

УДК 541(64+24)

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПРОДУКТОВ КАТИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОСТЫХ
ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ В ПРИСУТСТВИИ
ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Таганов Н. Г., Коровина Г. В., Энтельис С. Г.

Исследована совокупность данных по молекулярно-массовому распределению сополимеров простых циклических эфиров в присутствии гидроксилсодержащих соединений. На основании качественного совпадения расчетных и экспериментальных данных по кинетике изменения полидисперсности сополимеров в широком диапазоне концентраций гидроксилсодержащего соединения установлено, что молекулярно-массовое распределение сополимеров в таких системах в основном определяется активным участием макродиолов, образующихся при обрыве цепи гидроксилсодержащим соединением, в реакции ограничения роста цепи с присоединением растущей макромолекулы. Показано также, что способность макродиолов участвовать в этой реакции падает с увеличением их молекулярной массы.

При катионной сополимеризации простых циклических эфиров добавки гидроксилсодержащих соединений в реакционную смесь значительно влияют на состав, природу концевых групп, молекулярную массу и ММР образующихся сополимеров. При сополимеризации ТГФ с α -окисями, катализируемой BF_3 , введенная в реакционную смесь вода расходуется в ходе реакций, что одновременно сопровождается обогащением конечного сополимера диолами и падением среднечисленной молекулярной массы с увеличением исходной концентрации воды [1–3]. Все это указывает на участие воды в актах ограничения роста цепи с образованием диола и высвобождением катализатора



где $R_i \cdot$ и D_i – соответственно растущая макромолекула и диол, содержащий i звеньев сомономеров; C – катализатор.

Участие воды в такой реакции объясняет увеличение доли диолов и падение среднечисленной молекулярной массы с увеличением концентрации воды.

Кроме того, ММР образующегося сополимера также значительно зависит от исходной концентрации воды в реакционной смеси. Полидисперсность конечного сополимера падает с увеличением исходного соотношения вода : катализатор от двух при малых значениях отношения $([H_2O]_0 : [C]_0 < 1/2)$ практически до единицы при 24-кратном избытке воды по отношению к катализатору (рис. 1, а) [2, 3]. При этом даже направление изменения полидисперсности в ходе реакции является функцией исходного соотношения вода : катализатор – при малых значениях этого отношения полидисперсность растет в ходе реакции ($[H_2O]_0 : [C]_0 < 6$), а при больших ($[H_2O]_0 : [C]_0 > 10$) – падает (рис. 1, б) [2].

Эти закономерности влияния исходной концентрации гидроксилсодержащих соединений на ММР сополимеров не могут быть объяснены только

их участием в реакции ограничения роста цепи. По результатам, полученным в работах [4, 5], можно предположить, что сужение ММР сополимера при больших значениях исходного соотношения $[H_2O] : [C]$ может быть обусловлено сужением ММР диолов, образующихся в системе за счет их участия в реакции ограничения роста цепи с увеличением длины диола [4]. На возможность протекания этой реакции указывают и результаты, полученные при сополимеризации ТГФ с нитратом глицидного спирта в присутствии этиленгликоля [3]. Концентрация низкомолекулярных диолов, образующихся в ходе реакции, проходит через максимум (рис. 2), что указывает на их расходование при полимеризации.

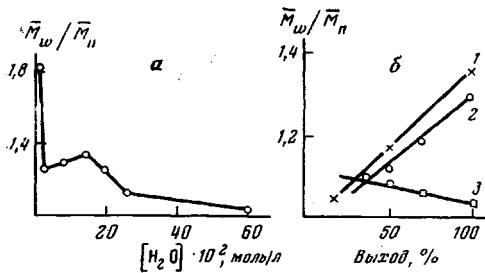


Рис. 1

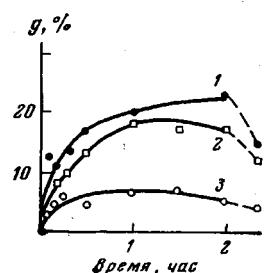
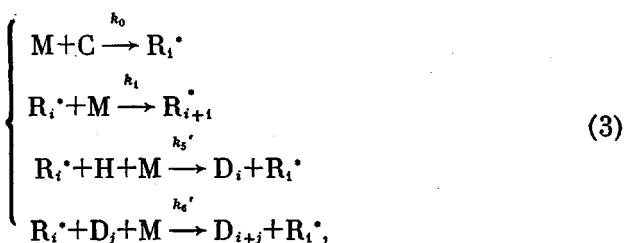


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость полидисперсности сополимера ТГФ с нитратом глицидного спирта в конце (а) и в ходе реакции (б) от исходной концентрации воды [2]; б: $[H_2O]_0 : [BF_3]_0 = 1$ (1), 6 (2), 24 (3)

Рис. 2. Кинетика накопления низкомолекулярных гликолей при различных концентрациях этиленгликоля: $[\text{ЭГ}]_0 : [BF_3]_0 = 1$ (1), 0,7 (2), 0,22 (3) [3]

Математическое моделирование процесса. Для выяснения причин уменьшения отношения \bar{M}_w / \bar{M}_n при увеличении концентрации воды или гликолей в рассматриваемых системах, а также различия в характерах изменения полидисперсности в ходе реакции в зависимости от исходного соотношения $[H_2O] : [C]$ было проведено математическое моделирование этого процесса. С целью получения более общей информации о ММР моделируемой системы рассмотрено две следующие схемы реакции:



где М — обобщенный сомономер, Н — гидроксилсодержащее соединение, обозначения констант даны по номенклатуре работы [4].

Во второй схеме две последние реакции тримолекулярны, что с практической точки зрения маловероятно, но это предположение может быть

использовано для большей наглядности при трактовке результатов моделирования.

Инициирование в обеих схемах полагалось мгновенным, а все константы скорости не зависящими от молекулярной массы макромолекул.

При сделанных предположениях системы дифференциальных уравнений, описывающих изменение ММР растущих макромолекул и диолов в соответствии со схемами (2) и (3), будут иметь следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial [R_i^*]}{\partial t} = k_1[M]([R_{i-1}^*] - [R_i^*]) - k_5[H][R_i^*] - k_6[R_i^*] \sum_{j=1}^{\infty} [D_j] + \\ + \left\{ k_5[H] \sum_{j=1}^{\infty} [R_j^*] + k_6 \sum_{j=1}^{\infty} [D_j] \sum_{m=1}^{\infty} [R_m^*] \right\}_{i=1} \\ \frac{\partial [D_i]}{\partial t} = k_5[H][R_i^*] + k_6 \sum_{j=1}^{i-1} [R_j^*][D_{i-j}] - k_6[D_i] \sum_{j=1}^{i-1} [R_j^*] \end{array} \right. \quad (4)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial [R_i^*]}{\partial t} = k_1[M]([R_{i-1}^*] - [R_i^*]) - k_5'[M][H][R_i^*] - k_6'[M][R_i^*] \sum_{j=1}^{\infty} [D_j] + \\ + \left\{ k_5'[M][H] \sum_{j=1}^{\infty} [R_j^*] + k_6'[M] \sum_{j=1}^{\infty} [D_j] \sum_{m=1}^{\infty} [R_m^*] \right\}_{i=1} \\ \frac{\partial [D_i]}{\partial t} = k_5'[M][H][R_i^*] + k_6'[M] \sum_{j=1}^{i-1} [R_j^*][D_{i-j}] - k_6'[M][D_i] \sum_{j=1}^{i-1} [R_j^*], \end{array} \right. \quad (5)$$

где член в фигурных скобках первых уравнений обеих систем описывает появление одномерных растущих макромолекул за счет катализатора, освобождающегося в 3-й и 4-й реакциях обеих схем.

Для получения аналитического решения этих систем в виде зависимостей двух первых моментов функций распределения по длинам отдельно растущих макромолекул и макродиолов предполагалось, что $k_6 = k_5$ и $k_6' = k_5'$ соответственно. При этом условии, учитывая, что

$$\sum_{i=1}^{\infty} [D_i] + [H] = [H]_0 \quad (6)$$

исходя из баланса гидроксильных концевых групп, системы уравнений (4) и (5) можно переписать следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial [R_i^*]}{\partial t} = k_1[M]([R_{i-1}^*] - [R_i^*]) - k_5[H]_0[R_i^*] + \{k_5[H]_0 c\}_{i=1} \\ \frac{\partial [D_i]}{\partial t} = k_5[H][R_i^*] - k_5 c [D_i] + k_5 \sum_{j=1}^{i-1} [R_j^*][D_{i-j}] \end{array} \right. \quad (7)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial [R_i^*]}{\partial t} = k_1[M]([R_{i-1}^*] - [R_i^*]) - k_5'[M][H]_0[R_i^*] + \{k_5'[M][H]_0 c\}_{i=1} \\ \frac{\partial [D_i]}{\partial t} = k_5'[M][H][R_i^*] - k_5' c [D_i] + k_5' [M] \sum_{j=1}^{i-1} [R_j^*][D_{i-j}], \end{array} \right. \quad (8)$$

где $c = \sum_{i=1}^{\infty} [R_i]_0$ – исходная концентрация катализатора.

Исходя из этих уравнений, можно получить следующие решения для моментов функций распределения растущих макромолекул и макродиолов для системы (7)

$$\begin{aligned}
 Q_0^* &= c \\
 Q_0^\circ &= [H]_0(1-\tau^\alpha) \\
 Q_1^* &= [a_{11}\tau + a_1\tau^1]c \\
 Q_1^\circ &= [a_0 + a_{21}\tau - a_1\tau^1]c \\
 Q_2^* &= [b_1\tau + b_2\tau^2 + \tau^1(b_3\tau + b_4 + b_0 \ln \tau)]c \\
 Q_2^\circ &= [d_1(1-\tau) + d_2(1-\tau^2) + d_3(1-\tau^1) + d_4(1-\tau^{1+1}) + \\
 &\quad + d_5(1-\tau^{21}) - b_0\tau^1 \ln \tau]c,
 \end{aligned} \tag{9}$$

где верхний индекс * – спецификация растущих макромолекул, а \circ – спецификация макродиолов; $\tau = ([M]_0 + \gamma c)/([M]_0 + \gamma c)$, $\gamma = k_5[H]_0/k_1 c$, $\sigma = [M]_0/c$, $\alpha = k_5/k_1$, а коэффициенты в уравнениях для моментов соответственно равны $a_1 = (1+\sigma)/(1-\gamma)$; $a_{11} = 1 - a_1$; $a_{21} = -\gamma a_{11}$; $a_0 = 1 - (1-\gamma)a_{11}$; $b_1 = (1+\gamma)a_{11}/(1-\gamma)$; $b_2 = 2(1-\gamma)a_{11}^2/(2-\gamma)$; $b_3 = 2(1-\gamma)a_1a_{11}$; $b_4 = 1 - b_1 - b_2 - b_3$; $b_0 = 2\gamma a_1$; $d_1 = 2\alpha a_0 a_{11} - \gamma b_1$; $d_2 = \alpha a_{11} a_{21} + \gamma b_2/2$; $d_3 = (2\alpha a_0 a_1 - b_0)/\gamma + b_4$; $d_4 = [2\alpha a_1(a_{21} - a_{11}) + \gamma b_3]/(1+\gamma)$; $d_5 = -\alpha a_1^2/\gamma$.

Соответствующие решения системы (8) будут иметь следующий вид:

$$\begin{aligned}
 Q_0^* &= c \\
 Q_0^\circ &= [H]_0 \left[1 - \exp \left\{ -\frac{\alpha \theta}{[H]_0(1+\alpha)} \right\} \right] \\
 Q_1^* &= \frac{c}{\alpha} \left[1 + \alpha - \exp \left\{ -\frac{\alpha \theta}{c(1+\alpha)} \right\} \right] \\
 Q_1^\circ &= \theta - Q_1^* + c \\
 Q_2^* &= \frac{(\alpha+1)(\alpha+2)}{\alpha^2} c - \left[\frac{3\alpha+2}{\alpha^2} c + \frac{2\theta}{\alpha(1+\alpha)} \right] \exp \left\{ -\frac{\alpha \theta}{c(1+\alpha)} \right\} \\
 Q_2^\circ &= \frac{\theta^2}{[H]_0} + \frac{2\theta}{\alpha} \left(\frac{c}{[H]_0} + \frac{1}{1+\alpha} \right) \exp \left\{ -\frac{\alpha \theta}{c(1+\alpha)} \right\} + \\
 &\quad + \frac{\theta}{\alpha} \left[\alpha + 2 - \frac{2(1+\alpha)c}{[H]_0} \right] + \frac{c}{\alpha^2} \left[3\alpha + 4 - 2 \frac{(1+\alpha)c}{[H]_0} \right] \times \\
 &\quad \times \left(\exp \left\{ -\frac{\alpha \theta}{c(1+\alpha)} \right\} - 1 \right) + \frac{c^2}{\alpha^2 [H]_0} \left(\exp \left\{ -\frac{2\alpha \theta}{c(1+\alpha)} \right\} - 1 \right),
 \end{aligned} \tag{10}$$

где верхние индексы обозначают то же, что и в уравнении (9),

$$\alpha = k_5' [H]_0/k_1, \quad \theta = [M]_0 - [M].$$

Эти решения получены путем суммирования по i систем уравнений, описывающих изменение распределения растущих макромолекул и макродиолов с весами 1 , i и i^2 с учетом следующих начальных условий:

$$\begin{aligned}
 Q_0^*/_{t=0} &= Q_1^*/_{t=0} = Q_2^*/_{t=0} = c \\
 Q_0^\circ/_{t=0} &= Q_1^\circ/_{t=0} = Q_2^\circ/_{t=0} = 0
 \end{aligned} \tag{11}$$

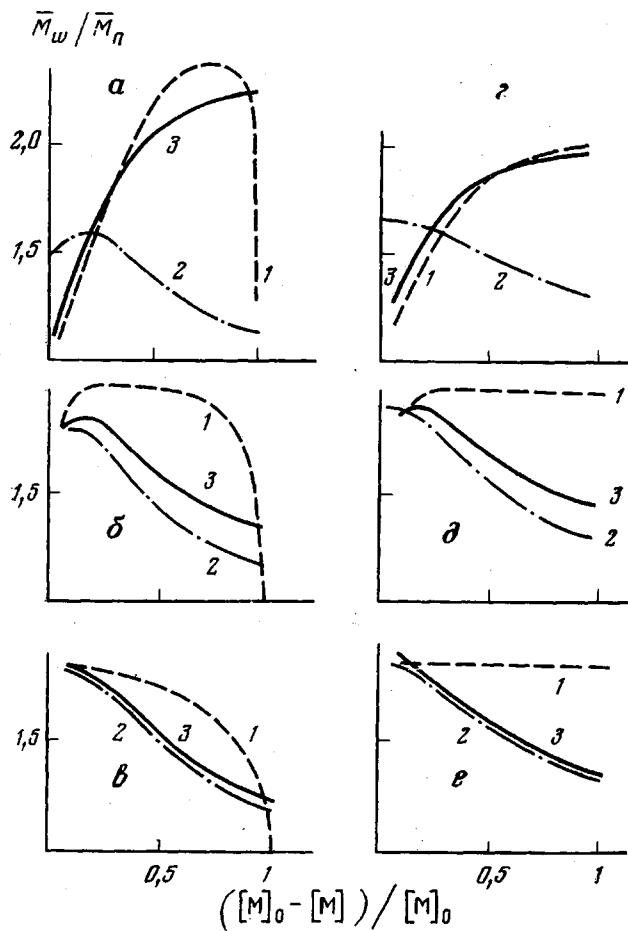


Рис. 3. Изменение полидисперсности растущих макромолекул (1), макродиолов (2) и суммарного полимерного продукта (3) в ходе реакции по схеме (2) (*a-e*) и схеме (3) (*e-e*); $[H_2O]_0 : [C] = 1$ (*a, e*), 6 (*b, d*), 30 (*c, f*)

С помощью полученных решений систем (7) и (8) было проведено моделирование изменения полидисперсности отдельно растущих макромолекул, макродиолов и суммарного полимерного продукта в ходе полимеризации. В качестве исходных концентраций мономера и катализатора были взяты 10 и 10^{-2} моль/л соответственно. Исходная концентрация гидроксилсодержащего соединения варьировалась. Были рассмотрены следующие случаи: $[H]_0 = C$, $[H]_0 = 6C$ и $[H]_0 = 30C$. Отношение констант скорости k_1/k_5 были взяты из имеющихся в литературе данных [3]. Для реакционной схемы (2) $k_1/k_5 = 0,3$, а для схемы (3) $k_1/k_5' = 3$ моль/л соответственно.

Результаты моделирования представлены на рис. 3. Схема (3) дает более наглядные результаты, так как в ней ММР растущих макромолекул обусловлено соотношением скоростей роста и обрыва цепи водой или диолом, которое не изменяется в ходе процесса. Распределение растущих макромолекул в этом случае стремится к наиболее вероятному распределению Флори, ММР макродиолов сужается в ходе реакции, а изменение ММР суммарного полимерного продукта зависит от исходного соотношения $[H_2O] : [C]$ — при малых значениях этого соотношения (рис. 3, *г*) полидисперсность ММР суммарного полимерного продукта растет в ходе

реакции, при больших (рис. 3, e) — уменьшается, а при промежуточных (рис. 3, d) — проходит через максимум.

Что же касается результатов, полученных при рассмотрении схемы (2), то ММР макродиолов и суммарного полимерного продукта ведут себя так же, как и в случае схемы (3). Однако изменение ММР растущих макромолекул имеет, на первый взгляд, значительное различие с предыдущими результатами. Это различие объясняется тем, что отношение скоростей реакций роста и передачи цепи за счет взаимодействия растущей макромолекулы с водой или диолом является функцией текущего значения концентрации мономера и изменяется в ходе реакции.

Уменьшение полидисперсности растущих макромолекул в конце полимеризационного процесса объясняется уменьшением среднечисленной молекулярной массы растущих макромолекул, обусловленным падением скорости роста цепей, и полидисперсность растущих макромолекул, соответствующая наиболее вероятному распределению Флори, стремится к единице, так как

$$\bar{P}_w/\bar{P}_n = 2 - 1/\bar{P}_n \quad (12)$$

Значения полидисперсности растущих макромолекул больше двух (рис. 3, a), получаются также из-за нестационарного отношения скоростей роста и передачи цепи. В этом случае ситуация такова: в системе одновременно содержатся растущие макромолекулы, ММР которых соответствует различным временам реакции и, следовательно, различным отношениям скоростей роста и передачи цепи, т. е. имеется смесь нескольких экспоненциальных распределений с различными среднечисленными степенями полимеризации, что приводит к значениям полидисперсности растущих макромолекул больше двух.

Таким образом, в обеих исследуемых моделях привлечение реакции обрыва растущей макромолекулы макродиолом с одновременным ростом макродиола (последняя реакция в схемах (2) и (3)) позволило получить зависимости, по своему характеру близкие к наблюдаемым экспериментально, что вместе с обнаруженным в работе [3] падением концентрации низкомолекулярных диолов в ходе полимеризации [3] служит доказательством участия макродиолов в таких реакциях.

Однако рассчитанные при проведенных выше предположениях значения полидисперсности не ниже 1, 2, что расходится с опытом. Так, при 24-кратном избытке воды по отношению к катализатору при сополимеризации ТГФ с нитратом глицидного спирта полидисперсность ММР конечного сополимера равна 1,025 [3]. Поэтому для более детального описания процесса нужно предположить, что реакционная способность макродиолов падает с увеличением их молекулярной массы. Действительно, при этом предположении ММР макродиолов при больших значениях исходного отношения $[H_2O] : [C]$ могут быть значительно уже. Так, диолы, достигшие некоторого размера, практически не будут участвовать в реакции, и все макродиолы дорастут до этого размера, что приведет к образованию почти монодисперсного продукта.

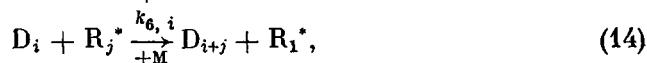
Моделирование процесса с учетом изменения реакционной способности диолов с изменением длины их цепей. Для исследования возможных причин расхождения результатов, полученных при анализе предыдущей модели, с экспериментом при больших значениях исходного отношения $[H_2O] : [C]$ было проведено моделирование поведения ММР макродиолов в этих условиях при учете зависимости их реакционной способности от длины цепи.

По результатам предыдущего расчета можно упростить рассматриваемую задачу, предположив, что при больших значениях исходного отношения $[H_2O] : [C]$ ММР растущих макромолекул изменяется довольно незначительно (рис. 3, в, е) и близко к наиболее вероятному распределению Флори практически во время всего процесса. Кроме того, среднечисленная

молекулярная масса растущих макромолекул мала и ее изменение в ходе реакции при схеме (2) тоже незначительно может повлиять на характер изменения ММР макродиолов.

Отметим также, что предположение о постоянстве ММР растущих макромолекул в ходе полимеризации в случае уменьшения реакционной способности диолов с увеличением их длины имеет дополнительные оправдания, так как в отличие от схемы (2), в этом случае одновременно убывают в ходе реакции как скорость роста, так и скорость ограничения роста цепи. Первая убывает в связи с исчерпанием мономера, а вторая — за счет образования в системе макродиолов, реакционная способность которых тем ниже, чем выше их степень полимеризации. Это обстоятельство уменьшает чувствительность ММР растущих макромолекул к изменениям, происходящим в системе во время полимеризации, и делает допущение о постоянстве ММР растущих компонентов более обоснованным.

Таким образом, интересующая нас задача сводится к следующему: имеются растущие макромолекулы, ММР которых описывается наиболее вероятным распределением Флори со среднечисленной степенью полимеризации, определяемой из соотношения скорости роста и скорости их гибели в результате взаимодействия либо с водой, либо с макродиолом, и макродиолы, реакционная способность которых зависит от их длины. Реакционную схему такого процесса можно записать следующим образом:



где индекс i при константе скорости $k_{6,i}$ обозначает ее зависимость от длины цепи i -го макродиола. Требуется определить, как изменяется функция распределения макродиолов по длинам цепей в ходе полимеризации.

Система дифференциальных уравнений, описывающих этот процесс, будет иметь следующий вид:

$$\frac{\partial [D_i]}{\partial t} = k_5[H][R_i^*] - k_{6,i}c[D_i] + \sum_{j=1}^{i-1} k_{6,j}[D_j][R_{i-j}^*] \quad (15)$$

Производя замену переменных и учитывая, что $[H] = [H]_0 e^{-k_5 t}$, получим следующую систему уравнений:

$$\frac{\partial r_i}{\partial \tau} = p_i e^{-\tau} - q_i r_i + \sum_{j=1}^{i-1} q_j r_j p_{i-j}, \quad (16)$$

где $\tau = k_5 t$, $r_i = [D_i]/[H]_0$, $p_i = [R_i^*]/c$, $q_i = k_{6,i}/k_5$.

Решение этой системы уравнений относительно r_i представимо в виде

$$r_i = x_{i,0} + \sum_{j=1}^i x_{ij} e^{-q_j \tau}, \quad (17)$$

где x_{ij} — коэффициенты, не зависящие от времени. Подставив выражение (17) в уравнение (16) и проинтегрировав i -ое уравнение с начальным условием

$$r_i|_{\tau=0} = 0, \quad (18)$$

можно получить следующие рекуррентные соотношения, связывающие коэффициенты x_{ij} с коэффициентами с меньшими первыми индексами.

$$x_{i,0} = \left(p_i + \sum_{j=1}^{i-1} q_j x_{j,0} p_{i-j} \right) / (q_i - 1) \quad (19)$$

$$x_{im} = \sum_{j=m}^{i-1} q_j x_{jm} p_{i-j} / (q_i - q_m)$$

$$x_{ii} = - \sum_{j=0}^{i-1} x_{ij}$$

С помощью этих рекуррентных соотношений, имея решение первого уравнения системы (16)

$$x_{1,0} = x_{i1} = p_i / (q_i - 1) \quad (20)$$

и распределение по степеням полимеризации растущих макромолекул

$$p_i = \beta / (1 + \beta)^i, \quad (21)$$

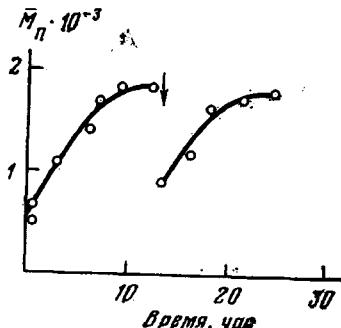


Рис. 4. Изменение \bar{M}_n в ходе реакции в опытах с добавлением сомономеров (ТГФ + нитрат глицидного спирта) [3]

Стрелка указывает момент повторного ввода сомономеров в реакционную систему

где $\beta = k_s [H]_0 / k_t [M]_0$, можно, не прибегая к интегрированию, вычислить значения r_i при $i > 1$, т. е. распределение макродиолов по длинам молекул.

По этой схеме с помощью ЭВМ была проведена оценка того, каким образом должна меняться реакционная способность макродиолов, чтобы получить совпадение результатов расчетов с экспериментальными данными при большом избытке воды по отношению к катализатору. Предполагалось, что константа скорости $k_{s,i}$ изменяется с длиной макродиола по экспоненциальному закону

$$k_{s,i} = k_s \lambda^i, \quad (22)$$

где $\lambda < 1$.

Результаты расчетов показали, что значения полидисперсности, близкие к экспериментальным, могут быть получены, если константа скорости $k_{s,i}$ будет уменьшаться в $\sim 1,5$ раза при увеличении размера диола на одно звено.

В пользу предположения об уменьшении способности макродиолов участвовать в реакции типа (14) с увеличением их длины свидетельствуют и некоторые экспериментальные данные. Так, например, если кинетика изменения концентрации низкомолекулярных диолов при сополимеризации ТГФ с нитратом глицидного спирта в присутствии этиленгликоля указывает на то, что диолы с $\bar{M}_n = 200-400$ активно расходуются [3], то полиоксипропиленгликоли с $\bar{M}_n = 2000$ и 4025, будучи добавлены в реакционную смесь при гомополимеризации окиси пропилена, не претерпевают практически никаких превращений, о чем свидетельствует неизменяемость соответствующих им пиков на гель-хроматограммах в ходе реакции [6].

На то же указывают и опыты по повторному вводу сомономеров в реакционную систему [3] (рис. 4). Подобие кинетических кривых измене-

ния среднечисленной молекулярной массы сополимера в первой и второй реакциях указывает на то, что диолы, образовавшиеся в ходе первой реакции, весьма незначительно участвуют во второй.

Из сопоставления расчетных и экспериментальных данных можно заключить, что ММР сополимеров, образующихся в присутствии гидроксилсодержащих соединений, в основном определяется участием макродиолов, образующихся в ходе полимеризации, в реакциях ограничения роста цепи, а также некоторой избирательностью этого участия.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
12 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, Г. А. Миронцева, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A11, 443, 1969.
2. Г. В. Коровина, Д. Я. Россина, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A16, 443, 1974.
3. S. G. Entelis, G. V. Korovina, Makromolek. Chem., 175, 1253, 1974.
4. Н. Г. Таганов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A20, 1393, 1978.
5. Н. Г. Таганов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., B17, 57, 1975.
6. Д. Д. Новиков, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1970.

THE STUDY OF MOLECULAR-MASS DISTRIBUTION
FOR THE PRODUCTS OF CATIONIC POLYMERIZATION
OF CYCLIC ETHERS IN THE PRESENCE
OF HYDROXYL-CONTAINING COMBINATIONS

Taganov N. G., Korovina G. V., Entelis S. G.

Summary

The totality of data on molecular-mass distribution of copolymers of cyclic ethers in the presence of hydroxyl-containing combinations, has been studied. Basing on the qualitative coincidence of calculated and experimental data on the kinetics of variation of copolymers polydispersity within the wide range of concentration of hydroxyl-containing combination, it was ascertained that the molecular-mass distribution of the copolymers in such systems is determined, in the main, with the active participation of macrodiols (forming during chain scission by the hydroxyl-containing combination) in the reaction of the restriction of chain propagation with adjunction of growing macromolecule. It was shown also that the ability of macrodiols to take part in this reaction, decreases with the increase of their molecular mass.
