

СИНТЕЗ ЛИНЕЙНЫХ БЛОКСОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ РЯДА ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАКРОИНИЦИАТОРОВ С КОНЦЕВОЙ ЛАБИЛЬНОЙ БОРОКСИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

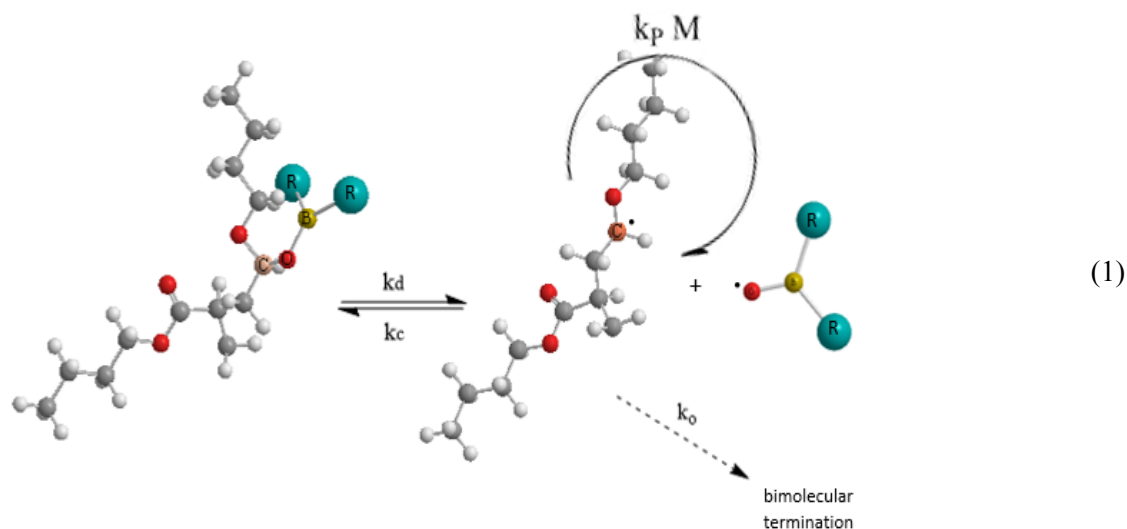
**В.В. Продаевич, Н.Л. Пегеев, Н.Б. Валетова, А.В. Митин,
Т.И. Лиогонья, С.В. Емченко, Л.Л. Семеньева**
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, Россия

Синтез двух сополимеров разной природы для использования их как макроинициаторов – бутилакрилата с винилбутиловым эфиром и метилметакрилата с винилбутиловым эфиром – осуществляли путем добавления активного мономера в избыток сомономера при его кипении в присутствии триэтилборана. Элементоорганический соинициатор выделяли из комплекса с гексаметилендиаминном в растворе винилбутилового эфира, добавляя метакриловую кислоту в количестве, пропорциональном в молях количеству амина, вместе с акрилатом. В данном случае окислителем триэтилбора является кислород воздуха, остающийся в реакционной смеси при кипении винилбутилового эфира в количестве, достаточном для окисления триэтилбора. Образцы сополимеров, выделенные из реакционной смеси и охарактеризованные по молекулярно-массовым параметрам методом ГПХ и составу методом ИК, вновь растворяли в винилбутиловом эфире, добавляли порцию мономера этилгексилакрилата и термостатировали смеси в течение четырех часов. Получены экспериментальные результаты, свидетельствующие об образовании блок-сополимеров с использованием сополимеров виниловых мономеров (бутилакрилата с винилбутиловым эфиром и метилметакрилата с винилбутиловым эфиром) как макроинициаторов. Для синтезированных блоксополимеров определяли массу, исследовали состав и молекулярно-массовые параметры. Масса исходных образцов в процессе синтеза практически удвоилась для обоих макроинициаторов. Другие характеристики блоксополимеров бутилакрилат-винилбутиловый эфир с парой этилгексилакрилат-винилбутиловый эфир и метилметакрилат-винилбутиловый эфир с парой этилгексилакрилат-винилбутиловый эфир во многом различаются. В случае исходного сополимера бутилакрилата с винилбутиловым эфиром значительно больше увеличилось значение среднечисленной молекулярной массы и уменьшился коэффициент полидисперсности. Для исходного сополимера метилметакрилата с винилбутиловым эфиром изменения молекулярно-массовых параметров намного меньше. Это связано с особенностями природы выбранных акриловых мономеров. Важно, что в результате блоксополимеризации новый блок, состоящий из мономерных звеньев этилгексилакрилата и винилбутилового эфира продолжает сохранять соотношение звеньев мономеров, близкое к эквимолярному. Такие полимерные соединения эффективны как загустители смазочных масел с высокой устойчивостью к механической деструкции.

Ключевые слова: бутилакрилат, винилизобутиловый эфир, компенсационная сополимеризация, триэтилборан, молекулярно-массовые параметры, состав, обратимое ингибирование.

Введение

Контролируемая радикальная полимеризация по механизму обратимого ингибирования позволяет не только регулировать параметры образующихся высокомолекулярных соединений на стадии синтеза, но и получать блоксополимеры путем использования лабильных связей на конце полимерной цепи. Как правило, для осуществления таких процессов вводят специальные добавки, например стабильные нироксильные радикалы или их предшественников, ниронов и нитрозосоединений [1, 2]. Большой интерес к иницирующим системам, включающим триалкилбораны и окислители вызван их способностью не только инициировать процесс радикальной полимеризации за счет радикалов, образующихся при окислении триалкилборана, но и обеспечивать реализацию контролируемой полимеризации по механизму обратимого ингибирования благодаря образующимся бороксильным фрагментам на конце цепи с лабильной связью по схеме (1) [3–5].



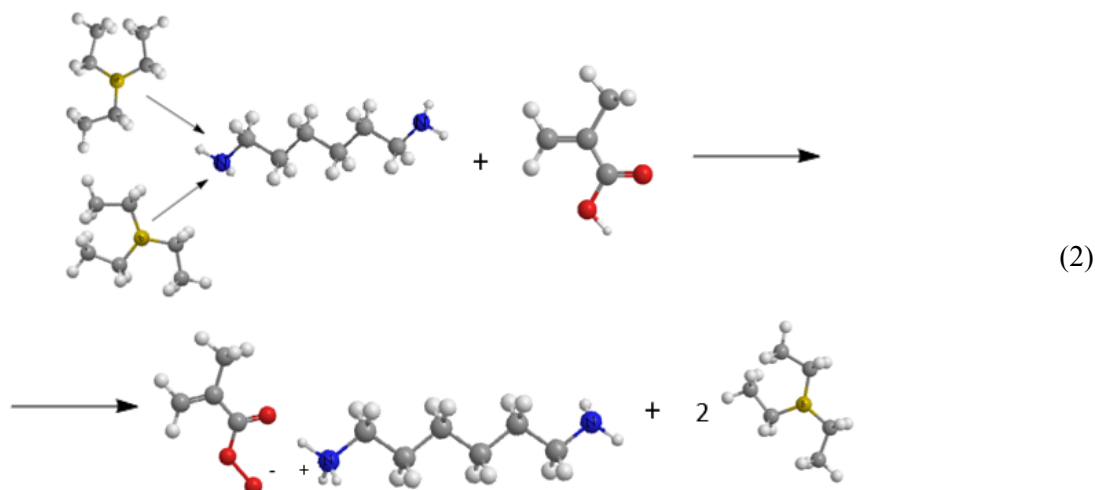
Здесь k_d – константа скорости диссоциации аддукта, k_c – константа скорости рекомбинации, k_p – константа скорости роста цепи, k_o – константа скорости реакции обрыва.

Учитывая все возрастающее значение принципов «зеленой» химии в радикальной полимеризации, немаловажна возможность осуществления таких процессов в широком температурном интервале с использованием триалкилборанов от -78 до 100 °C [3]. При сополимеризации алкил(мет)акрилатов (АМА) с винилбутиловым эфиром (ВБЭ) в избытке и при кипении последнего в присутствии триэтилборана (ТЭБ) в сочетании с кислородом воздуха образуется композиционно-однородный полимер [6–12]. Это связано с тем, что относительные активности АМА и простых виниловых эфиров сильно различаются, и метод равномерного введения активного мономера, АМА, обеспечивает такой избыток неактивного мономера – ВБЭ, имеющего относительную активность близкую к нулю, что образуется сополимер со строением близким к чередующемуся [6–14]. Ранее на примере целого ряда композиционно-однородных сополимеров АМА-ВБЭ и терполимеров АМА-стирол-ВБЭ была установлена высокая эффективность их как устойчивых к механической деструкции модификаторов вязкости смазочных масел [15–21]. Макромолекулы более сложного дизайна, как перспективные загустители смазочных масел, – блок-сополимеры чередующегося сополимера метилметакрилата (ММА) с ВБЭ с сополимером бутилакрилата (БА) с ВБЭ синтезированы при использовании сополимера ММА с ВБЭ, полученного в присутствии ТЭБ в сочетании с кислородом воздуха, как макроинициатора при добавлении новой порции БА в растворе ВБЭ [12]. Аналогично удалось увеличить макромолекулярную цепь макроинициатора, сополимера БА с ВБЭ, путем прививки новых звеньев при добавлении к нему БА в растворе ВБЭ [9].

Целью данной работы является синтез новых блок-сополимеров БА-ВБЭ с сополимером этилгексилакрилат (ЭГА)-ВБЭ и ММА-ВБЭ с сополимером ЭГА-ВБЭ с использованием сополимеров БА-ВБЭ и ММА-ВБЭ, полученных в присутствии ТЭБ в сочетании с кислородом воздуха как макроинициаторов.

Экспериментальная часть

В работе были использованы свежеперегранные мономеры, которые очищали вакуумной перегонкой. Коммерческие мономеры ММА, БА, ЭГА, метакриловая кислота (МАК) предварительно были очищены от стабилизатора многократным промыванием 10%-ным раствором щелочи до обесцвечивания водной фазы, а затем дистиллированной водой до нейтральной среды. После этого они были высушены над безводным хлористым кальцием. Для проведения синтеза сополимеров в колбу помещали ВБЭ и нагревали при перемешивании до кипения, затем вводили комплекс триэтилбор-гексаметилендиамин (ТЭБ-ГДМА), дозировали в течение 20 мин раствор АМА, содержащий рассчитанное количество МАК, для выделения ТЭБ из его комплекса с ГМДА по схеме (2).



Затем процесс останавливали или термостатировали еще какое-то время. По истечении заданного времени синтеза колбу охлаждали до 0 °С. Непрореагировавшие мономеры откачивали при пониженном давлении. Сополимер сушили до постоянного веса в вакууме. Конверсию мономеров определяли гравиметрически по активному мономеру, учитывая состав сополимера. Для получения блок-сополимеров сополимеры АМА-ВБЭ растворяли в ВБЭ, доводили до кипения, затем добавляли рассчитанное количество ЭГА, а затем реакцию смесь термостатировали в течение определенного времени при перемешивании. После этого реакцию смесь охлаждали до 0 °С. Непрореагировавшие мономеры откачивали при пониженном давлении. В условиях вакуумирования полимер сушили в колбе до постоянного веса при $T = 20\text{--}25$ °С. 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 $5500\text{--}550$ cm^{-1} , погрешность в определении не превышала $\pm 0,05$ cm^{-1} . Состав сополимера определяли с применением градуировочного графика по площади характеристического пика. В качестве аналитической полосы была выбрана полоса при 1726 cm^{-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» [22]. Погрешность определения концентрации фрагментов в сополимере составила ± 5 %.

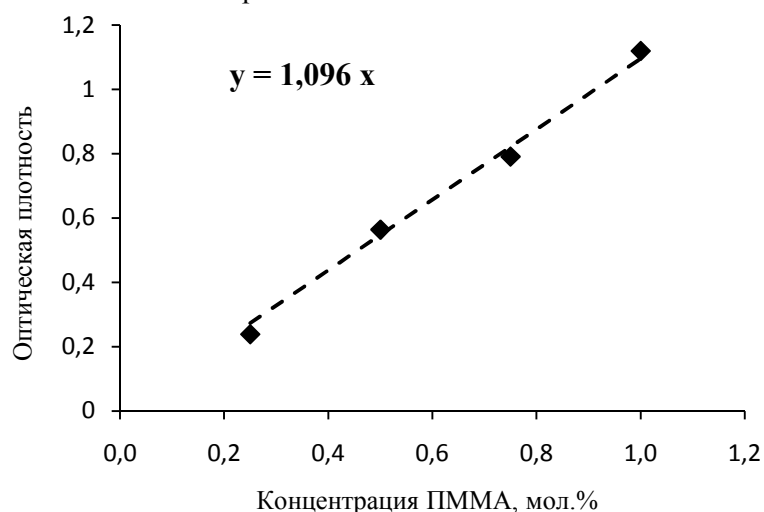


Рис. 1. Градуировочный график для определения состава сополимеров методом ИК-спектроскопии с АМА

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 LC solution. Элюентом служил тетрагидрофуран. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола (ПСТ) с пересчетом на АМА в сополимере. Для расчета значений ММ сополимеров использовали формулу 1 с применением значений констант Марка – Куна – Хаувинга (К и α) для АМА и Ст.

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

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

Обсуждение результатов

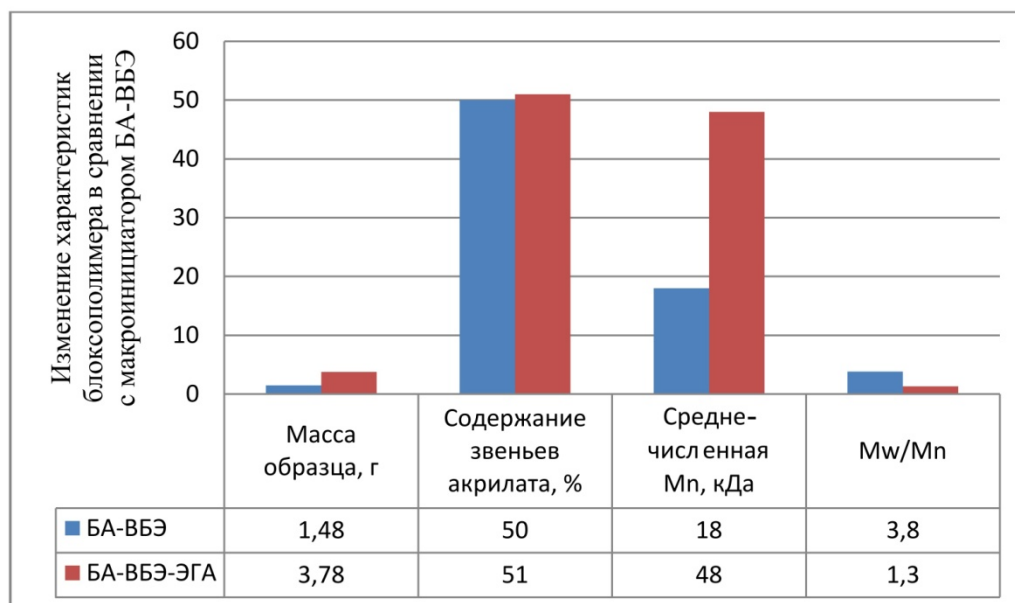
Блок-сополимер представляет собой макромолекулу из блоков сополимеров, различающихся по составу и строению, соединенных друг с другом ковалентными связями, а способ получения линейных блок-сополимеров виниловых мономеров включает последовательный синтез первого и второго блоков сополимеров. В последнее время для этой цели широко используется метод контролируемой радикальной полимеризации, при этом на первой стадии осуществляется получение макроинициатора с лабильной связью на конце полимерной цепи [23–25]. На основании поставленной цели в данной работе получены экспериментальные результаты синтеза блок-сополимеров с использованием сополимеров виниловых мономеров (БА-ВБЭ и ММА-ВБЭ) как макроинициаторов, описанных ранее [6, 7, 9, 10] и полученных компенсационным способом при использовании в качестве инициатора ТЭБ в системе с кислородом, для прививки сополимера (ЭГА-ВБЭ). Для введения инициатора в полимеризат в случае синтеза макроинициаторов использовали каталитические количества аминного комплекса ТЭБ и МАК, присутствие которой необходимо для выделения ТЭБ из аминного комплекса по схеме (2). Сополимеры БА-ВБЭ и ММА-ВБЭ, предварительно синтезировали в течение 40 мин и 4 часов 20 минут, соответственно, выделили и охарактеризовали. M_n и сополимеров M_w/M_n имели значения, соответственно $\sim 18,0 \cdot 10^{-3}$, $\sim 16,5 \cdot 10^{-3}$ и 3,8; 2,5 (рис. 2).

Полученные образцы сополимеров вновь растворяли в ВБЭ, добавляли порцию мономера ЭГА и термостатировали смеси в течение 4 ч. Для синтезированных блоксополимеров определяли массу, исследовали состав методом ИК-спектроскопии и молекулярно-массовые параметры методом ГПХ. Эти данные блоксополимеров БА-ВБЭ с ЭГА-ВБЭ, а также ММА-ВБЭ с ЭГА-ВБЭ приведены на рис. 2а и 2б, соответственно. Масса исходного образца в процессе синтеза практически удвоилась для обоих образцов. Другие характеристики блоксополимеров БА-ВБЭ с ЭГА-ВБЭ и ММА-ВБЭ с ЭГА-ВБЭ во многом различаются.

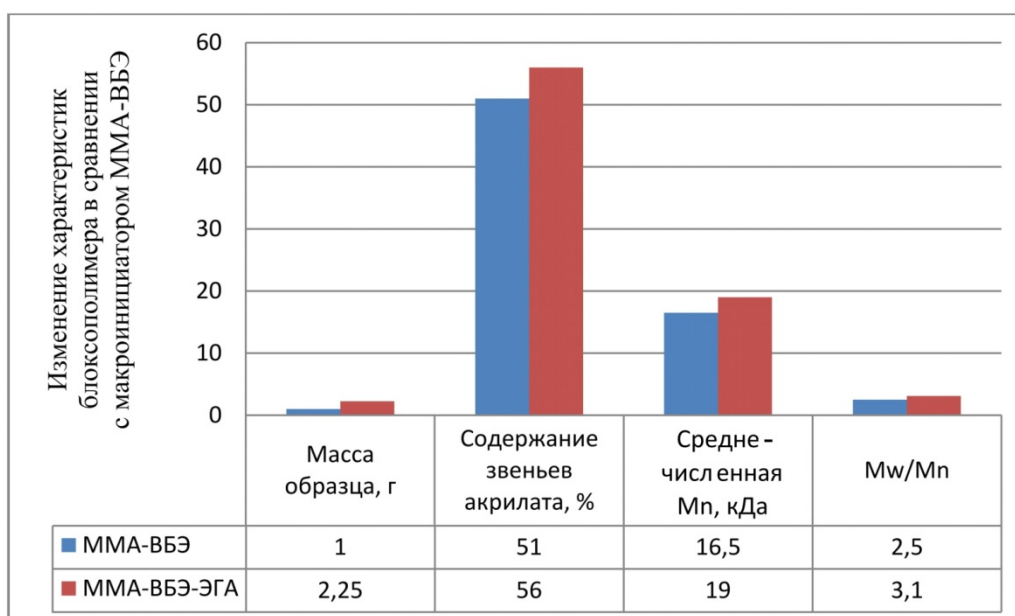
Так, в случае исходного сополимера БА-ВБЭ значительно больше увеличилось значение M_n и уменьшилось M_w/M_n . Для исходного сополимера ММА-ВБЭ эти изменения намного меньше. Это может показаться странным при близком изменении массы исходных образцов. Однако определенную ясность вносят данные об изменении распределения полимера по значениям ММ, особенно в случае макроинициатора – сополимера БА-ВБЭ. Имеет смысл рассмотреть кривые ММР образцов сополимера БА-ВБЭ и блоксополимера ЭГА-БА с БА-ВБЭ.

Для исходного сополимера БА-ВБЭ кривая ММР имеет очень большое низкомолекулярное плечо (рис. 3а), коэффициент полидисперсности образца высокий – 3,8 (рис. 2а).

Фактически на олигомерном плече кривой ММР можно выделить небольшие пики со значениями $M_n \sim 900$ Да и ~ 1500 Да. Это как уже отмечалось ранее [6–14] объясняется тем, что формирование макромолекул при сополимеризации БА с ВБЭ происходит по нескольким центрам роста цепи – олигомерному и низкомолекулярному. Сополимер БА-ВБЭ, образовавшийся в результате роста и обрыва цепи с участием активных радикалов $R\cdot$, $RO\cdot$, образующихся при окислении ТЭБ [6] – это большая часть сополимера. Он образует основную часть моды ($M_n \sim 15\text{--}20$ кДа).



а)



б)

Рис. 2. Сравнительные данные характеристик сополимеров и блок-сополимеров виниловых мономеров: а – для БА-ВБЭ с БА-ВБЭ-ЭГА-ВБЭ; б – для ММА-ВБЭ с ММА-ВБЭ-ЭГА-ВБЭ

Сополимер БА-ВБЭ, который образуется в начале процесса за счет взаимодействия олигомерных радикалов с бороксильным радикалом, также возникающим при окислении триалкилборана (схема (1)) [6], – это олигомерное плечо молекулы. Олигомерный сополимер имеет лабильную связь на конце цепи, которая способна к реиницированию по механизму обратимого ингибирования [6, 21] (схема (1)). При этом не исключается присоединение бороксильного радикала к растущей цепи низкомолекулярного полимера. Выделенный и вновь растворенный в ВБЭ сополимер БА-ВБЭ способен к реиницированию радикального процесса за счет лабильной связи бороксильного радикала с макромолекулярной цепью. В условиях проведения блоксополимеризации рост полимерной цепи происходит именно за счет этой связи. Кривая ММР конечного блоксополимера БА-ВБЭ с ЭГА-ВБЭ близка к унимодальной, коэффициент полидисперсности небольшой – 1,3 (рис. 3г). Если сравнить ее с кривой ММР исходного сополимера, то видно, что

основная мода почти не изменила своего положения, в то время как низкомолекулярное плечо практически исчезло. Это доказательство того, что основная часть сополимера БА-ВБЭ с лабильной связью находилась в олигомерном плече исходного сополимера. В процессе синтеза блоксополимера БА-ВБЭ с ЭГА-ВБЭ именно по лабильной связи происходил рост полимерной цепи, ММ увеличивалась и в пределе на кривой ММР вновь образовавшийся блоксополимер по значению ММ приблизился к значению ММ основной моды исходного сополимера. Схематично этот процесс изображен на рис. 3 б, в. В связи с этим мы наблюдаем не смещение всей кривой ММР в высокомолекулярную область, как это происходит в случае макроинициатора ММА-ВБЭ, а «исчезновение» низкомолекулярной моды.

В плане анализа структуры полученных блоксополимеров важно, что в результате блоксополимеризации новый блок, состоящий из мономерных звеньев ЭГА-ВБЭ продолжает сохранять соотношение звеньев мономеров, близкое к эквимольному (см. рис. 2 а, б). Как было установлено в ранее проведенных исследованиях, такие полимерные соединения эффективны как загустители смазочных масел с высокой устойчивостью к механической деструкции [15–18, 20, 21].

Хорошо известно, что в полимеризационных превращениях акрилаты и метакрилаты заметно отличаются не только по своей активности в реакции полимеризации, но и образуют полимеры с различающимися характеристиками такими как ММ, коэффициент полидисперсности, состав. Это связано с разной реакционной способностью как мономеров, так и образующихся из них радикалов [4]. Представленные результаты подтверждают это. Так БА образует активный радикал, в результате при сополимеризации в присутствии ТЭБ в самом начале процесса идет образование олигомерной моды или олигомерного плеча, в которых накапливается полимер с лабильной связью и низкомолекулярная мода за счет обычного роста и обрыва цепи с участием радикалов $R\cdot$, $RO\cdot$. Сополимер имеет очень большое значение коэффициента полидисперсности (рис. 2 а, б). При использовании сополимера БА-ВБЭ как макроинициатора, когда происходит присоединение по лабильной связи (схема 1), мы наблюдаем практически полное исчезновение олигомерного сополимера и соответствующего плеча на кривой ММР (рис. 3г). В результате коэффициент полидисперсности заметно уменьшается (рис. 2б). Схематично процесс изменения молекулярно-массовых параметров представлен на рис. 3 б, в.

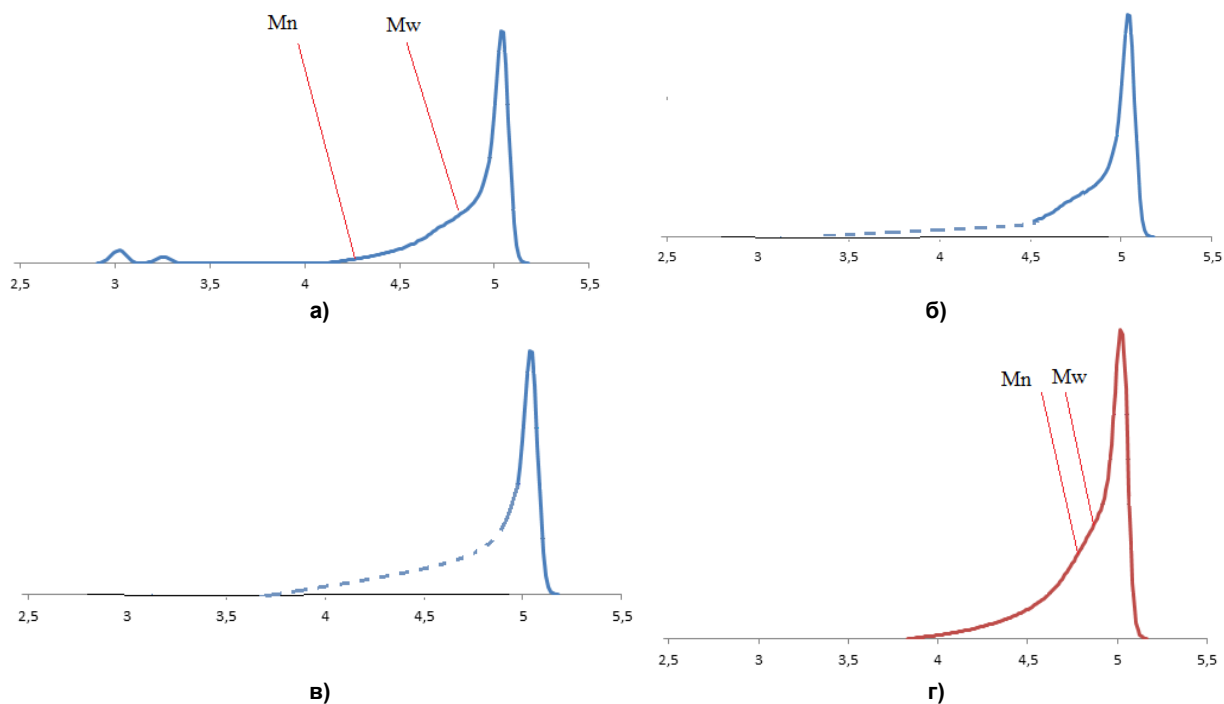


Рис. 3. Изменения молекулярно-массовых характеристик сополимера БА-ВБЭ как макроинициатора в процессе синтеза блок-сополимера с мономерной парой ЭГА-ВБЭ: а – для исходного сополимера БА-ВБЭ; б, и в – гипотетическое изменение кривой ММР в процессе синтеза блоксополимера БА-ВБЭ с ЭГА-ВБЭ.; г – для блоксополимера БА-ВБЭ с ЭГА-ВБЭ

ММА при взаимодействии с иницирующим радикалом образует менее активный, чем БА радикал. В результате этого сополимер ММА-ВБЭ содержит равномерно распределенные макромолекулы с лабильной связью. При использовании такого сополимера как макроинициатора мы наблюдаем увеличение ММ полимера и небольшое изменение коэффициента полидисперсности (рис. 2б).

Заключение

Таким образом, был проведен синтез сополимеров бутилакрилата с винилбутиловым эфиром и метилметакрилата с винилбутиловым эфиром при избытке и кипении последнего компенсационной сополимеризацией в присутствии триэтилбора, выделенного из комплекса с гексаметилендиамином добавлением метакриловой кислоты вместе с акрилатом. Установлена возможность использования таких сополимеров в качестве макроинициаторов для осуществления прививки новой порции звеньев этилгексилакрилата и винилбутилового эфира по лабильной связи. Новые блоксополимеры охарактеризованы по молекулярно-массовым характеристикам и составу. Данные об увеличении массы, молекулярной массы являются подтверждением присоединения новых звеньев мономеров по концевой лабильной связи в сополимерах, использованных как макроинициаторов. Установлено близкое к эквимолярному соотношение акрилатных и эфирных звеньев в блоксополимерах. Такие полимерные соединения перспективны как загустители смазочных масел, устойчивые к механической деструкции.

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

Литература

1. Macromolecular Engineering Approach for the Preparation of New Architectures from Fluorinated Olefins and their Applications / Sk A. Mohammad, Sh. Shingdilwar, S. Banerjee, B. Ameduri // *Progress in Polymer Science*. – 2020. – V. 106. – 101255. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101255
2. Заремский, М.Ю. Кинетические особенности псевдоживой радикальной полимеризации в условиях обратимого ингибирования нитроксильными радикалами / М.Ю. Заремский // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. – 2015. – Т. 57, № 1. – С. 75–97.
3. 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.
4. 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.
5. Полимеризация метилметакрилата в присутствии борокислых радикалов. Синтез блоксополимеров / М.Ю. Заремский, В.В. Одинцова, А.В. Большакова и др. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2018. – Т. 60, № 4. – С. 285–294.
6. Особенности «компенсационной» сополимеризации бутилакрилата с винилбутиловым эфиром в присутствии триэтилбора / Л.Л. Семенычева, Ю.О. Маткивская, Н.Б. Валетова и др. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2017. – № 9. – С. 1660–1664.
7. Семенычева, Л.Л. Особенности молекулярно-массовых характеристик сополимеров бутилакрилат – винилбутиловый эфир при компенсационной сополимеризации в кипящем мономере в присутствии трибутилбора, введенного разными способами / Л.Л. Семенычева, Н.Б. Валетова, Ю.О. Маткивская // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2017. – Т. 9, № 4. – С. 47–51.
8. Особенности молекулярно массовых параметров сополимеров алкилметакрилатов с винилалкиловыми эфирами, синтезированных компенсационным методом / Л.Л. Семенычева, А.А. Мойкин, Н.Б. Валетова и др. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2016. – Т. 8, № 4. – С. 31–37.
9. 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. Semenycheva, N.B. Valetova et al. // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2020. – V. 922, no. 9. – 121396. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121396

10. 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.

11. Свойства сополимеров бутилакрилата с винилизобутиловым эфиром, полученные с использованием иницирующей системы триэтилборан-кислород компенсационным способом / Н.Л. Пегеев, Ю.О. Маткивская, Н.Б. Валетова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 2. – С. 64–73.

12. 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.

13. Гераськина, Е.В. Некоторые особенности компенсационной сополимеризации бутилакрилата и винилбутилового эфира в кипящем мономере / Е.В. Гераськина, А.А. Мойкин, Л.Л. Семенычева // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 4. – С. 28–31.

14. 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.

15. Семенычева, Л.Л. Соплимеры 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.

16. Особенности синтеза сополимера бутилакрилата с винил-*n*-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, № 9. – С. 1542–1545.

17. 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, № 2. – С. 93–98.

18. Влияние молекулярной массы сополимеров винилбутиловый эфир-смесь сложных эфиров спиртов фракции C8-C10 и акриловой кислоты на их загущающее действие и устойчивость к механической деструкции в минеральных маслах / Л.Л. Семенычева, Е.В. Гераськина, О.А. Казанцев и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – № 11. – С. 32–34.

19. Geraskina, E.V. The Thickening Additives for Mineral and Synthetic Oils Based on the Copolymers of Alkyl Acrylates or Methacrylates and Butyl Vinyl Ether./ E.V. Geraskina, A.A. Moikin, L.L. Semenycheva // AIP Conference Proceedings. – 2014. – V. 1599, № 1. – P. 570–573. DOI: 10.1063/1.4876905.

20. Модификаторы вязкости на основе сополимеров винилизобутилового эфира для смазочных масел / Е.В. Гераськина, Ю.О. Маткивская, Е.П. Чухманов и др. // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, № 11. – С. 1609–1614.

21. Влияние условий синтеза сополимеров бутилакрилата и винилбутилового эфира при компенсационном способе на их молекулярно-массовые параметры и загущающие свойства в диоктилсебацinate / Л.Л. Семенычева, Н.Б. Валетова, А.А. Мойкин и др. // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89, № 10. – С. 1351–1356.

22. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Й. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке; пер. с нем. В. В. Архангельского; под ред. Э. Ф. Олейника. – М.: Химия, 1976. – 471 с.

23. Preparation of Nonmigratory Flexible Poly(vinyl chloride)-b-poly(*n*-butyl acrylate)-b-poly(vinyl chloride) via Aqueous Reversible Deactivation Radical Polymerization in a Pilot Reactor / C.M.R. Abreu, A.C. Fonseca, D.F.S.L. Rodrigues, T.C. Rezende, J.R.C.C. Marques, A.J.C. Tom'as, P.M.F.O. Gonçalves, A.C. Serra, J.F. J. Coelho // Reactive and Functional Polymers. – 2022. – V. 170. – 105138. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105138.

24. ABC-Type Triblock Copolyacrylamides via Copper-Mediated Reversible Deactivation Radical Polymerization / F.M. Alsubaie, O.Y. Alothman, H. Fouad, A.-H.I. Mourad // Polymers. – 2022. – V. 14, no. 1. – P. 116. DOI: 10.3390/polym14010116.

25. Fabrication of Structurally Controlled Poly(*n*-butyl Acrylate) Particles by *ab Initio* Emulsion Organotellurium-Mediated Radical Polymerization. Synthesis of High Molecular Weight Homo and

Block Copolymers / Yu. Jiang, W. Fan, M. Tosaka et al. // *Macromolecules*. – 2021. – V. 54. – P. 10691–10699. DOI: 10.1021/acs.macromol.1c02037.

Продаевич Вероника Владимировна – магистрант 2 года обучения химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: prodaevitchnika@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

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

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: ckp@ichem.unn.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

Емченко Светлана Витальевна – заведующий лабораторией агрохимии и агробиологии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: emh5@mail.ru

Семеньева Людмила Леонидовна – доктор химических наук, доцент, заведующий научно-исследовательской 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 31 января 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220212

SYNTHESIS OF LINEAR BLOCK POLYMERS BASED ON A SERIES OF VINYL MONOMERS USING MACROINITIATORS WITH A TERMINAL LABILE BOROXYL GROUP

V.V. Prodaevich, prodaevitchnika@yandex.ru

N.L. Pegeev, nikita.pegeev@mail.ru

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

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

T.I. Liogonkaya, senft@yandex.ru

S.V. Emchenko, emh5@mail.ru

L.L. Semenycheva, llsem@yandex.ru

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

The synthesis of two copolymers of different nature for their use as macroinitiators, namely, butyl acrylate with vinyl butyl ether and methyl methacrylate with vinyl butyl ether, was carried out by adding an active monomer to an excess of a comonomer during its boiling in the presence of triethylborane. The organoelement co-initiator was isolated from the complex with hexamethylenediamine in a solution of vinyl butyl ether by adding methacrylic acid in proportion to the amount of amine in moles, together with acrylate. In this case, the oxidant of triethyl boron is the oxygen of the air remaining in the reaction mixture when boiling vinyl butyl ether, sufficient to

oxidize triethyl boron. The copolymer samples, isolated from the reaction mixture and characterized by GPC in respect of their molecular weight parameters and by IR as regards composition, were redissolved in vinyl butyl ether, a portion of ethylhexyl acrylate monomer was added and the mixtures were thermostated for four hours. The experimental results thus obtained indicate the formation of block copolymers using copolymers of vinyl monomers (butyl acrylate with vinyl butyl ether and methyl methacrylate with vinyl butyl) as macroinitiators. The mass was determined for the synthesized block copolymers, the composition and molecular mass parameters were investigated. The weight of the initial samples during the synthesis almost doubled for both macroinitiators. Other characteristics of the block copolymers of butyl acrylate-vinyl butyl ether with ethylhexyl acrylate-vinyl butyl ether and methyl methacrylate-vinyl butyl ether with ethyl hexyl acrylate-vinyl butyl ether differ in many ways. In the case of the initial copolymer of butyl acrylate with vinyl butyl ether, the value of the number-average molecular weight increased significantly and the polydispersity coefficient decreased. For the initial copolymer of methyl methacrylate with vinyl butyl, the changes in molecular weight parameters are much smaller. This is due to the nature of the selected acrylic monomers. It is important that a new block consisting of monomer units of ethylhexyl acrylate and vinyl butyl ether continues to maintain the ratio of monomer units close to equimolar, as a result of block copolymerization. Such polymer compounds are efficient in lubricating oil thickeners with high resistance to mechanical degradation.

Keywords: butyl acrylate, vinyl isobutyl ether, compensation copolymerization, triethylborane, molecular weight parameters, composition, reversible inhibition.

References

1. Macromolecular Engineering Approach for the Preparation of New Architectures from Fluorinated Olefins and their Applications. *Progress in Polymer Science*, 2020, vol. 106, 101255. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2020.101255
2. Zaremsky M.Yu. [Kinetic Features of Pseudoliving Radical Polymerization under Conditions of Reversible Inhibition by Nitroxide Radicals]. *Polym. Sci. Series C*, 2015, vol. 57, no. 1, pp. 65–85. (in Russ.) DOI: 10.1134/S1811238215010099.
3. 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. (in Russ.) DOI: 10.1134/S1560090413050072
4. 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. (in Russ.) DOI: 10.1134/S1560090418020082
5. 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. (in Russ.) DOI: 10.1134/S1560090418040127
6. 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. (in Russ.) DOI: 10.1007/s11172-017-1938-x
7. Semenycheva L.L., Valetova N.B., Matkivskaya Yu.O. [Peculiarities of Molecular-Mass Characteristics of Butylacrylate – Vinylbutyl Ether Copolymers after Compensating Copolymerization in the Boiling Monomer in the Presence of Triethylboron Introduced by Various Methods]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2017, vol. 9, no. 4, pp. 47–51. (in Russ.) DOI: 10.14529/chem170407
8. Semenycheva L.L., Moikin A.A., Valetova N.B., Geraskina E.V., Matkivskaya Yu.O. [Features of Chain-length Parameters of Alkyl Methacrylate Copolymers with Vinyl Alkyl Esters Synthesized by Compensation Method]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2016, vol. 8, no. 4, pp. 31–37. (in Russ.) DOI: 10.14529/chem160404
9. 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. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2020, vol. 922, no. 9, p. 121396. DOI: 10.1016/j.jorgchem.2020.121396

10. Semenycheva L.L., Chasova Yu.O., Valetova N.B., Mitin A.V., Podguzkova M.V., Matkivskaya Yu.O. [Peculiarities of Molecular Mass Characteristics of cCopolymers, Synthesized in the Presence of the Triethylboron-Oxygen System, when Varying the Time of Introduction of Butyl Acrylate in to 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.
11. Pegeev N.L., Matkivskaya Yu.O., Valetova N.B., Mitin A.V., Lyogonkaya T.I., Semenycheva L.L. [Properties of Copolymers of Butyl Acrylate 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.) DOI: 10.14529/chem200207
12. Matkivskaya Yu.O., Pegeeva Yu.O., Valetova N.B., Lyogonkaya T.I., Pegeev N.L., Mitin A.V., Semenycheva L.L. [Synthesis of a Block Copolymer of Butyl Acrylate with Vinyl Butyl 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
13. Geraskina E.V., Moykin A.A., Semenycheva L.L. [Some Features of the Compensation Copolymerization of Butyl Acrylate, and Vinyl Butyl Ether in Boiling Monomer]. *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2015, vol. 18, no. 4, pp. 28–31. (in Russ.)
14. Semenycheva L.L., Geras'kina E.V., Matkivskaya Yu.O., Moikin A.A., Kurskii Yu.A. Structure of the Copolymers of Alkyl Methacrylate and Vinyl Alkyl Ethers, Novel Viscosity Modifiers of Lubricating Oils. *Rus. J. of Appl. Chem.*, 2015, vol. 88, no. 10, pp. 1686–1691. DOI: 10.1134/S1070427215100213.
15. Semenycheva L.L., Bogatova E.I., Vins V.V. Copolymers of Butyl Acrylate with Vinyl Alkyl Ethers as Thickening Additives to Oils. *Rus. J. of Appl. Chem.*, 2008, vol. 81, no. 9, pp. 1638–1641. DOI: 10.1134/S1070427208090310
16. Semenycheva L.L., Vins V.V., Bogatova E.I., Malysheva E.V., Khoroshen'kov G.V., Zav'yalova E.A., Shavyrin A.S., Moikin A.A. A New Procedure for Preparing Butyl Acrylate-Vinyl *n*-Butyl Ether Copolymer as Effective Thickening Additive to Oils. *Rus. J. of Appl. Chem.*, 2009, vol. 82, no. 9, pp. 1644–1647. DOI: 10.1134/S1070427209090249.
17. Semenycheva L.L., Geraskina E.V., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Moikin 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. of Appl. Chem.*, 2014, vol. 87, no. 2, pp. 225–230. DOI: 10.1134/S1070427214020177.
18. Semenycheva L.L., Geras'kina E.V., Kazancev O.A., Sivohin A.P., Samodurova S.I., Mojkin A.A. [Effect of Polymer Molecular Weight Vinyl Butyl Ether Ester -Mixture of Alcohols C8-C10 Fraction of Acrylic Acid in Their Thickening Effect and Resistance to Mechanical Degradation in Mineral Oils]. *Refining and Petrochemicals*, 2013, no. 11, pp. 32–34. (in Russ.)
19. Geraskina E.V., Moikin A.A., Semenycheva L.L. The Thickening Additives for Mineral and Synthetic Oils Based on the Copolymers of Alkyl Acrylates or Methacrylates and Butyl Vinyl Ether. *AIP Conference Proceedings*. 2014, vol. 1599, no 1, pp. 570–573. DOI: 10.1063/1.4876905.
20. Geraskina E.V., Matkivskaya Yu.O., Chukhmanov E.P., Moikin A.A., Semenycheva L.L. Viscosity Modifiers Based on Vinyl Isobutyl Ether Copolymers for Lubricating Oils. *Rus. J. of Appl. Chem.*, 2014, vol. 87, no 11, C. 1649–1653. DOI: 10.1134/S1070427214110135.
21. Semenycheva L.L., Valetova N.B., Moikin A.A., Pegeev N.L., Matkivskaia 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. of Appl. Chem.*, 2016, vol. 89, no. 10, pp. 1667–1672. DOI: 10.1134/S1070427216100165.
22. Dehant Y., Dants R., Kimmer V., Shmol'ke R., Oleynik E.F. *Infrakrasnaya spektroskopiya polimerov*. [Infrared spectroscopy of polymers], German translation: Arhangel'skiy. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 471 p.
23. Abreu C.M.R., Fonseca A.C., Rodrigues D.F.S.L., Rezende T.C., Marques J.R.C.C., Tom'as A.J.C., Gonçalves P.M.F.O., Serra A.C., Coelho J.F.J. Preparation of Nonmigratory Flexible Poly(vinyl Chloride)-b-poly(*n*-butyl Acrylate)-b-poly(vinyl Chloride) via Aqueous Reversible Deactivation Radical Polymerization in a Pilot Reactor. *Reactive and Functional Polymers*, 2022, vol. 170: 105138. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105138.

24. Alsubaie F.M., Alothman O.Y., Fouad H., Mourad A.-H.I. ABC-Type Triblock Copolyacrylamides via Copper-Mediated Reversible Deactivation Radical Polymerization. *Polymers*, 2022, vol. 14, no. 1, p. 116. DOI: 10.3390/polym14010116.

25. Jiang Yu., Fan W., Tosaka M., Cunningham M.F., Yamago Sh. Fabrication of Structurally Controlled Poly(*n*-butyl acrylate) Particles by Ab Initio Emulsion Organotellurium-Mediated Radical Polymerization. Synthesis of High Molecular Weight Homo and Block Copolymers. *Macromolecules*, 2021, vol. 54, pp. 10691–10699. DOI: 10.1021/acs.macromol.1c02037.

Received 31 January 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Синтез линейных блоксополимеров на основе ряда виниловых мономеров с использованием макроинициаторов с концевой лабильной бороксильной группой / В.В. Продаевич, Н.Л. Пегеев, Н.Б. Валетова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 108–119. DOI: 10.14529/chem220212

FOR CITATION

Prodaevich V.V., Pegeev N.L., Valetova N.B., Mitin A.V., Liogonkaya T.I., Emchenko S.V., Semenycheva L.L. Synthesis of Linear Block Polymers Based on a Series of Vinyl Monomers Using Macroinitiators with a Terminal Labile Boroxyl Group. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022, vol. 14, no. 2, pp. 108–119. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220212
