

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) ХІІІ

1971

№ 6

УДК 541.64:542.952/954:547.7

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОСТЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ

С. Г. Энтелис, Г. В. Коровина, А. И. Кузав

Кинетика и механизм ионной полимеризации кислородсодержащих циклов являются уже длительное время предметом исследований ученых многих стран.

Выдающаяся роль в этой обширной области принадлежит С. С. Медведеву и его сотрудникам, которые наметили ряд принципиальных направлений в изучении как процессов анионной, так и катионной полимеризации простых циклических эфиров.

Трудности трактовки многообразных явлений полимеризации циклических эфиров под действием протонных и аprotонных кислот связаны главным образом с тем, что катионные активные центры участвуют помимо реакции роста цепи в большом числе других побочных реакций. Поэтому исследование побочных реакций, таких как димеризация, изомеризация и циклизация, а также различных типов передачи активного центра и его гибели становится важной задачей сегодняшнего дня. Некоторые из этих реакций, например реакции с гликолями, могут быть использованы для направленного синтеза олигомеров. По нашему мнению, формально-кинетическое описание очень сложных реакций полимеризации, которому авторы сами уделяли большое внимание [1, 2], не может вскрыть всю глубину протекающих многообразных процессов.

Современное состояние математического аппарата формальной кинетики позволяет с помощью ЭВМ обсчитать, в принципе, любую сложную систему уравнений химических реакций, описывающих тот или иной процесс. Однако информационная ценность подобных расчетов невелика — они являются необходимыми, но совершенно недостаточными для понимания природы рассматриваемых процессов. Для решения вопроса о точной природе процесса полимеризации и направленного синтеза полимеров различного назначения, обладающих сложным комплексом свойств, необходимо не только умение рационального регулирования брутто-скоростей процесса, но и знание молекулярного веса олигомера, характера молекулярно-весового распределения, природы концевых групп, что особенно важно для дальнейших химических превращений олигомера, а в случае сополимеризации — соотношения сомономеров в олигомерном сополимере и их чередование.

В настоящей статье намеренно не делаются попытки кинетического описания наблюдаемых закономерностей, большая часть которых относится к так называемым побочным реакциям. Учет приведенных в статье закономерностей должен облегчить построение более строгой количественной картины сложного процесса катионной полимеризации и сополимеризации простых циклических эфиров.

Ниже приведены некоторые результаты исследования процессов катионной гомо- и сополимеризации тетрагидрофурана (ТГФ), окиси пропилена (ОП), эпихлоргидрина (ЭХГ) и нитрата глицидного спирта (НГС) в присутствии трехфтористого бора.

Реакции циклизации. Процессы катионной полимеризации циклических эфиров сопровождаются рядом побочных реакций: изомеризации, циклизации, передачи цепи на мономер, приводящих к образованию макромолекул с различными концевыми группами и макроциклов. Образование макроциклов характерно для всех эпоксидов при их гомополимеризации в присутствии катионных катализаторов, однако число мономерных звеньев в циклических продуктах и их доля от массы полимера зависит от типа эпоксида и катализитической системы.

Известно [3], что при полимеризации окиси этилена (ОЭ) в присутствии трехфтористого бора на глубоких стадиях превращения практический единственным продуктом реакции становится диоксан. В присутствии хлорного олова образование ди-

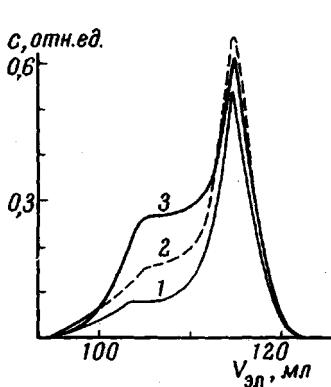


Рис. 1

Рис. 1. Гель-хроматограммы ЭХГ, выделенного на разных глубинах превращения, вес.%: 1 — 37; 2 — 70; 3 — 100. Концентрация ЭХГ — 1, BF_3 — 0,02 моль/л; 10°

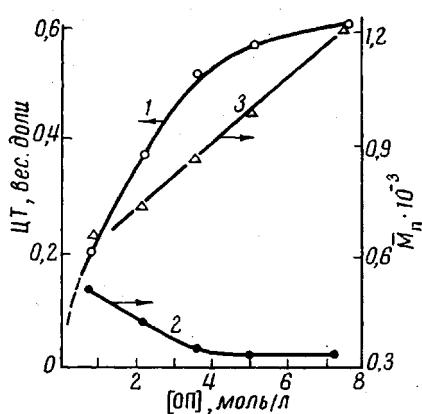


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость доли ЦТ в продуктах полимеризации (1), молекулярного веса M_n продуктов полимеризации (2) и собственно полимера (3) от концентрации ОП в исходной смеси

оксана и рост цепи являются параллельными реакциями. Образованием димера сопровождается катионная полимеризация окиси стирола [4] и ее сополимеризация с эпоксидами [5].

При полимеризации ОП под действием BF_3 образуются циклические димеры, тетramerы и пентамеры [6], но преобладающим продуктом является циклический тетрамер (ЦТ). В той же работе [6] приведены данные по образованию ЦТ ЭХГ и бутиленоксида.

Исследование катионной полимеризации ОП [7], ЭХГ и НГС [1] и продуктов их полимеризации [7] привело к выяснению ряда закономерностей образования макроциклов. Циклические продукты ОП, ЭХГ и НГС были выделены и идентифицированы, как макроциклы, по отсутствию концевых гидроксильных групп и двойных связей и, как тетramerы, по совпадению экспериментальных значений молекулярных весов с расчетными.

ЦТ эпоксидов образуются не только в ходе гомополимеризации, но и при их со-полимеризации с ТГФ [2, 7].

На рис. 1 представлены гель-хроматограммы гомополимера ЭХГ, выделенного на разных стадиях превращения. Можно отметить, что доля ЦТ (элюентный объем 116 мл) по мере увеличения глубины реакции, т. е. уменьшения концентрации мономера, падает. Более наглядно зависимость между количеством макроциклов в продуктах реакции и концентрацией мономера в системе представлена на рис. 2. С ростом исходной концентрации ОП в системе доля ЦТ возрастает, что приводит к уменьшению среднечисленного молекулярного веса смеси продуктов реакции, несмотря на возрастание M_n собственно полимера.

При сравнительном рассмотрении состава продуктов гомополимеризации ОП, ЭХГ и НГС (рис. 3) видно, что способность эпоксидов образовывать ЦТ падает в ряду ОП > ЭХГ > НГС. В этом же ряду возрастают стерические затруднения за счет заместителей, поэтому можно было ожидать, что в случае дизамещенных эпоксидов вероятность образования

макроциклов будет мала. Действительно, при полимеризации динитрата *транс*-бутандиол-1,4-оксида-2 [8] установлено отсутствие циклических структур.

Образование ЦТ, как уже указывалось выше, происходит также в процессе сополимеризации рассматриваемых эпоксидов с ТГФ. Исследование сополимеризации ТГФ с ЭХГ [2] и ТГФ с ОП [7] показало, что количество тетрамера растет с уменьшением содержания ТГФ в исходной смеси.

Характер накопления ЦТ в реакции во многом определяет наблюдаемые изменения молекулярных весов. На рис. 4 приведено изменение мо-

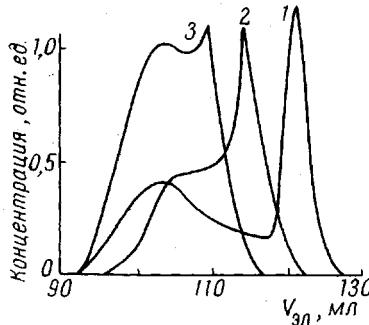


Рис. 3

Рис. 3. Гель-хроматограммы гомополимеров ОП (1), ЭХГ (2) и НГС (3)

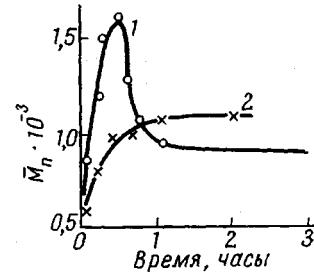


Рис. 4

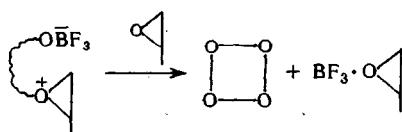
Рис. 4. Изменение \bar{M}_n в ходе сополимеризации ТГФ с ОП; 10° ; $[BF_3] \cdot 10^{-3}$ моль/л: 1 — 6,8; 2 — 12,5

лекулярного веса во времени при сополимеризации ТГФ с ОП (ТГФ / ОП = 2).

Двукратное увеличение концентрации катализатора приводит к резкому изменению вида зависимости — от экстремальной к плавному увеличению \bar{M}_n в ходе полимеризации. Аналогичные зависимости получены и при сополимеризации других мономеров. Следует отметить, что образование ЦТ в процессах сополимеризации зависит от целого ряда факторов (соотношения сомономеров, концентрации воды и катализатора, температуры, природы растворителя), которые, таким образом, могут оказывать влияние на характер изменения молекулярного веса в ходе реакции [1, 2, 7]. Не исключено, что при полимеризации других циклических эфиров, а также ацеталей, многие особенности изменения наблюдаемого молекулярного веса связаны с накоплением в системе низкомолекулярных макроциклов.

Кинетика накопления ЦТ в системе, рост молекулярного веса в ходе реакции позволяют предположить, что образование макроциклов идет не за счет деструктивных процессов, как при гомополимеризации ОЭ [3], а параллельно росту цепи. Специальные опыты с добавками полиоксипропиленгликоля в реакционную смесь при полимеризации ОП [7] показали, что введенный полимер в ходе реакции не расходуется.

Схематически реакцию циклизации можно представить, например, как взаимодействие между растущим центром и противоионом



Следует заметить при этом, что BF_3 может образовывать донорно-акцепторную связь не только с молекулой мономера, как это представлено на схеме, но и с атомом кислорода циклического тетрамера.

Иницирование. Иницирование полимеризации эпоксидов и их сополимеризации с ТГФ трехфтористым бором протекает быстро, со скоростью, не меньше скорости роста цепи, т. е. не является лимитирующей стадией реакции. Однако сам механизм формирования активных центров (АЦ) полимеризации сложен и протекает, по-видимому, через несколько стадий.

При введении BF_3 в систему, состоящую из ТГФ, α -окиси, воды и гликоля, добавляемого для регулирования молекулярного веса и формиро-

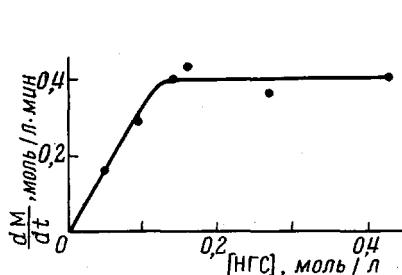


Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации ТГФ от концентрации НГС. Концентрация, моль/л: $\text{BF}_3 = 0,14$ и $\text{TGF}_0 = 6,8$; 40°

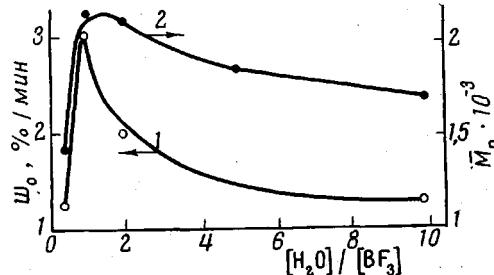
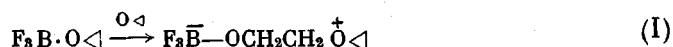


Рис. 6. Зависимость начальной скорости ω_0 и M_n полимера от концентрации воды; ТГФ / ОП = 2; $\text{BF}_3 = 0,028$ моль/л; 40°

вания концевых гидроксильных групп, происходит его перераспределение между электронодонорными соединениями. Комплексы, образующиеся в результате перераспределения BF_3 между имеющимися в системе донорами $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$; $\text{BF}_3 \cdot \alpha\text{-окись}$; $\text{BF}_3 \cdot \text{OH}_2$; $\text{BF}_3 \cdot \text{HROH}$, находятся в равновесии [9].

Известно, что в присутствии BF_3 или его гидрата [10], а также на комплексах типа В [11] ТГФ не полимеризуется, в то время как эпоксиды полимеризуются при введении газообразного трехфтористого бора. В этом случае комплекс А, обладающий высокой напряженностью, крайне неустойчив и быстро превращается в цвиттер-ион карбониевого или оксониевого типа



(на схеме представлен оксониевый ион).

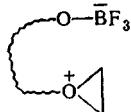
Вопрос о природе растущего АЦ — ионной пары в виде триалкилоксониевого иона с противоионом BF_4^- [12] или цвиттер-иона [1], названного Meerweinom [10] внутренней оксониевой солью, является весьма сложным. Авторами работы [12] было показано, что иницирование полимеризации ТГФ эфиратом $\text{BF}_3 + \text{ЭХГ}$ может приводить к образованию обоих видов АЦ, являющихся одинаково эффективными.

Нам представляется, что наиболее вероятным является существование АЦ при полимеризации ТГФ, катализируемой системой $\text{BF}_3 + \alpha\text{-окись}$, его сополимеризации с этими окисями, а также гомополимеризации эпоксидов в безводных условиях в виде циклического цвиттер-иона. В пользу такого представления свидетельствуют данные по влиянию концентрации сокатализатора (эпоксида) на скорость полимеризации ТГФ [13, 14]. Как видно из рис. 5, при постоянной концентрации мономера $[M]$ и катализатора по мере увеличения концентрации $\alpha\text{-окиси}$ скорость полимеризации возрастает. Однако практически при равной концентрации $\alpha\text{-окиси}$ и BF_3 начальная скорость достигает максимума и в дальнейшем не зависит от концентрации $\alpha\text{-окиси}$. При этом измеренный молекуляр-

ный вес равен расчетному ($\bar{M}_p = 72,1 \cdot \Delta [M]/[BF_3]$), т. е. на каждый взятый моль BF_3 образуется один моль АЦ типа цвиттер-иона.

В пользу того, что при инициировании полимеризации ТГФ эфиратами трехфтористого бора в сочетании с α -окисью образуются цвиттер-ионы, а не разделенные ионные пары, которые должны быть более реакционноспособны в процессе роста цепи, свидетельствует сопоставление кинетических данных, представленных в табл. 1. Как видно из таблицы, значения констант скорости полимеризации ТГФ на триалкилоксониевых солях значительно выше таковых при использовании в качестве катализитической системы $BF_3 + \alpha$ -окись.

Согласно расчетам, проведенным в работе [15], наиболее выгодной формой существования АЦ является цвиттер-ион в виде ионной пары или циклического ассоциата



с малой константой диссоциации.

В пользу подобных представлений свидетельствуют, по нашему мнению, данные о влиянии воды на сополимеризацию ТГФ с ОП [7]. Как скорость полимеризации, так и \bar{M}_n полимера по мере увеличения $[H_2O]$ вначале растут, а затем падают (рис. 6). Такое действие воды в довольно узком интервале концентраций может трактоваться как результат сольватации его активного центра, представляющего собой ионную пару.

Сольватация небольшим числом молекул воды, видимо, способствует разделению ионов, которое приводит к повышению активности центра. Дальнейшее увеличение концентрации воды приводит к более глубокой сольватации катионного конца цвиттер-иона и тем самым к снижению его активности. Можно в качестве отдаленной аналогии подобного действия воды указать на ее влияние на электропроводность сухого KBr на поверхности кварца [21].

Вода при обычных ее концентрациях в системе ($10^{-3} - 10^{-2}$ моль/л) не принимает заметного участия в образовании АЦ любого вида. Это

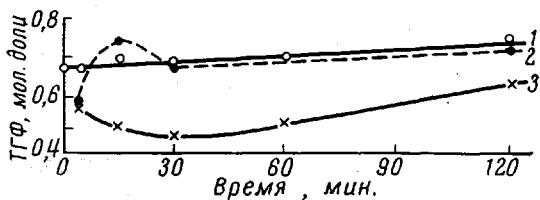


Рис. 7. Изменение состава сополимера в зависимости от $[H_2O]$, моль/л: 1 — 0,028; 2 — 0,056; 3 — 0,28; 10°; $BF_3 = 0,028$ моль/л.

$H_2O \cdot BF_3$, которые сосуществуют наряду с АЦ типа I и на которых, как известно [10], ТГФ не полимеризуется.

Иного вида АЦ образуются и при введении в сополимеризующуюся систему гликолов [16]. Как видно из табл. 2, с возрастанием концентрации добавленного этиленгликоля (ЭГ) скорость сополимеризации ТГФ с ОП увеличивается, а конечный выход сополимера при этом уменьшается. В то время как ОП во всех случаях расходуется нацело, остаточная концентрация ТГФ по мере увеличения [ЭГ] возрастает, в результате чего продукты реакции обогащаются ОП. Вышеприведенные данные можно объяснить только образованием АЦ вида $HBF_3 \cdot OCH_2CH_2OH$, на кото-

рой подтверждается независимостью состава сополимера ТГФ с ОП от концентрации воды [7]. Как видно из рис. 7, только при 10-кратном избытке воды по отношению к катализатору состав продуктов особенно на начальных стадиях реакции становится обогащенным ОП. Это обстоятельство указывает на наличие в системе АЦ, образованных из комплекса

Таблица 1

Влияние противоиона на полимеризацию ТГФ

Каталитическая система	Противоион	$k_p \cdot 10^{-4}$, л/моль·сек при 10°	E , ккал/моль	Литература
$\text{BF}_3 \cdot \text{TGF} + \text{OP}$	$\text{BF}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2$ CH_3	10,30	—	[16] в ДХЭ *
»	»	2,94	16,7	[13]
$\text{BF}_3 \cdot \text{TGF} + \text{HGC}$	$\text{BF}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\sim$ CH_2ONO_2	3,90	10,2	[14]
$\text{BF}_3 \cdot \text{TGF} + \text{OЭ}$	$\text{BF}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\sim$	3,40	—	[18]
$\text{BF}_3 \cdot \text{O} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{ЭХГ}$	$\text{BF}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\sim$ CH_2Cl	7,92	13,3	[17]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OBF}_4$	BF_4^-	40,0	17,8	[17]
PF_6^-	PF_6^-	—	17,0	[19]
$\text{TЭА} + \text{H}_2\text{O} + \text{ЭХГ}$	Анион, содержащий Al	12,8	—	[20] при 0°
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OSbCl}_6$	SbCl_6^-	73,0	15,0	[17]

* ДХЭ — 1,2-дихлорэтан.

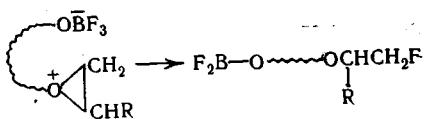
рых ТГФ не полимеризуется [10]. В то же время ОП, как и другие а-окиси, реагируют с гидроксилсодержащими соединениями даже в отсутствие катализаторов [22].

Хотя при сополимеризации ТГФ с эпоксидами добавки гликолей ускоряют расходование последних, тем не менее скорости гомополимеризации а-окисей в присутствии гидроксилсодержащих веществ намного ниже, чем при проведении процесса в присутствии только трехфтористого бора [1, 15].

Гибель цепи. Характерной особенностью полимеризации рассматриваемого класса соединений является их неполное расходование в реакции, особенно в случае гомополимеризации эпоксидов [1, 7]. Одной из причин дезактивации могло быть блокирование активных центров соединениями, образующимися при кислотно-кatalитической изомеризации циклических эфиров. Однако было найдено [15], что при полимеризации ЭХГ добавление в реакционную смесь пропионового альдегида или ацетона в количестве, эквивалентном BF_3 , приводит лишь к замедлению реакции. Выход и молекулярный вес образующихся при этом полимеров практически не меняются.

Было также показано [7], что скорость гомополимеризации ОП меняется также незначительно при введении пропионового альдегида, ацетона, диметилдиоксана и продуктов изомеризации, на основании чего был сделан вывод о том, что названные продукты не могут быть ответственными за прекращение реакции. Изучение влияния добавок полипропиленгликолей на характер полимеризации ОП показало, что скорость процесса падает как с увеличением концентрации добавляемого гликоля, так и с ростом его молекулярного веса, но при этом растет выход полимера.

Следовательно, при полимеризации эпоксидов под действием трехфтористого бора гибель активных центров происходит не за счет их взаимодействия с продуктами реакции или возможными примесями, а в результате реакции отрыва атома фтора от аниона и его присоединения к растущему концу цепи.



Подтверждением данной схемы, приводимой во многих работах [3, 11, 23], являются результаты по определению содержания в полимере органически связанного фтора [7]. На рис. 8 представлено изменение доли активного катализатора и скорости реакции в ходе опыта. Во всех исследованных случаях было найдено соответствие теоретического и экспериментально обнаруженного количества фтора. Следует отметить, что при сополимеризации простых циклических эфиров в присутствии гликолей дезактивации активных центров не происходит. В этом случае в сополимерах фтор не обнаруживается.

Молекулярно-весовое распределение (МВР). При полимеризации в отсутствие гидроксилсодержащих веществ (ГСВ) полидисперсность полизифиров возрастает по ходу процесса [2, 14].

В табл. 3 приведены результаты изменения полидисперсности гомополимеров ТГФ и его сополимеров в зависимости от степени превращения. Полидисперсность политетрагидрофурана возрастает от 1 до 2, что соответствует имеющимся в литературе представлениям о вероятностном

Таблица 2
Зависимость начальной скорости сополимеризации (w_0), конечного выхода (α_∞), состава и \bar{M}_n сополимера от концентрации ЭГ

[ЭГ], моль/л	w_0 , моль/л·мин	α_∞ , вес.%	Время заверше- ния реак- ции, * мин.	Мольная доля ОП в сопо- лимере	ТГФост , моль/л	\bar{M}_n		Бромное число, e/100 г
						эбул- лиоскопи- чески	по ОН- группам	
0,00	0,31	68,0	90	0,24	2,10	4110	—	5,60
0,12	0,55	57,0	25	0,29	3,10	—	4000	1,35
0,23	0,70	48,0	20	0,33	3,70	1840	1850	0,26
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 в течение 24 час.

** Реакция сопровождается большим выделением тепла.

Таблица 3
Изменение полидисперсности при гомополимеризации ТГФ и его сополимеризации с ЭХГ

Выход, вес. %	T, °C	[BF ₃], моль/ л	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Выход, вес. %	T, °C	[BF ₃], моль/ л	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
Гомополимеризация ([ТГФ] ₀ = 6,7 моль/л)											
Сополимеризация (ТГФ/ЭХГ = 0,23)											
13,1	20	0,16	1040	980	1,06	12,0	10	0,12	469	453	1,03
28,0	20	0,17	1150	940	1,22	15,5	10	0,12	740	676	1,10
36,5	20	0,17	6800	4400	1,55	24,4	10	0,12	1570	1255	1,25
51,0	20	0,16	8000	4500	1,77	82,0	10	0,12	1375	983	1,40
58,8*	20	0,16	8900	4400	2,01	100,0	10	0,12	1185	790	1,50
18,9	40	0,05	4200	3400	1,23						
28,1*	40	0,05	9000	4000	2,20						

* Равновесный выход при данной температуре.

МВР при обратимой полимеризации гетероциклов [24]. При сополимеризации ТГФ с ЭХГ по ходу процесса также происходит уширение МВР, однако величина \bar{M}_w / \bar{M}_n после завершения реакции изменяется в интервале от 1,5 до 2 в зависимости от состава и является сложной функцией последнего [2].

При проведении полимеризации в присутствии гидроксилсодержащих веществ (вода, гликоли), когда в системе появляются новые активные

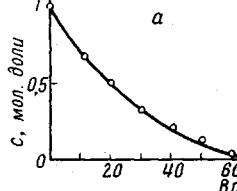


Рис. 8

Рис. 8. Падение скорости реакции w и доли катализатора c в ходе полимеризации; $[ОП] = 2,86$; $[BF_3] = 1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 9. Гель-хроматограммы сopolимеров, выделенных через 5 (1), 30 (2) и 240 (3) мин. от начала полимеризации при $[BF_3] = 2,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $TGF/OП = 2; 10^6$

центры, полидисперсность по ходу реакции меняется по более сложным законам.

На рис. 9 представлено изменение МВР сopolимеров ТГФ с ОП в зависимости от времени сополимеризации при $TGF/OП = 2$ и $H_2O/BF_3 = 5$. Как видно из приведенных гель-хроматограмм, при малых глубинах превращения наблюдается более широкое распределение, чем в конце реакции. При исследовании полимеризации ТГФ в присутствии катализитической системы $BF_3 + HGS$ [25] было подробно рассмотрено влияние концентрации воды на МВР полимера как в ходе реакции, так и после завершения (табл. 4). Как видно из представленных данных, полидисперсность образцов, выделенных после завершения реакции, падает с увеличением концентрации воды в системе. Следует обратить внимание на то, что и при гомополимеризации ТГФ в присутствии воды величина \bar{M}_w / \bar{M}_n уменьшается по ходу процесса. Аналогичные результаты получены и при введении гликолей.

Можно предположить, что такое падение величин полидисперсности с увеличением концентрации гидроксилсодержащих веществ происходит в результате возрастания реакционной способности гидроксилсодержащих

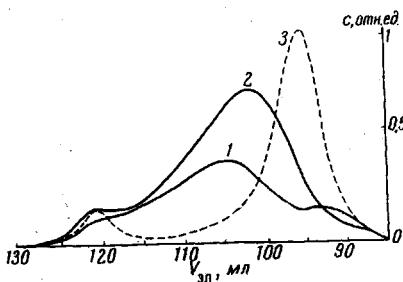


Рис. 9

Таблица 4
Влияние воды на полидисперсность политетрагидрофурана
(Концентрация, моль/л: ТГФ = 6,6; $BF_3 = 0,16$; 20°)

$[H_2O]$, моль/л	Выход, вес. %	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w / \bar{M}_n	$[H_2O]$, моль/л	Выход, вес. %	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w / \bar{M}_n
0,003	57,5	8000	4000	2,00	0,17	40,3	2210	1850	1,20
0,02	46,5	3640	2180	1,67	0,29	10,5 *	968	750	1,30
0,16	40,3	2210	1850	1,19	0,29	14,6 *	1010	790	1,26
0,165	41,4	2090	1810	1,16	0,29	16,7 *	1010	860	1,16
0,168	40,0	2080	1810	1,15	0,81	6,5	487	426	1,14

* Изменение в ходе опыта, в остальных случаях приведены выходы после завершения реакции и выдерживания реакционной смеси в течение 2–3 суток.

компонентов реакции с уменьшением их молекулярного веса. Тогда низкомолекулярные вещества — продукты реакции обрыва активных центров в начале реакции — вследствие своей более высокой реакционной способности в последующих реакциях обрыва расходуются быстрее, чем их более высокомолекулярные гомологи, что и приводит к уменьшению их доли в продуктах реакции после завершения полимеризации. Кроме того, наличие гидроксилсодержащих веществ в системе приводит к многократному обрыву и инициированию, что затрудняет рост цепей до высоких степеней полимеризации, и тем самым доля высокомолекулярных макромолекул в полимере будет снижаться с ростом концентрации первых. Поэтому при катионной полимеризации простых циклических эфиров в присутствии различных гидроксилсодержащих веществ получаются полиэфиры с низкой полидисперсностью.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Эстриин, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А10, 2589, 1968.
2. А. И. Кузяев, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А12, 995, 1970.
3. Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, изд-во «Мир», 1966.
4. W. M. Pasika, J. Polymer Sci., A3, 4287, 1965.
5. S. Kondo, L. P. Blanchard, J. Polymer Sci., B7, 621, 1969.
6. R. J. Kegn, J. Organ. Chem., 33, 388, 1968.
7. Д. Д. Новиков, Диссертация, 1970.
8. Л. Т. Еременко, А. М. Королев, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1125.
9. С. Г. Энтелис, К. С. Казанский, Сб. Успехи химии и физики полимеров, изд-во «Химия», 1970.
10. H. Meegwein, D. Delfs, H. Morschel, Angew. Chemie, 72, 927, 1960.
11. L. P. Blanchard, J. Singh, M. D. Baijal, Canad. J. Chem., 44, 2679, 1966.
12. Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 6, 2035, 1964.
13. Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, О. М. Ольхова, Я. И. Эстриин, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А10, 315, 1968.
14. А. И. Кузяев, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А11, 989, 1969.
15. Я. И. Эстриин, Диссертация, 1968.
16. А. И. Кузяев, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, Г. А. Миронцева, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А11, 443, 1969.
17. Б. А. Розенберг, Диссертация, 1964; Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, Сб. Успехи химии полимеров, изд-во «Химия», 1966.
18. E. A. Ofstead, Polymer Preprints., 6, 674, 1965.
19. S. Gorin, L. Monnerie, J. Luforest, Bull. Soc. chim. France, 1967, 1265.
20. H. Imai, T. Saegusa, S. Matsumoto, T. Tadasa, J. Furukawa, Makromolek. Chem., 102, 222, 1967.
21. Н. М. Чирков, И. В. Верещинский, Докл. АН СССР, 67, 317, 1949.
22. М. С. Малиновский. Окиси олефинов и их производные, Госхимиздат, 1961.
23. П. Дрейфусс, М. Дрейфусс, Химия и технол. полимеров, 1967, № 11, 21.
24. С. П. Давтян, Диссертация, 1970.
25. А. И. Кузяев, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А12, 1033, 1970.

SEVERAL REGULARITIES OF THE CATIONIC POLYMERIZATION OF CYCLIC ETHERS

S. G. Entelis, G. V. Korovina, A. I. Kuzayev

Summary

Several regularities of the cationic polymerization of propylene oxide, epichlorohydrin, nitroglycide, tetrahydrofuran are discussed. It was shown that during both the homopolymerization of epoxides and their copolymerization with tetrahydrofuran, a large quantity of cyclic tetramer is formed in the system. Problems connected with the initiation of polymerization and mechanism of disappearance of active centers as well as factors determining the molecular weight distribution of polymers prepared from cyclic ethers are discussed.