

ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОПОЛИМЕРОВ БУТИЛАКРИЛАТ – ВИНИЛБУТИЛОВЫЙ ЭФИР ПРИ КОМПЕНСАЦИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В КИПЯЩЕМ МОНОМЕРЕ В ПРИСУТСТВИИ ТРИБУТИЛБОРА, ВВЕДЕННОГО РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ

Л.Л. Семеньева, Н.Б. Валетова, Ю.О. Маткиевская

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

Проведена сополимеризация бутилакрилата с винилбутиловым эфиром при компенсационной сополимеризации в кипящем мономере в присутствии три-н.бутилбора, введенного разными способами: в виде раствора в винилбутиловом эфире или в виде комплекса с гексаметилендиамином, выделение триалкилборана из которого осуществляли добавлением в раствор соизмеримого с амином количества метакриловой кислоты. Результаты анализа состава и молекулярно-массовых параметров сополимеров в сравнении с таковыми при проведении процесса с динитрилом азоизомаляной кислоты свидетельствуют об одинаковом для всех случаев эквимольном составе, однако различных молекулярно-массовых параметрах и конверсии мономеров, что связано с образованием при окислении три-н.бутилбора радикалов различной природы и участием их в формировании макромолекул.

Ключевые слова: бутилакрилат, винилбутиловый эфир, компенсационная сополимеризация, три-н.бутилбор, состав, молекулярно-массовые параметры.

Введение

Метод компенсационной радикальной сополимеризации позволяет решать важную задачу – получение сополимеров однородного состава: сополимеризация алкил(мет)акрилатов с винил-н.бутиловым (ВБЭ) и винил-изо-бутиловым эфирами при их кипении проходит с высокой скоростью с образованием преимущественно чередующегося сополимера в стационарном температурном режиме при иницировании динитрилом азоизомаляной кислоты (ДАК) [1] и элементоорганических инициаторов с включением триалкилборанов [2].

Целью данной работы явилось получение данных об особенностях свойств сополимеров бутилакрилат (БА) – ВБЭ при компенсационной сополимеризации в кипящем мономере в присутствии три-н.бутилбора (ТНБ), введенного разными способами: в виде раствора в ВБЭ или в виде комплекса с гексаметилендиамином (ГМДА), выделение ТНБ из которого осуществляли добавлением в раствор соизмеримого с ГМДА количества метакриловой кислоты (МАК). Главной задачей при этом явилось изучение состава и молекулярно-массовых характеристик сополимеров.

Экспериментальная часть

Синтез сополимеров осуществляли компенсационным методом в колбе, снабженной обратным холодильником, лопастной мешалкой, термопарой и отводом для ввода реактивов. В колбу помещали ВБЭ и нагревали смесь при перемешивании до его кипения, после чего дозировали активный мономер в течение 20 мин и перемешивали еще 20 мин. Колбу охлаждали на ледяной бане. Непрореагировавшие мономеры удаляли при пониженном давлении (до 0,5 мм рт. ст.). В условиях вакуумирования полимер сушили до постоянного веса при $T=20-25$ °С. ТНБ вводили в реакционную смесь двумя способами:

1 способ: ТНБ растворяли в вакуумированном (0,1 мм рт. ст.) ВБЭ, и в токе аргона загружали раствор в колбу.

Химия элементоорганических соединений

2 способ: комплекс ТНБ с ГМДА растворяли в ВБЭ, из которого при кипении ВБЭ выделяли ТНБ добавлением эквимольного количества МАК совместно с БА.

ТНБ и его аминный комплекс синтезировали по методикам [3].

Регистрацию ИК-спектров синтезированных сополимеров проводили на ИК-Фурье спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S в кюветках КВг с длиной оптического пути 0,26 мм в растворе хлороформа. Диапазон волновых чисел составляет 5500–550 см⁻¹, погрешность в определении не превышала ±0,05 см⁻¹. Состав сополимера определяли с применением градуировочного графика по площади характеристического пика. В качестве аналитической полосы была выбрана полоса при 1727 см⁻¹ для карбонильной группы (доля акрилата); долю ВБЭ определяли как остаточную по отношению к доле БА в сополимере.

Молекулярную массу (ММ) и молекулярно-массовое распределение (ММР) сополимеров определяли на установке с набором из 5 стирогелевых колонок с диаметром пор 10⁵, 3·10⁴, 10⁴, 10³ и 250 Å (Waters, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403 и УФ-детектор UV-101 (Waters). Элюентом служил тетрагидрофуран. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола.

Расчет значений ММ для сополимеров с БА по стандартной формуле (1) с применением значений констант Марка–Куна–Хаувинка для БА и стирола:

$$\log M(\text{сополимера}) = \frac{1 + \alpha(\text{ПСТ})}{1 + \alpha(\text{полиБА})} \times \log M(\text{ПСТ}) + \frac{1}{1 + \alpha(\text{полиБА})} \times \log \frac{K(\text{ПСТ})}{K(\text{полиБА})}.$$

Обсуждение результатов

Системы (триалкилборан + окислитель) как инициаторы радикальной полимеризации известны с 1960-х годов. Однако в последнее время обнаружены характеристики процесса полимеризации алкилметакрилатов, свидетельствующие о росте полимерных цепей по механизму обратимого ингибирования (псевдоживая полимеризация) за счет боросильных радикалов, образующихся при окислении триалкилборана. В противоположность алкилакрилатам, для которых в тех же условиях такие особенности не выявлены [4]. Значительно меньше описана сополимеризация виниловых мономеров в присутствии систем (триалкилборан + кислород).

Для достижения поставленной в работе цели проводили синтез сополимеров БА с ВБЭ в избытке и кипении последнего при дозировании БА при иницировании системой (ТНБ + кислород). В условиях компенсационной сополимеризации в реакционном сосуде за счет дозирования не обезгаженного БА присутствуют следы кислорода, которых, как выяснилось, достаточно для окисления ТНБ и осуществления сополимеризации. ТНБ – легкоокисляющийся на воздухе реагент – вводили в полимеризат либо в растворе обезгаженного ВБЭ (1 способ), либо в виде раствора в ВБЭ комплекса ТНБ с ГМДА, из которого при кипении мономера выделяли ТНБ добавлением МАК (2 способ). Для синтезированного сополимера анализировали конверсию, состав и молекулярно-массовые характеристики. Данные приведены в таблице в сравнении с ранее полученными при иницировании ДАК [5].

**Характеристики сополимера БА-ВБЭ, синтезированного при кипении ВБЭ компенсационным способом в присутствии иницирующей системы (ТНБ + кислород).
Соотношение БА-ВБЭ=1:4, концентрация ТНБ = 0,3 мол %**

Способ дозирования ТНБ	Конверсия по БА, %	Содержание БА в сополимере, мол. %	M _w ·10 ⁻³	M _n ·10 ⁻³	M _w /M _n
1	60–70	50–55	65–80	11–13	6,0
2	18–19		22–24	1–2	18–22
ДАК*	100	51–52	46–55	15–20	2,8–3,0

* Данные [5].

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что для всех рассмотренных сополимеров наблюдается эквимольный состав, что свидетельствует об обсужденной ранее композиционной однородности сополимера [2]. Конверсия по активному мономеру для элементоорганического инициатора меньше в сравнении с ДАК, причем при использовании заранее приготовленного раствора ТНБ она достаточно высока (60–70 %), а в случае выделения ТНБ из комплекса с ГМДА

в полимеризат при добавлении МАК ее значения не превышают 18–19 %. Величины среднemasовой ММ (M_w) увеличиваются в зависимости от условий синтеза в ряду: способ 2 < ДАК < способ 1, а среднечисленная ММ (M_n): способ 2 < способ 1 < ДАК. Объяснение таким различиям в молекулярно-массовых параметрах и конверсии можно дать следующее (связано с особенностями радикалообразования при окислении триалкилборанов в мономерной среде [4]): механизм автоокисления предполагает образование активных алкильных, алкоксильных (выделены на схеме жирным шрифтом) и стабильных бороксильных радикалов (выделены на схеме жирным курсивом), которые потенциально могут участвовать в формировании макромолекул сополимера (схемы (1)–(7)).

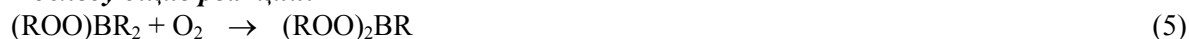
Инициирование окисления:



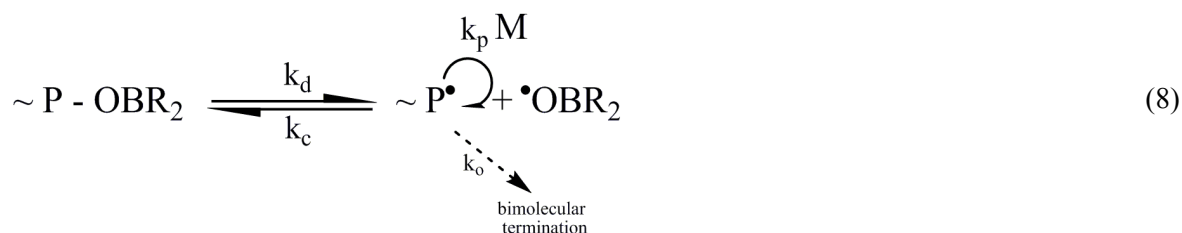
Цепные реакции окисления:



Последующие реакции:



Первые два иницируют процесс полимеризации, а бороксильный радикал способен контролировать обрыв цепи по механизму обратимого ингибирования [4] по схеме (8):



Как уже отмечалось, в случае полимеризации БА процесс количественного образования полимера в присутствии триалкилборанов и небольших количеств кислорода завершается за несколько минут за счет высокой активности радикалов роста и распада образовавшихся по схеме 3 борных пероксидов [4].

В случае сополимеризации БА с ВБЭ в указанных условиях процесс идет значительно медленнее и рост цепи проходит по двум центрам – за счет активных радикалов и обычного квадратичного обрыва растущих цепей с образованием низкомолекулярного сополимера с $M_w \sim (40-50) \cdot 10^{-3}$ (соответствует $\lg M_M \sim 4,6-4,7$ на рис. 1), а также с участием бороксильного радикала и обратимого обрыва по схеме (1) с образованием олигомерного сополимера с $M_w \sim 500-1000$ (соответствует $\lg M_M \sim 2,6-3,0$ на рис. 1). Последний имеет заметно меньшую ММ, так как, согласно известным данным [4], за счет блокирования бороксильными радикалами активных или олигомерных радикалов сополимера в начале процесса в последствии он идет в несколько раз медленнее, чем в отсутствие стабильных радикалов. В результате при сополимеризации в присутствии системы ТНБ + кислород мы наблюдаем ММР либо с большим олигомерным плечом (рис. 1, а), либо бимодальное (рис. 1, б) и высокие значения коэффициентов полидисперсности (табл. 1 столбец б), заметно большие, чем в случае ДАК. Различия в значениях ММ и значительно большая олигомерная фракция в случае способа 2 связаны, видимо, с тем, что в случае способа 2 окислению ТНБ по схемам (1)–(7) предшествует стадия выделения его из комплекса с ГМДА. Видимо в таком случае по схеме (2) сополимера формируется больше. Это вполне согласуется с конверсией по активному мономеру – всего 18–19 %, а в случае способа 1 – 60–70. Хотя тенденция образования сополимера по двум центрам роста очевидна в обоих случаях.

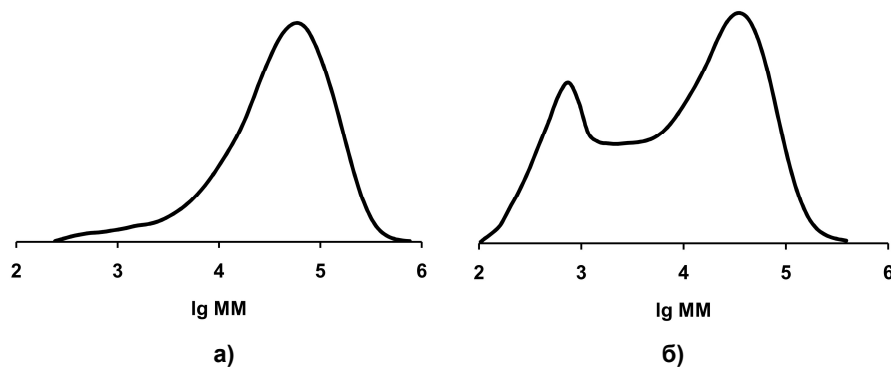


Рис. 1. ММР сополимеров БА-ВБЭ, полученных способом 1 (а) и способом 2 (б)

Выводы

Таким образом, установлено, что сополимеры БА–ВБЭ при компенсационной сополимеризации в кипящем мономере в присутствии ТНБ, введенного разными способами: в виде раствора в ВБЭ или в виде комплекса с ГМДА, выделение ТНБ из которого осуществляли добавлением в раствор соизмеримого с ГМДА количества МАК, в сравнении с таковыми при проведении процесса с ДАК, имеют также эквимольный состав, однако отличные молекулярно-массовые параметры. Это связано с образованием при окислении ТНБ радикалов различной природы и участием их в формировании макромолекул.

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

Литература

1. Маткивская, Ю.О. Особенности радикальной компенсационной сополимеризации бутилакрилата и винилалкиловых эфиров в присутствии элементоорганических инициаторов / Ю.О. Маткивская, Л.Л. Семенычева // *Материалы III Всеросс. молодежной конф. «Успехи химической физики»*. – Черногловка, 2016. – С. 128.
2. 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.
3. Михайлов, Б.М. Борорганические соединения в органическом синтезе / Б.М. Михайлов, Ю.Н. Бубнов. – М.: Наука, 1977. – 516 с.
4. 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.
5. 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.

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

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

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

Поступила в редакцию 29 сентября 2017 г.

PECULIARITIES OF MOLECULAR-MASS CHARACTERISTICS OF BUTYLACRYLATE – VINYL BUTYL ETHER COPOLYMERS AFTER COMPENSATING COPOLYMERIZATION IN THE BOILING MONOMER IN THE PRESENCE OF TRIETHYLBORON INTRODUCED BY VARIOUS METHODS

L.L. Semenycheva, llsem@yandex.ru
N.B. Valetova, nata-bor-2005@mail.ru
Yu.O. Matkivskaya, yulia-univer@mail.ru

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

Copolymerization of butyl acrylate with vinylbutyl ether was carried out by compensating copolymerization in the boiling monomer in the presence of tri-*n*-butylboron introduced by various methods: as a solution in vinylbutyl ether or as a complex with hexamethylenediamine, after the isolation of trialkylborane from it was carried out by adding the amount of methacrylic acid commensurable with amineto the solution. The results of analysis of the composition and molecular-mass parameters of the copolymers in comparison with those after the process with azoisobutyrodinitrile indicate the same equimolar composition for all cases; however, with different molecular mass parameters and monomer conversion, which is associated with the formation of tri-*n*-butyl boronradicals of different nature and their participation in the formation of macromolecules.

Keywords: butyl acrylate, vinyl butyl ether, compensating copolymerization, tri-*n*-butylboron, composition, molecular-mass parameters.

References

1. Matkivskaya Yu.O., Semenycheva L.L. [Features of Radical Compensation Copolymerization of Butyl Acrylate and Vinyl Alkyl Ethers in the Presence of Organoelement Initiators]. *Materialy tret'ey Vserossiyskoy molodezhnoy konferentsii «Uspekhi khimicheskoy fiziki»* [Materials of the third All-Russian Youth Conference "Advances in Chemical Physics"]. Chernogolovka. 2016. p. 128. (in Russ.)
2. Semenycheva L.L., Geras'kina E.V., Matkivskaya Y.O., Moikin A.A., Kurskii Y.A. Structure of the Copolymers of Alkylmethacrylate 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.
3. Mikhaylov B.M., Bubnov Yu.N. *Bororganicheskie soedineniya v organicheskom sinteze* [Bororganic compounds in organic synthesis]. Moscow, Nauka, 1977. 516 p.
4. Zaremski M.Yu., Garina E.S., Gurskii M.E., Bubnov Yu.N. Organoboranes-Atmospheric Oxygen Systems as Unconventional Initiators of Radical Polymerization. *Polym. Sci. Ser. B*, 2013, vol. 55, no. 5–6, pp. 304–326. DOI: 10.1134/S1560090413050072.
5. 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.

Received 29 September 2017

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Семеновичева, Л.Л. Особенности молекулярно-массовых характеристик сополимеров бутилакрилат – винилбутиловый эфир при компенсационной сополимеризации в кипящем мономере в присутствии трибутилбора, введенного разными способами / Л.Л. Семеновичева, Н.Б. Валетова, Ю.О. Маткивская // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 4. – С. 47–51. DOI: 10.14529/chem170407

FOR CITATION

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