

лимеризацию проводили в термостатированном реакторе, снабженном магнитной мешалкой, из которого через определенные интервалы времени под давлением сухого аргона отбирали пробы в градуированные пробирки, содержащие влажный ТГФ для прекращения процесса полимеризации. ТГФ и непрореагировавший Ак отгоняли в вакууме до постоянного веса полимера. При использовании dilatометрического метода в области температур $-60-0^\circ$ полимеризацию проводили в двухкамерных ампулах со стеклянной перегородкой. В одну камеру переконденсировали на гребенке Ак, в другую — ТГФ и вводили катализатор из сосуда Шленка. При температурах выше 0° полимеризацию проводили в однокамерных ампулах с магнитной мешалкой, куда Ак и ТГФ переконденсировали на гребенке, а катализатор вводили через затягивающуюся пробку шприцем, снабженным аргонным затвором.

Используемая методика очистки реагентов и заполнения ампул позволяла получать воспроизводимые результаты при концентрации катализатора вплоть до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Результаты и их обсуждение

Экспериментально установлено, что при полимеризации Ак в идентичных условиях кинетические кривые конверсия (x) — время (τ) или контракция — время, полученные, соответственно, из гравиметрических или dilatометрических данных, практически совпадают (рис. 1, а), что позволило использовать независимо оба метода для получения кинетических данных. На рис. 1, б приведены те же кинетические кривые, переисчисленные в условном времени φ , где условное время связано с обычным соотношением $d\varphi = mdt$ [18].

Влияние концентрации инициатора. Исследована полимеризация Ак при -40° в области концентраций НН $(6,15-50) \cdot 10^{-3}$ моль/л. Получено семейство кинетических кривых $x-\varphi$ (три кривых приведены на рис. 1, б), которые проходят через начало координат и имеют линейный характер вплоть до конверсии 50–70%. При более высокой конверсии кривые отклоняются вправо. Из величины наклона линейных участков при $x = 0,1$ рассчитаны скорости полимеризации ($v_{0,1}$). Кривая $\lg v_{0,1}$ —

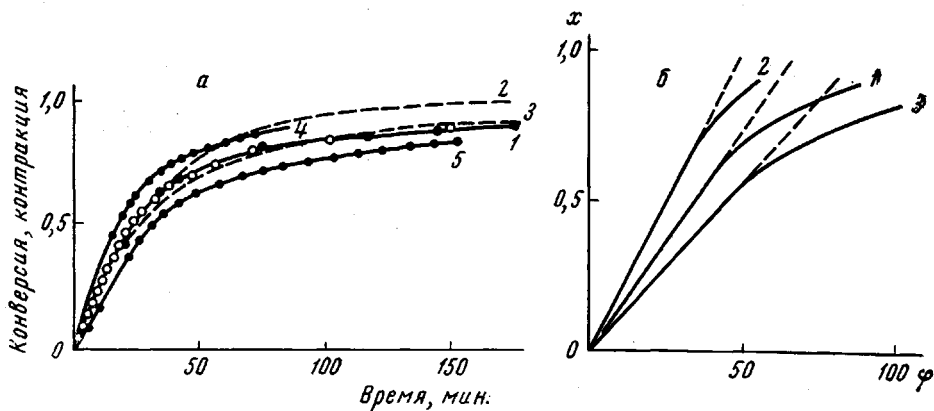


Рис. 1. а — Кинетические кривые при -40° , $m_0 = 2$ моль/л:

1 — экспериментальная кривая, $n_0 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л (● — dilatометрические, ○ — гравиметрические данные); 2 — расчетная кривая (для безобрывного механизма), $k_p = 2$ л/моль · мин, $n_0 = 1,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 3 — расчетная кривая, $k_p = 2$; $k_0 = 0,01$; $n_0 = 1,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 4 — экспериментальная кривая, $n_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 5 — экспериментальная кривая, $n_0 = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л

б — Кривые конверсия — условное время при -40°

$m_0 = 2$ моль/л и n_0 (моль/л): 1 — $1,4 \cdot 10^{-2}$; 2 — $5 \cdot 10^{-2}$; 3 — $6 \cdot 10^{-3}$. Пунктирные прямые соответствуют безобрывному механизму

$\lg n_0$ приведена на рис. 2. Все экспериментальные точки в пределах погрешности опыта лежат на одной прямой, тангенс угла наклона которой с осью абсцисс равен 0,55.

Влияние концентрации мономера. Изучена полимеризация Ак при -40° и постоянной концентрации инициатора с изменением концентрации мономера в области 0,5–4 моль/л. При построении кривой $\lg v_{0,1} - \lg m_0$ экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на одну прямую.

вплоть до концентрации мономера 2 моль/л (рис. 2) при тангенсе угла наклона 1,32. При концентрациях акролеина 3 и 4 моль/л экспериментальные величины $\lg v_{0,1}$ ложатся выше прямой, что, по-видимому, связано с нарушением изотермичности полимеризационной системы. Действительно, при полимеризации Ак при концентрации 3 моль/л в ампуле, в которой улучшена теплопередача, полученная величина $\lg v_{0,1}$ легла на прямую линию.

Влияние температуры. Изучено влияние температуры на кинетику полимеризации Ак в области температур -60 — 20° . Установлено, что с изменением температуры характер кривых x — τ меняется, но особенно наглядно эти изменения проявляются на кривых x — φ (рис. 3, а и б). Если для низкотемпературных кинетических кривых x — φ характерно наличие большого линейного участка, проходящего через начало координат, и лишь при конверсиях 50—70% кривые отклоняются вправо, то с повышением температуры более резкий загиб кривой вправо появляется при меньших конверсиях. В области температур -10 — 20° линейный участок на кривой x — φ либо вовсе отсутствует, либо не превышает по оси ординат конверсии 20%. На кинетических кривых, полученных при -60° из дилатометрических изме-

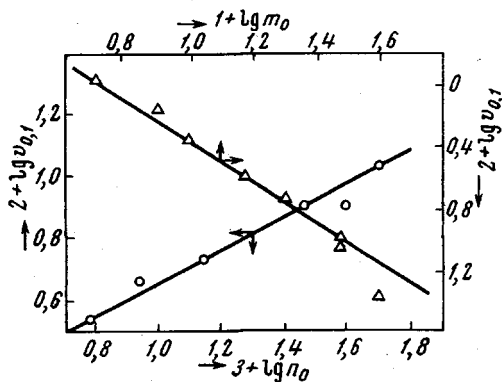


Рис. 2. Скорость полимеризации при конверсии 0,1 как функция начальной концентрации НН ($m_0 = 2$ моль/л) и начальной концентрации Ак ($n_0 = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при -40°

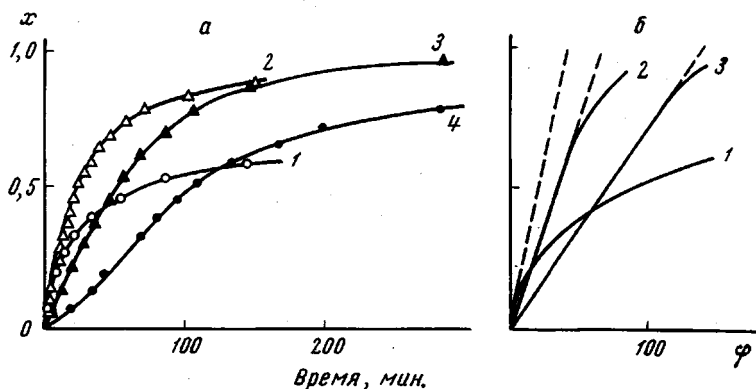


Рис. 3. Влияние температуры на характер кинетических кривых конверсия—время (а) и конверсия—условное время (б) при $m_0 = 2$ моль/л и n_0 (моль/л). 1— $1,5 \cdot 10^{-2}$, 0° ; 2— $1,4 \cdot 10^{-2}$, -40° ; 3— $1,5 \cdot 10^{-2}$, -50° ; 4— $1,5 \cdot 10^{-2}$, -60° . Пунктирные кривые получены экстраполяцией линейных участков на кинетических кривых, наблюдаемых в начале процесса, и соответствуют расчетным кривым для безобрывного механизма

рений, наблюдается индукционный период, который отсутствует при более высоких температурах. По-видимому, его появление связано со значительной вязкостью системы при этой температуре, что затрудняет полное и быстрое смешение и стекание компонентов в двухсекционной ампуле, либо с частичным выпадением исходного НН в осадок.

Для изучения кинетики полимеризации монофункциональных мономеров в жидкой фазе обычно применяют дилатометрический или гравимет-

роста оба типа активных центров могут присоединять молекулы Ак в результате взаимодействия обеих функциональных групп с константами скоростей k_{11} , k_{12} , k_{22} и k_{21} . В таком случае полимеризация Ак должна формально рассматриваться как сополимеризация двух изомерных мономеров, имеющих различную реакционную способность. Такой подход значительно усложняет анализ кинетических данных. Например, вместо нахождения одной константы скорости роста в случае гомополимеризации появляется необходимость нахождения четырех констант в случае сополимеризации. Однако на основании найденного постоянного отношения числа звеньев различной структуры, вошедших в полимерную цепь в любой момент времени, можно ввести некоторую эффективную величину константы скорости роста (k_p), которая будет определяться суммой аддитивных вкладов элементарных скоростей роста по уравнению

$$k_p = \sum_{n=1}^4 C_{\Pi} k_{ij}, \text{ где } k_{ij} \text{ — константа скорости присоединения } i\text{-того типа мономерной молекулы (функциональной группы) к } j\text{-тому типу активного центра, } C_{\Pi} \text{ — доля рассматриваемой реакции в общем балансе реакции роста цепи, } i, j = 1, 2.$$

Аналогично введем эффективную константу скорости инициирования (k_i), где $k_i = \sum_{n=1}^2 C_{\Pi}' k_i$, k_i — константа скорости присоединения Ак по i -той функциональной группе, и $i = 1, 2$. Введение эффективных констант (в дальнейшем для кратности просто констант) позволяет описать стадии зарождения и роста полимерных цепей двумя константами вместо шести.

Если в процессе полимеризации Ак имели бы место только две вышеупомянутые реакции, то, согласно [19], кинетическая кривая $x - \varphi$ могла бы быть описана уравнением (1):

$$x = \frac{(k_p - k_i) n_0}{k_i m_0} \left[\frac{k_i k_p}{k_p - k_i} \varphi + \exp(-k_i \varphi) - 1 \right] \quad (1)$$

Возможны три частных случая, когда реакционная способность НН больше, равна или меньше таковой образовавшихся активных центров.

Случай 1. Если $k_i > k_p$, то уравнение (1) приобретает вид:

$$x = \frac{n_0}{m_0} [k_p \varphi - \exp(-k_i \varphi) + 1] \quad (2)$$

а. Если при сравнительно небольшой глубине полимеризации (до 30–40%) справедливо неравенство $k_i \varphi \geq 4$, $\exp(-k_i \varphi) \ll 1$, то выше некоторого значения x зависимость $x - \varphi$ становится линейной (рис. 4, кривая 1) и может быть описана уравнением $x = n_0 / m_0 (k_p \varphi + 1)$, причем, экстраполируя линейный участок до пересечения с осью ординат, получим $x = n_0 / m_0$.

б. Если члены $k_i \varphi \leq 0,2$, то экспоненциальный член в уравнении (2) можно разложить в ряд, и, используя первые два члена разложения, получим $x = (k_i + k_p) \frac{n_0}{m_0} \varphi$.

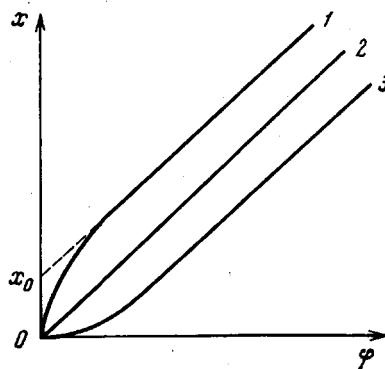


Рис. 4. Кинетические кривые для безобрывного механизма:

1 — $k_i > k_p$, 2 — $k_i = k_p$, 3 — $k_i < k_p$

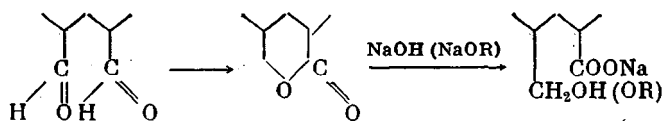
Нетрудно видеть, что из наклона линейных участков кривой $x - \varphi$ при $k_{и\varphi} \geq 4$ и $k_{и\varphi} \leq 0,2$ легко определить величины обеих констант.

Случаи 2 и 3, когда $k_{и} = k_p$ и $k_{и} < k_p$, рассмотрены в [19] (рис. 4, кривые 2 и 3).

При сравнении экспериментальных кривых $x - \varphi$ с расчетными, полученными с учетом стадий зарождения и роста цепи, видно, что двухступенчатый безобрывный механизм полимеризации хорошо описывает процесс в области температур $-60-20^\circ$ вплоть до конверсии 50–70% (рис. 1, б) при $k_{и} \geq k_p$. Поскольку использовались относительно высокие концентрации НН, когда n_0/m_0 и, соответственно, $x_0 \leq 0,025$, то кинетические кривые $x - \varphi$ и $x - \tau$ при $k_{и} > k_p$ и $k_{и} = k_p$ практически неразличимы. В этом случае разумно допустить, что $k_{и} = k_p$. Тогда при любых конверсиях сохраняется неравенство $(x_{эксп} - x_{расч}) \leq 0,025$, т. е. отклонение между экспериментальными и расчетными кривыми не превышает погрешности опыта.

Как уже было отмечено, все экспериментальные кривые $x - \varphi$, начиная с определенных значений x , отклоняются вправо от расчетных кривых, полученных для безобрывного механизма. Введение новой порции Ак в ампулу, простоявшую после завершения полимеризации несколько суток (опыты проводили в цельнопапаянных ампулах), сопровождается полимеризацией со значительно меньшей скоростью по сравнению с ожидаемой из обрывного механизма. Этот факт экспериментально доказывает существование реакции необратимого обрыва активных центров в процессе полимеризации Ак, имеющей существенно иную природу по сравнению с актами присоединения по $C=C$ - и $C=O$ -связям. Нетрудно предвидеть, что с уменьшением нуклеофильности реакционного центра может утратиться его способность раскрывать кратные связи, т. е. может произойти процесс необратимой гибели активного центра. Такое уменьшение нуклеофильности должно произойти при увеличении делокализации отрицательного заряда аниона, например, при образовании карбоксильной группы.

Ранее было показано, что при взаимодействии гидроокиси щелочных металлов с полиметакролеином, полученным на радикальных инициаторах, в результате реакции Канниццаро образуется карбоксилатно-спиртовая структура [20]. Реакция Канниццаро, в свою очередь, состоит из двух последовательных реакций: образования лактонного кольца и раскрытия кольца под действием щелочи [21]:

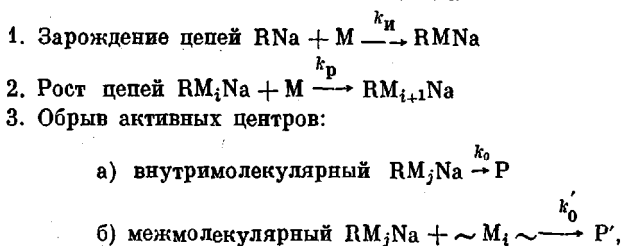


Возможность образования лактонных колец в процессе анионной полимеризации метакролеина подтверждена ранее [14, 15]. О расщеплении сложнэфирных групп в процессе полимеризации при взаимодействии с металлоорганическими соединениями было указано Котманом [22]. Эти факты позволяют предположить, что реакция необратимого обрыва активных центров в процессе полимеризации Ак заключается в расщеплении сложнэфирной группы лактонного кольца под действием металлоорганических соединений или алкоголятов. Для кинетического учета обрыва необходимо знать, какая из стадий определяет общую скорость реакции Канниццаро. Хотя данные о протекании реакции в среде ТГФ отсутствуют, имеются основания полагать, что определяющей стадией, как и в спиртовой среде [23], является стадия расщепления лактонного кольца. Нахождение в полиакролеине лактонных структур подтверждает это предположение [21].

Учитывая возможность как внутримолекулярного, так и межмолекулярного обрыва активных центров с константами скоростей k_0 и k_0' , соот-

ответственно, весь процесс полимеризации можно представить следующей схемой

Схема 2



где P, P' — полимерные цепи, содержащие карбоксильные группы.

Для установления механизма реакции обрыва проанализируем кривые относительной убыли активных центров (Y) от времени, где $Y = \frac{n_0 - n}{n_0}$; n — концентрация активных центров, определяемая из накло-

на кривых $x-\varphi$, имеющих вид $x = k_p \frac{n}{m_0} \varphi$. В случае безобрывного механизма или в начале процесса полимеризации, когда $n = n_0$, имеем уравнение прямой вида $x = k_p \frac{n_0}{m_0} \varphi$. Если процесс полимеризации со-

провождается гибелью активных центров, то с ростом φ кривая загибается вправо. Аналогичное отклонение кривой будет наблюдаться при уменьшении коэффициента активности центров роста во времени. В случае понижения скорости полимеризации в результате действия обоих факторов графически определяемая величина n представляет активность центров полимеризации и равна произведению их коэффициента активности на истинную концентрацию. В данном сообщении используем допущение о независимости величины коэффициента активности центров роста от длины полимерных цепей, т. е. от продолжительности полимеризации. В этом случае загиб кинетической кривой $x - \varphi$ вправо будет определяться исключительно гибелью активных центров, и из изменения угла наклона кривой можно в любой момент времени определить величину n , а следовательно, и величину Y .

Исходя из постулированного механизма обрыва, величина Y может быть связана со временем следующим уравнением:

$$Y = 1 - \exp[-(k_0 + k'_0 n_0)\tau] \quad (3)$$

Если справедливо неравенство $(k_0 + k'_0 n_0)\tau \leq 0,2$, то приведенное уравнение превращается в уравнение прямой, проходящей через начало координат, вида $Y = (k_0 + k'_0 n_0)\tau$. Из наклона прямой можно определить величину $(k_0 + k'_0 n_0)$.

Кривая $Y - \tau$, построенная из экспериментальной кривой $x - \varphi$, приведена на рис. 5, а (кривая 1). Эта кривая, в отличие от ожидаемой из уравнения (3) кривой, не проходит через начало координат. Такой факт может быть интерпретирован следующим образом. На первой стадии реакции после введения инициатора наблюдается безобрывный процесс полимеризации. Реакция обрыва начинает проявляться после достижения определенной глубины полимеризации. Анализ кинетических кривых, полученных при различных температурах, показывает, что предельная глубина полимеризации, после достижения которой начинает проявляться реакция гибели активных центров, резко падает с повышением температуры. Из наклона кривой $Y - \tau$ при малых значениях τ может

быть определена величина $k_0 + k_0'n_0$. Однако поскольку при построении такой кривой в области малых τ возможны значительные погрешности, после оценки порядка величины ($k_0 + k_0'n_0$) по предложенному методу более точное ее значение может быть установлено путем подбора. Например, для -40° и $n_0 = 1,43 \cdot 10^{-2}$ моль/л величина $k_0 + k_0'n_0$ достигает $1 \cdot 10^{-2}$ мин $^{-1}$. Кривая $Y - \tau$, рассчитанная по уравнению (3), приведена на рис. 5, а (кривая 2).

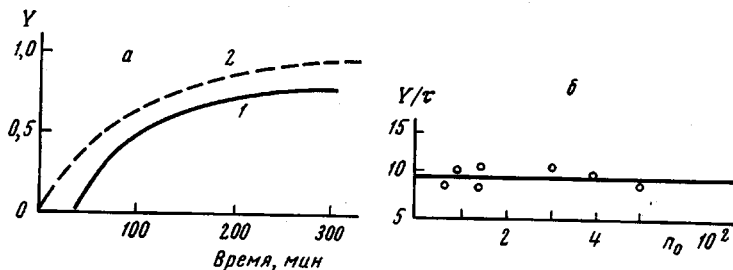


Рис. 5. а — Кинетические кривые убыли активных центров: 1 — рассчитана из экспериментальной кривой, $m_0 = 2$ моль/л; $n_0 = 1,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, -40° , 2 — рассчитана по уравнению (3); $k_0 = 1 \cdot 10^{-2}$; б — относительная концентрация активных центров при постоянной продолжительности полимеризации от начальной концентрации ИИ, $m_0 = 2$ моль/л, -40°

Для раздельного нахождения обеих констант построим график зависимости величины Y/τ от n_0 (рис. 5, б). Из величины отрезка, отсекаемого на оси ординат прямой, можно определить k_0 , а из тангенса угла наклона — k_0' . Из анализа полученной прямой можно сделать вывод, что реакция обрыва активных центров происходит либо исключительно по мономолекулярному механизму, либо при участии обоих механизмов; при этом в последнем случае величины обеих констант обрыва должны быть одного порядка. Общее кинетическое уравнение, связывающее конверсию со временем, может быть представлено в виде:

$$x = 1 - \exp\left(-\frac{k_p n_0}{k_0 + k_0' n_0} \{1 - \exp[-(k_0 + k_0' n_0) \tau]\}\right) \quad (4)$$

Так как $k_0' n_0 \ll k_0$, то уравнение (4) можно представить в виде:

$$x = 1 - \exp\left\{-\frac{k_p n_0}{k_0} [1 - \exp(k_0 \tau)]\right\} \quad (5)$$

При малых значениях τ , когда члены $k_0 \tau \leq 0,2$ и $k_p n_0 \tau \leq 0,2$, уравнение (5) может быть представлено в виде $x = k_p n_0 \tau$. Величина k_p может быть определена из угла наклона прямолинейного участка кривой $x - \tau$ при малых значениях τ . Однако этот способ может привести к большим погрешностям в определении величины k_p , поскольку кинетические кривые $x - \tau$ при малых τ могут быть в какой-то мере искажены за счет эффекта стекания и растянутого во времени смещения компонентов двухсекционных ампул. Более удобно величину k_p определять из прямолинейного участка кривой $x - \phi$. Полученные таким образом величины k_p для -40° в зависимости от начальной концентрации ИИ приведены ниже ($m = 2$ моль/л, -40°).

$n_0 \cdot 10^2$ (моль \cdot л $^{-1}$)	5,0	4,0	3,9	2,9	1,4	0,88	0,62
k_p (л \cdot моль $^{-1} \cdot$ мин $^{-1}$)	1,20	1,12	1,25	1,54	2,21	2,90	3,09

Установлено, что с увеличением разбавления величина k_p возрастает. Аналогичные изменения величины k_p наблюдаются так же в случае анионной полимеризации других систем, например, при полимеризации сти-

рола в среде ТГФ [24]. В случае отсутствия явления ассоциации активных центров увеличение k_p с разбавлением может быть обусловлено увеличением степени диссоциации ионных пар на более реакционные, по сравнению с ионными парами, свободные ионы [25].

Если диссоциацию ионных пар на свободные ионы представить в виде $\sim M^\ominus Na^\oplus \rightleftharpoons \sim M^\ominus + Na^\oplus$, где K — константа равновесия между ионными парами и свободными ионами, то согласно [25] экспериментально определяемые величины k_p будут зависеть от начальной концентрации инициатора по уравнению $k_p = k_p' + k_p'' K^{1/2} n_0^{-1/2}$, где k_p' и k_p'' — константы скорости роста на ионных парах и чистых ионах соответственно.

На рис. 6 приведена зависимость k_p от $n_0^{-1/2}$. Экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямую линию. Точка пересечения прямой с осью ординат дает величину k_p' , равную $0,16 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Из величины наклона прямой можно определить величину $k_p'' \cdot K^{1/2}$, достигающую при -40° $0,21 \text{ л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1}$. Поскольку мы не располагаем данными о величине K , мы не можем оценить величину k_p'' .

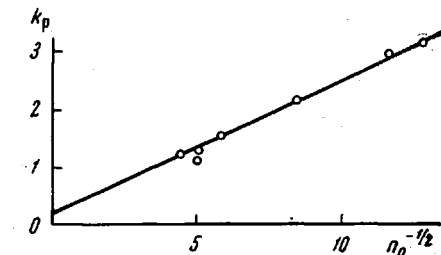


Рис. 6. Зависимость величины k_p от $n_0^{-1/2}$ при -40° , $m_0 = 2 \text{ моль/л}$

На основании дробного порядка реакции по исходному НН, а также из вида кривой $k_p - n_0^{-1/2}$ (рис. 6) следует, что в процессе роста полимерных цепей участвуют как ионные пары, так и свободные ионы.

Расчитанные по уравнению (5) кривые $x - \tau$ в общем правильно передают характер процесса полимеризации Ак (рис. 1, а, кривая 3), но соответствие между расчетными и экспериментальными кривыми при некоторых величинах конверсии недостаточно хорошее, по-видимому, вследствие недостаточного полного учета реакции гибели активных центров.

Выводы

1. Впервые исследована кинетика полимеризации акролеина в присутствии натрийнафтила в среде тетрагидрофурана в широкой области температур (-60 — 20°).

2. Показано, что в процессе анионной полимеризации акролеина наряду со стадиями зарождения и роста полимерных цепей имеется стадия необратимой гибели активных центров.

3. Предложено кинетическое уравнение, правильно передающее характер процесса полимеризации, с учетом стадий роста и гибели активных центров.

4. Установлено, что в процессе роста полимерных цепей участвуют как ионные пары, так и свободные ионы. Определены значения k_p' и $k_p'' K^{1/2}$ для процесса полимеризации акролеина на натрийнафтиле при -40° .

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, И. В. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Высокомолек. соед., 4, 1537, 1962.
2. R. C. Schulz, Kunststoffe, 51, 778, 1961.
3. R. C. Schulz, H. Cherdron, W. Kern, Makromolek. Chem., 24, 144, 1957.
4. М. М. Котон, И. В. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Л. Я. Мадорская, Е. И. Покровский, Высокомолек. соед., 8, 1389, 1966.
5. Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, изд-во «Мир», 1965, гл. 2.

6. И. В. Андреева, М. М. Котон, К. А. Ковалева, *Высокомолек. соед.*, **4**, 528, 1962.
7. Б. Ю. Айнбиндер, В. Я. Кривнов, *Теоретич. и эксперим. химия*, **1**, 707, 1965.
8. R. C. Schulz, W. Passann, *Makromolek. Chem.*, **60**, 139, 1963.
9. R. C. Schulz, G. Wegner, W. Kern, *Makromolek. Chem.*, **100**, 208, 1967.
10. М. М. Котон, И. В. Андреева, Ю. П. Гетманчук, *Докл. АН СССР*, **153**, 836, 1964.
11. J. N. Kogal, *Makromolek. Chem.*, **62**, 148, 1963.
12. В. В. Америк, Б. А. Кренцель, М. В. Шишкина, *Высокомолек. соед.*, **7**, 1713, 1965.
13. В. В. Америк, Б. А. Кренцель, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1965, 2081.
14. М. М. Котон, И. В. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Л. Я. Мадорская, Е. И. Покровский, А. И. Кольцов, В. А. Филатова, *Высокомолек. соед.*, **7**, 2039, 1965.
15. И. В. Андреева, М. М. Котон, Ю. П. Гетманчук, Л. Я. Мадорская, Е. И. Покровский, А. И. Кольцов, *J. Polymer Sci.*, **C16**, 1409, 1967.
16. I. Nagai, T. Nakajima, *Montly J. Inst. Industr. Sci. Univ. Tokyo*, **15**, 366, 1963.
17. А. А. Коротков, А. Ф. Подольский, *Высокомолек. соед.*, **8**, 332, 1966.
18. R. Ginnell, R. Simha, *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 706, 715, 1943.
19. А. А. Коротков, А. Ф. Подольский, *Высокомолек. соед.*, **8**, 332, 1966.
20. И. В. Андреева, М. М. Котон, Ю. П. Гетманчук. XI научная конференция ИВС АН СССР, 1964 г., Тезисы докладов.
21. И. В. Андреева, А. И. Турбина, М. М. Котон, *Докл. АН СССР*, **177**, 1363, 1967.
22. J. D. Cotman, *J. Polymer Sci.*, **A4**, 3120, 1966.
23. L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, 1940, p. 352.
24. D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee et al., *J. Phys. Chem.*, **69**, 612, 1965.
25. M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 533, 1306, 1963.

KINETICS OF ACROLEIN POLYMERIZATION WITH SODIUMNAPHTYL IN TETRAHYDROFURAN MEDIUM

I. V. Andreeva, M. M. Koton, Yu. V. Medvedev

Summary

For the first time kinetics of acrolein anionic polymerization initiated with sodiumnaphthyl in tetrahydrofuran medium and at temperatures -60 – -20°C have been studied. Reaction of irreversible decay of active centers accelerated at higher temperatures has been discovered. Kinetic equation reasonably accounting for conversion—time curves has been proposed. Propagation proceeds through ion pairs as well as free ions.