

УДК 541(64+515) : 542.952

© 1990 г.

Б. Р. Смирнов

ОБРАТИМОЕ ИНГИБИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

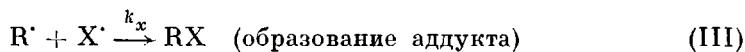
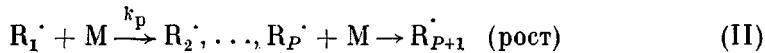
Получены уравнения, описывающие кинетику радикальной полимеризации в присутствии обратимых ингибиторов – веществ, способных давать лабильные аддукты с макрорадикалами, и инифертеров – веществ, распадающихся с образованием активного и ингибирующего радикалов. В присутствии обратимого ингибитора возможны три режима полимеризации: режим, соответствующий установлению равновесия радикал+ингибитор \rightleftharpoons аддукт, процесс в условиях установившегося равновесия и постэффект – полимеризация после прекращения инициирования за счет распада накопленного аддукта. Для инифертеров характерен только последний режим. Основной чертой обратимого ингибирирования является существенное увеличение времени жизни цепи за счет того, что активный центр длительное время находится в виде неактивного аддукта. При определенных соотношениях кинетических параметров возможно получение «живых» радикальных цепей и полимеров с узким ММР, а также блок-сополимеров.

В последнее время появился ряд сообщений [1–7], посвященных радикальной полимеризации в присутствии активных добавок особого типа. Это соединения типа комплексных ионов металлов переменной валентности либо стабильных радикалов X^\cdot , способных к обратимому взаимодействию с ведущими цепь активными радикалами R^\cdot



с образованием лабильного аддукта RX. Режим полимеризации в присутствии таких добавок получил название обратимого ингибирирования (ОИ) [1, 2]. В работах [6, 7] для инициирования радикальной полимеризации использовали инифертеры – низкомолекулярные вещества, распадающиеся с образованием активного и ингибирующего радикалов. И в этом случае механизм полимеризации определяется существованием равновесия (A). Несмотря на успехи экспериментальных исследований, в настоящее время сложилась ситуация, когда отсутствует полное кинетическое описание процесса полимеризации при ОИ. Данная работа посвящена кинетическому анализу ОИ.

«Идеальное» ОИ. Простейшая схема ОИ включает следующие стадии:



где I, M – молекулы инициатора и мономера, P – степень полимеризации; $[R^\cdot] = \sum_P [R_P^\cdot]$.

Такая схема характеризует случай «идеального» ОИ. Реальные процессы могут быть осложнены побочными реакциями. Например, в случае металлокомплексов распад аддукта может идти не только путем диссоциации, но и по реакции β -элиминирования. В случае стабильных радикалов взаимодействие R^\cdot и X^\cdot может осуществляться не только рекомбинацией, но и диспропорционированием. В настоящей работе эти реакции, специфические для каждого конкретного процесса, не рассматриваются. Однако для практических целей использования ОИ данные реакции, приводящие к образованию неактивных, «мертвых» концов макромолекул, могут играть существенную роль.

При ОИ из общих соображений можно выделить три режима полимеризации. Это режим выхода на равновесие (A) после включения инициирования, «равновесный» режим при детально установившемся равновесии (A) и режим постполимеризации после выключения инициирования (или израсходования инициатора). Наиболее простое кинетическое описание имеет «равновесный» режим.

Полимеризация в условиях установленвшегося равновесия (A). Дифференциальные уравнения образования и расхода R^\cdot и X^\cdot имеют следующий вид:

$$d[R^\cdot]/dt = 2w_i - k_x[X^\cdot][R^\cdot] + k_{-x}[RX] - 2k_o[R^\cdot]^2 = 0$$

$$d[X^\cdot]/dt = -k_x[X^\cdot][R^\cdot] - k_{-x}[RX] = 0,$$

где $w_i = k_if[I]$ — скорость инициирования. Из них получим уравнения для «равновесной» концентрации макрорадикалов $[R^\cdot]_p$ и ингибитора $[X^\cdot]_p$,

$$[R^\cdot]_p = \sqrt{w_i/k_o} \quad (1)$$

$$[X^\cdot]_p = [X^\cdot]_o / (1 + K[R^\cdot]_p) \quad (2)$$

Здесь $[X^\cdot]_o$ — начальная концентрация ингибитора, $K = k_x/k_{-x}$ — константа равновесия. Выражение для $[R^\cdot]_p$ то же самое, что и для неингибиранной полимеризации; идентичными будут и выражения для скорости w и мгновенной среднечисленной степени полимеризации \bar{P}_n :

$$(w/[M])_p = k_p \sqrt{w_i/k_o} \quad (3)$$

$$(\bar{P}_n)_p = k_p [M] / \sqrt{w_i k_o}$$

Несмотря на внешнее сходство кинетических закономерностей, физический механизм роста цепи при обратимом ингибиравании принципиально другой, чем при неингибиированной полимеризации. Полимерная цепьрастет не сразу от начала и до конца, а фрагментарно. После акта инициирования вырастает первый фрагмент, затем радикал временно дезактивируется по реакции (III). Далее цепь некоторое время пребывает в виде аддукта RX, пока не произойдет его распад по реакции (IV) и не возобновится рост цепи. В типичном случае обратимого ингибиравания этот процесс повторяется многократно, и конечная цепь оказывается составленной из N фрагментов. Ограничение роста цепи происходит, как и при обычной полимеризации, по реакции (V). Разумеется, обнаружить «стыки» между фрагментами экспериментально нельзя. Однако можно рассчитать среднечисленную степень полимеризации фрагмента \bar{P}_ϕ как отношение скорости роста и инактивации цепи по реакциям (II) и (III)

$$\bar{P}_\phi = k_p [M] / k_x [X^\cdot]_p$$

и определить среднее число фрагментов в цепи

$$N = (\bar{P}_n)_p / \bar{P}_\phi = (N_1^{-1} + N_2^{-1})^{-1}, \quad (4)$$

где $N_1 = k_x [X^\cdot]_o / \sqrt{w_i k_o}$; $N_2 = k_{-x} [X^\cdot]_o / w_i$.

Из уравнения (4) следует, что типичный случай обратимого ингибиравания $N \gg 1$ возможен, если $N_1 \gg 1$ и $N_2 \gg 1$. Величина N_1 — это так называемый параметр ингибиравания [9]. Условие $N_1 \gg 1$ означает, что ради-

каль за время жизни цепи обязательно прореагирует с ингибитором. Условие $N_2 \gg 1$ означает, что за время жизни цепи произойдет многократный распад аддукта RX. Равновесные концентрации ингибитора и аддукта могут быть выражены через параметры N_1 и N_2

$$\begin{aligned}[X^*]_p &= [X^*]_0 N_2 / (N_1 + N_2) \\ [RX]_p &= [X^*]_0 N_1 / (N_1 + N_2)\end{aligned}\quad (5)$$

Наиболее существенным следствием фрагментарного роста полимерной цепи является увеличение времени ее жизни в присутствии обратимого ингибитора. Очевидно, что время роста цепи τ_p будет то же самое, что и при неингибионном процессе.

$$\tau_p = 1 / w_n k_o$$

Но полимерная цепь растет не сразу, а ($N-1$) раз пребывает в состоянии покоя или «сна» в виде аддукта RX. Характеристическое время распада аддукта равно $1/k_{-x}$, а общее время «сна» $\tau_c = N/k_{-x}$. Полное время развития цепи будет определяться суммой времен роста и «сна»

$$\tau = \tau_p + \tau_c = 1 / w_n k_o + \tau_c N_1 / (N_1 + N_2), \quad (6)$$

где $\tau_c = [X^*]_0 / w_n$.

Введение обратимого ингибитора позволяет варьировать время жизни полимерной цепи в широких пределах. Рассмотрим типичный для радикальной полимеризации случай: $w_n = 10^{-7}$ моль/л·с, $k_o = 10^7$ л/моль·с, при этом $\tau = \tau_p = 1$ с. Введение 10^{-3} моль/л обратимого ингибитора позволяет получить (при $N_1 \gg N_2$) $\tau \approx \tau_c = 10^4$ с. В «равновесном» режиме ни скорость, ни степень полимеризации не зависят от τ . Но если полимеризация осложнена физическими релаксационными процессами (например, диффузией мономера к активному центру), введение обратимого ингибитора может существенно повлиять на ее кинетику. Вполне вероятно, что обратимые ингибиторы могут существенно трансформировать процесс формирования полимера при трехмерной полимеризации, переведя его в режим, близкий к трехмерной поликонденсации.

Режим выхода на «равновесие». В этом режиме существенно изменяется концентрация как активной добавки, так и макрорадикалов. Однако расчет показывает, что лишь в течение короткого времени (порядка $1/k_x [X^*]_0$) скорости изменения $[R^*]$ и $[X^*]$ соизмеримы. Далее в этом режиме $d[R^*]/dt \ll d[X^*]/dt$, что позволяет в кинетических расчетах полагать $d[R^*]/dt = 0$. В рассматриваемом нами приближении $N_1 \gg 1$ в начальный момент времени всегда можно пренебречь реакцией квадратичного обрыва цепи (V). Критерий в данном случае тот же, что и при обычной ингибионной полимеризации. При 10%-ном уровне допустимой погрешности это приближение справедливо до тех пор, пока скорость процесса не составит 0,3 от «равновесной» [9]. Детальный расчет показывает, что при $N_1 > N_2$ приближение справедливо в течение практически всего периода выхода процесса на «равновесный» режим. Наконец, в настоящей работе рассмотрен случай постоянной скорости инициирования, но это ограничение не носит принципиального характера. Полученные ниже выражения легко могут быть обобщены на случай быстро расходующегося инициатора.

Ингибитор в период выхода на равновесие, как это было показано в работе [1], расходуется со скоростью инициирования, как и при необратимом ингибионании. С той же скоростью накапливается аддукт RX

$$[X^*] = [X^*]_0 - w_n t, \quad [RX] = w_n t \quad (7)$$

Однако при необратимом ингибионании ингибитор расходуется полностью в период индукции (при условии $k_x \gg k_p$), и длительность этого периода $\tau_c = [X^*]_0 / w_n$. При обратимом ингибионании X^* расходуется не полностью, а до «равновесной» концентрации $[X^*]_p$. Поэтому длительность выхода на равновесие меньше, чем периода индукции

$$\tau = \tau_c N_1 / (N_1 + N_2) \quad (8)$$

Если $N_1 > N_2$, то τ стремится к τ_0 . Сравнение уравнений (6) и (8) приводит к интересному выводу: при обратимом ингибиовании длительность периода индукции равна времени жизни полимерной цепи.

Вид кинетических уравнений ингибиованной полимеризации существенно упрощается при переходе к безразмерному времени $\theta = t/\tau_0$. При необратимом ингибиовании накопление радикалов в период индукции описывается инвариантом $[R^\cdot](1-\theta) = 1/k_x \tau_0$. В случае обратимого процесса концентрация макрорадикалов растет быстрее из-за реинициирования по реакции (IV)

$$[R^\cdot](1-\theta) = 1/k_x \tau_0 + \theta/K$$

Соответственно изменяется и скорость полимеризации

$$(w/[M])(1-\theta) = 1/C_x \tau_0 + (k_p/K)\theta,$$

где $C_x = k_x/k_p$; $k_p/K = N_2/C_x \tau_0$. Интегрирование этого уравнения дает выражение для глубины полимеризации Γ

$$\ln(1-\Gamma) = (1/C_x) \ln(1-\theta) + (N_2/C_x) [\ln(1-\theta) + \theta]$$

Первый член в правой части этого уравнения соответствует глубине полимеризации при необратимом ингибиовании, второй — прибавка за счет реинициирования. При типичном обратимом ингибиовании $N_2 \gg 1$ и

$$\ln(1-\Gamma) \approx (N_2/C_x) [\ln(1-\theta) + \theta]$$

На рис. 1 представлена зависимость конверсии от θ , рассчитанная по этому уравнению при различных значениях параметра N_2/C_x . Если $N_2/C_x > 1$, полимеризация полностью завершается в переходном режиме, если же $N_2/C_x < 1$, процесс переходит в «равновесный» режим. При использовании графиком следует иметь в виду, что время перехода в «равновесный» режим $\theta_p = N_1/(N_1 + N_2)$, и лишь при $N_1 > N_2$ $\theta_p \rightarrow 1$. Наиболее благоприятным для завершения процесса в переходном режиме будет соотношение параметров, определяемое следующей цепочкой неравенств:

$$N_1 \gg N_2 \gg C_x \gg 1$$

Рассмотрим ММР продукта полимеризации в переходном режиме. При необратимом ингибиовании лишь в начальный момент времени, когда расходом ингибитора можно пренебречь, полимер имеет экспоненциальное распределение с параметром полидисперсности $v=2$. По мере расхода ингибитора ММР существенно уширяется. В режиме выхода на равновесие в начальный момент (пока нет существенного реинициирования) также $v=2$. Однако в дальнейшем за счет реинициирования происходит сужение ММР, и при достаточной частоте «оживления» макрорадикалов оно стремится к прямоугольному (с некоторым уширением на краях), как при «живой» полимеризации [10], с параметром полидисперсности, близким к 1,33. Этот вывод достаточно хорошо согласуется с данными эксперимента [8]. В отсутствие квадратичного обрыва цепи общее число макромолекул равно концентрации аддукта. Поэтому $\bar{P}_n = \Gamma [M]_0 / [RX]$. Подстановка [RX] из выражения (7) дает

$$\bar{P}_n [X^\cdot]_0 / [M]_0 = \Gamma / \theta \quad (9)$$

Зависимости, рассчитанные по этому уравнению, приведены на рис. 2. Можно видеть, что если полимеризация завершается в режиме выхода на «равновесие», то $\bar{P}_n = [M]_0 / [X]_0$.

Режим постполимеризации. Если в какой-то момент полимеризации в присутствии обратимого ингибитора прекратить инициирование, то (как и в других случаях радикальной полимеризации) будет наблюдаться постэффект. При обратимом ингибиовании убыль радикалов по реакции (V) будет частично компенсирована за счет реинициирования (IV). Поэтому средняя скорость полимеризации и конверсия в этом случае могут быть существенно больше, чем при неингибиованной полимеризации. Уравне-

Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации в режиме выхода на равновесие от безразмерного времени при значениях параметра $N_2/C_x=100$ (1); 30 (2); 10 (3); 3 (4); 1,0 (5); 0,3 (6); 0,1 (7) и 0,03 (8)

Рис. 2. Зависимость нормированной степени полимеризации в режиме выхода на равновесие от безразмерного времени при значениях параметра $N_2/C_x=30$ (1); 10 (2); 3 (3); 1,0 (4) и 0,3 (5)

Рис. 3. Зависимость глубины полимеризации в режиме постэффекта от величины параметра $\beta=k_pK[X]_0/2k_o$ при заданном уровне снижения нормированной скорости полимеризации $\omega=0,1$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3) и 0,7 (4)

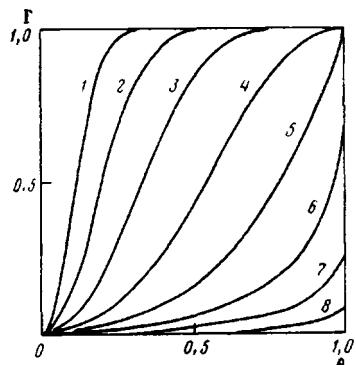


Рис. 1

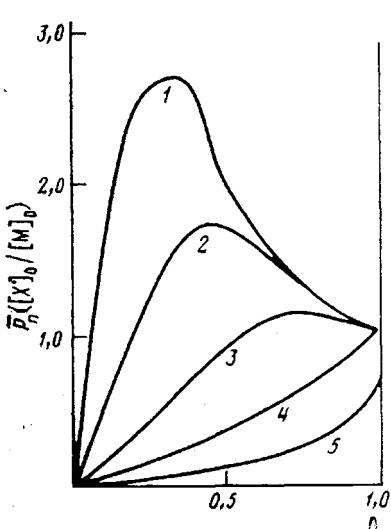


Рис. 2

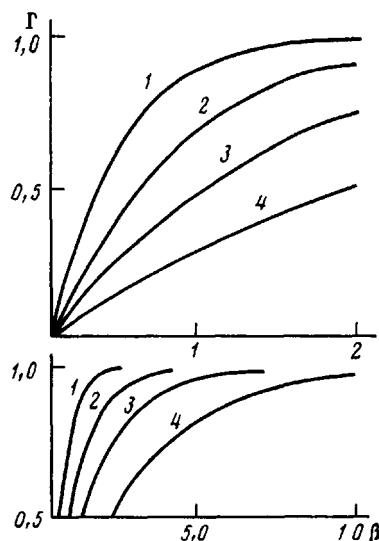


Рис. 3

ние для концентрации макрорадикалов в постэффекте имеет вид

$$d[R^\cdot]/dt = k_{-x}[RX] - k_x[R^\cdot][X]^\cdot - 2k_o[R^\cdot]^2$$

Если инициирование выключено во время «равновесного» режима, то соотношение начальных скоростей реакций (III) и (V) равно N , и чем нетрудно убедиться путем подстановок из уравнений (1) и (2). При обратимом ингибиовании $N \gg 1$, и условие квазистационарности по макрорадикалам можно записать в виде

$$d[R^\cdot]/dt \approx k_{-x}[RX] - k_x[R^\cdot][X]^\cdot = 0 \quad (10)$$

Кинетический смысл этого выражения заключается в том, что макрорадикалы, прежде чем погибнуть по реакции (V), многократно превращаются в аддукт по реакции (III) и регенерируют по реакции (IV). Изменение же концентрации ингибитора или аддукта существенно нестационарно. После каждого акта рекомбинации по реакции (V) остаются без пары две частицы ингибитора, и

$$d[X]^\cdot/dt = -d[RX]/dt = 2k_o[R^\cdot]^2 \quad (11)$$

Уравнения (10) и (11) составляют систему, решение которой позволяет определить текущие концентрации $[R^\cdot]$, $[RX]$. Очевидно, что все приведенные выше соображения будут справедливы и в том случае, если инициирование выключено на стадии выхода на «равновесный» режим.

Для решения системы подставим $[R^\cdot]$ из формулы (10) в выражение

(11) и проинтегрируем

$$(\alpha^{-1} - \alpha_*^{-1}) + 2 \ln(\alpha/\alpha_*) + (\alpha_* - \alpha) = 2k_o/K^2 [X^*]_0,$$

где $\alpha = [RX]/[X^*]_0$, $\alpha_* = \alpha(t=0)$. Подстановка $[RX]$ из соотношения (11) в полученное выражение дает уравнение для текущей концентрации макрорадикалов

$$\frac{1}{[R^*]} - \frac{1}{[R^*]_*} - 2K \ln \frac{[R^*](1+K[R^*]_*)}{[R^*]_* (1+K[R^*])} + K^2 ([R^*]_* - [R^*]) = \\ = (2k_o/K[X^*]_0)t \quad (12)$$

Здесь $[R^*]_*$ — концентрация макрорадикалов в момент выключения инициирования. Анализируя уравнение (12), можно отметить, что при условии $K[R^*], K[R^*]_* \gg 1$ (что в первом приближении соответствует условию $N_1 \gg N_2$) второй и третий члены в левой части уравнения (12) будут второй степени малости по сравнению с первым

$$[R^*]^{-1} = [R^*]_*^{-1} + (2k_o/K[X^*]_0)t$$

Для этого приближения получим выражение для скорости полимеризации

$$(w/[M])^{-1} = (w/[M])_*^{-1} + (2k_o/k_p K[X^*]_0)t \quad (13)$$

Нельзя не отметить сходство данного уравнения с известным выражением для постэффекта при неингибиционной полимеризации

$$(w/[M])^{-1} = (w/[M])_*^{-1} + (2k_o/k_p)t$$

Сравнение приведенных уравнений показывает, что при обратимом ингибиовании эффективная константа обрыва цепи в $K[X^*]_0$ раз меньше, чем в отсутствие ингибитора. Разумеется, истинные константы обрыва цепи в обоих случаях одинаковы, а уменьшение эффективной константы обрыва цепи связано с пополнением концентрации радикалов за счет распада аддукта.

Интегрирование уравнения (13) позволяет получить выражение для глубины полимеризации в постэффекте

$$\ln[(1-\Gamma)/(1-\Gamma_*)] = -\beta \ln[1+\beta^{-1}(w/[M]).t], \quad (14)$$

где $\beta = k_p K[X^*]_0 / 2k_o$. В принципе глубина полимеризации в постэффекте, как и при неингибиированном процессе, стремится к единице. Но экспериментально мы можем наблюдать постполимеризацию только до некоторого, определяемого чувствительностью аппаратуры уровня $\omega = (w/[M])/(w/[M]_0)$. Рассчитаем время достижения этого уровня

$$t(\omega) = \beta(1-\omega)/[\omega(w/[M])]$$

Подставив $t(\omega)$ в уравнение (14), получим выражение для конверсии $\Gamma(\omega)$ при заданном уровне ω

$$\Gamma(\omega) = 1 - (1-\Gamma_*) \omega^\beta$$

Эта зависимость представлена на рис. 3. Можно видеть, что практически значимых величин конверсия в постэффекте достигает при значениях β порядка единицы. Для неингибиированной полимеризации $\beta = k_p/2k_o$ порядка 10^{-4} , и конверсия в постэффекте составляет доли процента. Для типичного случая обратимого ингибиования $\beta = (k_p/2k_o)K \times [X^*]_0$; при $K=10^7$ л/моль и $[X^*]_0=10^{-3}$ моль/л $\beta \sim 1$, и того же порядка будет конверсия в постэффекте (при уровне $\omega=0,1$).

Среднечисленную степень полимеризации при постэффекте можно определить из следующих соображений. Количество заполимеризовавшегося мономера равно $[M]_0(\Gamma-\Gamma_*)$. Общая концентрация цепей будет равна $[RX]$, и не изменится по ходу постполимеризации, хотя часть цепей превратится из «живых» в «мертвые» за счет реакции (V). В итоге

$$\bar{P}_n = \bar{P}_* + (\Gamma - \Gamma_*) [M]_0 / [RX].$$

Начальные концентрации $[RX]$. определяются уравнениями (5) или (7), а величины \bar{P}_r – уравнениями (3) или (9) в зависимости от того, из какого режима начался постэффект.

Инифертеры. Этим термином в зарубежной литературе обозначены низкомолекулярные аддукты (rX), обратимо распадающиеся под действием света или температуры с образованием одного активного и одного ингибирующего радикала: $rX \rightleftharpoons r\cdot + X\cdot$. В присутствии мономера активный радикал инициирует полимеризацию, а ингибирующий обрывает цепь по реакции (III). Если разница в константах распада аддуктов rX и RX невелика, то процесс с инифертером полностью описывается схемой для постэффеクта при обратимом ингибировании при начальных условиях $t = -0$, $\bar{P}_r = 1$, $G_r = 0$. В начальный момент скорость образования $[RX]$ мала и справедливо следующее уравнение квазистационарности по макрорадикалам:

$$d[R\cdot]/dt = k_{-x}[rX] - k_o[R\cdot]^2$$

Инифертер расходуется со скоростью распада, и выражение для концентрации макрорадикалов имеет вид

$$[R\cdot] = \overline{V(k_{-x}/k_o)[RX]}_0 \exp\{-k_{-x}t/2\}$$

Соответственно на кинетической кривой будет участок экспоненциального падения скорости полимеризации. Этот режим заканчивается, когда устанавливается равновесие (A), далее процесс описывается уравнениями для постэффеекта.

Практический аспект. Кинетические исследования обратимого ингибиования полимеризации бутилакрилата кобальтпорфирином [1–3] показали хорошее соответствие эксперимента с изложенной выше теорией обратимого ингибиирования, хотя реальный процесс оказался сложнее, чем приведенная выше схема. Исследования полимеризации с инифертерами [6, 7] показали, что скорость полимеризации по ходу процесса падает, а степень полимеризации растет, что находится в качественном соответствии с теорией.

Для практического применения обратимого ингибиирования наиболее существенным является увеличение времени жизни цепи до пределов, соизмеримых со временем технологического воздействия на полимеризационную систему. Это означает, что в присутствии обратимого ингибитора можно управлять ростом цепи: осуществлять режим «живых» цепей, получать полимеры с узким ММР, диллок-сополимеры и градиентные сополимеры, у которых состав непрерывно меняется от одного конца макромолекулы к другому. «Платой» за эти возможности является существенно более низкая (не менее чем на порядок), чем обычная скорость полимеризации, обеспечивающая отсутствие квадратичного обрыва цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оганова А. Г., Смирнов Б. Р., Иоффе Н. Т., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР 1983. Т. 268. № 4. С. 917.
2. Оганова А. Г., Смирнов Б. Р., Иоффе Н. Т., Ениколопян Н. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 9. С. 2036.
3. Оганова А. Г., Смирнов Б. Р., Иоффе Н. Т., Ким И. П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 6. С. 1258.
4. Голиков И. В., Березин М. П., Могилевич М. М., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1824.
5. Лагунов В. М., Голиков И. В., Смирнов Б. Р., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1442.
6. Otsu T., Yoshida M. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1982. B. 3. № 2. S. 133.
7. Otsu T., Yoshida M. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1982. B. 3. № 2. S. 127.
8. Оганова А. Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР. 1984. 167 с.
9. Смирнов Б. Р., Карапетян З. А. // Карбоцепные полимеры. М., 1977. С. 10.
10. Берлин Ал. Ал., Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. // Кинетика полимеризационных процессов. М., 1978. С. 140.

B. R. Smirnov

REVERSIBLE INHIBITION OF RADICAL POLYMERIZATION

S u m m a r y

Equations are derived describing the kinetics of radical polymerization in the presence of reversible inhibitors, substances being capable to form the labile adducts with macroradicals, and inferters, substances degradating with the formation of active and inhibiting radicals. In the presence of the reversible inhibitor three regimes of polymerization are possible: the regime corresponding to establishment of the radical+inhibitor \rightleftharpoons adduct equilibrium, process in conditions of established equilibrium and post-effect – polymerization after cessation of initiation because of decay of the accumulated adduct. For inferters only the last regime is characteristic. The main feature of the reversible inhibition is an essential increase of the lifetime as a result of the long existence of the active centre in the form of the inactive adduct. For some ratios of kinetic parameters the formation of «living» radical chains and as a result of polymers with narrow MMD and block copolymers is possible.