ингибиования не имеет принципиальных затруднений.

Расход ингибитора в ходе полимеризации. В приближении длинных материальных цепей из кинетической схемы следует

$$d[X]/d[M] = C_x [X]/[M],$$

где $C_x = k_x/k_p$ – константа передачи цепи на ингибитор. Разделение переменных и интегрирование этого уравнения дает

$$[X] = [X]_0 \{[M]/[M]_0\}^{C_x}, \quad (3)$$

где $[X]_0$, $[M]_0$ – начальные концентрации ингибитора и мономера.

Величина C_x служит критерием для классификации ингибиторов: при $C_x > 1$ ингибитор расходуется быстрее, чем мономер, и такой ингибитор называют «сильным». Напротив, при $C_x < 1$ ингибитор расходуется медленнее мономера, и ингибитор считается «слабым». Следует отметить, что термины «сильный» и «слабый» ингибитор характеризуют именно зависимость расхода ингибитора от конверсии мономера, но отнюдь не степень замедления полимеризации в присутствии данного ингибитора. Коэффициент ингибиования, как показано в работе [1], вообще не зависит от константы скорости роста цепи, а определяется лишь соотношением констант скоростей остальных реакций – параметрами $\alpha = k_x [X] / \sqrt{W_i k_t}$; $\mu = k_r k_t [M] / \sqrt{W_i k_t k_b}$ и $\theta = 4k_t k_a / k_b^2$. Это утверждение достаточно очевидно,

поскольку в реакции роста цепи регенерируется активный центр — макрорадикал. Отношение скоростей ингибиранной и неингибиранной полимеризации не зависит от скорости этой реакции, так как она не изменяет концентрацию радикалов R^\cdot и X^\cdot .

Изменение скорости ингибиранной полимеризации во времени. Решение этой задачи представляет значительные трудности даже в рамках указанных выше предположений. Связь между константами скоростей элементарных реакций, концентрациями реагентов и скоростью ингибиранной полимеризации имеет нелинейный характер и может быть представлена в виде [1]

$$A\kappa = \mu + B, \quad (4)$$

где

$$A = \theta/2(\sqrt{1+\theta/A_0} - 1), \quad B = \gamma\sqrt{1+\theta/A_0}, \quad A_0 = \gamma^2/1-\gamma^2;$$

коэффициент ингибиравания γ здесь рассматривается как нормированная скорость ингибиранной полимеризации. Очевидно, что интегрирование по времени столь сложного выражения (4), если и возможно без применения численных методов, то должно привести к уравнениям, непригодным для сопоставления с экспериментом. Поэтому мы будем рассматривать только некоторые асимптотические решения этого уравнения, полученные в нашей работе [2], которые по своему «химическому» смыслу соответствуют условиям, когда одной из реакций вышеприведенной кинетической схемы можно пренебречь. Вначале мы рассмотрим решение при постоянной скорости инициирования, что соответствует случаю радиационного или фотохимического инициирования, затем — более сложное решение для случая «вещественного» инициирования, когда инициатор расходуется в ходе полимеризации.

Как показано в работе [2], если регенерацией цепи по реакции (IV) можно пренебречь, скорость полимеризации равна

$$-d[M]/dt = (\delta k_p W_i / k_x) [M][X]^{-1}, \quad (5)$$

где δ — стехиометрический коэффициент ингибиравания; $\delta=1$ при обрыве по реакции (VI) и $\delta=2$ при обрыве цепи по реакции (VII).

Если же скорость регенерации цепи, напротив, велика по сравнению с гибеллю цепей по реакции (VI) и реакцией (VII) можно пренебречь, то

$$-d[M]/dt = (k_p \sqrt{k_r W_i / k_x k_b}) [M]^{1.5} [X]^{-0.5} \quad (6)$$

Если же в условиях быстрой регенерации цепей их гибель происходит преимущественно по реакции (7), то

$$-d[M]/dt = (k_p k_r \sqrt{W_i / k_x k_a}) [M]^2 [X]^{-1} \quad (7)$$

Для всех трех случаев можно записать обобщенное уравнение в виде

$$-d[M]/dt = k[M]^u [X]^{-v},$$

где k — константа, зависящая от механизма процесса, u и v — порядки скорости полимеризации по мономеру и ингибитору. Подстановка в это уравнение величины $[X]$ из выражения (3) дает

$$-d[M]/dt = k[M]^{u-c_x v} [X]_0^{-v} [M]_0^{c_x u}$$

Постоянную k можно выразить через начальную приведенную скорость полимеризации (нормированную на концентрацию мономера)

$$w_0 = (-1/[M]_0) (d[M]/dt)_{t=0} = k[M]_0^{u-1} [X]_0^{-v},$$

где $w_0 = (W/[M])_0$, и подставить ее в уравнение для скорости полимеризации

$$-d[M]/dt = w_0 [M]_0^a [M]^{1-a}, \quad (8)$$

где $a = 1-u+C_x v$.

Разделение переменных и интегрирование уравнения (8) при $a \neq 0$ и начальных условиях $[M] = [M]_0$ при $t=0$ дает следующее выражение для

Значения кинетических параметров, определяющих изменение скорости ингибиранной полимеризации во время процесса

Уравнение	u	y	z	w_0	a	b
V	1	1	0	$\delta W_i/C_x [X]_0$	C_x	$(\delta)/C_x \cdot [I]_0/[X]_0$
V	1	1	1	$\delta f k_d [I]_0/C_x [X]_0$	C_x	$(2 V \bar{k}_r k_x / k_d k_\beta / C_x) \times$
VI	1,5	0,5	0,5	$(V \bar{k}_r k_d k_x f / k_\beta / C_x) \times$ $\times V [I]_0 [M]_0 / [X]_0$	$0,5(C_x - 1)$	$\times V [I]_0 [M]_0 / [X]_0$
VII	2	1	0,5	$(k_r V \bar{k}_d f / k_\alpha / C_x) \times$ $\times [M]_0 V [I]_0 / [X]_0$	$C_x - 1$	$(k_r V \bar{k}_d f / k_\alpha / C_x) \times$ $\times [M]_0 V [I]_0 / [X]_0$

текущей концентрации мономера

$$[M] = [M]_0 (1 - aw_0 t)^{1/a} \quad (9)$$

и приведенной скорости полимеризации

$$w = w_0 / (1 - aw_0 t) \quad (10)$$

Из последнего уравнения следует, что характер изменения приведенной скорости полимеризации определяется знаком параметра a . Если $a > 0$, w растет во время полимеризации, а при $a < 0$ уменьшается в ходе процесса.

Рассмотрим теперь условия корректного применения уравнений (9) и (10). Прежде всего следует помнить, что они справедливы только в условиях полностью ингибиранной полимеризации. Очевидно, что при $a < 0$ это условие единственное, поскольку скорость полимеризации будет только уменьшаться в ходе процесса, и режим полностью ингибиранной полимеризации сохранится на всем его протяжении. Если же $a > 0$, то режим полного ингибиования ограничен во времени. Как отмечалось выше, условием полного ингибиования мы приняли $\gamma \leq 0,3$. Коэффициент ингибиования будет изменяться во времени

$$\gamma = \gamma_0 / (1 - aw_0 t),$$

где γ_0 — коэффициент ингибиования при $t=0$. Соответственно уравнения (9) и (10) применимы при $t \leq \tau_1 = (1 - 3\gamma_0) / aw_0$. Можно также оценить область конверсий мономера, при которых сохраняется режим полного ингибиования. Определим конверсию как $\eta = 1 - [M]/[M]_0$ и рассчитаем ее значение η_k , при котором нарушается режим полного ингибиования. Для этого используем уравнение (9) и подставим в полученное выражение τ_1

$$\eta_k = 1 - (3\gamma_0)^{1/a}$$

При достаточно больших a и малых γ_0 будет справедливо приближение $\eta_k \approx 1/a$.

Рассмотрим теперь вопрос о предельной конверсии мономера. При $a < 0$ показатель степени в выражении для концентрации мономера отрицательный, и при $t \rightarrow \infty$ $[M] \rightarrow 0$ и $\eta \rightarrow 1$. При $a > 0$, как отмечалось выше, процесс завершится в режиме неингибиированной полимеризации. Таким образом, при постоянной скорости инициирования ингибиранная полимеризация всегда проходит до конца.

Для представления экспериментальных данных удобнее использовать не приведенную скорость полимеризации, а обратную ей величину

$$w^{-1} = w_0^{-1} - at$$

В координатах $w^{-1} - t$ кинетические кривые полимеризации в режиме полного ингибиования будут спрямляться. Наклон анаморфозы равен a , а отсечения по осям w^{-1} и t — соответственно w_0^{-1} и $1/aw_0$. Значения этих параметров для асимптотических случаев, представленных уравнениями (5) — (7), приведены в таблице.

Следует отметить, что единственным кинетическим параметром, определяющим изменение скорости ингибиранной полимеризации при постоянной скорости инициирования, является величина a . Она, в свою очередь, зависит только от значения $C_a = k_a/k_p$ и порядков скорости полимеризации по мономеру и ингибитору. Следовательно, изменение скорости ингибиранной полимеризации во времени позволяет определить C_a , если известны из независимых экспериментов порядки по реагентам.

Случай вещественного инициирования. От предыдущего этот случай отличается тем, что инициатор расходуется (чаще всего по закону первого порядка) и скорость инициирования уменьшается во времени

$$W_i = W_{i_0} e^{-k_a t},$$

где W_{i_0} — скорость инициирования при $t=0$.

Обобщенное уравнение для скорости полимеризации имеет вид

$$-d[M]/dt = w_0 [M]_0^a [M]^{1-a} e^{-zk_a t}, \quad (11)$$

где z — порядок скорости полимеризации по инициатору. Для асимптотических случаев, представленных уравнениями (5) — (7), z имеет значения 1, 0,5 и 0,5 соответственно. В общем случае $0,5 \leq z \leq 1$. Интегрирование выражения (11) при $a \neq 0$ и начальных условиях $[M] = [M]_0$ при $t=0$ дает следующее соотношение для текущей концентрации мономера:

$$[M] = [M]_0 [1 - ab(1 - e^{-zk_a t})]^{1/a}, \quad (12)$$

где $b = w_0/zk_a$ и для приведенной скорости полимеризации

$$w = w_0 e^{-zk_a t} / [1 - ab(1 - e^{-zk_a t})] \quad (13)$$

Для удобства анализа формы кинетической кривой представим последнее уравнение в виде

$$w = w_0 / [(1 - ab)e^{zk_a t} + ab] \quad (13a)$$

Очевидно, что при $ab < 1$ приведенная скорость полимеризации будет уменьшаться во времени, а при $ab > 1$ — расти. Понять причину этого можно легче всего на конкретном примере ингибиранной полимеризации без регенерации цепи. Подставив значения a и b из определения и величину $W_i = k_a f [I]_0$, где f — эффективность инициирования, $[I]_0$ — начальная концентрация инициатора, получим

$$ab = f[I]_0 / [X]_0$$

Соответственно условие $ab < 1$ будет означать, что $f[I]_0 < [X]_0$. В таких ситуациях технологии говорят, что ингибитор «не перекрывает» инициатором. В других случаях $ab = f[I]_0 / \varphi [X]_0$, где φ — доля радикалов ингибитора, которая участвует в обрыве кинетических цепей (остальная часть этих радикалов регенерирует цепь). Таким образом, физический смысл параметра ab — отношение эффективных концентраций инициатора и ингибитора.

Рассмотрим далее область применения уравнений (12) и (13). Эти уравнения корректны при любом времени полимеризации, если $ab < 1$. При $ab > 1$ область применимости будет определяться условием

$$e^{-zk_a t} \geq 1 - (1 - 3\gamma_0) / (ab - 3\gamma_0)$$

Поскольку $e^{-x} \geq 1 - x$, достаточным условием будет

$$1 - zk_a t \geq 1 - (1 - 3\gamma_0) / (ab - 3\gamma_0),$$

которое можно преобразовать к виду

$$t \geq \tau_2 = [1 - 3\gamma_0(ab - 1) / (ab - 3\gamma_0)] / w_0 a \quad (14)$$

Соответственно, для критической конверсии получим

$$\ln(1 - \eta_k) = (1/a) \ln [1 - ab(ab - 1) / (ab - 3\gamma_0)] \quad (15)$$

При $ab \gg 1$ хорошим приближением будет

$$\ln(1 - \eta_k) = -b \quad (15a)$$

Основным отличием от случая постоянной скорости инициирования будет существование предельной конверсии, меньшей единицы при $ab < 1$. Непосредственно из уравнения (12) можно получить, что при $ab > 1$ конверсия стремится к пределу η_∞ при $t \rightarrow \infty$

$$\eta_\infty = 1 - (1-ab)^{1/a} \quad (16)$$

или в первом приближении

$$\ln(1-\eta_\infty) = -b \quad (16a)$$

Выражение (16а) полностью идентично уравнению (15а) для критической конверсии при $ab \gg 1$, т. е. когда инициатор содержится в избытке по отношению к ингибитору. В последнем случае полимеризация переходит в режим неингибиционной; если же инициатора меньше, чем ингибитора, то полимеризация прекращается на той же конверсии.

Рассмотрим далее анаморфозу кинетической кривой, представленной уравнением (13), в координатах $w^{-1}-t$. Если экспоненту в знаменателе уравнения (13а) разложить в ряд и ограничиться первым приближением (достаточно точным при $t \leq 0,2/zk_d$), получим

$$w^{-1} = w_0^{-1} - (a-1/b)t \quad (17)$$

Можно видеть, что начальный участок анаморфозы, как и в случае постоянной скорости инициирования, будет иметь линейный характер, но наклон будет зависеть не только от параметра a , но и от w_0^{-1} (поскольку $1/b = zk_d w_0^{-1}$). Отсечения по осям w^{-1} и t будут равны w_0^{-1} и $1/(w_0 a - zk_d)$.

Практический аспект. Современная техника кинетического эксперимента, например прецизионная изотермическая калориметрия, позволяют регистрировать скорость ингибиционной полимеризации с высокой точностью и в широком интервале абсолютных величин. Рассмотрим ряд типичных задач кинетического исследования, представляющих практический интерес, и прежде всего обратную кинетическую задачу. При решении этой задачи предполагается, что известна скорость инициирования W_i и скорость неингибиционной полимеризации W_o . Характер информации, которую содержит начальная скорость полимеризации, мы рассмотрели в наших предыдущих сообщениях [1, 2]. Изменение скорости ингибиционной полимеризации в ходе процесса может дать в некоторых случаях дополнительную информацию. Из вышеизложенного следует, что путем построения анаморфоз $w^{-1}-t$ при любых соотношениях скоростей элементарных актов (но при условии полного ингибиования) можно определить величину начального наклона анаморфозы $a-1/b$ и отсечение по оси времени $1/w_0 a - zk_d$. Таким образом, по данным нескольких опытов при различных соотношениях компонент мы всегда можем определить параметры a и zk_d . Если дополнительно известны порядки по реагентам начальной скорости полимеризации, то можно вычислить параметры C_x и k_d . В случае, когда регенерация цепи отсутствует, это позволяет определить коэффициент δ в уравнении (5), который не может быть определен по начальной скорости полимеризации. В случае интенсивной регенерации цепи из данных о начальной скорости полимеризации нельзя определить константы скорости ингибиции, регенерации и перекрестного обрыва цепи (каждую в отдельности), поскольку в уравнения (6) и (7) входит их отношение $k_r/k_x k_b$. Если известны константы скоростей элементарных актов неингибиционной полимеризации, то из данных по изменению скорости полимеризации в ходе процесса можно независимо определить k_x и соответственно вычислить k_r/k_b . Определить k_r и k_b каждую в отдельности из опытов в квазистационарном режиме принципиально нельзя.

Практическая польза представления кинетических кривых ингибиционной полимеризации в виде анаморфоз $w^{-1}-t$ заключается еще и в том, что позволяет повысить точность определения начальной квазистационарной скорости полимеризации линейной экстраполяцией к $t=0$. Это особенно важно в тех случаях, когда начальные участки кинетических кривых искажены, что возможно, если выбранный кинетический метод обладает значительной инерционностью (как, например, при использовании изотер-

мических калориметров, у которых начальное время неопределенности порядка 10–30 мин), или когда в системе присутствуют следы сильного ингибитора, например кислорода. В расчетный аппарат для определения кинетических констант по начальным скоростям полимеризации [1, 2] входит квадрат начальной скорости, поэтому точность измерения их величин должна быть максимальной.

Второй классической задачей ингибиции полимеризации является измерение скорости инициирования так называемым ингибиторным методом. Этим методом определяют время перегиба кинетических кривых полимеризации в присутствии сильного ингибитора в координатах конверсия — время или скорость полимеризации — время. Затем полагают (не оговаривая специально условий эксперимента), что измеренный таким образом «период индукции» $\tau_u = [X]_0/W_i$ и соответственно $W_i = [X]_0/\tau_u$. Выполненные нами расчеты позволяют уточнить условия, ограничивающие корректное применение этого метода. Из уравнения (14) следует, что ингибиторный метод в его классическом варианте позволяет правильно определить скорость инициирования, если практически весь ингибитор расходуется в режиме полного ингибиции. Это возможно, если $ab \gg 1$ и $3\gamma_0 \ll 1$; при этом $\tau_u = 1/w_0 a = [X]_0/W_i$.

Наш расчет, однако, показывает, что если использовать координаты $w^{-1} - t$, то возможности применения ингибиторного метода для исследования инициирования значительно расширяются и большинство ограничений классического метода снимаются. Необходимым условием является лишь отсутствие регенерации цепи и знание стехиометрического коэффициента ингибиции. В этих условиях отсечения по оси w^{-1} равно $(C_x/\delta f k_d)([X]_0/[I]_0)$, а наклон анаморфозы — $C_x - (C_x/\delta f)([X]_0/[I]_0)$. Очевидно, что измерив скорость полимеризации при нескольких значениях $[X]_0/[I]_0$, можно определить параметры C_x , δf и k_d , например, путем построения зависимостей w^{-1} и наклона анаморфозы $w^{-1} - t$ от $[X]_0/[I]_0$. При использовании этого метода не накладывается никаких ограничений на «силу» ингибитора, а требование $ab \gg 1$ становится просто неразумным, поскольку в этих условиях теряется часть кинетической информации, а именно информации о константе скорости распада инициатора k_d . Напротив, выгоднее, чтобы ab было порядка единицы, поскольку при этом оба члена в выражении для наклона анаморфозы соизмеримы и точность их определения увеличивается. При использовании слабых ингибиторов дополнительной проверкой правильности полученных соотношений констант будет величина предельной конверсии, поскольку $\ln(1-\eta_\infty) = -\delta f [I]_0/[X]_0$. Если же примененный ингибитор частично регенерирует цепь, то и в этом случае метод анаморфозы $w^{-1} - t$ позволяет определить константу распада инициатора (но не эффективность инициирования). Поскольку эффективность инициирования в большинстве случаев порядка 0,5 [3], скорость инициирования тоже может быть оценена с точностью до этого параметра.

ЛИТЕРАТУРА

- Смирнов Б. Р., Карапетян З. А. В кн.: Карбоцепные соединения, М.: Наука, 1977, стр. 10.
- Смирнов Б. Р. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с.
- Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, стр. 41. Отделение Института химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
20.I.1981

KINETIC DESCRIPTION OF INHIBITED RADICAL POLYMERIZATION TAKING INTO ACCOUNT THE CONSUMPTION OF REAGENTS *Smirnov B. R.*

Summary

The kinetic scheme of radical inhibited polymerization in conditions when the chain termination by the interaction of polymer radicals can be neglected is discussed. The analytical expressions for the change of the rate of polymerization during the process are derived which can be used for the determination of the rate constant of chain transfer to inhibitor C_x and of the rate of initiation W_i . Unlike the method of the determination of W_i with the aid of «induction time» being applicable only for «strong» inhibitors this method can be used also for weak inhibitors.