

УДК 66.095.26:678.55

ВЛИЯНИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
ТЕТРАГИДРОФУРАНА И ОКИСИ ПРОПИЛЕНА
НА ТЕТРАГИДРОФУРАНАТЕ ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА

А. И. Кузаев, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина,
Г. А. Миронцева, С. Г. Энтелис

За последнее время в литературе появилось значительное число работ, посвященных сополимеризации тетрагидрофурана (ТГФ) с трехчленными циклическими эфирами [1—7]. Продукты сополимеризации ТГФ с окисью этилена [1] и окисью пропилена (ОП) [2, 3], имеющие относительно низкий молекулярный вес и содержащие на обоих концах макромолекулы гидроксильные группы, находят применение в качестве сырья для производства полиуретановых каучуков.

Хотя работы по сополимеризации ТГФ и ОП [2—4] посвящены, в основном, синтезу полиэфирдиолов, значительный интерес представляют вопросы, связанные с выяснением роли гликолов, вводимых в реакцию с целью регулирования молекулярного веса, в процессах инициирования и обрыва цепи. Об этом свидетельствуют и данные работы [5] по изучению кинетики сополимеризации ТГФ и ОП в присутствии 1,2-пропилен-, 1,3-пропилен- и 1,4-бутиленгликолов.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния этиленгликоля (ЭГ) на кинетику сополимеризации ТГФ и ОП в 1,2-дихлорэтане (ДХЭ) в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$ в качестве катализатора.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Тетрагидрофуран выдерживали над КОН в течение 5 суток и разгоняли на колонке. Фракцию с т. кип. 65,5—66° высушивали металлическим натрием в течение двух суток и снова разгоняли на колонке (80 теоретических тарелок); отбирали фракцию с т. кип. 66°. Чистоту ТГФ проверяли хроматографически; влажность по Фишеру менее 0,01 вес. %.

Окись пропилена высушивали хлористым кальцием и перегоняли. Фракцию с т. кип. 34—35° высушивали гидридом кальция и фракционировали над ним же на колонке. Фракция с т. кип. 34,5—35°, как было установлено хроматографически, не содержит примесей; влажность по Фишеру менее 0,01 вес. %.

Дихлорэтан технический высушивали свежепрокаленным хлористым кальцием и разгоняли на колонке. Фракцию с т. кип. 84° подвергали вторичному высушиванию и снова разгоняли; содержание влаги по Фишеру не более 0,01 вес. %.

Тетрагидрофуранат фтористого бора получали насыщением очищенного ТГФ газообразным BF_3 . Полученный комплекс разгоняли, отбирая фракцию с т. кип. 69—71°/4 мм.

Этиленгликоль разгоняли в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 83—85°/4 мм; влажность по Фишеру не более 0,01 вес. %.

n-Бутанол очищали по методу Кларка [8]. Отобранная фракция с т. кип. 117° имела влажность по Фишеру 0,012 вес. %.

Определение молекулярного веса (M_n) сополимеров проводили по содержанию концевых гидроксильных групп в расчете на бифункциональность [9] и збулиоскопически на дифференциальном збулиометре Рей с учетом изменения константы прибора в некотором интервале молекулярных весов.

Измерение скорости полимеризации. Сополимеризацию ТГФ и ОП проводили в избытке ДХЭ ($[\text{ДХЭ}] = 67$ об. %) при 10°. Концентрация $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$ составляла 0,02 моль/л, за исключением случаев, которые далее специально отмечены.

Для поддержания изотермических условий процесс проводили в металлическом реакторе, снабженном мешалкой, термостатирующей рубашкой, термопарой для контроля температуры, пробоотборником, воронкой для загрузки исходных веществ и системой для продувки сухим азотом. Исследование кинетики сополимеризации проводили двумя методами: методом отбора проб с последующим хроматографическим разделением реакционной смеси и методом отбора проб с последующим выделением сополимера. Последний заключался в том, что пробы промывали дистиллированной водой для удаления BF_3 , полимер отделялся от промывных вод и сушили до постоянного веса в вакууме при 60° .

Хроматографический анализ реакционной смеси проводили на хроматографе марки «Цвет» с колонкой длиной 1 м. В качестве детектора использовали катарометр. Газ-носитель — гелий. Температура тёrmостата 60° , испарителя — 75° . Насадка колонки состояла из твердой (кирпич, кизельгур) и жидкой (смесь СКГ, триэтиленгликоля и трикрезилфосфата) фаз. При указанных условиях тройная смесь, состоящая из ОП-ТГФ и ДХЭ, разделялась со следующими временами удерживания: ОП — 2,5 мин., ТГФ — 9 мин. и ДХЭ — 14 мин.

Калибровку прибора производили на искусственных смесях, подготовленных в ампулах с пробками из самоуплотняющейся резины, что позволяет избежать потери легколетучего компонента при отборе пробы. Объем пробы, вводимой в хроматограф, составлял от 2 до 12 микролитров. Количество вводимой пробы не влияет на отношение площадей под пиками ОП ($S_{\text{оп}}$) и ТГФ ($S_{\text{тгф}}$) к $S_{\text{ДХЭ}}$. Анализ пробы, отобранный из реактора (остановку реакции производили пиридином), позволяет вычислить остаточные концентрации ТГФ и ОП в растворе и таким образом наблюдать и за кинетикой расходования мономеров, и за кинетикой накопления полимера.

Кинетические кривые накопления полимера, построенные по данным хроматографии и весового метода, совпадают.

Результаты эксперимента

Влияние концентрации катализатора на скорость сополимеризации. На рис. 1 представлены кинетические кривые накопления полимера и расходования сомономеров в зависимости от концентрации катализатора, из которого видно, что во всех случаях реакция заканчивается после израсходования ОП на одной и той же глубине, соответствующей 93 %-ному выходу сополимера и независящей от концентрации катализатора. Остаточная концентрация ТГФ при этом составляет 0,28 моль/л.

По наклону начальных участков кинетических кривых расходования мономеров были вычислены начальные скорости расходования ТГФ ($w_0^{\text{тгф}}$) и ОП ($w_0^{\text{оп}}$). Суммированием $w_0^{\text{тгф}}$ и $w_0^{\text{оп}}$ находили начальную скорость сополимеризации (w_0^c). w_0^c , $w_0^{\text{тгф}}$ и $w_0^{\text{оп}}$ линейно зависят от концентрации катализатора. Следует отметить, что значения $w_0^{\text{тгф}}$ и $w_0^{\text{оп}}$ близки по величине. Полученные результаты находятся в соответствии с

Таблица 1

Влияние исходного состава на выход и состав сополимера, начальную скорость и время завершения сополимеризации

Мольная доля ОП в исходной смеси	[ТГФ- BF_3], моль/л	Время завершения реакции, мин.	Выход сополимера, %	Мольная доля ОП в сополимере	[ТГФ] _{ост} , моль/л	w_0^c , моль/л·мин
0,74	0,02	280	100	0,74	0	0,12
0,67	0,02	240	100	0,67	0	0,129
0,54	0,02	150	97	0,55	0,10	0,13
0,50	0,02	158	94	0,54	0,23	0,11
0,50	0,10	31	93	0,54	0,28	0,51
0,38	0,02	180	90	0,41	0,45	0,150
0,28	0,02	120	75	0,37	1,03	0,087
0,20*	0,10	48	70	0,28	1,80	0,84
0,17	0,02	180	52	0,35	2,10	0,064
0,16	0,10	60	67	0,24	1,96	0,29
0,12*	0,02	—	55	0,24	2,00	0,045
0,0	0,1	2 суток	0	—	4,1	—

* Концентрация ДХЭ 50 об. %.

ранее опубликованными данными о сополимеризации ТГФ и ОП [5] и подтверждают порядок реакции по катализатору.

Влияние исходного состава на конечный выход сополимера. На рис. 2 представлены кинетические кривые расходования ТГФ и ОП при постоянной концентрации катализатора и различных исходных соотношениях ТГФ : ОП. В то время, как ОП вступает в полимер полностью, ТГФ расходуется нацело лишь при сополимеризации исходных смесей, обогащенных ОП. В этом случае выход сополимера составляет 100% (табл. 1). По мере уменьше-

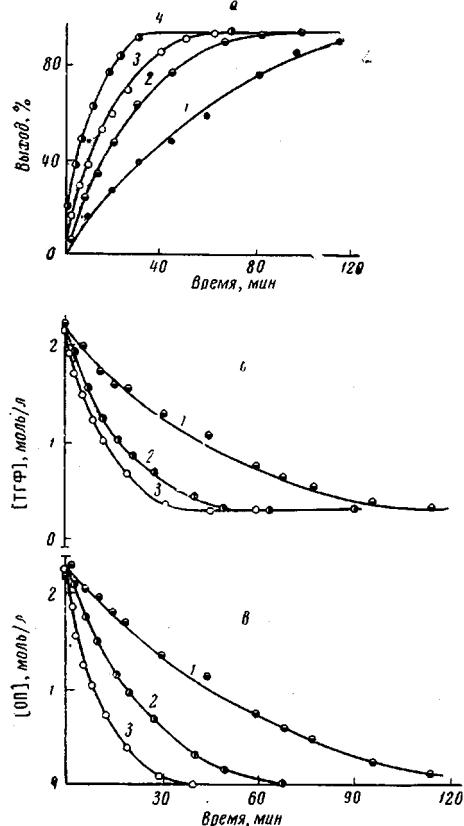


Рис. 1. Кинетика накопления сополимера (a) и расходования мономеров (б, в) при различных концентрациях катализатора

ТГФ/ОП = 1; $[BF_3 \cdot TG\Phi]$ (моль/л): 1 — 0,02; 2 — 0,03 (а) и 0,05 (б, в); 3 — 0,05 (а) и 0,1 (б, в); 4 — 0,1

ния содержания ОП в исходной смеси остаточная концентрация ТГФ ($[TGF]_{ост}$) возрастает и выход сополимера уменьшается. Предельное значение $[TGF]_{ост}$, равное 1,9—2,0 моль/л, характеризует равновесную полимеризацию ТГФ [10].

Зависимость скорости сополимеризации от состава. В табл. 1 приведены значения начальной скорости сополимеризации ТГФ и ОП для различных исходных составов. Известно [11], что в отсутствие добавок а-окисей гомополимеризация ТГФ на эфиратах фтористого бора не происходит. При незначительных добавках ОП начальная скорость возрастает, и при $[OP] \geq [BF_3 \cdot TG\Phi]$ значение w_0^c становится равным скорости гомополимеризации ТГФ. Дальнейшее увеличение содержания ОП в исходной смеси мономера приводит к максимуму w_0^c , а затем скорость сополимеризации понижается до величины скорости гомополимеризации ОП.

На рис. 3 представлены зависимости скорости расходования ТГФ и ОП от их концентраций при сополимеризации, из которых видно, что скорость расходования ТГФ при совместной полимеризации выше, чем при гомополи-

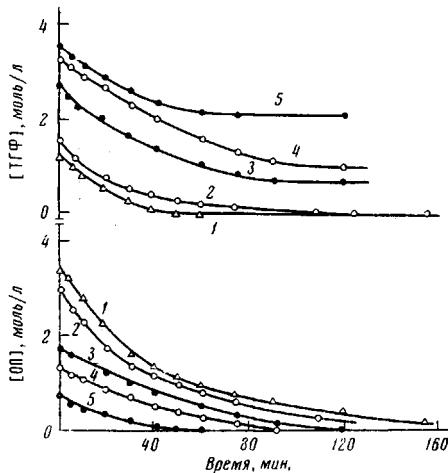


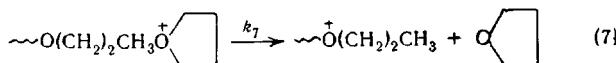
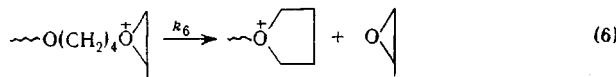
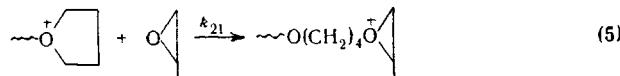
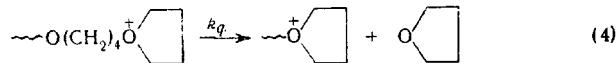
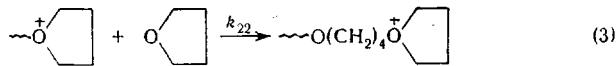
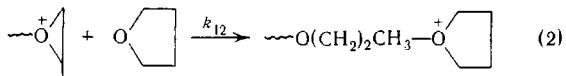
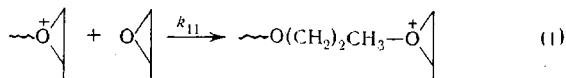
Рис. 2. Кинетика расходования мономеров при их различном исходном соотношении. Мольное соотношение ОП : ТГФ:

1 — 2,8; 2 — 2,0; 3 — 0,6; 4 — 0,4; 5 — 0,2

лимеризации; это свидетельствует о более высокой активности ТГФ в сравнении с ОП.

Константы скоростей роста цепи. Из конечных участков кинетических кривых для составов, обогащенных ТГФ или ОП, были определены, соответственно, скорости расходования ТГФ ($-d[\text{ТГФ}]/dt$) и ОП ($-d[\text{ОП}]/dt$). Из зависимости $-d[\text{ТГФ}]/dt$ от $[\text{ТГФ}] - [\text{ТГФ}]_p$ ($[\text{ТГФ}]_p$ при 10° составляет $2,0 \text{ моль/л}$) было получено значение константы скорости гомополимеризации ТГФ, равное $1,03 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль\cdotсек}$. Значение константы скорости гомополимеризации ОП, найденное из зависимости $\lg w^{\text{оп}}$ от $\lg [\text{ОП}]$, при $10^\circ - 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль\cdotсек}$.

С учетом равновесного характера полимеризации ТГФ можно написать общую схему реакций, протекающих при сополимеризации ТГФ и ОП.



Данная схема была обсчитана на электронно-вычислительной машине (ЭВМ). Расчет показал, что реакции (6) и (7) в системе не протекают, т. е.

тетрагидроурановый конец макромолекулы может деполимеризоваться лишь в случаях предшествующего аналогичного звена: оксипропиленовый конец в этом случае не деполимеризуется. Реакции (1) — (5) полностью описывают сополимеризацию ТГФ и ОП со следующими значениями констант скорости (л/моль\cdotсек): $k_{11} = 1 \cdot 10^{-2}$, $k_{12} = 2 \cdot 10^{-4}$, $k_{22} = 1 \cdot 10^{-2}$, $k_{21} = 2 \cdot 10^{-2}$, $k_{\text{деп}} = 2 \cdot 10^{-2}$. На рис. 4 показано соответствие между экспериментальной кинетической кривой сополимеризации (сплошная линия) и данными, полученными расчетным путем (точки).

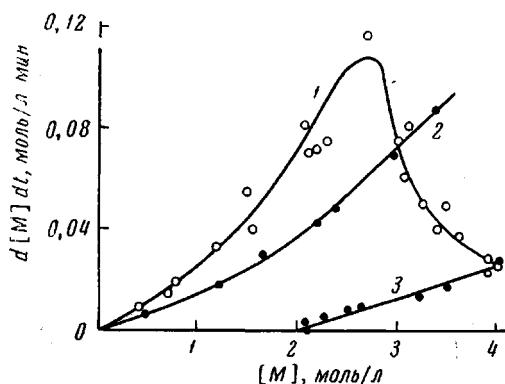


Рис. 3. Зависимость скорости расходования ТГФ (1) и ОП (2) при их сополимеризации и ТГФ (3) при гомополимеризации от концентрации мономеров

Для других составов экспериментально полученные результаты также удовлетворительно описываются указанными константами. Сравнение констант скорости реакции полимеризации ТГФ и реакции деполимеризации политетрагидрофурана, полученных в данной работе, с имеющимися в литературе [12, 13], показывает хорошее совпадение.

Относительные активности мономеров при сополимеризации ТГФ и ОП, которые получены из отношения соответствующих констант, определенных расчетным путем на ЭВМ, дают значения: $r_{\text{оп}} = 0,05 - 0,065$ и $r_{\text{тгф}} = 0,5 - 0,55$. Эти величины находятся в хорошем соответствии со значениями, полученными из данных о зависимости состава сополимера от состава исходной смеси (рис. 5). Относительные активности мономеров, полученные в [14]: $r_{\text{оп}} = 0,1 \pm 0,1$ и $r_{\text{тгф}} = 0,5 \pm 0,1$.

ТГФ при сополимеризации с ОП более активен, так же как и при сополимеризации с эпихлоргидрином [6, 7] и окисью этилена [1].

Согласно [5], $r_{\text{оп}} = 1,5$ и $r_{\text{тгф}} = 0,6$, т. е. ОП активнее ТГФ при их совместной полимеризации. Этот результат связан с тем, что авторы исследовали сополимеризацию ТГФ и ОП в присутствии гликолей, которые, образуя комплексы с BF_3 , способствуют (как будет показано ниже) преимущественно-

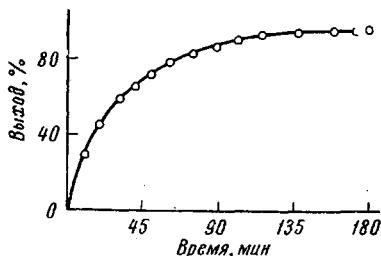


Рис. 4. Кинетика накопления сополимера при ТГФ: ОП = 0,86. Сплошная линия — экспериментальная кривая; точки получены расчетным путем

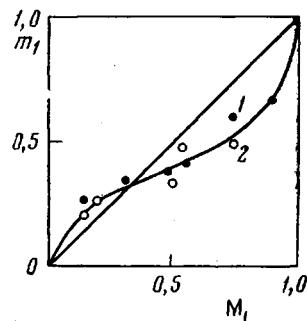


Рис. 5. Кривая состава сополимера
 M_1 — мольная доля ОП в исходной смеси, m_1 — в сополимере: 1 — рефрактометрически; 2 — хроматографически

му расходованию ОП и обогащению сополимера звенями этого мономера.

Влияние ЭГ на скорость сополимеризации. Влияние ЭГ на скорость сополимеризации, выход, состав и молекулярный вес сополимеров изучали при 10° для исходного состава ТГФ : ОП = 5. Концентрация ДХЭ составляла 50 вес. %, $[\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}] = 0,11 \text{ моль/л}$.

Как видно из рис. 6, а, с ростом концентрации ЭГ конечный выход сополимера уменьшается, а скорость реакции растет. В то время, как ОП расходуется нацело во всех случаях, остаточная концентрация ТГФ по мере увеличения [ЭГ] возрастает, в результате чего сополимер обогащается окисью пропилена (табл. 2).

Специальные опыты были проведены с введением ЭГ в ходе реакции на ранней стадии процесса (рис. 6, б). Без ввода ЭГ скорость сополимеризации по мере протекания реакции уменьшается; конечный выход сополимера достигает 70 вес. %. При введении ЭГ на глубине превращения порядка 13% (3,3 мин.) скорость сополимеризации резко возрастает. В дальнейшем характер кривых накопления полимера аналогичен кинетическим кривым при начальном вводе ЭГ (рис. 6).

Зависимость выхода и состава сополимера от количества вводимого ЭГ. Как уже отмечалось выше, конечный выход сополимера уменьшается при увеличении концентрации ЭГ. При введении одного и того же количества этиленгликоля ($0,34 \text{ моль/л}$) на разных глуби-

нах превращения конечный выход сополимера также уменьшается по мере приближения времени ввода к началу реакции (см. ниже).

Как видно, с уменьшением выхода сополимера содержание ОП в нем возрастает.

Время ввода ЭГ от начала реакции, мин.	0	3,3	12	Без ввода ЭГ
Выход сополимера, %	31	39	51	70
Мольная доля ОП в сопо- лимере	0,48	0,42	0,31	0,24

Ввод ОП в систему, «запределившуюся» по выходу, вновь вызывает полимеризацию. Результаты опытов с добавками ОП, эпихлоргидрина (ЭХГ) и ТГФ приведены в табл. 3 (запределившуюся систему после ввода добавки выдерживали в течение 48 час.).

Как видно из табл. 3, добавки ТГФ не влияют на выход сополимера, в то время как добавки ОП и ЭХГ увеличивают его.

На рис. 7 представлена зависимость между конечным выходом сополимера и концентрацией ЭГ, введенного до начала реакции. Необ-

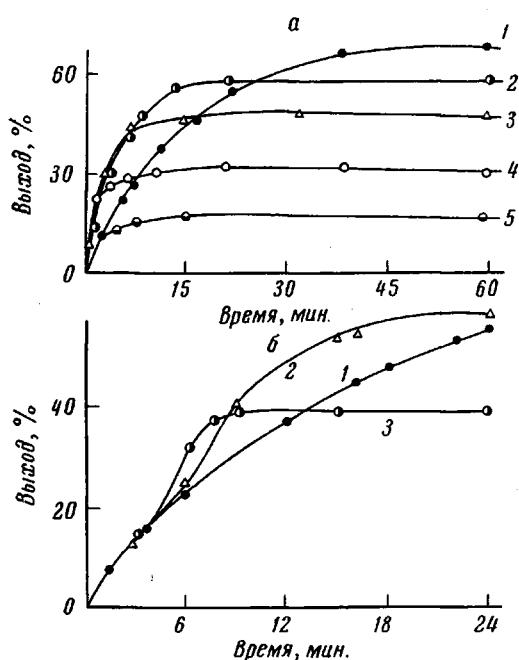


Рис. 6

Рис. 6. Кинетика накопления полимера при различных концентрациях ЭГ (а) и добавках ЭГ в ходе процесса (б); [ЭГ], моль/л: а - 1 - 0,06; 2 - 0,12; 3 - 0,23; 4 - 0,34; 5 - 0,53; б - 1 - 0; 2 - 0,142; 3 - 0,343

Рис. 7. Влияние концентрации ЭГ на конечный выход сополимера

ходимо отметить, что экстраполяция данной зависимости дает значение выхода, равное нулю, при $[\text{ЭГ}] \approx 1,2 \text{ моль/л}$. На самом деле, при $[\text{ЭГ}] = [\text{ОП}] = 1,1 \text{ моль/л}$ сополимер не образуется, хотя ОП расходуется целиком. Образующиеся при этом низкомолекулярные гликоли ($\bar{M}_n = 200$) с выходом до 20%, к сожалению, разделить вакуумной перегонкой не удалось.

Молекулярный вес и природа концевых групп сополимера. На рис. 8 представлены кривые изменения молекулярного веса (\bar{M}_n) сополимеров ТГФ и ОП в ходе реакции при различных концентрациях ЭГ и постоянной концентрации $\text{TGF} \cdot \text{BF}_3$. Как видно из рис. 8, \bar{M}_n увеличивается по мере полимеризации, достигая максимального значения в конце реакции, причем, по мере увеличения [ЭГ], конечный молекулярный вес сополимеров уменьшается. На рис. 9 представлено изменение \bar{M}_n конечных образцов сополимеров в зависимости от концентрации ЭГ, вве-

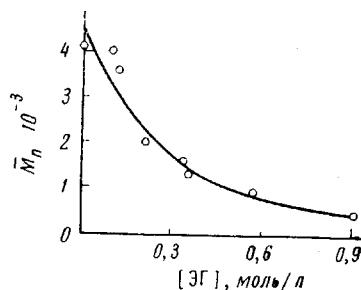


Рис. 7

Таблица 2

Зависимость начальной скорости сополимеризации (w^c_0), конечного выхода (α_∞), состава и \bar{M}_n сополимера от концентрации ЭГ

[ЭГ], моль/л	w^c_0 , моль/л·мин.	α_∞ , вес. %	Время завершения реакции, мин.*	Мольная доля ОП в сополимере	[ТГФ]ост, моль/л	Мол. вес		Бромное число, г/100 г
						эбулио- скопиче- ски	по ОН- группам	
0,00	0,31	68,0	90	0,24	2,1	4110	—	51,60
0,12	0,55	57,0	25	0,29	3,1	4000	1,35	
0,23	0,70	48,0	20	0,33	3,7	1840	1850	0,2
0,34	0,75**	33,3	16	0,48	4,65	1290	1310	0,0
0,53	0,75**	16,3	14	0,85	5,66	885	950	0,0

* После указанного времени α не увеличивается, несмотря на то, что реакционную смесь выдерживали при данной температуре 24 часа.

** Реакция сопровождалась большим выделением тепла.

ченного в полимеризационную систему. Полученные данные свидетельствуют о том, что ЭГ является эффективным ограничителем роста цепи.

Известно, что природа концевых групп имеет большое значение для практического использования сополимера, особенно для его дальнейших химических превращений.

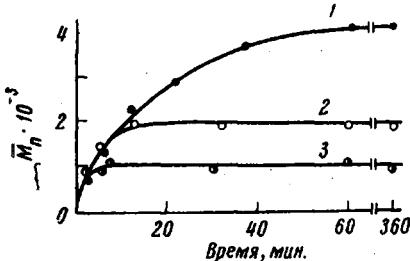


Рис. 8. Изменение молекулярного веса сополимера в ходе реакции при различных [ЭГ], моль/л:

1 — 0,0; 2 — 0,23; 3 — 0,53

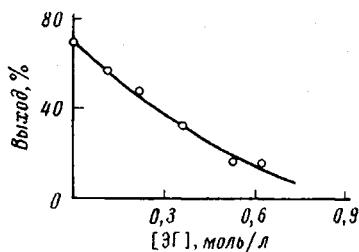


Рис. 9. Влияние концентрации ЭГ на конечный молекулярный вес сополимеров

Для образования уретанов сополимерные макромолекулы, в первую очередь, должны иметь на обоих концах гидроксильные группы, что и достигается при введении ЭГ. Однако, как видно из табл. 2, для полного ис-

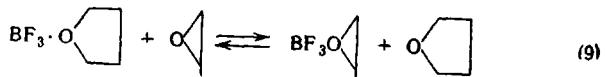
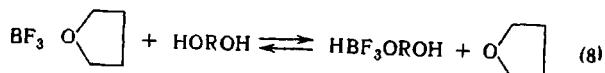
Таблица 3
Влияние добавок ОП, ТГФ и ЭХГ на выход сополимера

Мольное отношение ТГФ : ОП в исходной смеси	ЭГ, моль/л	Добавка (моль/л в исходной смеси)	Выход сополимера, %	
			до добавки	после добавки
5	0,344	ТГФ (1)	33,3	33,0
	0,344	ОП (0,5)	33,3	78,6
	0,231	ОП (0,25)	45,6	86,1
4	0,143	ТГФ (0,8)	48,1	47,6
	0,143	ЭХГ (0,3)	48,1	93,3
2	0,15	ЭХГ (0,08)	70,0	85,0

ключения образования двойных связей требуется 3–4-кратный избыток ЭГ по отношению к $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$. При полимеризации в отсутствие ЭГ примерно 40% всех концевых групп приходится на долю двойных связей. Наличие двойных связей подтверждено также ИК-спектром.

Обсуждение результатов

Как уже отмечено выше, с возрастанием концентрации добавляемого ЭГ начальная скорость сополимеризации увеличивается. Значительный рост скорости реакции наблюдается и при добавках ЭГ по ходу процесса. Полученные данные можно объяснить тем, что, по-видимому, при введении ЭГ в системе возникают активные центры (АЦ) вида $\text{H}^+\text{BF}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (I). Известно, что BF_3 легко образует комплексы с электронодонорными соединениями (эфирами, водой, спиртами) [15–17]. Поэтому распределение BF_3 в системе, содержащей ТГФ, ОП и ЭГ, можно представить в виде следующих равновесных реакций;



Реакция (9), как известно [12], ведет к образованию АЦ, способных вести полимеризацию как ОП, так и ТГФ и представляющих собой, по-видимому, цвиттер-ион вида $\text{BF}_3^+ - \text{O} \sim \text{O}^- \square$ (II).

По мере увеличения концентрации ЭГ реакции (8) становится все более заметной и приводит к образованию АЦ типа (I). На АЦ такого вида ТГФ не полимеризуется [5], так же как и на гидратах фтористого бора [11]. В то же время ОП, как и другие α -окиси, реагируют с гидроксилсодержащими соединениями, даже в отсутствие катализаторов [18]. Этим можно объяснить то, что с увеличением [ЭГ] доля незаполимеризованшегося ТГФ возрастает и продукты реакции обогащаются звеньями ОП.

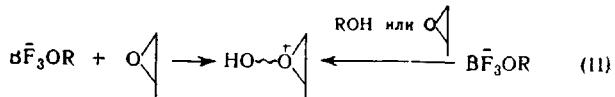
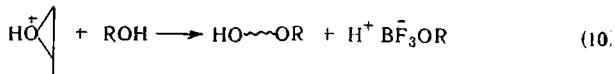
Представляло интерес рассмотреть продукты взаимодействия ОП и ЭГ. Хотя продукты реакции разделить не удается, тем не менее было установлено, что при $[\text{ЭГ}] = 0,5$ [ОП] ЭГ полностью расходуется. С целью идентификации продуктов в аналогичных условиях была изучена реакция между ОП и n -бутиловым спиртом. Как видно из табл. 4, спирт не весь входит

Таблица 4
Продукты взаимодействия ОП и n -бутанола в ДХЭ при 10°
Концентрации, моль/л $[\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}] = 0,07$; [ОП] = 1,6, [n -бутанол] = 0,8

Вещество	Выход, %	Т. кип., $^\circ\text{C}$	n_D^{20}	d_{40}^{20} , г/см ³	MR	
					вычислено	найдено
n -Бутанол $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	11,7 3,3	117 41/5	1,3993 1,4180	0,8098 0,8810	— 37,684	— 37,800
n -Бутанол $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2[\text{OC}_2\text{H}_5\text{CH}_2]\text{OC}_2\text{H}_5$	29,5	60/4	1,4270	0,9180	53,191	53,153
Пропиленгликоль $\text{CH}_3\text{CH}_2[\text{OC}_2\text{H}_5\text{CH}_2]\text{OC}_2\text{H}_5$	8,5 38,5	126/5 —	1,4328 1,4395	1,000 0,947	— 68,60	— 69,03
Потери	7,5	—	—	—	—	—

в реакцию, в то время как ОП расходуется нацело. Кроме того, можно отметить низкое содержание бутилового эфира пропиленглиоля в продуктах реакции.

В соответствии с механизмом взаимодействия α -окисей и спиртов [19] основные реакции, протекающие в системе ОП — ROH(HOROH), можно представить следующим образом:



В зависимости от основности (нуклеофильности) гидроксилсодержащего соединения будет меняться соотношение между этими реакциями. Так, в случае ЭГ более заметна реакция (10), в случае *n*-бутанола — реакция (11). Необходимо отметить, что продукты реакции (10) сами могут взаимодействовать с АЦ, в результате чего схема процесса усложняется.

Выходы

1. Хроматографическим методом изучена кинетика сополимеризации окиси пропилена и тетрагидрофурана на $\text{BF}_3\text{-TGF}$ в 1,2-дихлорэтане при 10° .

2. Показано, что для исходных составов, обогащенных тетрагидрофурном вследствие равновесного характера полимеризации тетрагидрофурана, выход сopolимера уменьшается по мере увеличения концентрации этого мономера в исходной смеси. Для составов, обогащенных окисью пропилена, выход сopolимера составляет 100%.

3. Определены значения констант скорости роста цепи для тетрагидрофурана и окиси пропилена и найдены значения относительных активностей мономеров: $r_1 = 0,05 \pm 0,02$ (окись пропилена), $r_2 = 0,5 \pm 0,05$ (тетрагидрофуран).

4. При сополимеризации тетрагидрофурана и окиси пропилена в присутствии значительных добавок этиленгликоля скорость реакции возрастает и образовавшийся сopolимер обогащается окисью пропилена.

5. Введение этиленгликоля не только понижает молекулярный вес, но и обеспечивает образование гидроксильных групп на обоих концах макромолекул образующегося сopolимера.

Филиал института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

- W. J. Murbach, A. Adicoff, Industr. and Engng Chem., 52, 772, 1960.
- J. A. Dickinson, J. Polymer Sci., 58, 857, 1962.
- О. К. Манарадзе, Е. П. Захаров, Д. Б. Изюмов, Т. А. Усатова, Пласт. массы, 1967, № 9, 9.
- Л. И. Рейтбурд, М. А. Маркевич, М. С. Акутин, Высокомолек. соед., А9, 1144, 1967.
- L. P. Blanchard, J. Singh, M. D. Baijal, Canad. J. Chem., 44, 2679, 1966.
- T. Saegusa, T. Ueshima, H. Imai, J. Furukawa, Makromolek. Chem., 79, 221, 1964.
- Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, Н. Б. Десятова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 1010, 1965.
- А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Ридик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 318.
- C. L. Ogg, W. L. Porter, C. O. Willits, Industr. and Engng Chem., 17, 394, 1945.
- K. J. Ivin, J. Leonard, Polymer, 6, 621, 1965.

11. H. Meerwein, D. Delfs, H. Morschel, Angew. Chem., 72, 927, 1960.
 12. Б. А. Розенберг, Диссертация, 1964.
 13. D. Vofsi, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., A1, 3261, 1965.
 14. F. Mayo, F. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 2050, 1944.
 15. H. C. Brown, R. M. Adams, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2557, 1942.
 16. N. N. Greenwood, R. L. Martin, Quart. Rev., 8, 1, 1954.
 17. J. M. Clayton, A. M. Eastham, J. Amer. Chem. 79, 5368, 1957.
 18. М. С. Малиновский, Окиси олефинов и их производные, Госхимиздат, 1961.
 19. Н. Н. Лебедев, В. Ф. Швец, Кинетика и катализ, 6, 782, 1965.
-

**EFFEKT OF ETHYLENEGLYCOLE ON COPOLYMERIZATION
OF TETRAHYDROFURANE WITH PROPYLENE OXIDE
ON TETRAHYDROFURANATE OF BORON TRIFLUORIDE**

*A. I. Kuzaev, G. N. Komratov, G. V. Korovina,
G. A. Mirontseva, S. G. Entelis*

Summary

At study of kinetics of copolymerization of tetrahydrofuran (THF) with propylene oxide on BF_3 . THF in 1,2-dichloroethylene it has been shown that introduction of ethyleneglycole into reaction system considerably effects the reaction course and rising of end hydroxyl groups in copolymer.