

5. Кинетика радикальной полимеризации. Скорость инициирования при использовании термически распадающихся инициаторов в условиях, когда распад инициатора происходит по нецепному механизму, можно выразить уравнением:

$$V_{ин} = 2fk_{рас}[I] \quad (7)$$

где $[I]$ — концентрация инициатора, f — эффективность инициатора, которая обычно лежит в пределах от 0.5 до 1.0, $k_{рас}$ - константа скорости распада инициатора.

Скорость роста цепи V_p выражается уравнением:

$$V_p = \sum_{i=1}^n k_{ip}[R_i^{\cdot}][M] \quad (8)$$

где k_{ip} — константа скорости присоединения мономера к радикалу степени полимеризации $n=i$, $[R_i^{\cdot}]$ — концентрация радикалов степени полимеризации i , $[M]$ — концентрация молекул мономера.

При образовании полимеров большой молекулярной массы с хорошим приближением можно принять, что k_{ip} не зависит от степени полимеризации радикала (практически начиная со степени полимеризации 3-4). Тогда выражение для V_p упрощается:

$$V_p = k_p[R^{\cdot}][M] \quad (8a)$$

где $[R^{\cdot}]$ - концентрация всех растущих радикалов.

Скорость исчезновения радикалов в результате рекомбинации и диспропорционирования описывается уравнением:

$$-\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = k_o[R^{\cdot}]^2 \quad (9)$$

где k_o - константа скорости обрыва (в предположении, что реакционная способность радикалов в реакциях обрыва не зависит от их степени полимеризации).

Общая скорость полимеризации, равная скорости исчезновения мономера в системе, при условии, что *степень полимеризации образующегося полимера достаточно велика и мономер расходуется только на полимеризацию*, идентична скорости роста цепей, т.е.

$$-\frac{d[M]}{dt} \equiv V_p = k_p [M][R^\bullet] \quad (10)$$

Если в системе отсутствует ингибитор, то активные радикалы исчезают в результате их рекомбинации или диспропорционирования. В этом случае изменение концентрации радикалов описывается уравнением:

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = V_{ин} - k_o [R^\bullet]^2 \quad (11)$$

Концентрацию радикалов $[R^\bullet]$, которую трудно измерить прямыми опытами, можно исключить из уравнения (10), приняв, что *скорость образования радикалов равна скорости их исчезновения (условие квазистационарности)*, т.е. $d[R^\bullet]/dt=0$. При радикальной полимеризации это условие обычно практически выполняется уже через несколько секунд после начала реакции. Поэтому:

$$V_{ин} = k_o [R^\bullet]^2$$

Откуда

$$[R^\bullet] = \sqrt{V_{ин}/k_o}$$

и

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \sqrt{\frac{V_{ин}}{k_o}} [M] \quad (12)$$