НИИ Физико-химических проблем БГУ

Белорусский Государственный Университет. Химический факультет.

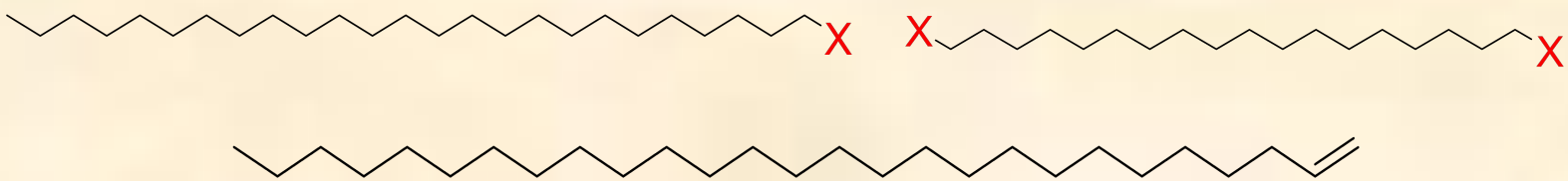
КОНТРОЛИРУЕМАЯ КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ BF_3OEt_2 И $B(C_6F_5)_3$ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

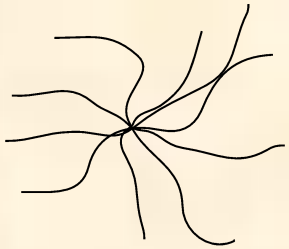
Радченко А.В., Костюк С.В.

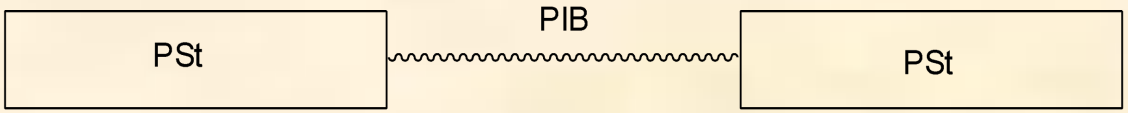
Данная работа выполнена при финансовой поддержке гранта INTAS Nr 06-1000014-6127.

Контролируемая катионная полимеризация:

~~СП~~ $= \Delta[M]/[I]_0$, $500<M_n<10^5$, $1.01<M_w/M_n<2.0$







Недостатки контролируемой катионной полимеризации:

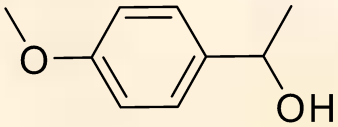
1. Необходимость использования тщательно осушенных реагентов и растворителей.
2. Низкие температуры проведения процесса.

Исследуемая система:

мономер:

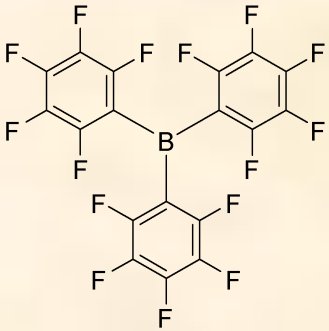
(CPD)

инициатор:



(MeOPhEtOH)

со-инициаторы: $BF_3 \cdot OEt_2$



$B(C_6F_5)_3$

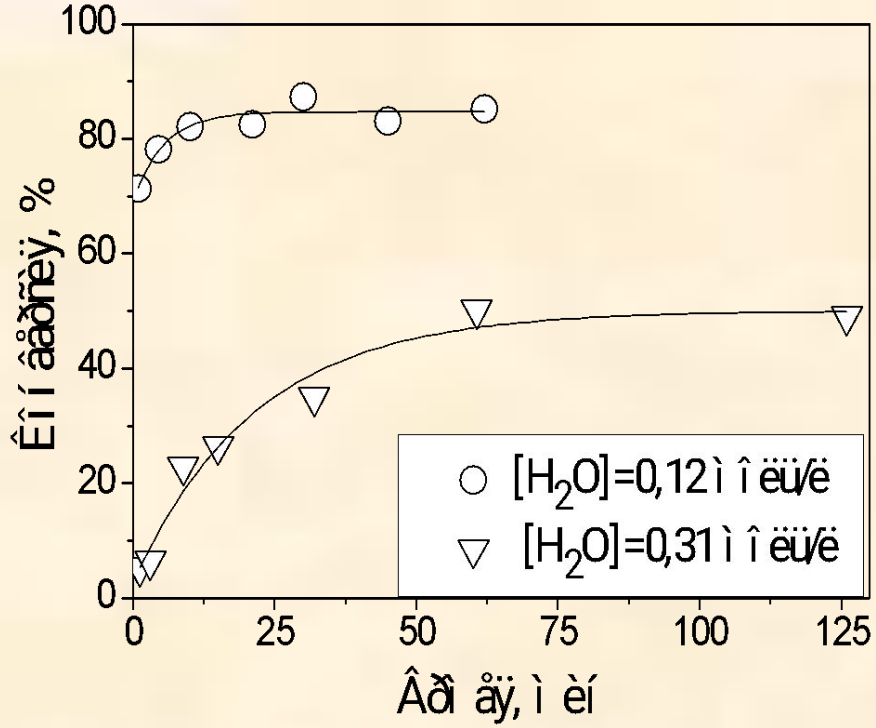
Содержание:

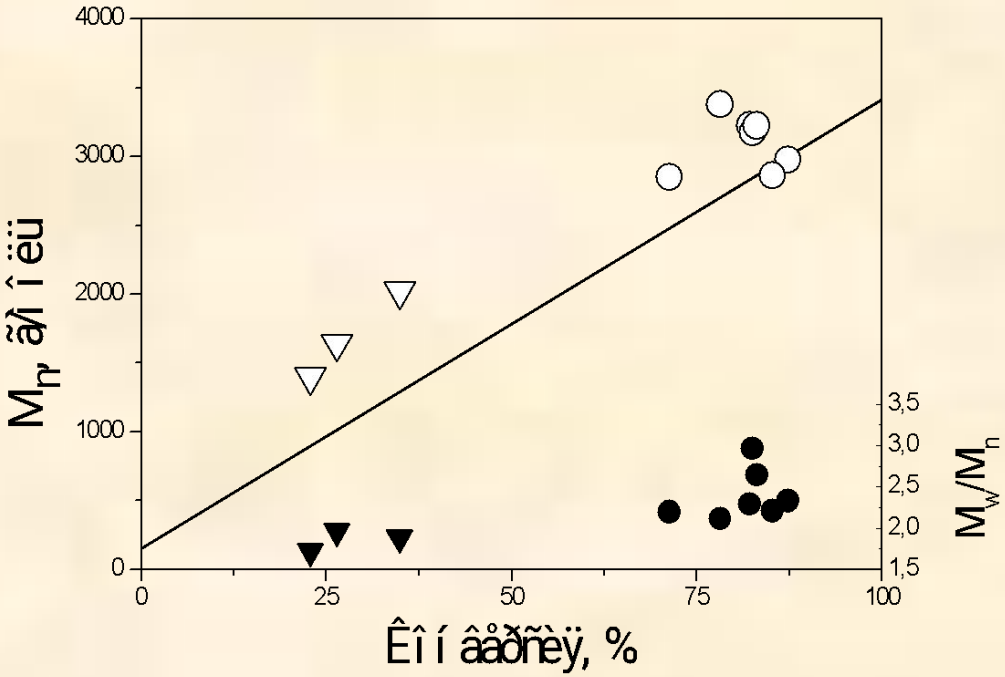
1. Полимеризация под действием BF_3OEt_2 в присутствии воды ($[H_2O]>[BF_3OEt_2]$).

2. Полимеризация под действием $B(C_6F_5)_3$ в присутствии воды ($[H_2O]>[B(C_6F_5)_3]$).

3. Анализ полимеров.

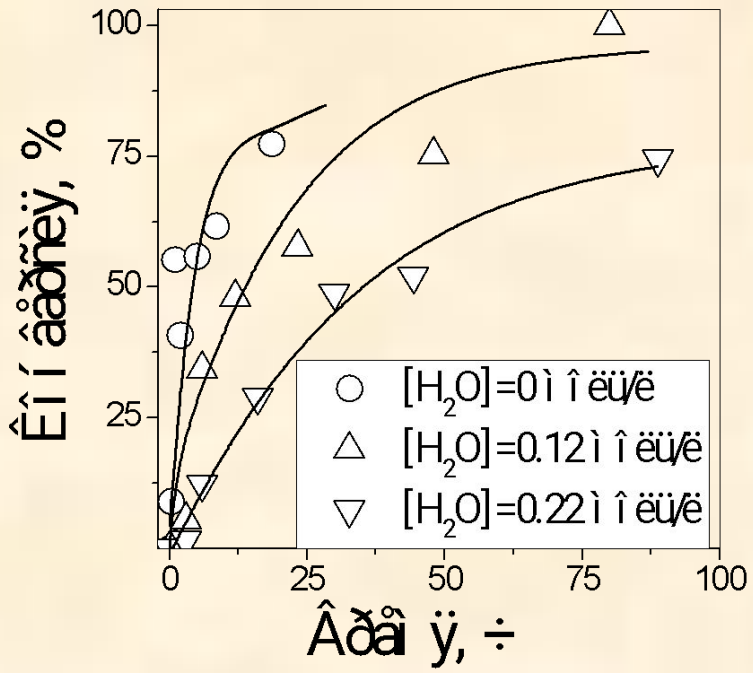
Полимеризация под действием системы MeOPhEtOH/BF_3OEt_2 в присутствии воды[a].

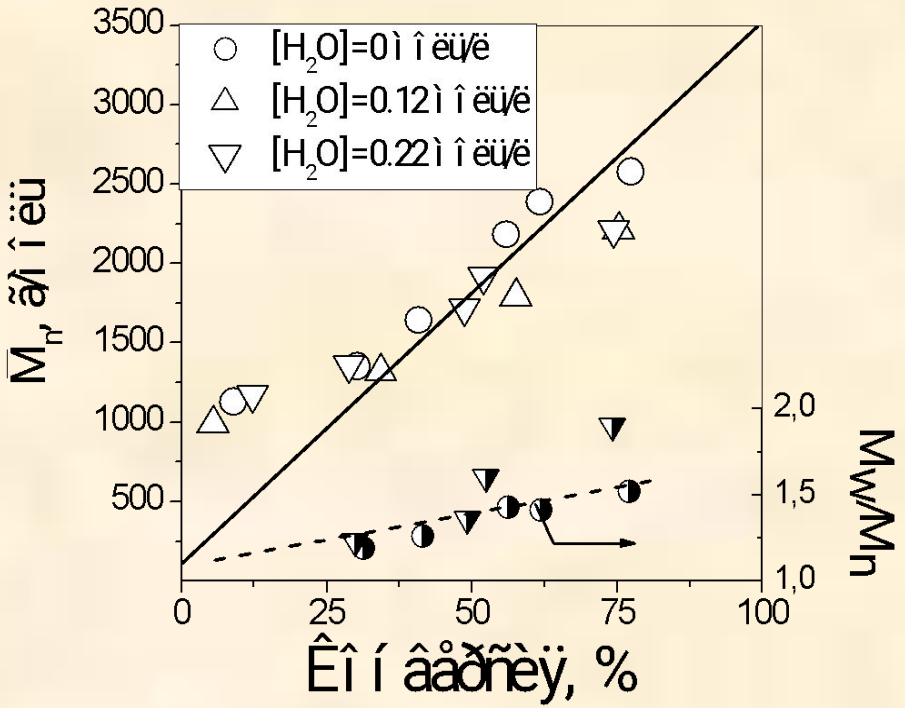




[a] Условия полимеризации: CH_2Cl_2/CH_3CN (4мл/1мл), [CPD]=1.0 моль/л, [BF_3OEt_2]=0,04 моль/л, [MeOPhEtOH]=0,02 моль/л, температура 20 ^{0}C.

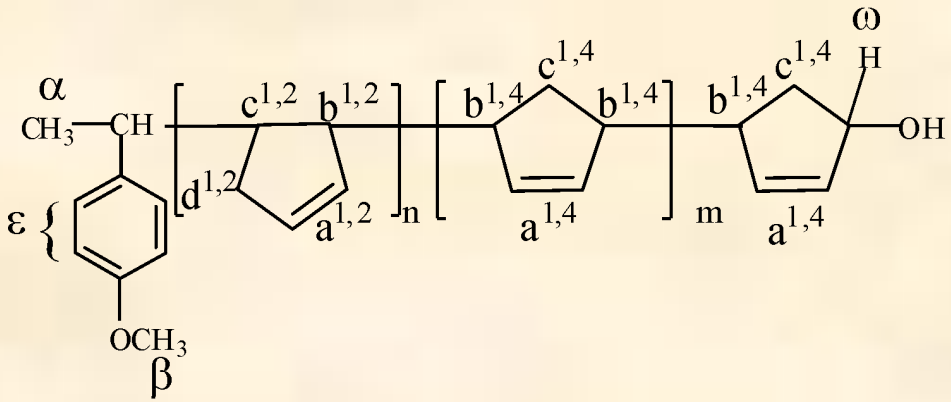
Полимеризация под действием системы $MeOPhEtOH/B(C_6F_5)_3$ в присутствии воды[a].

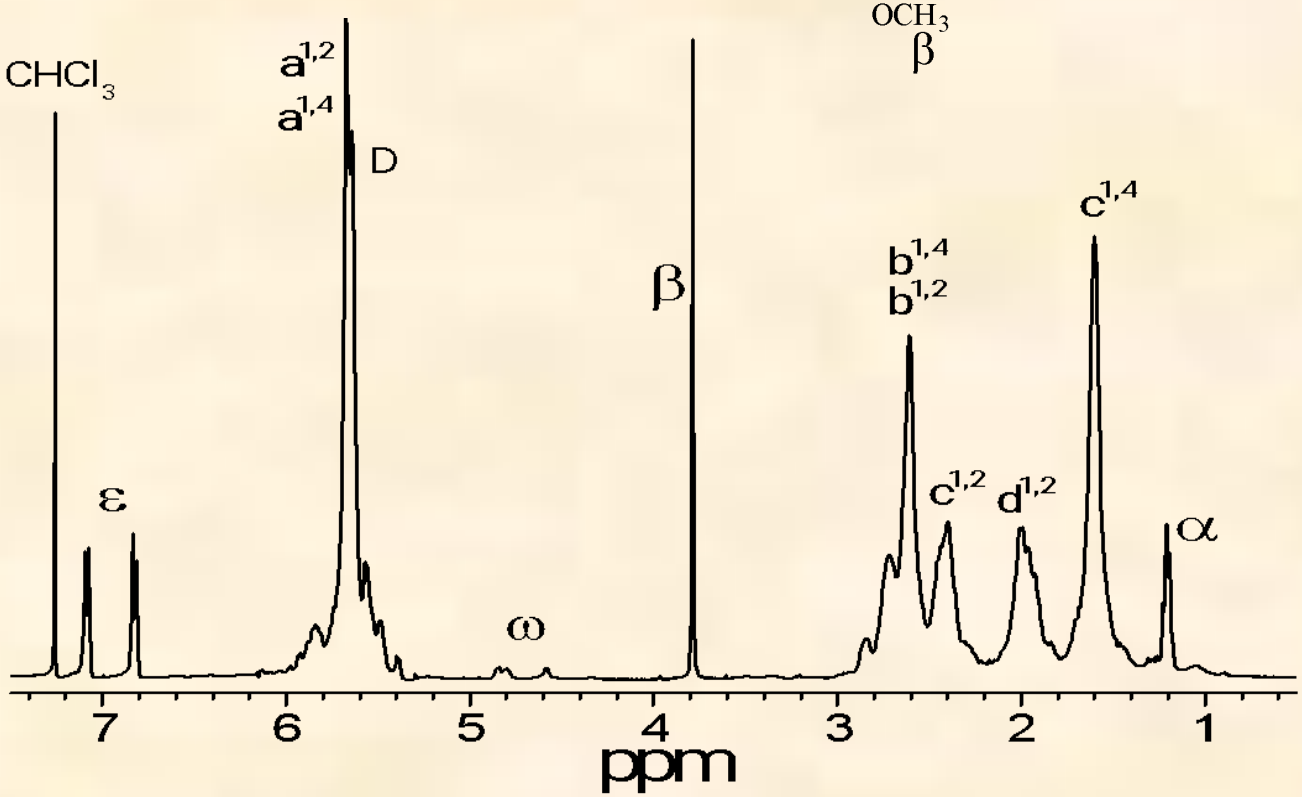




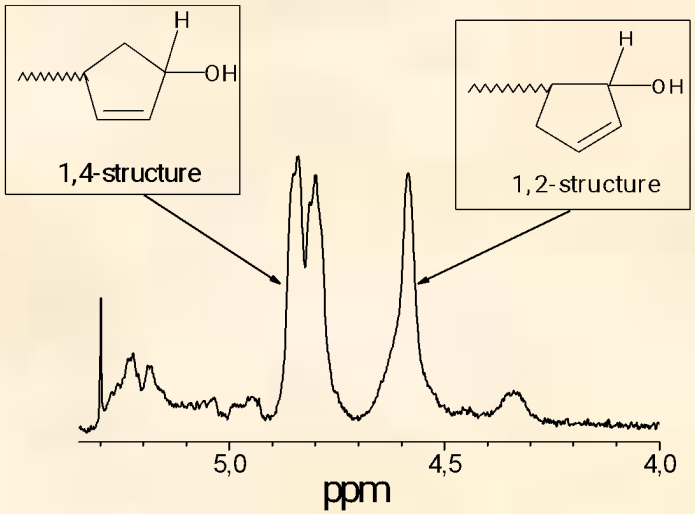
[a] Условия полимеризации: CH_2Cl_2/CH_3CN (4мл/1мл) , [MeOPhEtOH]=0.019 моль/л, [CPD]=1.0 моль/л, $[B(C_6F_5)_3]$=0.04 моль/л; температура 20 ^{0}C;

Анализ полимеров.



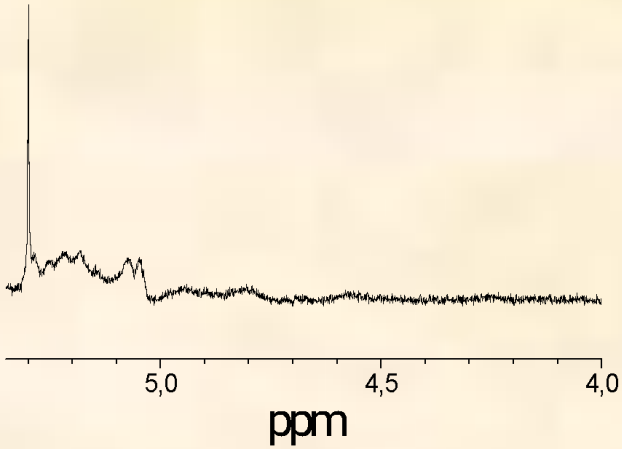


$B(C_6F_5)_3$

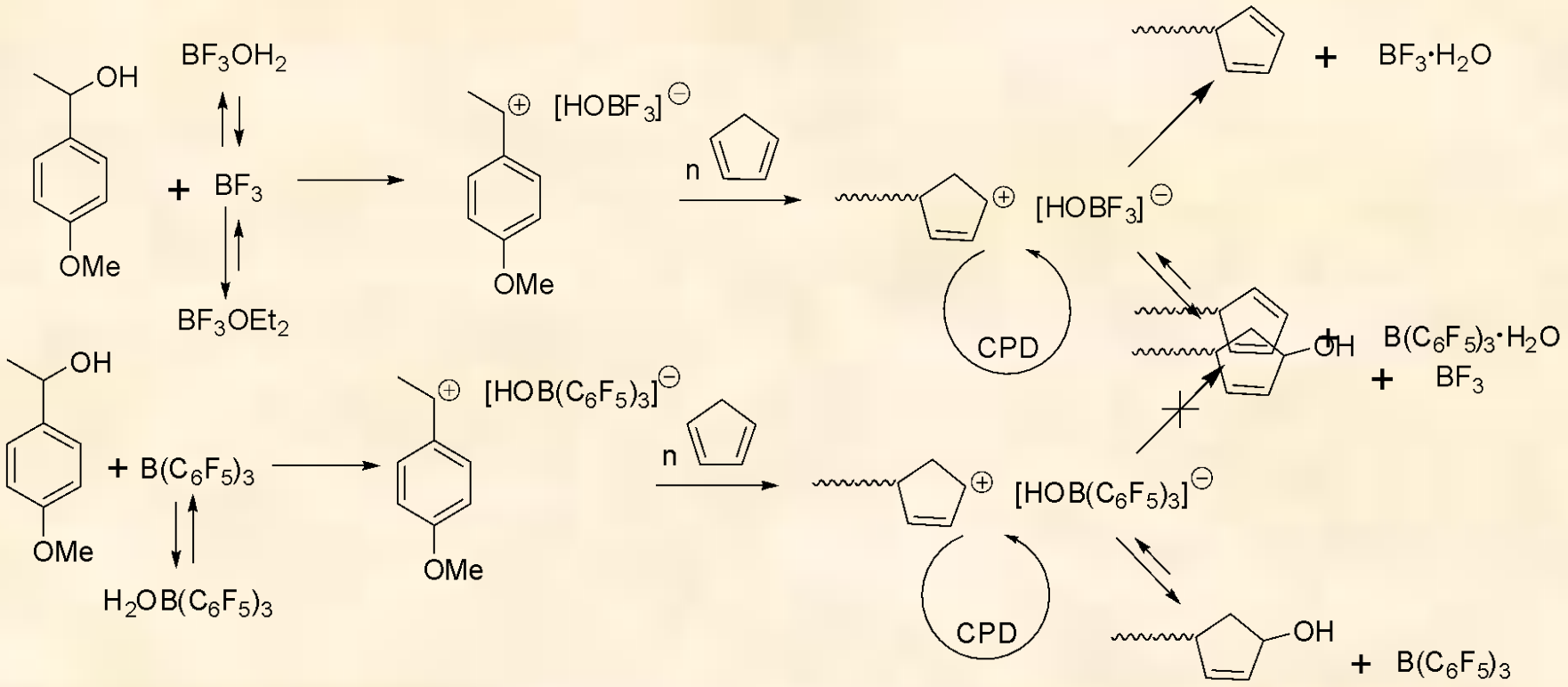


$BF_3 \cdot OEt_2$

.



Механизм полимеризации



Выводы:

В начало

1. Предложена инициирующая система MeOPhEtOH/BF_3OEt_2, позволяющая получать полициклопентадиен с контролируемой молекулярной массой до 3500 г/моль, но широким ММР (M_w/M_n> 2.2) и низким содержанием концевых гидроксильных групп ($F_n(\omega)$<0.1) в присутствии избытка воды по отношению к кислоте Льюиса ($[H_2O]/[BF_3 \cdot OEt_2] \leq 8$) при комнатной температуре.
2. Использование вместо BF_3OEt_2 трис-(пентафторфенил)борана ($B(C_6F_5)_3$) позволило получить полициклопентадиен с контролируемой молекулярной массой ($M_n \leq$ 3500 г/моль) и узким ММР ($M_w/M_n \leq 1,5$) .
3. Полимеры, полученные под действием $B(C_6F_5)_3$ содержат гидроксильные группы на концах цепи ($F_n(\omega)$=0.8-1.0), поэтому они могут быть использованы для получения более сложных макромолекулярных структур.

Результаты работы частично представлены в работе: Sergei V Kostjuk, Alexei V Radchenko, Francois Ganachaud. J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 2008;46:4734–4747