

СИНТЕЗ БЛОК-СОПОЛИМЕРА БУТИЛАКРИЛАТА С ВИНИЛБУТИЛОВЫМ ЭФИРОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ТРИЭТИЛБОРАН – КИСЛОРОД КОМПЕНСАЦИОННЫМ СПОСОБОМ

Ю.О. Маткиевская, Ю.О. Пегеева, Н.Б. Валетова, Т.И. Лиогонькая, Н.Л. Пегеев, А.В. Митин, Л.Л. Семенычева
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

Синтез сополимера бутилакрилата с винилбутиловым эфиром осуществляли компенсационным способом при кипении винилбутилового эфира, в его избытке, в присутствии триэтилбора, выделяемого из комплекса с гексаметилендиаминном, и окислителя. Полученный сополимер использовали как макроинициатор, добавляя к нему в кипящем винилбутиловом эфире новую порцию бутилакрилата. Несколько образцов макроинициаторов получены при различной продолжительности сополимеризации. Так как формирование макромолекул при сополимеризации бутилакрилата с винилбутиловым эфиром происходит по двум центрам роста цепи – олигомерному, образовавшемуся за счет захвата борокисильными радикалами иницирующих и растущих радикалов с небольшим количеством звеньев сополимера, и низкомолекулярному, сформированному путем обычного радикального обрыва цепи при иницировании алкильными и алкокисильными радикалами, в составе выделенного сополимера присутствует олигомер и низкомолекулярный сополимер. В олигомерной фракции сополимера лабильных связей с борокисильным радикалом на конце цепи больше, чем в низкомолекулярном сополимере, в результате этого добавление бутилакрилата к раствору в винилбутиловом эфире сополимера, выделенного из реакционной смеси, приводит к образованию блоксополимера с большей молекулярной массой, при этом нарастание молекулярной массы происходит за счет присоединения новых звеньев сополимера, более всего к олигомерной части образца. Увеличение молекулярной массы сополимера за счет прививки новых звеньев преимущественно на олигомер по лабильной связи по схеме обратимого ингибирования приводит к увеличению массы образцов и заметным изменениям кривой молекулярно-массового распределения. Если время синтеза образца значительно превышает время дозирования, выявленные эффекты проявляются меньше, что связано с рекомбинацией радикалов, образовавшихся по схеме обратимого ингибирования, за счет обычного радикального обрыва. Представленные данные свидетельствуют о том, что сополимер бутилакрилата с винилбутиловым эфиром, синтезированный в присутствии триэтилбора и окислителя при компенсационной сополимеризации в избытке винилбутилового эфира является макроинициатором блоксополимеризации бутилакрилата с винилбутиловым эфиром с ним за счет лабильной связи концевых борокисильного радикала.

Ключевые слова: бутилакрилат, винилбутиловый эфир, макроинициатор, компенсационная сополимеризация, триэтилборан, молекулярно-массовые характеристики.

Введение

Псевдоживая полимеризация привлекает внимание ученых в области высокомолекулярных соединений как уникальная возможность дизайна макромолекул полимерных материалов [1–9]. В работах [10–13] показано, что при полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии иницирующей системы органоборан – кислород, наблюдаются характерные черты «живой» радикальной полимеризации и образование полимерных цепей происходит по механизму обратимого ингибирования за счет борокисильных радикалов, образующихся при окислении

триалкилборана, при этом инициирование процесса осуществляют алкильные, алкоксильные радикалы, образующиеся также при окислении триалкилборана. Авторами работ [14–19] было установлено, что бороксильные радикалы являются агентами обратимого обрыва и в свою очередь контролируют рост полимерной цепи по механизму обратимого ингибирования при сополимеризации алкил(мет)акрилатов: бутилакрилата (БА), ММА, этилгексилакрилата (ЭГА) с винилалкиловыми эфирами компенсационным способом при кипении последнего: в присутствии иницирующей системы триэтилбор – кислород (TЭБ-O_2) формируются два центра роста полимерной цепи – олигомерный и низкомолекулярный, при этом имеет место смещение кривой молекулярно-массового распределения в область больших значений молекулярных масс с увеличением массы полимера. Как и при иницировании динитрилом азоизомасляной кислоты [20–25] происходит образование макромолекул со структурой, близкой к чередующейся. Это связано с тем, что относительная активность простых виниловых эфиров близка к нулю, и метод равномерного введения активного мономера обеспечивает чередование звеньев эфира и акрилата. Присутствие в макромолекулярной цепи лабильной связи предопределяет возможность использования такого полимера как макроинициатора. На примере сополимеров ЭГА-винилбутиловый эфир (ЭГА-ВБЭ) и ММА-ВБЭ это убедительно доказано при получении их блок-сополимеров при добавлении новой порции БА в раствор ВБЭ [17].

Целью данной работы является получение блок-сополимера при использовании сополимера БА-ВБЭ, синтезированного в присутствии иницирующей системы TЭБ-O_2 как макроинициатора, добавлением новой порции БА в его раствор в ВБЭ.

Экспериментальная часть

В работе были использованы свежеперегнанные мономеры, которые очищали вакуумной перегонкой. Коммерческий мономер БА предварительно был очищен от стабилизатора многократным промыванием 10%-ным раствором щелочи до обесцвечивания водной фазы, а затем дистиллированной водой до нейтральной среды. После этого БА был высушен над безводным хлористым кальцием.

Для проведения синтеза сополимеров в колбу помещали ВБЭ и нагревали при перемешивании до кипения, затем вводили комплекс триэтилбор-гексаметилендиамин (TЭБ-ГДМА), дозировали в течение 20 мин раствор БА, содержащий рассчитанное количество метакриловой кислоты (МАК), для выделения TЭБ из его комплекса с ГДМА. Затем процесс останавливали или термостатировали еще какое-то время. По истечении заданного времени синтеза колбу охлаждали до 0°C . Непрореагировавшие мономеры откачивали при пониженном давлении. Соплимер сушили до постоянного веса в вакууме. Конверсию мономеров определяли гравиметрически по активному мономеру, учитывая состав сополимера..

Для получения блок-сополимеров сополимер БА-ВБЭ растворяли в ВБЭ, доводили до кипения, затем добавляли рассчитанное количество БА, а затем реакционную смесь термостатировали в течение 5 ч при перемешивании. После этого реакционную смесь охлаждали до 0°C . Непрореагировавшие мономеры откачивали при пониженном давлении. В условиях вакуумирования полимер сушили в колбе до постоянного веса при $T = 20\text{--}25^\circ\text{C}$. Конверсию по активному мономеру определяли методом гравиметрии, учитывая состав сополимера.

Регистрацию ИК-спектров синтезированных сополимеров для определения состава проводили на ИК-Фурье спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S в кюветах KBr с длиной оптического пути 0,26 мм в растворе хлороформа. Диапазон волновых чисел составляет $5500\text{--}550\text{ см}^{-1}$, погрешность в определении не превышала $\pm 0,05\text{ см}^{-1}$. Состав сополимера определяли с применением градуировочного графика по площади характеристического пика. В качестве аналитической полосы была выбрана полоса при 1726 см^{-1} для карбонильной группы (доля акрилата). Градуировочный график в координатах интенсивность поглощения (оптическая плотность) – концентрация (рис. 1) построен по поглощению раствора полиметилметакрилата (ПММА). Для его построения интегрировали спектры растворов ПММА в хлороформе точно известной концентрации (0,25–1 % ПММА). Интенсивность поглощения определяли методом «базовой линии» [26]. Погрешность определения концентрации фрагментов в сополимере составила $\pm 5\%$.

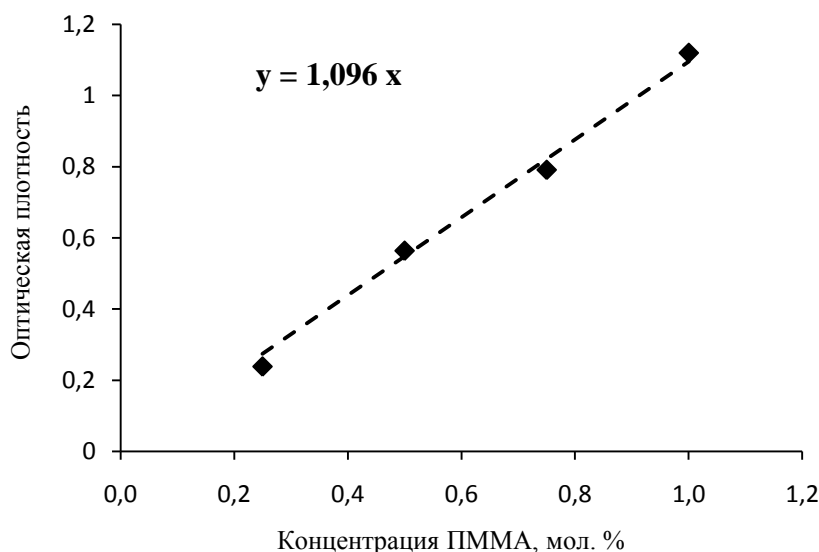


Рис. 1. Градуировочный график для определения состава сополимеров методом ИК-спектроскопии с АМА

Молекулярную массу (ММ) и молекулярно-массовое распределение (ММР) сополимеров определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе Shimadzu Prominence LC-20VP с колонками Tosoh Bioscience. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403. Хроматограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения Lcsolution. Элюентом служил тетрагидрофуран. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола (ПСТ) с пересчетом на полибутилакрилат (ПБА). Для расчета значений ММ сополимеров использовали формулу (1) с применением значений констант Марка – Куна – Хауvinга (К и α) для БА и Ст.

$$\log M = \frac{1 + \alpha(\text{ПСТ})}{1 + \alpha(\text{ПБА})} \log M(\text{ПСТ}) + \frac{1}{1 + \alpha(\text{ПБА})} \log \frac{K(\text{ПСТ})}{K(\text{ПБА})}, \quad (1)$$

где К и α – константы Марка – Куна – Хауvinга, величина которых зависит от природы полимера, растворителя и температуры,

$$\alpha(\text{ПСт}) = 0,76;$$

$$\alpha(\text{ПБА}) = 0,75;$$

$$K(\text{ПСт}) = 0,000061;$$

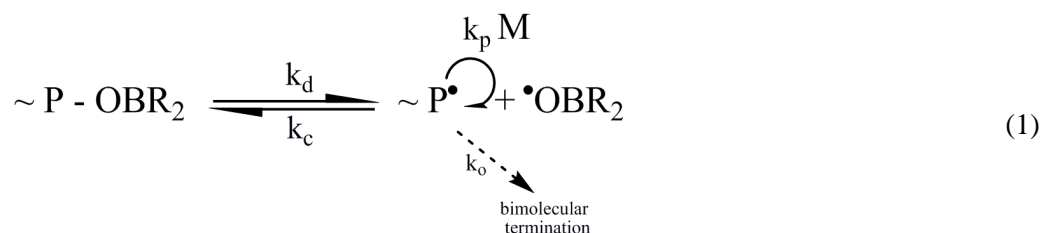
$$K(\text{ПБА}) = 0,00005.$$

Обсуждение результатов

Согласно поставленной цели предварительно синтезировали сополимер БА-ВБЭ в условиях многократного избытка ВБЭ и использовали выделенный сополимер как макроинициатор, добавляя к нему в кипящем ВБЭ новую порцию БА. Макроинициаторы БА-ВБЭ получены при различной продолжительности сополимеризации БА с ВБЭ: образец 1 – 20 мин, образец 2 – 40 мин, образец 3 – 180 мин. На рис. 2–4 показаны кривые ММР: (1) – сополимеров БА-ВБЭ, синтезированных компенсационным способом в присутствии ТЭБ – кислород, (2) – блок-сополимера после термостатирования исходного образца с новой порцией БА в растворе ВБЭ в течение 5 ч.

Как отмечалось ранее [14], формирование макромолекул при сополимеризации БА с ВБЭ происходит по двум центрам роста цепи – олигомерному, образовавшемуся за счет захвата боксильными радикалами иницирующих и растущих радикалов с небольшим количеством звеньев БА-ВБЭ, и низкомолекулярному, сформированному путем обычного радикального обрыва при иницировании алкильных и алкоксильных радикалов. В результате в составе выделенного сополимера присутствует олигомер, ММР которого соответствует первому пику на кривой 1, и низкомолекулярный сополимер – значительно больший пик кривой ММР на кривой 1 (рис. 2). Так как образец 1 выделен из реакционной смеси сразу после окончания

Увеличение ММ сополимера за счет прививки новых звеньев на олигомер по лабильной связи по схеме обратимого ингибирования (см. схема 1 [14]) приводит к тому, что олигомерная мода на кривой «сливается» с низкомолекулярным плечом второй моды (см. рис. 2, кривая 2) и кривая ММР после прививки новых фрагментов сополимера становится унимодальной в отличие от кривой 1 на рис. 2. Соответственно этому уменьшается коэффициент полидисперсности со значения 5,0 для исходного образца до 3,0 для блок-сополимера.



65

из реакционной смеси, приводит к образованию блок-сополимера с большей ММ (см. таблицу, строки 2, 5), при этом на кривой ММР образца 2 (рис. 3, кривая 2) низкомолекулярное плечо заметно уменьшается, кривая 2 смещается в сторону значений больших ММ, а коэффициент полидисперсности блок-сополимера уменьшается в сравнении с таковым для исходного образца (см. таблицу, строки 2, 5). Как известно, перечисленные изменения характеристик сополимера являются признаками осуществления прививки новой порции звеньев к полимеру-макроинициатору. Для образца 1 этот эффект не проявился, так как кривая ММР блок-сополимера сливалась с ММР «мертвого полимера».

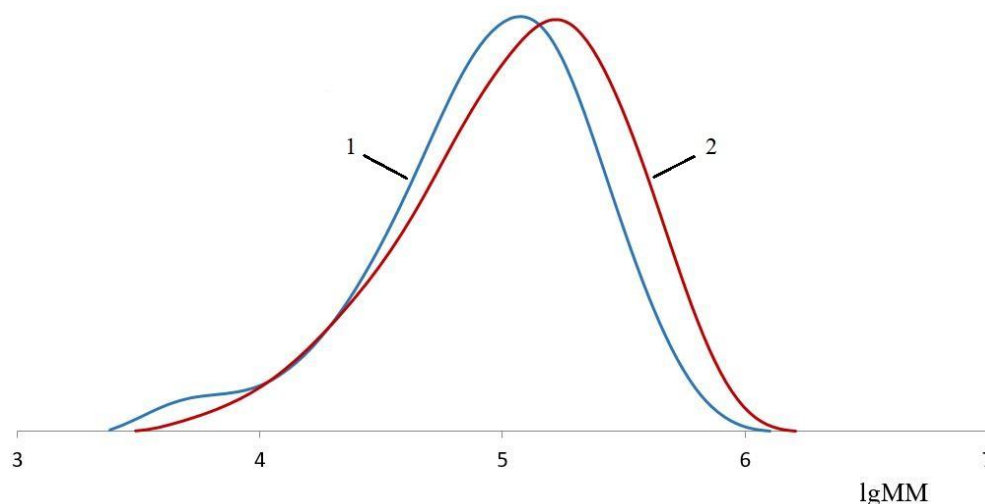


Рис. 3. Кривые ММР: кривая 1 – сополимер БА-ВБЭ, синтезированный компенсационным способом в присутствии ТЭБ в течение 40 мин (образец 2); кривая 2 – пост-сополимер после термостатирования исходного образца с новой порцией БА в растворе ВБЭ в течение 5 ч

Изменение конверсии, состава и молекулярно-массовых характеристик сополимера БА-ВБЭ в процессе пост-сополимеризации

№ образца	Время синтеза, мин	Выход по активному мономеру, %	Содержание звеньев БА, моль. % по данным ИК	$M_n \times 10^3$	$M_w \times 10^3$	M_w/M_n
Исходные образцы						
1	20 мин	49–50	66	29,5	142	5,0
2	40 мин	40–60	60	39	112	3,0
3	3 часа	65–70	60	39	94	2,5
Образцы после пост-сополимеризации						
1	20 мин + 5 ч	+(32–34)	72–73	47,5	147	3,0
2	40 мин + 5 ч	+(25–40)	68	52	153	2,0
3	3 ч + 5 ч	+(25–27)	74	40	116	3,0

На рис. 4 смещение кривой ММР меньше для блок-сополимера (образец 3) в сравнении с исходным образцом, выделенным из реакционной смеси через 160 мин после окончания дозирования БА. Увеличение ММ при этом незначительно, а коэффициент полидисперсности даже нарастает (см. таблицу, строки 3, 6). Связано это, вероятнее всего с тем, что лабильных связей в нем намного меньше, чем в первых двух образцах, так как за столь продолжительное время синтеза исходного сополимера БА-ВБЭ часть радикалов, образовавшихся по схеме обратимого ингибирования, рекомбинировала за счет обычного радикального обрыва.

Во всех приведенных примерах во время пост-сополимеризации происходит увеличение массы образца ~ 30 %, что также подтверждает прививку новых звеньев к исходному сополимеру.

Представленные данные свидетельствуют о том, что сополимер БА-ВБЭ, синтезированный в присутствии ТЭБ+O₂ при компенсационной сополимеризации в избытке ВБЭ является

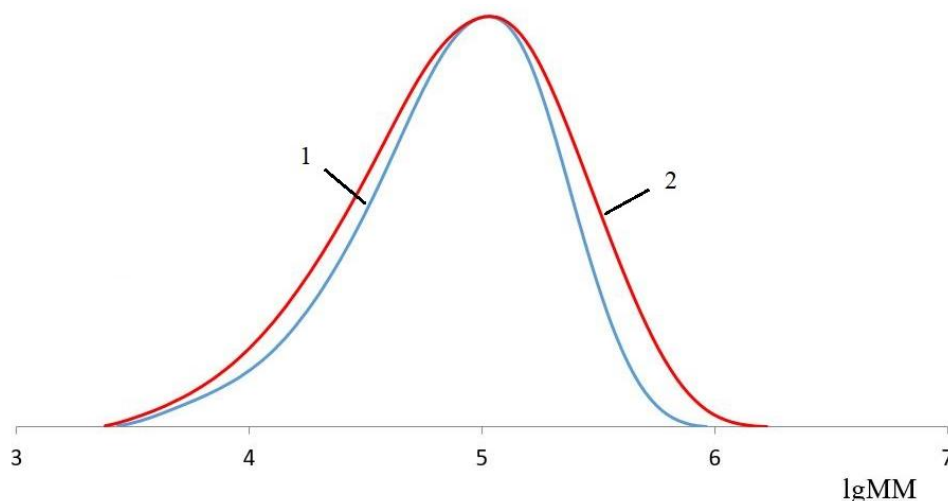


Рис. 4. Кривые ММР: кривая 1 – сополимер БА-ВБЭ, синтезированный компенсационным способом в присутствии ТЭБ в течение 3 ч (образец 3); кривая 2 – пост-сополимер после термостатирования исходного образца с новой порцией БА в растворе ВБЭ в течение 5 ч

макроинициатором блок-сополимеризации БА с ВБЭ к нему за счет лабильной связи концевой бородокисильного радикала. Следует отметить, что при блок-сополимеризации увеличивается содержание БА в образующемся образце в сравнении с исходным для всех выбранных примеров по сравнению с исходным (см. таблицу), что можно объяснить другим соотношением БА:ВБЭ, чем с условиях синтеза компенсационным способом.

Заключение

Таким образом, для сополимера, полученного компенсационной сополимеризацией бутилакрилата с винилбутиловым эфиром при кипении последнего в присутствии инициирующей системы триэтилбор – кислород, выявлена возможность использования его в качестве макроинициатора для осуществления прививки новой порции звеньев бутилакрилата и винилбутилового эфира. Полученные данные являются подтверждением присутствия концевой лабильной связи в сополимере бутилакрилата с винилбутиловым эфиром, полученного в присутствии триэтилбора и окислителя.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» НИИХ ННГУ.

Литература

1. Grubbs, R. B. 50th Anniversary Perspective: Living Polymerization-emphasizing the Molecule in Macromolecules / R. B. Grubbs, R. H. Grubbs // *Macromolecules*. – 2017. – V. 50. – P. 6979–6997. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b01440
2. Polymer Synthesis with More than One form of Living Polymerization Method / X. Guo, B. Choi, A. Feng, S.H. Thang // *Macromol. Rapid Commun.* – 2018. – V. 39. – 1800479. DOI: 10.1002/marc.201800479
3. Yusa, S. Molecular Design of Soft Interface / S. Yusa, S. Fujii // *Molecular Soft-Interface Science*. – 2019. – P. 29 – 54. DOI: 10.1007/978-4-431-56877-3_2
4. Ilgach, D.M. Methods of Controlled Radical Polymerization for the Synthesis of Polymer Brushes / D.M. Ilgach, T.K. Meleshko, A.V. Yakimansky // *Polym. Sci. Ser. C*. – 2015. – V. 57. – P. 3–19. DOI:10.1134/S181123821501004X
5. Matyjaszewski, K. New Trends in Controlled Radical Polymerization / K. Matyjaszewski, E. Chernikova // *Polym. Sci. Ser. C*. – 2015. – V. 57. – P. 1–2. DOI: 10.1134/S1811238215010075
6. Progress in Reactor Engineering of Controlled Radical Polymerization: a Comprehensive Review / X. Li, E. Mastan, W.J. Wang et al. // *Reaction Chemistry & Engineering*. – 2016. – V. 1, no 1. – P. 23–59. DOI: 10.1039/C5RE00044K

7. Automation of Controlled/Living Radical Polymerization / M. Tamasi, S. Kosuri, J. DiStefano, et al // *Advanced Intelligent Systems*. – 2019. – 1900126. DOI: 10.1002/aisy.201900126
8. Mishra, M. *Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology*, Second Edition / M. Mishra, Y. Yagci. – Florida: CRC Press, 2016. – 784 p.
9. Reversible-Deactivation Radical Polymerization (Controlled/Living Radical Polymerization): From Discovery to Materials Design and Applications / N. Corrigan, K. Jung, G. Moad, et al. // *Progress in Polymer Science*. – 2020. – Т. 111. – 101311. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101311
10. Необычный механизм полимеризации ММА под действием амминтриизобутилборана и кислорода воздуха / М.Ю. Заремский, Д.В. Буданов, С.А. Романов и др. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2011. – Т. 53, № 1. – С. 95–104.
11. Системы органобораны – кислород воздуха как нетрадиционные инициаторы радикальной полимеризации / М.Ю. Заремский, Е.С. Гарина, М.Е. Гурский, Ю.Н. Бубнов // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2013. – Т. 55, № 5. – С. 601–624.
12. Реакции иницирования и реиницирования полимеризации под действием систем органоборан–кислород / М.Ю. Заремский, М.Е. Гурский, Ю.Н. Бубнов и др. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2018. – Т. 60, № 2. – С. 123–133.
13. Полимеризация метилметакрилата в присутствии борокислых радикалов. Синтез блок-сополимеров / М.Ю. Заремский, В.В. Одинцова, А.В. Большакова и др. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2018. – Т. 60, № 4. – С. 285–294.
14. Особенности «компенсационной» сополимеризации бутилакрилата с винилбутиловым эфиром в присутствии триэтилборана / Л.Л. Семенычева, Ю.О. Маткивская, Н.Б. Валетова и др. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2017. – № 9. – С. 1660–1664.
15. Влияние способа выведения компонента инициатора из комплекса триэтилбор – гексаметилендиамин на молекулярно-массовые характеристики сополимеров бутилакрилат-винилбутиловый эфир при компенсационной сополимеризации в кипящем мономере / Л.Л. Семенычева, Ю.О. Часова, Н.Б. Валетова и др. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2018. – Т. 10, № 4. – С. 66–74. DOI: 10.14529/chem180407.
16. Свойства сополимеров бутилакрилата с винилизобутиловым эфиром, полученных с использованием иницирующей системы триэтилборан – кислородкомпенсационным способом / Н.Л. Пегеев, Ю.О. Маткивская, Н.Б. Валетова и др. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2020. – Т. 12, № 2. – С. 64–73.
17. Reversible Inhibition in the Formation of Copolymers Based on Alkyl (meth)acrylates with Vinyl Butyl Ethers under Compensation of the Active Monomer Depending on Their Nature When Initiated by the Triethylborane–Oxygen System / N.L. Pegeev, L.L. Semenychева, N.B. Valetova et al. // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2020. – V. 922. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121396
18. Особенности молекулярно-массовых характеристик сополимеров, синтезированных в присутствии системы триэтилбор – кислород, при варьировании времени введения бутилакрилата в кипящий винилбутиловый эфир / Л.Л. Семенычева, Ю.О. Часова, Н.Б. Валетова и др. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 80–90. DOI: 10.14529/chem190309.
19. Влияние условий синтеза сополимеров бутилакрилата и винилбутилового эфира при компенсационном способе на их молекулярно-массовые параметры и загущающие свойства в диоктилсебацинате / Л.Л. Семенычева, Н.Б. Валетова, А.А. Мойкин и др. // *Журнал прикладной химии*. – 2016. – Т. 89, № 10. – С. 1351–1356.
20. Семенычева, Л.Л. Сополимеры бутилакрилата с винилалкиловыми эфирами как загущающие присадки к маслам / Л.Л. Семенычева, Е.И. Богатова, В.В. Винс // *Журнал прикладной химии*. – 2008. – Т. 81, № 9. – С. 1563–1566.
21. Особенности синтеза сополимера бутилакрилата с винил-н-бутиловым эфиром для получения эффективной загущающей присадки к маслам / Л.Л. Семенычева, В.В. Винс, Е.И. Богатова и др. // *Журнал прикладной химии*. – 2009. – Т. 82. – С. 1542–1545.
22. Влияние молекулярной массы на свойства сополимеров винилбутилового эфира и алкил(мет)акрилатов как загущающих присадок к нефтяным маслам / Л.Л. Семенычева, Е.В. Гераськина, О.А. Казанцев и др. // *Журнал прикладной химии*. – 2014. – Т. 87. – С. 93–98.
23. Влияние условий синтеза на состав сополимеров алкил(мет)акрилат – винилалкиловый эфир / Л.Л. Семенычева, Ю.О. Маткивская, Ю.Л. Кузнецова и др. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2015. – Т. 7, № 4. – С. 59–65. DOI: 10.14529/chem150408

24. О структуре сополимеров алкил(мет)акрилатов и винилалкиловых эфиров – новых модификаторов вязкости смазочных масел / Л.Л. Семенычева, Е.В. Гераськина, Ю.О. Маткивская и др. // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, № 10. – С. 1505–1510.

25. Синтез сополимеров бутилметакрилата с использованием компенсационного способа / Л.Л. Семенычева, Е.В. Гераськина, Ю.О. Маткивская и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 1. – С. 20–25. DOI: 10.14529/chem160103

26. Купцов, А.Х. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров / А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. – М. Физматлит, 2001. – 656 с.

Маткивская Юлия Олеговна – кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: yulia-univer@mail.ru

Пегеева Юлия Олеговна – аспирант химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: y_chasova@mail.ru

Валетова Наталья Борисовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: nata-bor-2005@mail.ru

Лиогоньякая Татьяна Израилевна – ведущий инженер кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза), Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: senft@yandex.ru

Пегеев Никита Леонидович – аспирант химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: nikita.pegeev@mail.ru

Митин Александр Вячеславович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, руководитель Центра коллективного пользования НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: ckr@ichem.unn.ru

Семенычева Людмила Леонидовна – доктор химических наук, доцент, заведующий лабораторией нефтехимии, НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: llsem@yandex.ru

Поступила в редакцию 29 декабря 2020 г.

DOI: 10.14529/chem210206

SYNTHESIS OF A BLOCK COPOLYMER OF BUTYL ACRYLATE WITH VINYL BUTYL ETHER USING THE TRIETHYLBORANE–OXYGEN INITIATING SYSTEM IN A COMPENSATORY MANNER

Yu.O. Matkivskaya, yulia-univer@mail.ru

Yu.O. Pegееva, y_chasova@mail.ru

N.B. Valetova, nata-bor-2005@mail.ru

T.I. Liogonkaya, senft@yandex.ru

N.L. Pegееv, nikita.pegeev@mail.ru

A.V. Mitin, ckr@ichem.unn.ru

L.L. Semenycheva, llsem@yandex.ru

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

The synthesis of a copolymer of butyl acrylate with vinyl butyl ether was carried out by a compensatory method in boiling vinyl butyl ether, at its excess, in the presence of triethyl boron isolated from the complex with hexamethylenediamine and an oxidizing agent. The resulting

copolymer was used as a macroinitiator by adding a new portion of butyl acrylate to boiling vinyl butyl ether. Several samples of macroinitiators were obtained with different copolymerization times. As the formation of macromolecules upon copolymerization of butyl acrylate with vinyl butyl ether occurs along two centers of chain growth: oligomeric, formed due to the capture of initiating and growing radicals with a small number of copolymer units by boroxyl radicals, and one with low molecular weight, formed by conventional radical chain termination during initiation by alkyl and alkoxy radicals, the composition of the isolated copolymer contains an oligomer and a low molecular weight copolymer. In the oligomeric fraction of the copolymer, there are more labile bonds with the boroxyl radical at the end of the chain than in the low molecular weight copolymer; as a result, the addition of butyl acrylate to the solution in vinyl butyl ether of the copolymer isolated from the reaction mixture leads to the formation of a block copolymer with a higher molecular weight, while the molecular weight increases after this, due to the addition of new copolymer units most of all to the oligomeric part of the sample. An increase in the molecular weight of the copolymer due to the grafting of new units predominantly onto the oligomer via a labile bond according to the reversible inhibition scheme leads to an increase in the mass of the samples and noticeable changes in the molecular weight distribution curve. If the sample synthesis time significantly exceeds the dosing time, the revealed effects are weaker, which is associated with the recombination of radicals formed according to the scheme of reversible inhibition, due to the usual radical termination. The presented data indicate that the copolymer of butyl acrylate with vinyl butyl ether synthesized in the presence of triethyl boron and an oxidizing agent during compensatory copolymerization in an excess of vinyl butyl ether is a macroinitiator of the block copolymerization of butyl acrylate with vinyl butyl ether, due to the labile bond of the terminal boroxyl radical.

Keywords: butyl acrylate, vinyl butyl ether, triethylborane, compensation copolymerization, macroinitiator, molecular-mass characteristics.

References

1. Grubbs R.B., Grubbs R.H. 50th Anniversary Perspective: Living Polymerization-emphasizing the Molecule in Macromolecules. *Macromolecules*, 2017, vol. 50, pp. 6979–6997. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b01440
2. Guo X., Choi B., Feng A., Thang S.H. Polymer Synthesis with More than One form of Living Polymerization Method / *Macromol. Rapid Commun.*, 2018, vol. 39, 1800479. DOI: 10.1002/marc.201800479
3. Yusa S., Fujii S. Molecular Design of Soft Interface. *Molecular Soft-Interface Science*, 2019, pp. 29–54. DOI: 10.1007/978-4-431-56877-3_2
4. Ilgach D.M., Meleshko T.K., Yakimansky A.V. Methods of controlled radical polymerization for the synthesis of polymer brushes. *Polym. Sci. Ser. C*, 2015, vol. 57, pp. 3–19. DOI: 10.1134/S181123821501004X
5. Matyjaszewski K., Chernikova E. New Trends in Controlled Radical. *Polym. Sci. Ser. C.*, 2015, vol. 57, pp. 1–2. DOI: 10.1134/S1811238215010075
6. Li X., Mastan E., Wang W.J., Li B.G., Zhu S. Progress in Reactor Engineering of Controlled Radical Polymerization: A Comprehensive Review. *React. Chem. Eng.*, 2016, vol. 1, no. 1, pp. 23–59. DOI: 10.1039/C5RE00044K.
7. Tamasi M., Kosuri S., DiStefano J., Chapman R., Gormley A. J. Automation of Controlled/Living Radical Polymerization. *Advanced Intelligent Systems*, 2019, 1900126. DOI: 10.1002/aisy.201900126
8. Mishra M., Yagci Y. *Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology, Second Edition*. Florida: CRC Press, 2016. 784 p.
9. Corrigan N., Jung K., Moad G., Hawker C. J., Matyjaszewski K., Boyer C. Reversible-Deactivation Radical Polymerization (Controlled/Living Radical Polymerization): From Discovery to Materials Design and Applications. *Prog. Polym. Sci.*, 2020, vol. 111, 101311. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101311
10. Zaremsky M.Yu., Budanov D.V., Romanov S.A., Plutalova A.V., Garina E.S., Golubev V.B., Erdyakov S.Yu., Gursky M.E., Bubnov Yu.N. An Unusual Mechanism of Polymerization of MMA Initiated by Ammonia-TriisobutylBorane and Atmospheric Oxygen. *Polym. Sci. Series B.*, 2011, vol. 53, no. 1, pp. 1–9. DOI: 10.1134/S1560090410101021

11. Zaremsky M.Yu., Garina E.S., Gursky M.E., Bubnov Yu.N. Organoboranes-Atmospheric Oxygen Systems as Unconventional Initiators of Radical Polymerization. *Polym. Sci. Series B.*, 2013, vol. 55, no. 5, pp. 304–326. DOI: 10.1134/S1560090413050072
12. Zaremsky M.Yu., Gursky M.E., Bubnov Yu.N., Plutalova A.V., Odintsova V.V. Reactions of Initiation and Reinitiation in Polymerization Mediated by Organoborane-Oxygen Systems. *Polym. Sci. Series B.*, 2018, vol. 60, no. 2, pp. 162–171. DOI: 10.1134/S1560090418020082
13. Zaremsky M.Yu., Odintsova V.V., Bolshakova A.V., Garina E.S., Gursky M.E., Bubnov Yu.N. Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Boroxyl Radicals. Synthesis of Block Copolymers. *Polym. Sci. Series B.*, 2018, vol. 60, no. 4, pp. 436–444. DOI: 10.1134/S1560090418040127
14. Semenycheva L.L., Matkivskaya Yu.O., Valetova N.B., Chasova Yu.O., Pegееv N.L., Eloyan A.L., Kursky Yu.A., Moykin A.A. Specific Features of “Compensating” Copolymerization of Butyl Acrylate with Vinyl Butyl Ether in the Presence of Triethylboron. *Russ. Chem. Bull.*, 2017, vol. 66, no. 9, pp. 1660–1664. DOI: 10.1007/s11172-017-1938-x
15. Semenycheva L.L., Chasova Yu.O., Valetova N.B., Matkivskaya Yu.O., Lyogonkaya T.I., Podguzkova M.V. [The Effect of the Method of Removing the Initiator Component from the Triethylboron-Hexamethylenediamine Complex on the Molecular Mass Characteristics of Butyl Acrylate-Vinyl Butyl Ether Copolymers in Compensatory Copolymerization in Boiling Monomer]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2018, vol. 10, no. 4, pp. 66–74. (in Russ.) DOI: 10.14529/chem180407.
16. Pegееv N.L., Matkivskaya Yu.O., Valetova N.B., Mitin A.V., Lyogonkaya T.I., Semenycheva L.L. [Properties of Copolymers of Butylacrylate with Vinyl Butyl Ether Obtained Using the Triethylborane – Oxygen Initiating System by the Compensation Method]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2020, vol. 12, no. 2, pp. 64–73. (in Russ.)
17. Pegееv N.L., Semenycheva L.L., Valetova N.B., Matkivskaya Yu.O., Liogon'kaya T.I., Mitin A.V., Kurskii Y.A. Reversible Inhibition in the Formation of Copolymers Based on Alkyl (meth)acrylates with Vinyl Butyl Ethers under Compensation of the Active Monomer Depending on Their Nature When Initiated by the Triethylborane–Oxygen System. *J. Organomet. Chem.*, 2020, vol. 922. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121396
18. Semenycheva L.L., Chasova Yu.O., Valetova N.B., Mitin A.V., Podguzkova M.V., Matkivskaya Yu.O. [Peculiarities of Molecular Mass Characteristics of Copolymers, Synthesized in the Presence of the Triethylboron-Oxygen System, when Varying the Time of Introduction of Butyl Acrylate into the Boiling of Vinyl Butyl Ether]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2019, vol. 11, no. 3, pp. 80–90. (in Russ.) DOI: 10.14529/chem190309.
19. Semenycheva L.L., Valetova N.B., Moikin A.A., Pegееv N.L., Matkivskaya Yu.O., Kursky Yu.A. Influence of Conditions for Preparing Butyl Acrylate–Vinyl Butyl Ether Copolymers Using the Compensation Procedure on Their Molecular-Mass Parameters and Thickening Power in Dioctyl Sebacate. *Rus. J. Appl. Chem.*, 2016, vol. 89, no. 10, pp. 1667–1672. DOI: 10.1134/S1070427216100165.
20. Semenycheva L.L., Bogatova E.I., Vins V.V. Vinyl Alkyl Ether Butyl Acrylate Copolymers as Thickening Additives for Oils. *Rus. J. Appl. Chem.*, 2008, vol. 81, no. 9, pp. 1638–1641. DOI: 10.1134/S1070427208090310
21. Semenycheva L.L., Vins V.V., Bogatova E.I., Malysheva E.V., Khoroshen'kov G.V., Zav'yalova E.A., Shavyrin A.S., Moykin A.A. A New Procedure for Preparing Butyl Acrylate–Vinyl n-Butyl Ether Copolymer as Effective Thickening Additive to Oils. *Rus. J. Appl. Chem.*, 2009, vol. 82, pp. 1644–1647. DOI: 10.1134/S1070427209090249.
22. Semenycheva L.L., Geraskina E.V., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Moykin A.A. Influence of the Molecular Weight on the Properties of Alkyl Methacrylate–Vinyl Butyl Ether Copolymers as Thickening Additives to Petroleum Oils. *Rus. J. Appl. Chem.*, 2014, vol. 87, pp. 225–230. DOI: 10.1134/S1070427214020177.
23. Semenycheva L.L., Kuznetsova Yu. L., Geraskina E.V., Matkivskaya Yu.O., Moikin A.A. [The Influence of Synthesis Conditions on the Composition of the Copolymers of Alkyl (meth)acrylate – Vinylalkyl Ether]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2015, vol. 7, no. 4, pp. 59–65. (in Russ.) DOI: 10.14529/chem150408

24. Semenycheva L.L., Geras'kina E.V., Matkivskaya Y.O., Moikin A.A., Kurskii Y.A. Structure of the Copolymers of Alkyl methacrylate and Vinyl Alkyl Ethers, Novel Viscosity Modifiers of Lubricating Oils. *Rus. J. Appl. Chem.*, 2015, vol. 88, no. 10, pp. 1686–1691. DOI: 10.1134/S1070427215100213.

25. Semenycheva L.L., Geraskina E.V., Matkivskaya Yu.O., Moykin A.A. [Synthesis of Butyl Methacrylate Copolymers with the Use of Compensate Polymerization Method]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2016, vol. 8, no. 1, pp. 20–25. (in Russ.) DOI: 10.14529/chem160103.

26. Kuptsov A.Kh., Zhizhin G.N. *Fourier-KR and Fourier-IR Spectra of Polymers* [Fur'e-KR i Fur'e-IR Spektry Polimerov]. 2001. 656 p.

Received 29 December 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Синтез блок-сополимера бутилакрилата с винилбутиловым эфиром с использованием иницирующей системы триэтилборан – кислород компенсационным способом / Ю.О. Маткивская, Ю.О. Пегеева, Н.Б. Валетова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 2. – С. 62–72. DOI: 10.14529/chem210206

FOR CITATION

Matkivskaya Yu.O., Pegееva Yu.O., Valetova N.B., Liogonkaya T.I., Pegееv N.L., Mitin A.V., Semenycheva L.L. Synthesis of a Block Copolymer of Butyl Acrylate with Vinylbutyl Ether Using the Triethylborane–Oxygen Initiating System in a Compensatory Manner. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2021, vol. 13, no. 2, pp. 62–72. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210206
