



НИИ Физико-химических
проблем БГУ



Белорусский
Государственный
Университет.
Химический факультет.

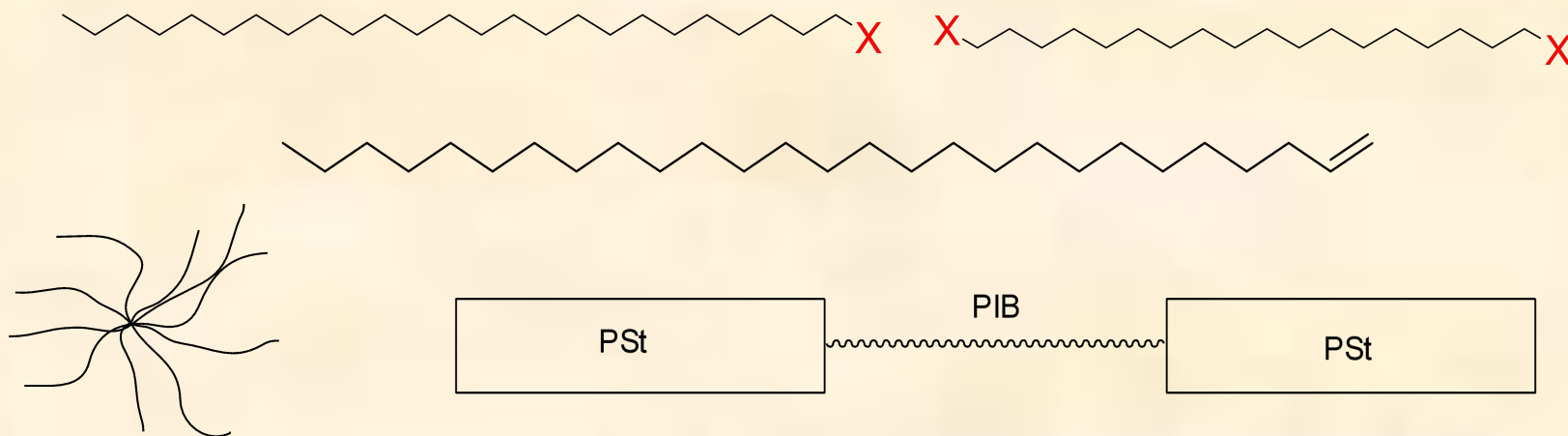
**КОНТРОЛИРУЕМАЯ КАТИОННАЯ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В
СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ
 VF_3OEt_2 И $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ**

Радченко А.В., Костюк С.В.

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

Контролируемая катионная полимеризация:

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



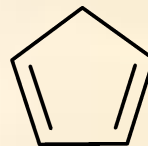
Недостатки контролируемой катионной полимеризации:

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

Исследуемая система:

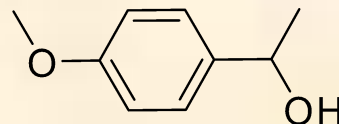


мономер:



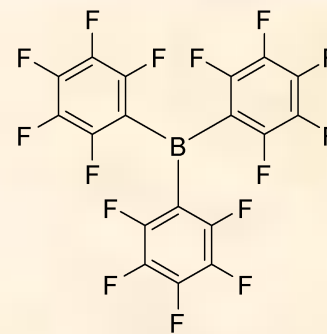
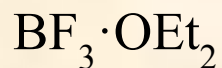
(CPD)

инициатор:



(MeOPhEtOH)

со-инициаторы:



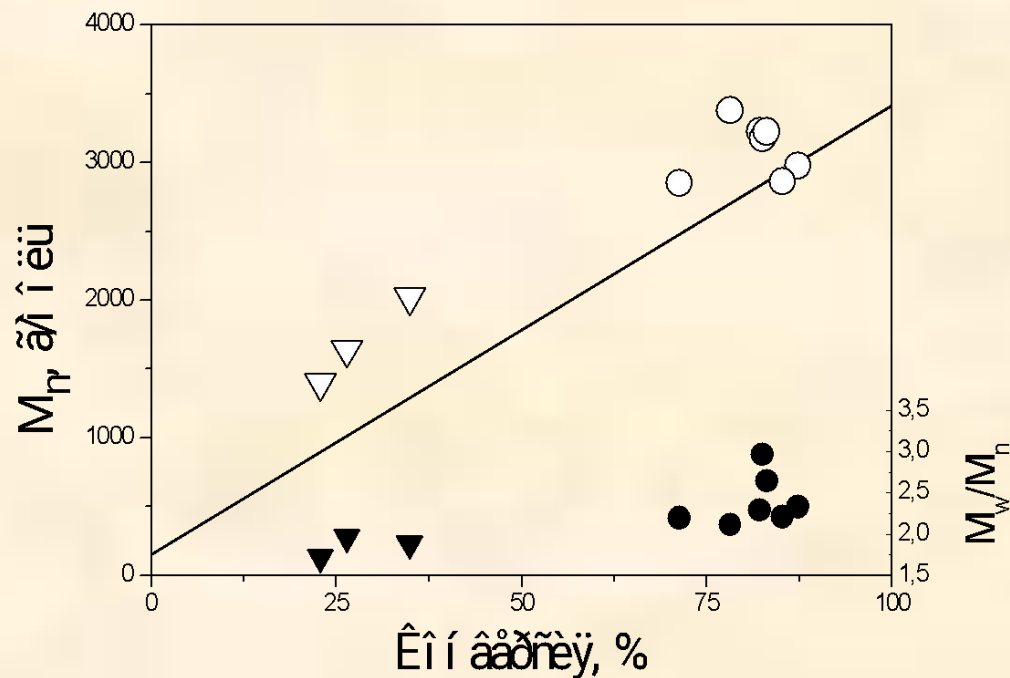
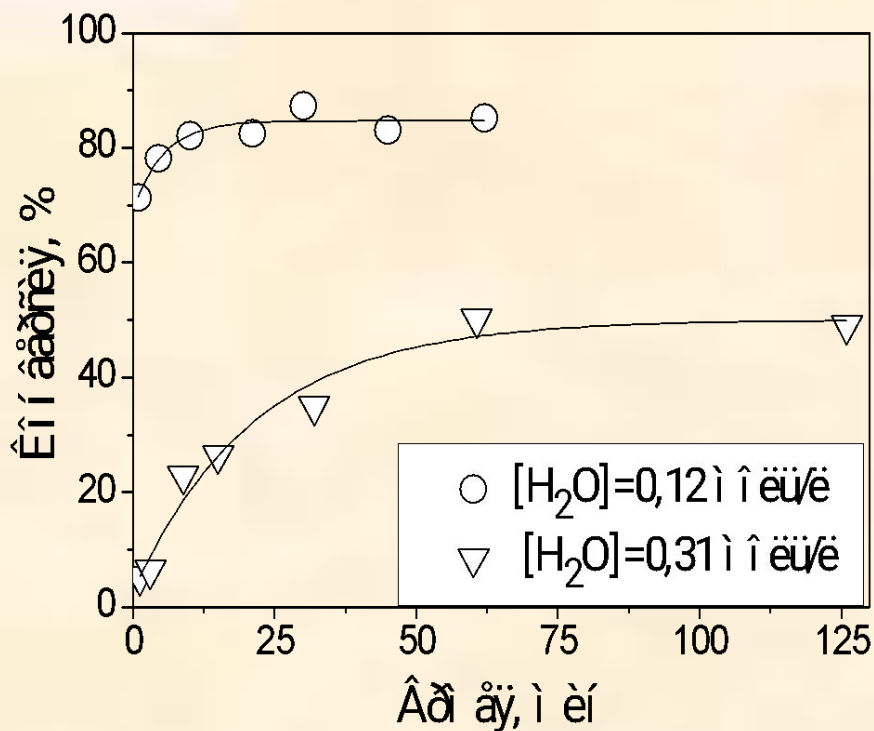
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$



Содержание:

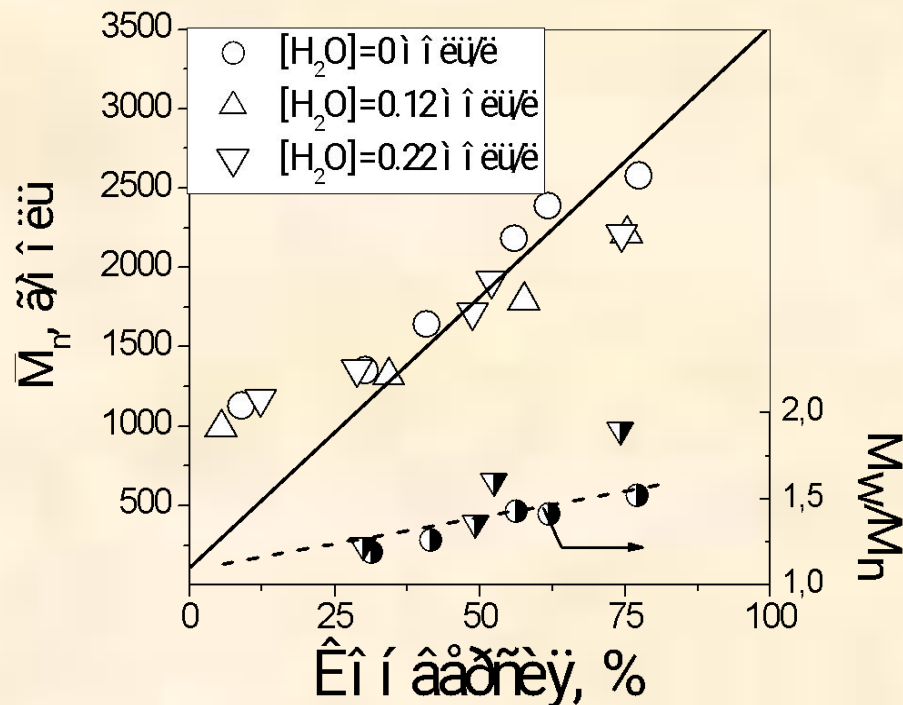
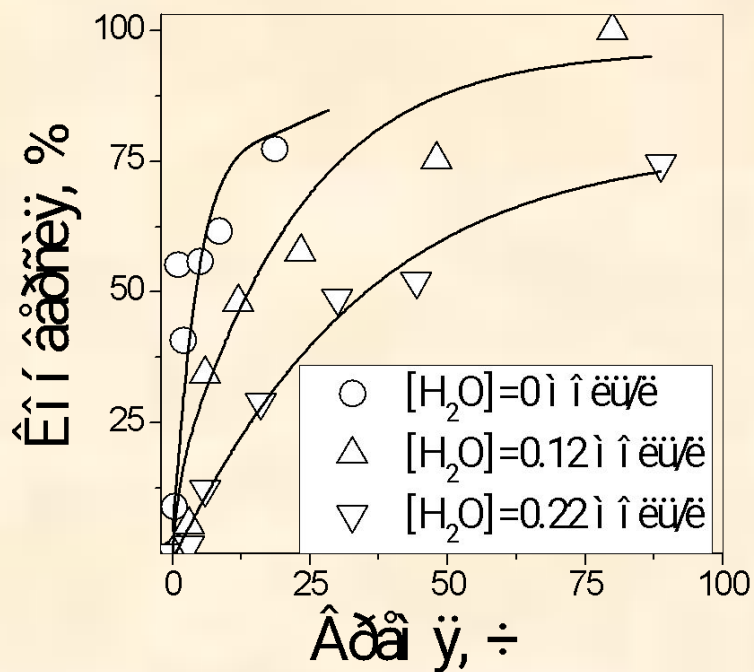
1. Полимеризация под действием BF_3OEt_2 в присутствии воды ($[\text{H}_2\text{O}] > [\text{BF}_3\text{OEt}_2]$).
2. Полимеризация под действием $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в присутствии воды ($[\text{H}_2\text{O}] > [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$).
3. Анализ полимеров.

Полимеризация под действием системы $\text{MeOPhEtOH}/\text{BF}_3\text{OEt}_2$ в присутствии воды^a.



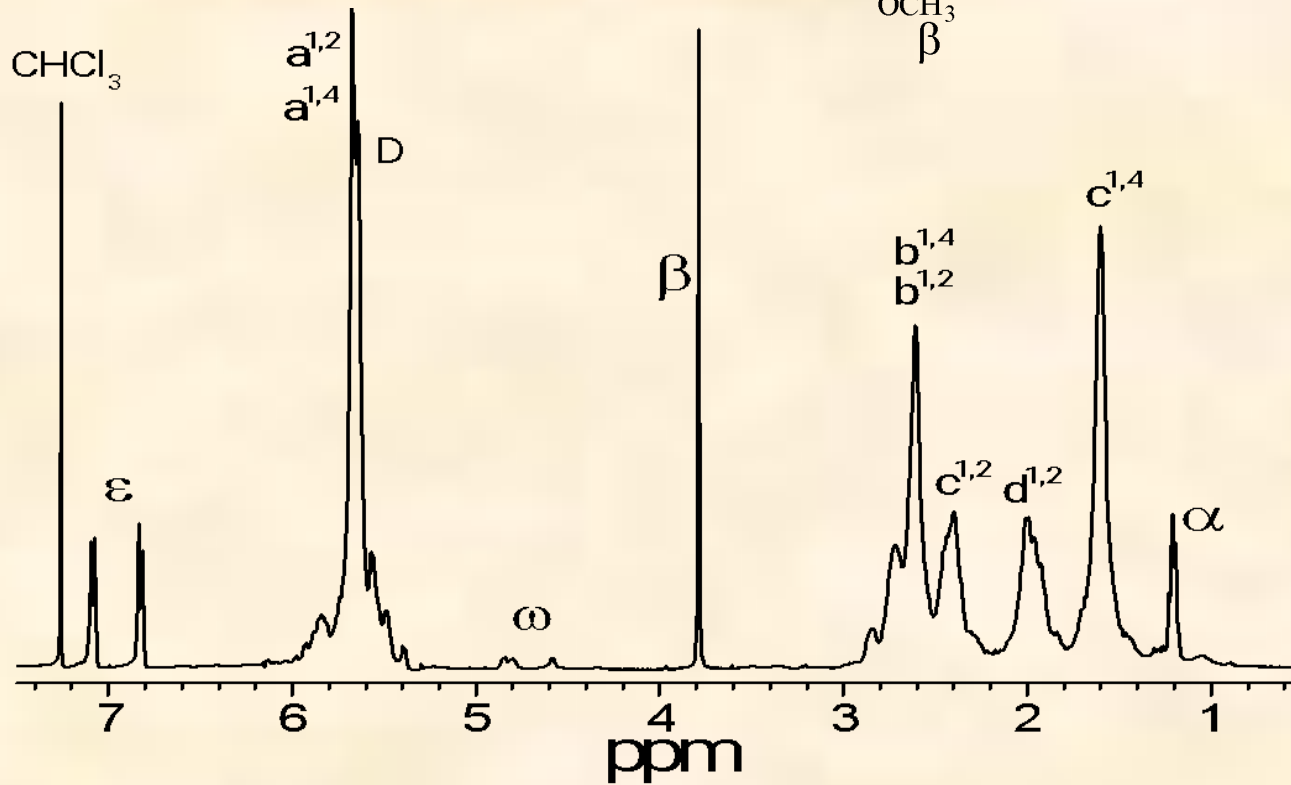
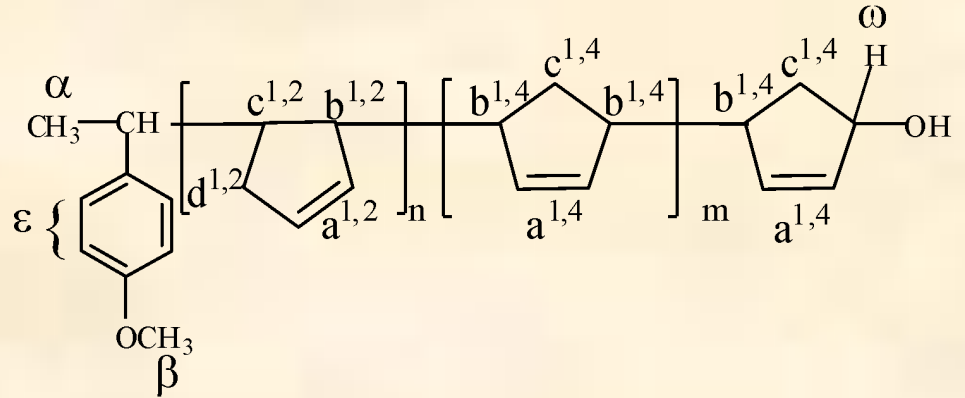
^a Условия полимеризации: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (4мл/1мл), $[\text{CPD}]=1.0$ моль/л, $[\text{BF}_3\text{OEt}_2]=0,04$ моль/л, $[\text{MeOPhEtOH}]=0,02$ моль/л, температура 20°C .

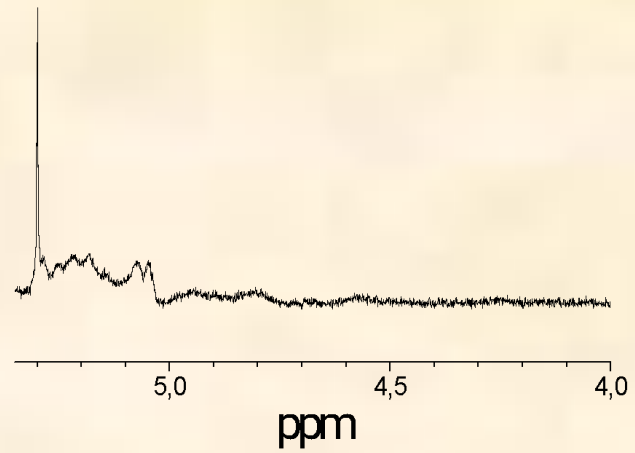
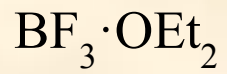
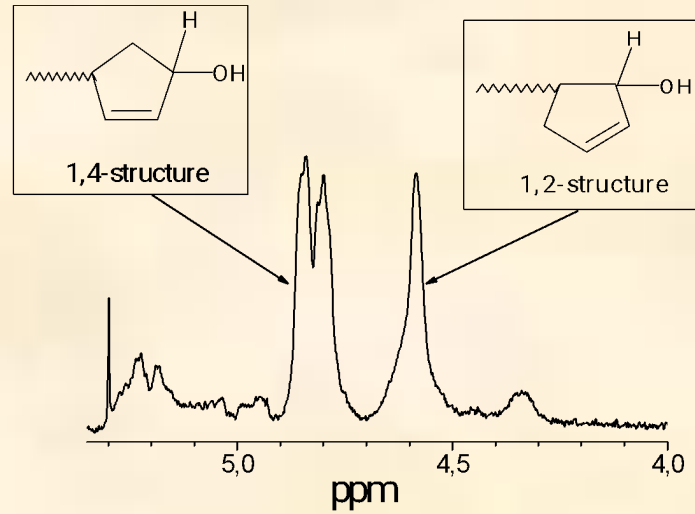
Полимеризация под действием системы $\text{MeOPhEtOH}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в присутствии воды^a.



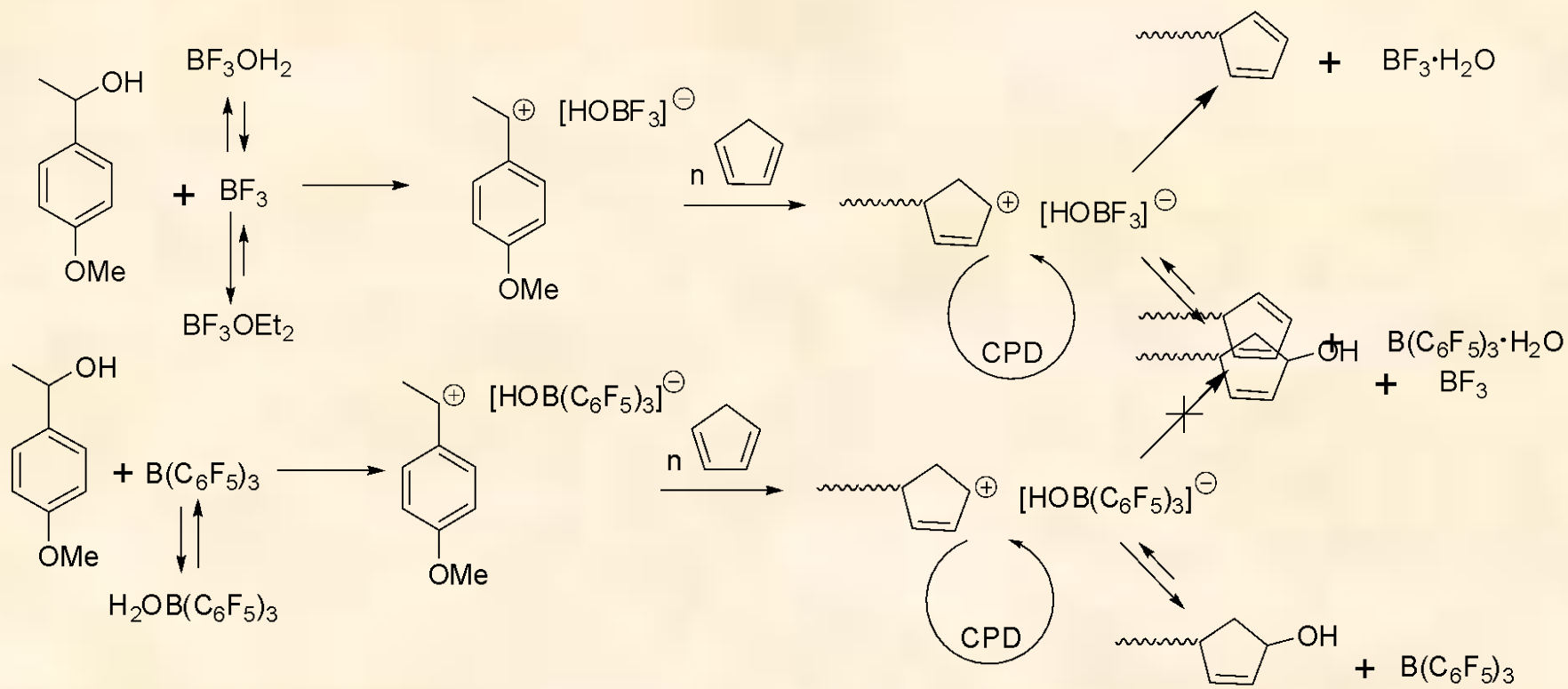
^a Условия полимеризации: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (4мл/1мл), $[\text{MeOPhEtOH}] = 0.019$ моль/л, $[\text{CPD}] = 1.0$ моль/л, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3] = 0.04$ моль/л; температура 20°C ;

Анализ полимеров.





Механизм полимеризации



Выводы:

В начало 

1. Предложена иницирующая система $\text{MeOPhEtOH/BF}_3\text{OEt}_2$, 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 ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2] \leq 8$) при комнатной температуре.
2. Использование вместо BF_3OEt_2 трис-(пентафторфенил)борана ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) 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 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 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](#)