

УДК 541.64:542.954

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
В ПРИСУТСТВИИ МОНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ
ОЛИГОМЕРА**

Ольхов Ю. А., Касумова Л. Т., Лодыгина В. П., Батурина С. М.

Исследована кинетика уретано- и гелеобразования в композициях с различным содержанием монофункциональных молекул сополимера ТГФ и окиси пропилена и разветвляющего реагента. Рассчитаны критические параметры гелеобразования с учетом различий в реакционной способности компонентов. Существенное расхождение между рассчитанными и экспериментальными величинами объясняется наличием в системе процессов микро- и макроциклизации.

В настоящее время не вызывает сомнения, что олигомеры с реакционноспособными группами на концах цепи, полученные различными методами полимеризации и поликонденсации, в большинстве своем имеют не только ММР, но и РТФ [1, 2]. Олигомеры, синтезированные методом катионной полимеризации окисей алкиленов, кроме бифункциональных молекул (**БФМ**), как правило, содержат различное количество монофункциональных молекул (**МФМ**).

Ранее [3] при исследовании влияния МФМ на формирование трехмерной сетки при синтезе полизифируретанов было показано, что при сравнительно небольшой концентрации триметилолпропана, МФМ сополимера ведут себя в композиции как типичные агенты обрыва. Но есть основания предполагать, что присутствие МФМ и триметилолпропана при более высоких концентрациях должно осложнить процесс гелеобразования протеканием в большей мере процессов циклизации. Выяснению этого вопроса и посвящено настоящее сообщение.

Исследование проводили на композициях, включающих сополимер ТГФ и окись пропилена (ОП) с содержанием последней 15 мол.%, 1,1,1-триметилолпропан (ТМП) в качестве разветвляющего реагента и 2,4-толуилендизоцианат (ТДИ) при стехиометрическом соотношении гидроксильных и изоцианатных групп. Концентрацию гидроксильных групп МФМ в реакционной смеси изменяли добавлением в исходный олигомер специально синтезированного монофункционального практически того же химического состава и ММР, что и бифункциональный. Монофункциональный сополимер синтезировали по методике [4]. Молекулярные характеристики использованных сополимеров приведены в табл. 1. РТФ в сополимерах определяли ранее описанными методами [5].

ТМП и ТДИ очищали вакуумной перегонкой. Влажность гидроксилсодержащих реагентов не превышала 0,03 вес.%. Кинетику расходования изоцианатных групп и процесса гелеобразования исследовали химическим и гравиметрическим методами при 60°.

Таблица 1

Молекулярные параметры сополимеров ТГФ-ОП

Тип сополимера	РТФ *, вес. %			\overline{M}_n	\overline{M}_w
	бесфункциональный	МФМ	БФМ		
Бифункциональный сополимер	2,4	22,4	75,2	1340	2230
Монофункциональный сополимер	5,0	85,0	10,0	1300	2150

* Ошибка при измерении РТФ сополимера составляла $\pm 5\%$.

Степень превращения изоцианатных групп в «точке геля» рассчитывали с помощью соотношения теории ветвящихся процессов [6] с учетом реакционной способности гидроксилсодержащих реагентов. При этом были приняты следующие допущения: отсутствуют какие-либо побочные реакции; реакционная способность функциональных групп не зависит от длины цепи; система, в которой протекает полимеризация, гомогенна. В этом случае для критических условий указанная теория дает соотношение

$$\alpha_2^2 \kappa_{\text{р}} \rho_2 + 2\alpha_3^2 \kappa_{\text{р}} \rho_3 = \frac{\alpha_{\text{ОН}}}{\alpha_{\text{NCO}}} = \frac{c_{\text{ОН}}}{c_{\text{NCO}}},$$

где $\alpha_2 \kappa_{\text{р}}$, $\alpha_3 \kappa_{\text{р}}$ — вероятности прореагировать гидроксильным группам би- и трифункциональных молекул; $\alpha_{\text{ОН}}/\alpha_{\text{NCO}} = c_{\text{ОН}}/c_{\text{NCO}}$ — отношение исходных концентраций реагирующих групп; ρ_2 и ρ_3 — мольные доли групп ОН диольных и триольных молекул. $\alpha_2 \kappa_{\text{р}}$ и $\alpha_3 \kappa_{\text{р}}$ приравнивались к соответствующим конверсиям. Таким образом, для каждого состава были определены теоретические значения степени превращения изоцианатных групп в точке геля $\eta_{\text{кр}}$. Экспериментальную величину $\eta_{\text{кр}}$ определяли из кинетических кривых накопления гель-фракции, используя для расчета время начала гелеобразования $\tau_{\text{инд}}$, константу скорости второго порядка реакции уретанообразования k_2 и исходную концентрацию изоцианатных групп c_{NCO}^0

$$\eta_{\text{кр}} = \frac{\tau_{\text{эксп}} k_2 c_{\text{NCO}}^0 + 1}{\tau_{\text{инд}} k_2 c_{\text{NCO}}^0 + 2}$$

Были изучены четыре серии составов (I — композиция 1—5, II — 6—9, III — 10—14, IV — 15—19 в табл. 2), отличающиеся содержанием разветвляющего реагента. В каждой серии при практической постоянной концентрации ТМП варьировали концентрацию МФМ. Состав композиций и наблюдаемые константы скорости реакции уретанообразования k_2 приведены в табл. 2. Анаморфозы кинетических кривых реакции гидроксилсодержащих компонентов с ТДИ, представленные в координатах уравнения реакции второго порядка, состояли из двух участков с плавным переходом от первого ко второму прямолинейному вплоть до полного завершения реакции [7, 8]. Подобный характер кинетических кривых имел место для всех композиций без исключения независимо от концентрации ТМП и МФМ.

Приведенные в табл. 2 экспериментальные данные показывают, что значения наблюдаемых констант скорости k_2 , хотя и слабо, но возрастают с увеличением содержания МФМ и ТМП в композиции. Для выяснения причины этого роста была изучена кинетика взаимодействия ТДИ сmono- и бифункциональным сополимером ТГФ-ОП, а также с ТМП. Анализ

Таблица 2

Состав композиций и кинетические параметры реакции уретанообразования

Композиция, №	Концентрация функциональных групп, г-экв/л				NCO/OH	$k_2 * 10^3$, л/г-экв·мин
	ОН _{МФМ}	ОН _{БФМ}	ОН _{ТМП}	NCO		
1	0,147	0,873	0,582	1,601	1,000	1,14
2	0,178	0,821	0,582	1,583	1,001	1,17
3	0,186	0,806	0,583	1,575	1,000	1,17
4	0,204	0,777	0,583	1,564	1,000	1,18
5	0,226	0,740	0,583	1,549	1,000	1,20
6	0,143	0,836	0,930	1,901	0,996	1,23
7	0,180	0,773	0,931	1,888	1,002	1,25
8	0,211	0,721	0,933	1,864	0,999	1,26
9	0,237	0,676	0,935	1,846	0,999	1,30
10	0,138	0,802	1,251	2,205	1,007	1,30
11	0,203	0,691	1,255	2,155	1,002	1,38
12	0,292	0,542	1,264	2,071	0,988	1,47
13	0,315	0,500	1,263	2,075	0,998	1,54
14	0,335	0,466	1,265	2,064	0,999	1,57
15	0,130	0,759	1,690	2,583	1,002	1,44
16	0,236	0,578	1,699	2,515	1,001	1,60
17	0,297	0,474	1,706	2,472	0,998	1,70
18	0,333	0,412	1,709	2,453	1,000	1,77
19	0,350	0,337	1,700	2,509	1,034	1,80
20	0,780	—	—	0,781	1,001	1,71
21	—	1,033	—	1,033	1,000	1,10
22	—	—	1,083	1,085	0,998	1,93

* Точность определения k_2 составляла $\pm 5\%$.

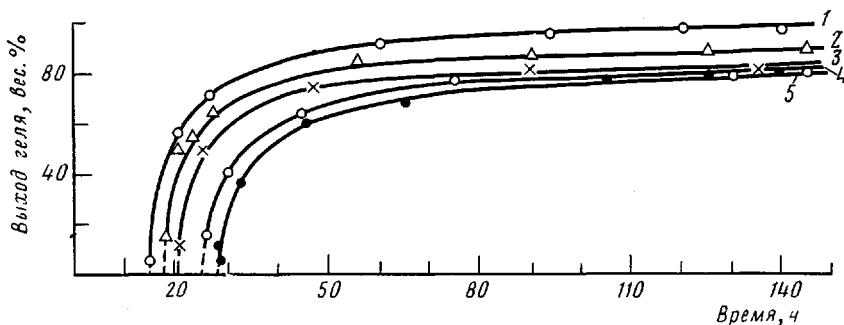


Рис. 1. Кинетические кривые гелеобразования в композициях 15–19 (табл. 2), содержащих различное количество МФМ: 1 – 0,35; 2 – 0,33; 3 – 0,30; 4 – 0,24; 5 – 0,13 г-экв/л

полученных результатов показал, что гидроксильные группы бифункционального сополимера в ~2 раза менее активны, чем эти же группы в МФМ и ТМП. Таким образом, рост наблюдаемой константы скорости реакции изоцианата в смеси гидроксилсодержащих компонентов определен в первую очередь обогащением композиции более активными МФМ и ТМП. Кроме того, известно, что при увеличении концентрации ТМП в системе возрастает доля автоассоциированной формы ОН-групп ТМП, которая активнее мономерной [9].

Различие в реакционной способности групп ОН, принадлежащих молекулам разной функциональности, учитывали при теоретическом расчете критической конверсии изоцианатных групп в точке геля. Принималось $k_2^{\text{МФМ}}/k_2^{\text{БФМ}} = k_2^{\text{ТМП}}/k_2^{\text{БФМ}} = 2$ вместо соответственно 1,5 и 1,7, что практически не сказывалось на результате расчетов.

На рис. 1 в качестве примера приведены кинетические кривые накопления гель-фракции в композициях четвертой серии составов, содержащей различное количество МФМ. Характер полученных закономерностей находится в соответствии с представлениями о роли МФМ в процессе формирования сетчатых полизэфируретанов [3].

Таблица 3

Кинетические характеристики и критические параметры процесса гелеобразования

Композиция, №	ρ_1	ρ_2	$\tau_{\text{инд}}, \text{ч}$		$\eta_{\text{кр}}, \%$		$\tau_{\text{полн}}, \text{ч}$	$\eta_{\text{полн}}, \%$	α_q	α_s
			расчет	эксперимент	расчет	эксперимент				
1	0,092	0,363	48,7	71	86,4	89,8	180	95,4	0,41	0,60
2	0,112	0,368	51,7	75	87,1	90,3	180	95,5	0,40	0,53
3	0,118	0,370	53,3	78	87,3	90,6	190	95,7	0,40	0,50
4	0,131	0,373	56,5	81	87,8	90,9	180	95,4	0,37	0,47
5	0,146	0,377	60,2	85	88,4	91,3	170	95,5	0,36	0,33
6	0,075	0,487	23,2	38	81,0	86,4	140	95,4	0,47	0,62
7	0,095	0,494	24,8	41	81,4	87,2	130	95,1	0,43	0,57
8	0,113	0,501	25,1	44	81,9	87,8	140	95,4	0,42	0,45
9	0,128	0,506	25,7	49	82,5	89,0	130	95,5	0,37	0,37
10	0,063	0,571	14,4	22	77,7	82,7	100	95,2	0,56	0,64
11	0,094	0,584	15,3	25	78,8	84,5	100	95,0	0,50	0,53
12	0,139	0,603	17,5	37	80,7	88,6	100	95,5	0,36	0,27
13	0,152	0,608	16,6	42	80,7	90,0	100	95,7	0,30	0,24
14	0,162	0,612	16,8	46	81,0	90,9	100	95,3	0,24	0,22
15	0,051	0,655	9,4	14	75,6	80,5	75	95,0	0,59	0,55
16	0,094	0,676	10,0	17	77,3	83,6	70	94,7	0,49	0,39
17	0,120	0,689	9,9	20	77,8	85,8	65	94,6	0,40	0,31
18	0,136	0,696	10,3	25	78,2	88,2	75	95,4	0,33	0,28
19	0,144	0,700	8,8	28	77,2	89,6	80	94,4	0,27	0,20

Примечание. Точность определения $\tau_{\text{инд}}$ и $\tau_{\text{полн}}$ составляла $\pm 5\%$.

В табл. 3 представлены экспериментальные и расчетные данные некоторых критических и кинетических параметров процесса гелеобразования в исследованных композициях. Из них следует, что чем выше концентрация МФМ в композиции, тем существенное различие между расчетом и экспериментом, причем во всех случаях экспериментальная величина критической конверсии групп NCO в точке геля превышает расчетную.

Ранее на аналогичной системе [7] было обнаружено расхождение между $\eta_{\text{кр}}^{\text{эксп}}$ и $\eta_{\text{кр}}^{\text{теор}}$ с увеличением концентрации ТМП, которое было интерпретировано как результат протекания процессов микроциклизации, приводящих к снижению эффективной концентрации разветвляющего реагента, участвующего в формировании пространственной сетки ПУ. Подобный эффект, по-видимому, имеет место и в исследуемых системах. Поскольку в качестве разветвляющего реагента использовали ТМП, не образующий моноциклов по причине напряженности их структуры, то наиболее реальными в данных условиях являются циклы, содержащие несколько молекул триола. В таком случае микроциклизацию можно представить в виде двухстадийного процесса — образование полифункциональных молекул с короткими ветвями в начале, а затем внутримолекулярной циклизации в них. В ходе последней стадии результирующая сетчатая структура полиуретана обогащается или полифункциональными узлами разветвления (ПУР) — эффективная микроциклизация, или полициклическими образованиями, связанными с каркасом сетки небольшим числом связей по типу свободных цепей — неэффективная микроциклизация.

Рассмотрим факторы, влияющие на эти процессы. Композиция обогащается ПУР при увеличении содержания в ней триола по статистическим причинам, а в данном конкретном случае еще и по кинетическим, поскольку с увеличением концентрации ТМП возрастает доля его автоассоциированной и, следовательно, более активной формы [9]. Разбавление композиции в исходном состоянии или в ходе полимеризации нереакционноспособными молекулами олигомера или полиуретана активирует реакции неэффективной микроциклизации [12, 14]. Поэтому чем выше концентрация МФМ и его относительная активность, тем больше образуется нереакционноспособного полиуретана и тем выше вероятность протекания в системе такого процесса. При этом падает вероятность реакций образования полифункциональных узлов разветвления.

Конкурирующей с указанными процессами является основная реакция — взаимодействие полифункциональных молекул сmono- и бифункциональным олигомером и их уретанизоанатом.

Ниже будет рассмотрено влияние всех перечисленных факторов на соотношение между экспериментальными и расчетными величинами критической конверсии изоцианатных групп ($\Delta\eta = \eta_{\text{кр}}^{\text{эксп}} - \eta_{\text{кр}}^{\text{теор}}$) в точке геля для различных составов композиции. Как видно из рис. 2, расхождение между расчетом и экспериментом зависит от концентрации ТМП и тем существенное, чем выше концентрация МФМ в композиции. Для всех уровней изменения ρ_3 функции $\Delta\eta = f(\rho_3)$ прямолинейны, а их экстраполяция на ось абсцисс ($\Delta\eta = 0$) дает в отсечении величину концентрации ТМП (ρ_3^0), ниже которой эффекты микроциклизации экспериментально неопределены. Величина ρ_3^0 для исследованных композиций находится в пределах 0,19–0,24, что составляет величину <1 вес.% ТМП по отношению к сополимеру.

Сложный характер имеют функции $\Delta\eta = f'(\rho_1)$ от концентрации ТМП в исходной смеси компонентов (рис. 3). Для всех составов при увеличении концентрации МФМ наблюдается заметный рост $\Delta\eta$, связанный, по-видимому, с активизацией процесса неэффективной микроциклизации. Причем процесс протекает, вероятно, при одновременном подавлении эффективной макроциклизации. Происходит это за счет разрушения автоассоциатов ТМП образующимися нереакционноспособным ПУ и свободными цепями, количество которых возрастает с увеличением концентрации МФМ. Эффективность действия этих процессов зависит от содержа-

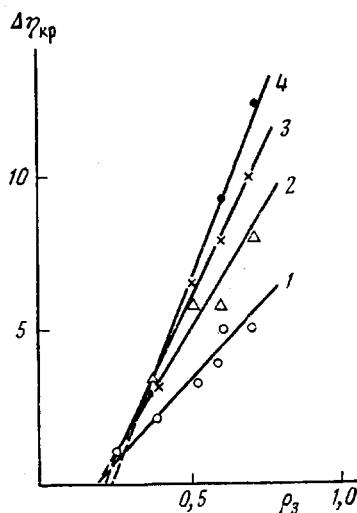


Рис. 2

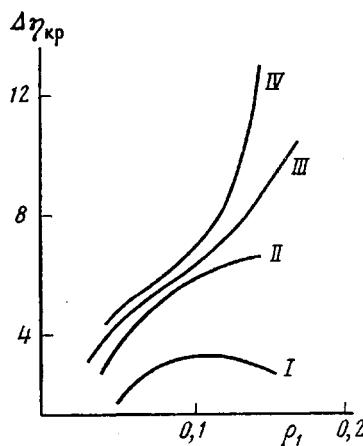


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость величины отклонения экспериментальной конверсии от расчетной от концентрации триола при мол. доли МФМ ρ_1 : 1 – 0,04–0,06; 2 – 0,094–0,120; 3 – 0,13–0,14; 4 – 0,144–0,152. При построении прямой 1 использованы результаты работы [7]

Рис. 3. Зависимость величины отклонения экспериментальной конверсии от расчетной от мол. доли МФМ в композициях составов I–IV, содержащих разное количество ТМП

ния в композиции как ТМП, так и МФМ. Поэтому нет ничего удивительного в том, что кривые $\Delta\eta - \rho_1$, вероятно, имеют экстремальный характер во всех четырех сериях, а концентрация МФМ в максимуме возрастает с увеличением концентрации ТМП. В первой серии при минимальном содержании ТМП он выражен наиболее четко при $\rho_1 = 0,1$ (первая точка на кривой построена по данным работы [7]).

Ранее расчетным и экспериментальным путем было показано, что отношение времени завершения процесса гелеобразования $\tau_{\text{поли}}$ к его началу $\tau_{\text{инд}}$ может быть мерой относительного изменения реакционной способности компонентов и зависит от концентрации разветвляющегося реагента в системе [7, 10]. На рис. 4, а приведена зависимость отношения времен от ρ_1 . Как и следовало ожидать, параметр $\Delta = \tau_{\text{поли}}/\tau_{\text{инд}}$ оказался достаточно чувствительным к составу композиции. Прямолинейный характер функции $\Delta = f''(\rho_1)$ для всех четырех составов позволил экстраполяцией на оси координат получить для каждой серии по два характеристических параметра – величину Δ_0 для гипотетических составов с нулевым содержанием МФМ и критическую концентрацию МФМ, при которой в системе отсутствует гелеобразование $\Delta = 1$. Согласно теории [11], критические условия при трехмерной полимеризации в композициях с равной активностью реагентов и отсутствием побочных процессов наступают при $\rho_3 = \rho_1$. Как видно из рис. 4, а, ρ_1^{*p} практически не зависит от состава, равно 0,21–0,23 и существенно ниже значений ρ_3 в каждом составе. Это означает, что в реальном процессе эффективная концентрация ТМП (ρ_3^{*p}) ниже введенной в исходную композицию. Принимая $\rho_3^{*p} = \rho_1^{*p}$, можно оценить потери ТМП в каждой серии составов. Они соответственно равны: для I – 43%, II – 58%, III – 65% и IV – 70% от введенного количества. Причиной полученного эффекта является не только микроциклизация на стадии до точки геля, но также неэффективная макроциклизация на более глубоких стадиях. Последняя может инициироваться золь-фракцией, количество которой растет с увеличением концентрации МФМ [3].

Для гипотетических композиций (не содержащих в своем составе МФМ) критическая концентрация ТМП равна нулю (рис. 4, б).

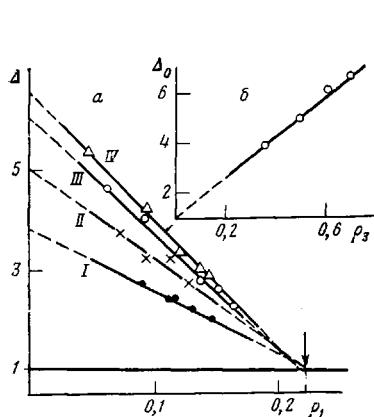


Рис. 4

Рис. 4. Связь между Δ и ρ_1 и Δ_0 и ρ_3 для композиций составов I–IV. Стрелкой указано значение при $\Delta=1$

Рис. 5. Взаимосвязь коэффициентов функционального и структурного сшивания в композициях составов I–IV

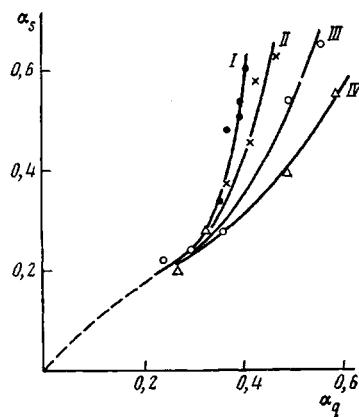


Рис. 5

Неоднократно было замечено [12–14], что процесс гелеобразования практически всегда завершается при конверсии функциональных групп $\eta_{\text{полн}}$ меньше единицы. Количественно эта величина может быть рассчитана по уравнению (3) при подстановке в него времени завершенности процесса гелеобразования $\tau_{\text{полн}}$, значения константы скорости k_2 и начальной концентрации изоцианатных групп

$$\eta_{\text{полн}} = \frac{\tau_{\text{полн}} k_2 c_{\text{NCO}}^0 + 1}{\tau_{\text{полн}} k_2 c_{\text{NCO}}^0 + 2} \quad (3)$$

Как видно из приведенных в табл. 3 результатов, в исследованных композициях величина $\eta_{\text{полн}}$ изменяется от 94,4 до 95,7 %. Оставшиеся функциональные группы расходуются на побочные процессы неэффективной макроциклизации, протекающие при трехмерной полимеризации, как правило [15, 16], на глубоких стадиях. Если принять, что теоретически на сшивание образующихся при полимеризации микрогелевых фрагментов в сплошную полимерную сетку расходуется $100 - \eta_{\text{кр}}^{\text{теор}}$ функциональных групп, а реально $\eta_{\text{полн}} - \eta_{\text{кр}}^{\text{эксп}}$, то отношением этих параметров можно в первом приближении характеризовать эффективность химического сшивания $\alpha_q = \frac{\eta_{\text{полн}} - \eta_{\text{кр}}^{\text{эксп}}}{100 - \eta_{\text{кр}}^{\text{теор}}}$. Сопоставление его с коэффициентом структурного сшивания $\alpha_s = v_e/v$, где v_e и v — концентрации межузловых цепей, измеренные экспериментально и рассчитанные с учетом МФМ олигомера, позволяют проследить влияние соотношения компонентов в композиции на формирование сетчатой структуры ПУ. Так, из рис. 5 видно, что в принципе однозначная взаимосвязь между параметрами α_q и α_s перестает быть таковой по мере изменения концентрации МФМ в исходной композиции. При небольшом содержании МФМ равная эффективность структурного сшивания ПУ достигается при различной эффективности химического α_q тем большей, чем выше концентрация разветвляющего реагента. Это несоответствие параметров друг другу сглаживается и постепенно исчезает с увеличением концентрации МФМ. Поскольку параметры α_q и α_s учитывают в равной мере протекание всех названных побочных процессов, то дисперсия зависимостей $\alpha_s - \alpha_q$ от концентрации ТМП при малом содержании МФМ может быть вызвана каким-то другим фактором. Во-первых, это, вероятно, зависимое от концентрации ТМП и МФМ завышение коэффициента α_q за счет неучета при его расчете макроциклизации на стадии до окончания гелеобразования.

Во-вторых, возможно завышение α_s , если допустить, что в измеряемую густоту сетки определенный вклад вносят переплетения цепей. Однако какой из этих факторов преобладает в исследованных композициях, можно решить проведением дополнительных физико-химических исследований.

Таким образом, анализ полученных в работе результатов показал влияние МФМ олигомера и разветвляющего реагента на протекание побочных процессов при формировании сетки. В то же время он поставил под сомнение возможность регулирования плотности сшивания, а следовательно, и свойств ПУ простым изменением соотношения между компонентами. Для целенаправленного синтеза ПУ необходимо использовать олигомеры не только с известным, но и по возможности с минимальным содержанием в них МФМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузав А. И., Комратов Г. Н., Коровина Г. В., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 5, с. 995.
2. Еверинов В. В., Гербич В. И., Сарынина Л. И., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 4, с. 829.
3. Ольхов Ю. А., Луговой В. В., Батурина С. М., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 16, № 12, с. 2662.
4. Кузав А. И., Комратов Г. Н., Коровина Г. В., Миронцева Г. А., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 2, с. 443.
5. Еверинов В. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР. 142 с.
6. Gordon M., Leonis C. J. Chem. Faraday Trans. I, 1975, v. 71, № 1, p. 178.
7. Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 150.
8. Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 12, с. 2758.
9. Колодяжный О. И. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 2, с. 395.
10. Забродин В. В., Зыков В. И., Чуй Г. Н., Жабенко В. А., Лагутин М. А., Морозов В. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1551.
11. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколован Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979, с. 74.
12. Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 861.
13. Ольхов Ю. А., Калмыков Ю. Б., Батурина С. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 677.
14. Касумова Л. Т., Ольхов Ю. А., Батурина С. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2780.
15. Dusek K., Prins W. Advances Polymer Sci., 1969, v. 6, № 1, p. 1.
16. Иржак В. В., Кузуб Л. И., Ениколован Н. С. Докл. АН СССР, 1971, т. 201, № 5, с. 1382.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
31.VII.1984

STUDY OF THREE-DIMENSIONAL POLYCONDENSATION IN THE PRESENCE OF MONOFUNCTIONAL OLIGOMER MOLECULES

Ol'khov Yu. A., Kasumova L. T., Lodygina V. P., Baturin S. M.

Summary

Kinetics of urethane and gel formation in compositions containing various amounts of monofunctional molecules of THF — propylene oxide copolymer and branching agent has been studied. The critical parameters of gelation are calculated taking into account the different reactivities of reagents. The essential discrepancy between calculated and experimental values is explained by proceeding of micro- and macrocyclization in the system.