



НИИ Физико-химических  
проблем БГУ



Белорусский  
Государственный  
Университет.  
Химический факультет.

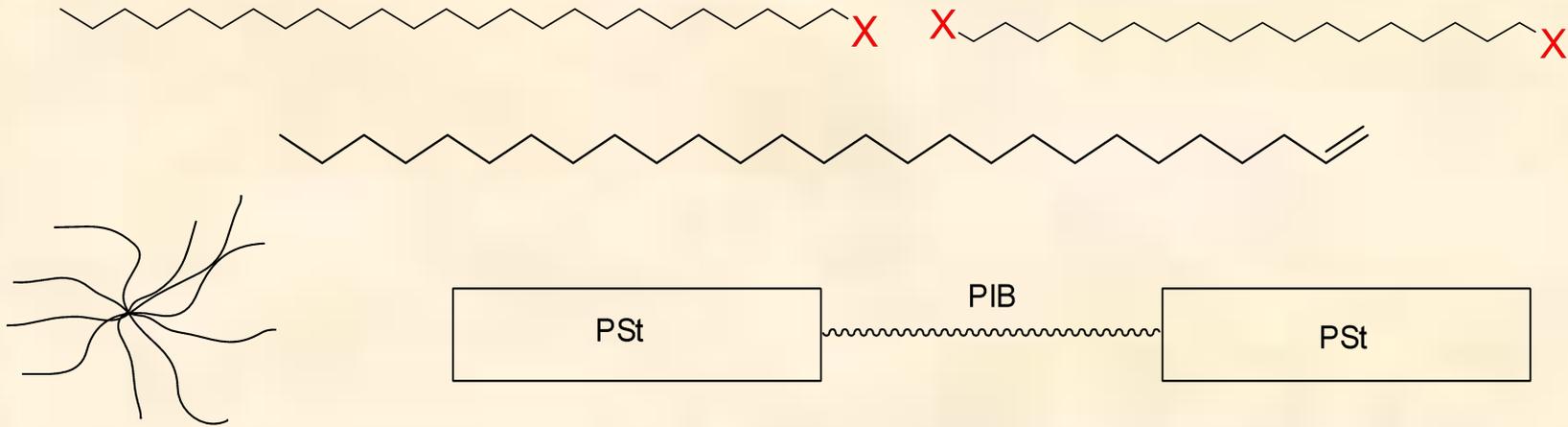
**КОНТРОЛИРУЕМАЯ КАТИОННАЯ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В  
СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ  
 $\text{VF}_3\text{OEt}_2$  И  $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ**

Радченко А.В., Костюк С.В.

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

## Контролируемая катионная полимеризация:

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



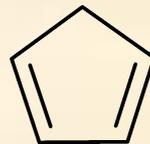
## Недостатки контролируемой катионной полимеризации:

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

# Исследуемая система:

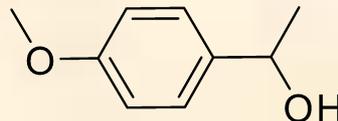


мономер:



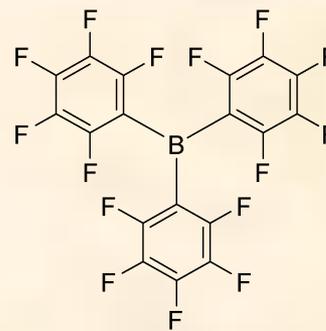
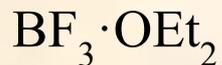
(CPD)

инициатор:



(MeOPhEtOH)

со-инициаторы:



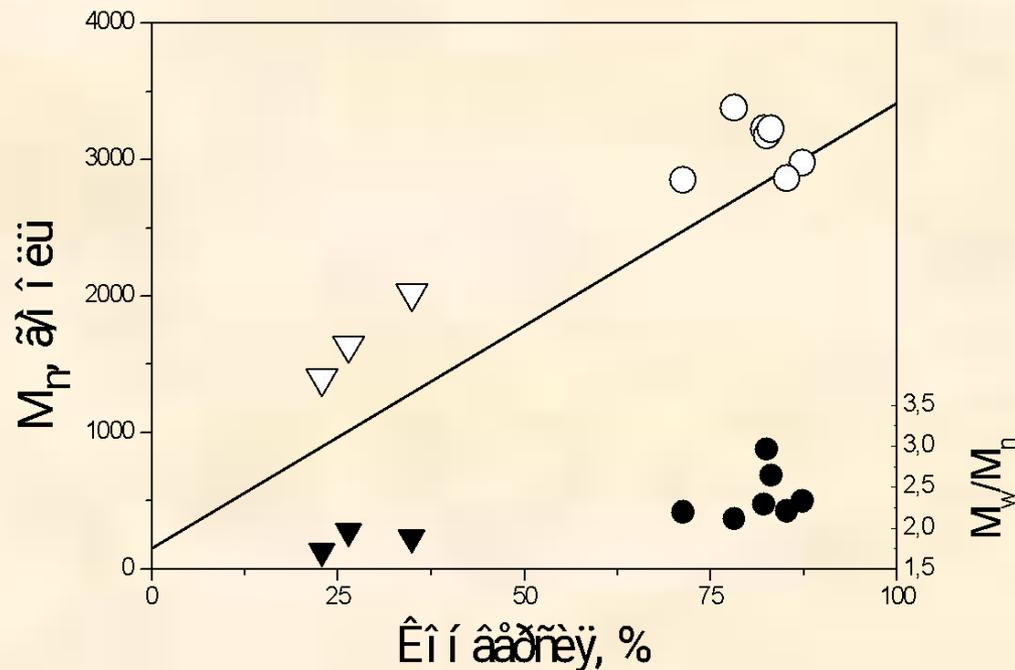
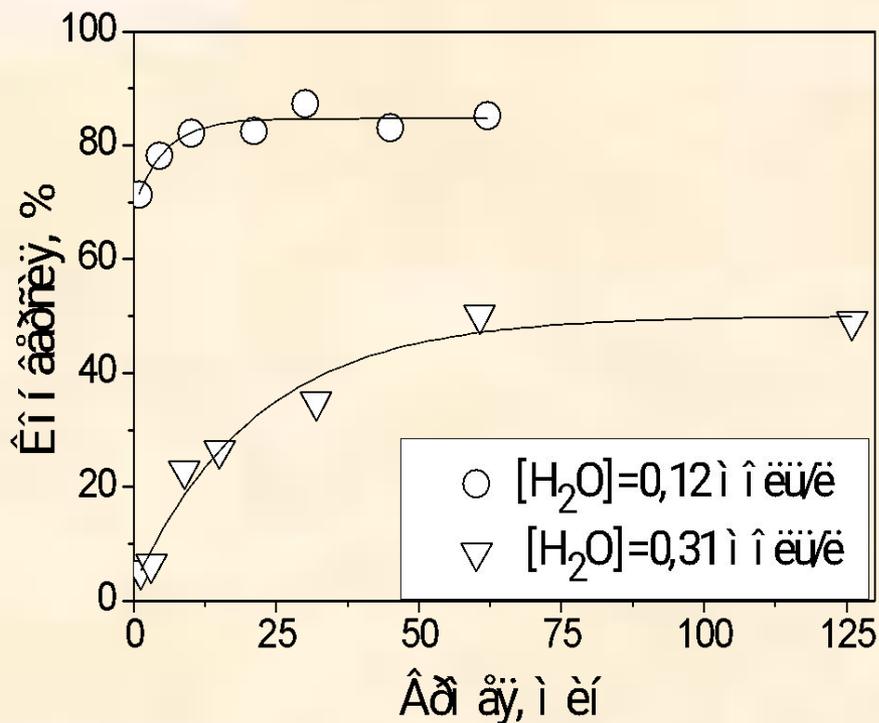
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$



## Содержание:

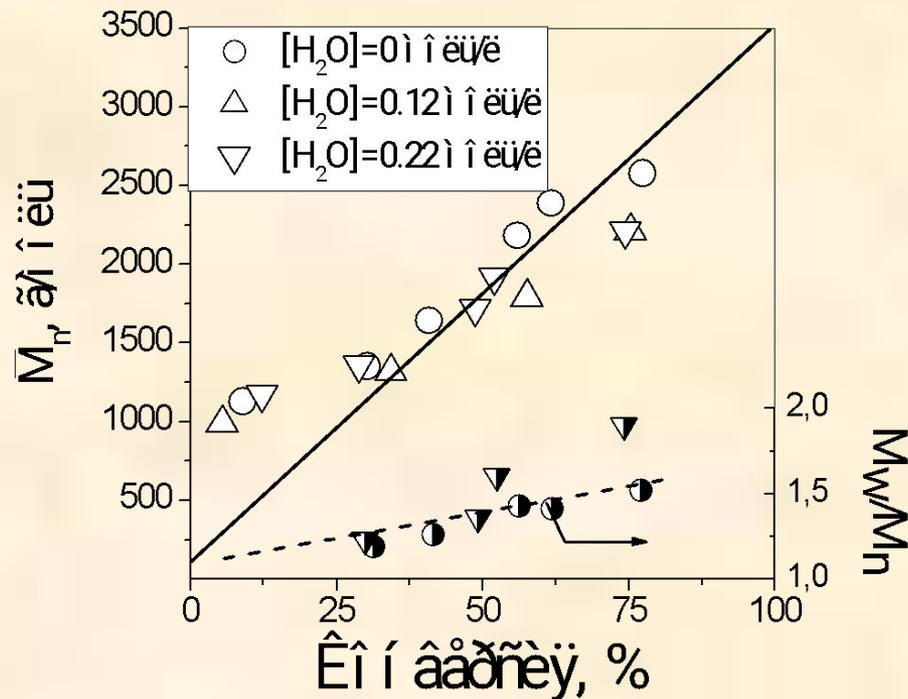
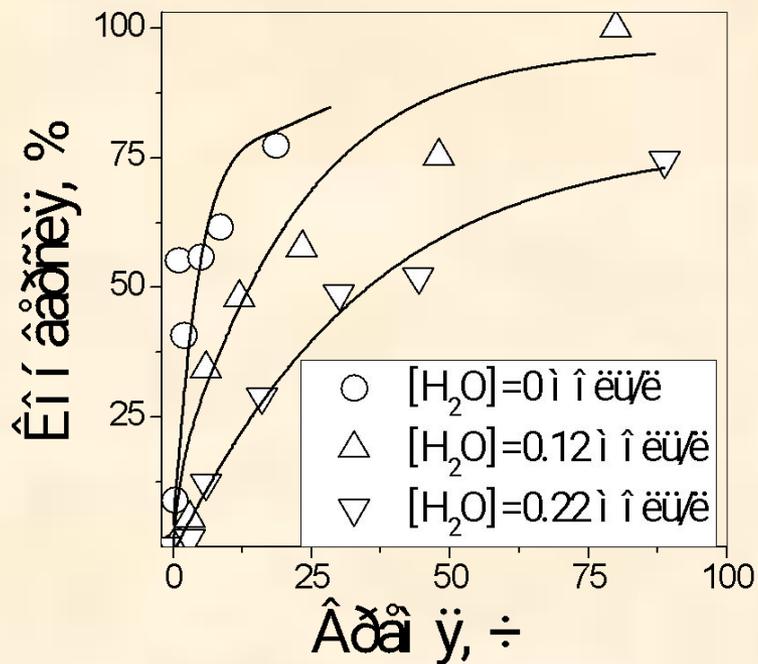
1. Полимеризация под действием  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  в присутствии воды ( $[\text{H}_2\text{O}] > [\text{BF}_3\text{OEt}_2]$ ).
2. Полимеризация под действием  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  в присутствии воды ( $[\text{H}_2\text{O}] > [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ).
3. Анализ полимеров.

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



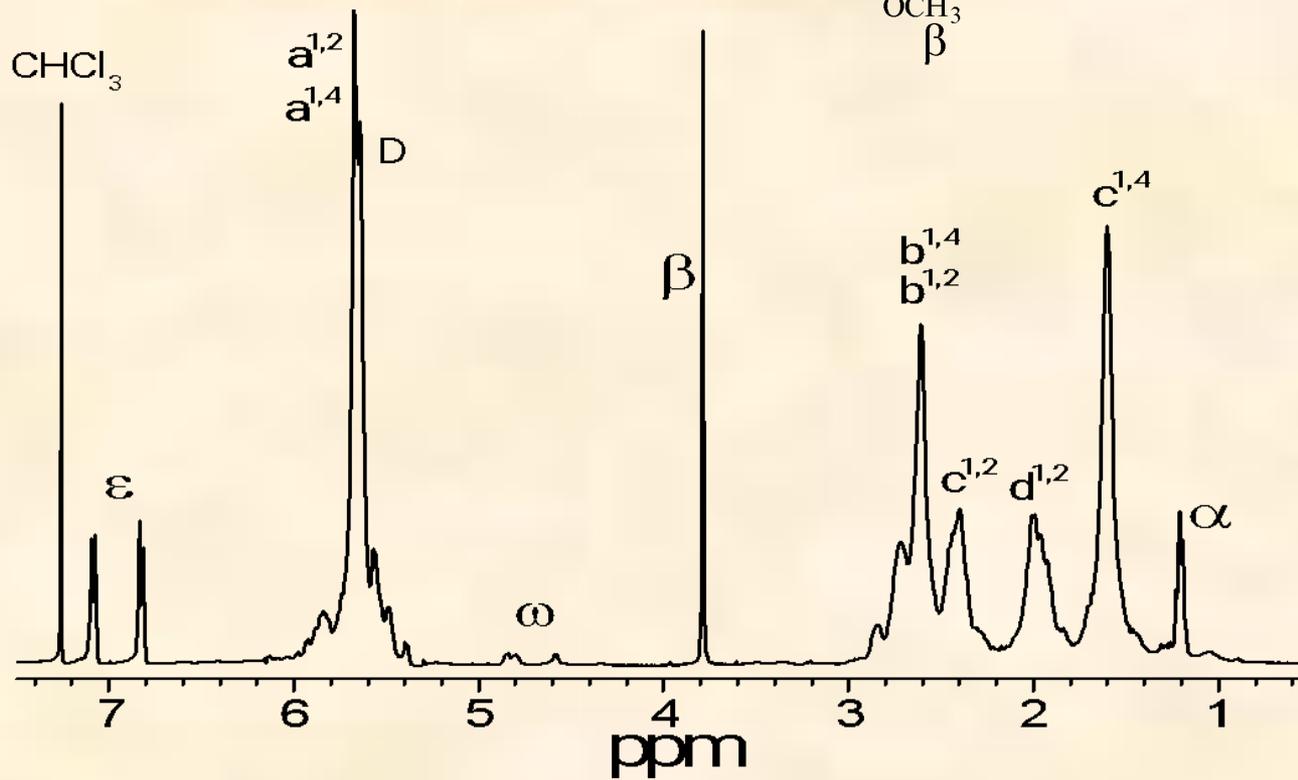
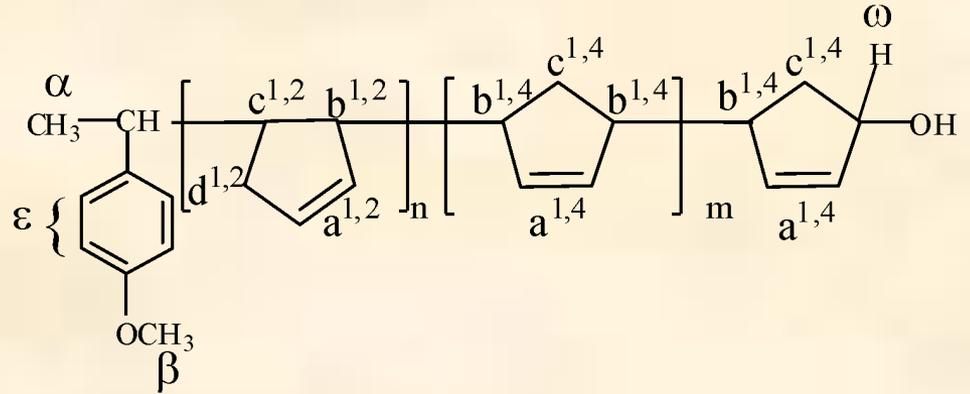
<sup>a</sup> Условия полимеризации:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  (4мл/1мл),  $[\text{CPD}] = 1.0 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{BF}_3\text{OEt}_2] = 0,04 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{MeOPhEtOH}] = 0,02 \text{ моль/л}$ , температура  $20^\circ\text{C}$ .

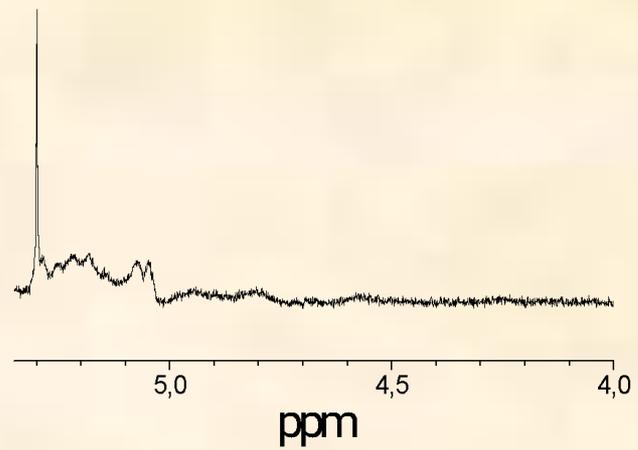
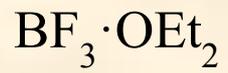
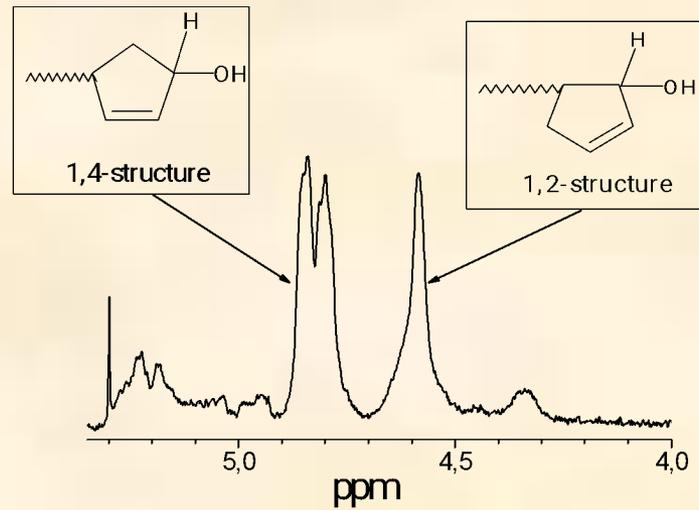
# Полимеризация под действием системы $\text{MeOPhEtOH}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в присутствии воды<sup>a</sup>.



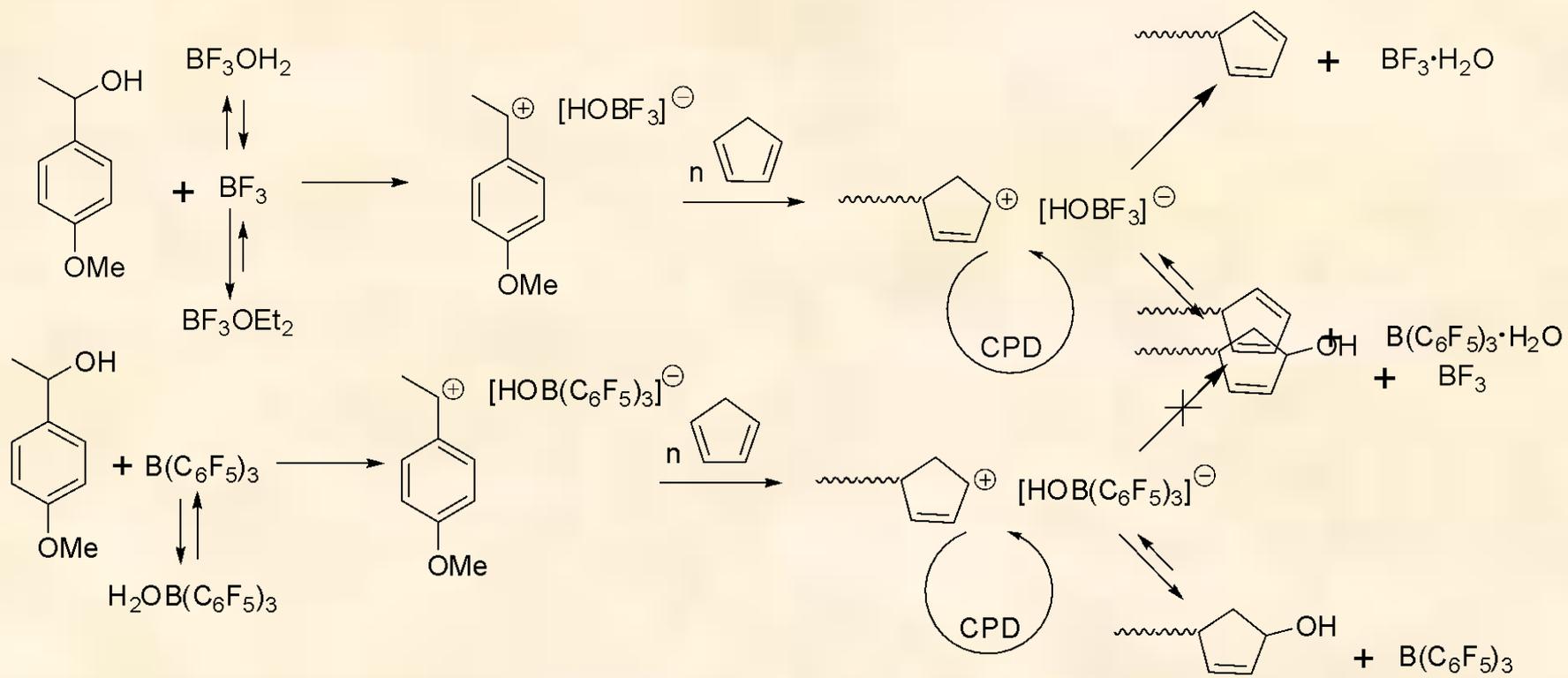
<sup>a</sup> Условия полимеризации:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  (4мл/1мл),  $[\text{MeOPhEtOH}]=0.019$  моль/л,  $[\text{CPD}]=1.0$  моль/л,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]=0.04$  моль/л; температура 20 °C;

# 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  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  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](#)