

# 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, Ю.О. Маткивская, Т.И. Лиогонья, М.В. Подгузкова*

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

Осуществлена радикальная компенсационная сополимеризация бутилакрилата с винилбутиловым эфиром при кипении последнего в присутствии триэтилбора, Соинициатором ему в данных условиях выступает присутствующий в системе остаточный кислород воздуха. Как выяснилось, в кипящем винилбутиловом эфире кислорода достаточно для окисления триэтилбора и осуществления сополимеризации. При введении в реакционную смесь использовали комплекс триэтилбора с гексаметилендиамином. Триэтилбор из комплекса выделяли непосредственно в реакционной среде добавлением метакриловой кислоты двумя способами: совместно с бутилакрилатом (способ 1) или одновременно перед введением бутилакрилата (способ 2). Активный мономер в обоих случаях дозировали в течение 20 мин и перемешивали реакционную смесь еще необходимое время. Непрореагировавшие мономеры удаляли при пониженном давлении (до 0,5 мм. рт. ст.). В условиях вакуумирования полимер сушили до постоянного веса при  $T = 20\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$ . Показано, что в том и другом случае формирование макромолекул происходит по двум центрам роста цепи – олигомерному и низкомолекулярному, причем с ростом конверсии кривая молекулярно-массового распределения первого смещается в область больших значений молекулярных масс. Отмечены признаки формирования олигомерной моды с участием борок-сильного радикала, образующегося при окислении триэтилбора, по механизму обратимого ингибирования. Изучена зависимость конверсии мономеров от времени синтеза сополимеров бутилакрилата и винилбутилового эфира, синтезированных компенсационным способом в присутствии триэтилбора. В обоих случаях конверсия нарастает до 40–60 мин значительно быстрее, чем в последующем. Следует обратить внимание на то, что выход по активному мономеру в начале процесса при дозировании метакриловой кислоты совместно с бутилакрилатом (способ 1) нарастает медленнее, чем в случае дозирования метакриловой кислоты до введения бутилакрилата (способ 2). Это можно объяснить тем, что при введении кислоты до бутилакрилата окисление триэтилбора происходит в самом начале процесса, а при совместном введении указанных компонентов в течение 20 мин. В результате в случае способа 2 происходит образование заметно большего количества «неживого» полимера. Анализ состава сополимеров методом ИК-спектроскопии показал, что сополимеры бутилакрилата с винилбутиловым эфиром имеют близкий к эквимольному состав в обоих случаях. Молекулярно-массовые параметры сополимеров исследовали методом гель-проникающей хроматографии. Значения среднечисленной молекулярной массы  $M_n$  равномерно увеличиваются с ростом конверсии ( $M_n$  имеет смысл рассматривать для уни-модального молекулярно-массового распределения начиная с 50 мин для первого способа и 60 мин для второго способа после начала синтеза). Такая зависимость является характерным признаком псевдоживых процессов.

*Ключевые слова: бутилакрилат, винилбутиловый эфир, компенсационная сополимеризация, триэтилбор, гексаметилендиамин, введение компонентов инициатора, состав, молекулярно-массовые параметры.*

## Введение

Для сополимеризации бутилакрилата (БА) с винилбутиловым эфиром (ВБЭ) в присутствии триэтилборана (ТЭБ) в сочетании с кислородом воздуха установлено, что формирование макромолекул происходит по двум центрам роста цепи – олигомерному и низкомолекулярному, при-

чем с ростом конверсии кривая молекулярно-массового распределения первого смещается в область больших значений молекулярных масс. Благодаря использованию компенсационного способа синтезированный сополимер бутилакрилата с винилбутиловым эфиром имеет чередующееся строение [1].

Целью данной работы является анализ состава и молекулярно-массовых характеристик сополимеров БА с ВБЭ, образующихся при синтезе компенсационным способом в кипящем ВБЭ в присутствии ТЭБ как компонента инициатора при постепенном, совместно с БА, и одновременном, до БА, введении метакриловой кислоты (МАК) для выделения ТЭБ из комплекса с гексаметилендиамином (ГМДА). Главной задачей при этом явилось изучение состава и молекулярно-массовых характеристик сополимеров.

### Экспериментальная часть

В работе использовали коммерческие химические реактивы. Мономеры перед использованием освобождали от ингибитора по известной методике [2]. Синтез сополимеров осуществляли компенсационным методом [1]. В колбу помещали ВБЭ и нагревали смесь при перемешивании до его кипения. ТЭБ вводили в реакционную смесь двумя способами:

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

2 способ: комплекс 2ТЭБ\*ГМДА растворяли в ВБЭ, из которого при кипении ВБЭ выделяли ТЭБ добавлением эквимольного количества МАК до введения БА.

Активный мономер дозировали в течение 20 мин и перемешивали еще необходимое время. 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.

Регистрацию ИК-спектров синтезированных сополимеров 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  $5500-550$   $\text{см}^{-1}$ , 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  $1727$   $\text{см}^{-1}$  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  $10^5$ ,  $3 \cdot 10^4$ ,  $10^4$ ,  $10^3$  и  $250$  Å (Shimadzu). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403 и УФ-детектор UV-101 (Waters). Элюентом служил тетрагидрофуран. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола.

### Обсуждение результатов

Результаты исследований компенсационной сополимеризации БА с ВБЭ с использованием в качестве иницирующей системы ТЭБ – кислород [1], свидетельствуют о том, что часть макромолекул образуется с участием стабильного борксильного радикала, образующегося при окислении ТЭБ. Процесс проводили в кипящем ВБЭ в присутствии комплекса ТЭБ с ГМДА. Для выделения ТЭБ из комплекса (схема 1) совместно с БА дозировали рассчитанное количество МАК:

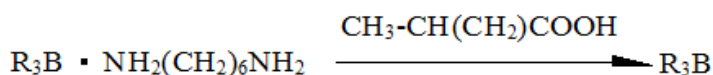


Схема 1

В данной работе МАК вводили совместно с БА (способ 1) или одновременно перед введением БА (способ 2).

В условиях компенсационной сополимеризации в кипящем ВБЭ в реакционном сосуде присутствуют следы кислорода, которых, как выяснилось, достаточно для окисления ТЭБ и осуществления сополимеризации. Дозирование БА осуществляли в течение 20 мин (условия, аналогич-

## Химия элементоорганических соединений

ные сополимеризации БА с ВБЭ с участием динитрила азоизомаляной кислоты (ДАК), как инициатора [3–6]), а затем продолжали процесс в течение разного времени. Данные о составе сополимеров и конверсии мономеров за разное время синтеза приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики сополимера БА-ВБЭ, синтезированного при кипении ВБЭ компенсационным способом в присутствии иницирующей системы (ТЭБ + кислород).  
Соотношение БА-ВБЭ = 1:4, концентрация ТЭБ = 0,16 мол %

Способ введения МАК	Время синтеза, мин	Выход по активному мономеру, %	Содержание звеньев БА, мол. % по данным ИК
Способ 1*	20	5–10	51–52
	40	30–32	
	60	42–45	
	120	60–61	
	240	63–65	
Способ 2	20	49–50	53–58
	40	40–60	
	60	45–60	
	120	60–61	
	180	68–70	

\*[1].

Как следует из данных табл. 1 составы сополимеров БА-ВБЭ, полученных в разных условиях, отличаются незначительно.

Исследование молекулярно-массовых характеристик сополимеров БА с ВБЭ показало следующее: в обоих случаях в начале процесса сразу после окончания дозирования БА кривая ММР сополимера бимодальна (рис. 1 а, б, кривые 1). Низкомолекулярные пики ММР имеют низкие значения ММ ( $M_N = 900$ ,  $M_W = 1030$ ,  $M_N = 766$ ,  $M_W = 844$ , соответственно, для первого и второго способа) и коэффициент полидисперсности ( $M_W/M_N = 1,1$ ). Фактически это олигомер, образование которого можно объяснить тем, что за счет взаимодействия бороксильного радикала, образующегося при окислении ТЭБ [7–10], с иницирующим или растущим радикалом формируется центр роста полимерной цепи по механизму обратимого ингибирования [10–12] (схема 2).

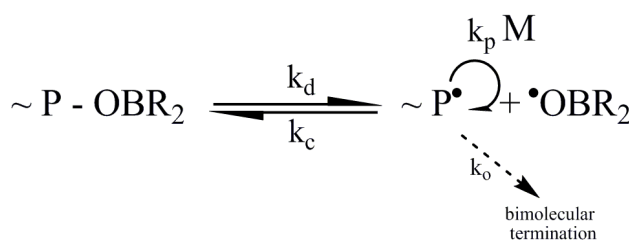


Схема 2

Самым очевидным доказательством этому является коэффициент полидисперсности, близкий к 1. Через 10 мин в первом способе и 20 мин во втором после окончания дозирования также наблюдается бимодальное распределение ММР сополимера БА-ВБЭ (рис. 1 а, б, кривые 2). При этом имеет место смещение низкомолекулярной кривой ММР относительно первой и увеличение значений ММ ( $M_N = 950$ ,  $M_W = 1090$ ,  $M_N = 972$ ,  $M_W = 1079$ , соответственно, для первого и второго способа) при сохранении коэффициента полидисперсности 1,1. Это подтверждает дальнейшее формирование макромолекул по схеме обратимого ингибирования (схема 2). Начиная с образца, выделенного через 20 мин в первом случае и 40 мин во втором после начала синтеза, наблюдается слияние кривых ММР двух центров роста цепи. В результате этого на общей кривой ММР наблюдается большое низкомолекулярное плечо, образованное сополимером, формирование которого проходит по схеме обратимого ингибирования (рис. 1 а, б, кривые 3).

Сополимер БА с ВБЭ, образовавшийся в результате роста и обрыва цепи с участием активных радикалов, в это время уже сформирован. Это следует из ранее полученных данных о полимеризации

БА в присутствии триалкилборанов: показано, что после того, как весь растворенный кислород израсходован, полимеризация идет в условиях, при которых новые цепи практически не образуются. [10]. В последующем периоде (рис. 1) образование полимера связано с процессом по механизму обратимого ингибирования по схеме 2. При этом происходит смещение общей кривой ММР в область больших значений ММ (рис. 1 а, б, кривые 3, 4) и увеличиваются значения среднечисленной ММ ( $M_n$ , табл. 2), что характерно для псевдоживой (со)полимеризации [13–25]. Значения  $M_n$  ( $M_n$  имеет смысл рассматривать для унимодального ММР, начиная с 50 мин для первого способа и 60 мин для второго способа после начала синтеза) равномерно увеличиваются с ростом конверсии. Такая зависимость является характерным признаком псевдоживых процессов [13–25].

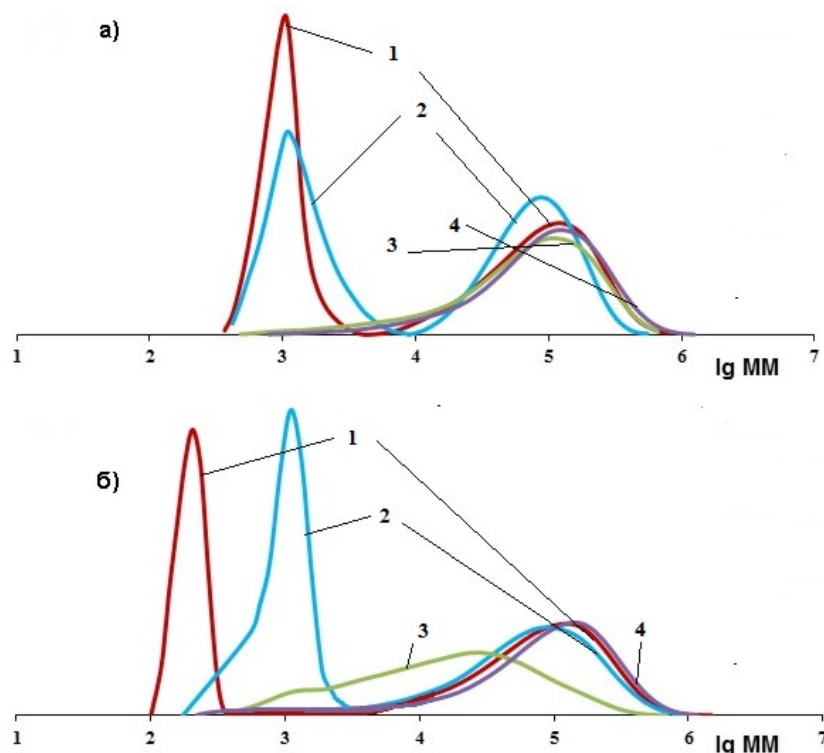


Рис. 1. Кривые ММР сополимеров БА с ВБЭ, синтезированных компенсационным способом в присутствии ТЭБ: а) способом 1; б) способом 2

Таблица 2  
Изменение конверсии и молекулярно-массовых характеристик сополимера в процессе синтеза при изменении способа введения БА и МАК

Способ введения МАК	Время синтеза, мин	Выход по активному мономеру, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
Способ 1*	20	5–10	–	–
	30	30–32	–	–
	50	42–45	14	7,5
	120	60–61	15	5,6
	240	63–65	20	3,6
Способ 2	20	49–50	–	–
	40	55–60	–	–
	60	55–60	10–30	12,1
	120	60–61	10–30	13,6
	180	68–70	30–32	3,9

\*[1].

Можно отметить, что в обоих случаях конверсия нарастает до 40–60 мин значительно быстрее, чем в последующем.

## Химия элементоорганических соединений

Следует обратить внимание на то, что выход по активному мономеру (см. табл. 2) в начале процесса при дозировании МАК совместно с БА (способ 1) нарастает медленнее, чем в случае дозирования МАК до введения БА (способ 2). Это можно объяснить тем, что при введении МАК до БА окисление ТЭБ происходит в самом начале процесса, а при совместном введении МАК с БА в течение 20 мин. В первом случае (способ 2) происходит образование заметно большего количества алкильных и алкоксильных радикалов (схема [10]) и, соответственно, – «неживого» полимера. Значения конверсии по активному мономеру (рис. 2) начиная с некоторого времени изменяются заметно медленнее, так как процесс идет преимущественно по механизму обратимого ингибирования: очевиден «излом» кривой на конверсии ~ 40–60 % для обоих способов дозирования.

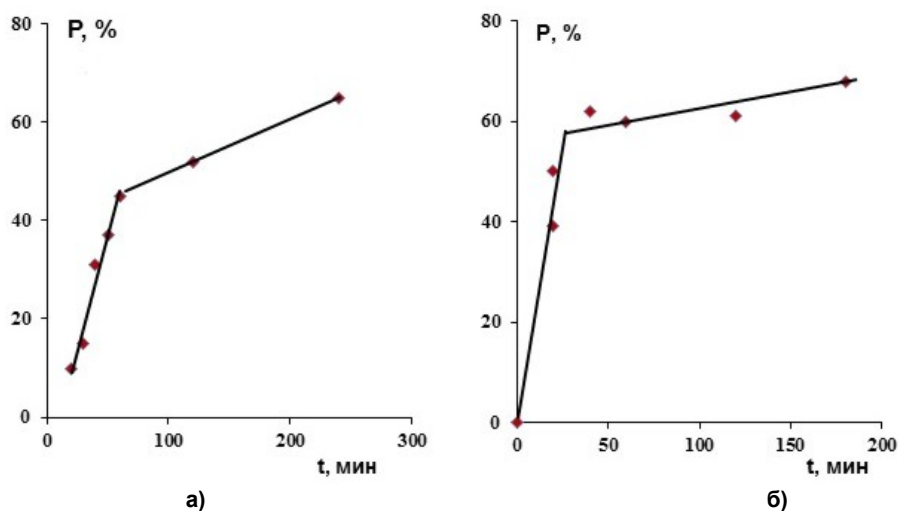


Рис. 2. Зависимость конверсии мономеров от времени синтеза сополимеров БА–ВБЭ, синтезированных компенсационным способом в присутствии ТЭБ: а) способом 1; б) способом 2

### Заключение

Таким образом, проведена радикальная компенсационная сополимеризация бутилакрилата с винилбутиловым эфиром при кипении последнего в присутствии триэтилбора, выделенного из комплекса с гексаметилендиамином двумя способами: непосредственно в реакционной среде добавлением метакриловой кислоты совместно с бутилакрилатом или одновременно перед введением бутилакрилата. Анализ состава сополимеров методом ИК-спектроскопии и молекулярно-массовых параметров сополимеров методом гель-проникающей хроматографии показал, что формирование макромолекул в случае любого способа введения метакриловой кислоты происходит по двум центрам роста цепи – олигомерному и низкомолекулярному, причем с ростом конверсии кривая молекулярно-массового распределения первого смещается в область больших значений молекулярных и сополимеры бутилакрилата с винилалкиловыми эфирами имеют близкий к эквимольному состав.

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

### Литература

1. 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.
2. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик и др. – М.: Издательство, 1958. – 520 с.
3. О структуре сополимеров алкил(мет)акрилатов и винилалкиловых эфиров – новых модификаторов вязкости смазочных масел / Л.Л. Семенычева, Е.В. Гераскина, Ю.О. Маткивская и др. // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, № 10. – С. 1505–1510.

4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Krusic, P.J. Electron spin resonance studies of homolytic substitution reactions. Organoboron, -aluminum, and -gallium compounds / P.J. Krusic, J.K. Koshi // J. Am. Chem. Soc. – 1969. – V. 91. – P. 3942–3944.
8. Rensch, R. Autoxidation von trialkylboranen. 1H-NMR-spektroskopische untersuchungen zum mechanismus der oxidation von Trimethylboran / R. Rensch, H. Friboli // Chem. Ber. – 1977. – V. 110, № 6. – P. 2189–2199.
9. Study of initiator system of trialkylboron and oxygen by spin trapping technique / T. Sato, K. Hibino, N. Fukumura et al. // Chem. and Ind. – 1973. – № 15. – P. 745–750.
10. Системы органобораны-кислород воздуха как нетрадиционные инициаторы радикальной полимеризации / М.Ю. Заремский, Е.С. Гарина, М.Е. Гурский и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2013. – Т. 55, № 5. – С. 601–624.
11. Chung, T.A Novel “stable” radical initiator based on the oxidation adducts of alkyl-9-bbn / T. Chung, W. Janvikul, H. Lu // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – V. 118, № 3. – P. 705–706.
12. Chung, T. Boroxyl-mediated living radical polymerization and applications / T. Chung // Polymer news. – 2003. – V. 28, № 8. – P. 238–244.
13. Гришин, Д.Ф. Проблемы регулирования реакционной способности макрорадикалов и управления ростом полимерной цепи / Д.Ф. Гришин, Л.Л. Семенычева // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 5. – С. 486–509.
14. Fundamentals of controlled living radical polymerization / N.V. Tsarevsky, B.S. Sumerlin. – Cambridge: RSC, 2013. – 364 p.
15. Progress in reactor engineering of controlled radical polymerization: a comprehensive review / X. Li, E. Mastan, W.J. Wang, et al. // Reaction Chemistry & Engineering. – 2016. – Т. 1, № 1. – С. 23–59.
16. Matyjaszewski, K. Handbook of Radical Polymerization / K. Matyjaszewski, T.P. Davis. – West Sussex: Wiley & Sons, 2002. – 936 p.
17. Заремский, М.Ю. Обратимое ингибирование в радикальной полимеризации / М.Ю. Заремский, В.Б. Голубев // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2001. – Т. 43, № 9. – С. 1689–1728.
18. Matyjaszewski, K. Controlled radical polymerization / K. Matyjaszewski. – Washington: American Chemical Society, 1998. – 484 p.
19. Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization: from synthesis to materials / K. Matyjaszewski. – Washington: American Chemical Society, 2006. – 671 p.
20. Королев, Г.В. Радикальная полимеризация в режиме «живых» цепей / Г.В. Королев, А.П. Марченко // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 5. – С. 447–475.
21. Barner-Kowollik-Weinheim, C. Handbook of RAFT polymerization. / C. Barner-Kowollik-Weinheim: Wiley-VCH, 2008. – 541 p.
22. Matyjaszewski, K. Macromolecular engineering. Precise synthesis, materials, properties, applications / K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler. – Weinheim: Wiley-VCH, 2007. – 564 p.
23. Oudian, G. Principles of Polymerization / G. Oudian. – West Sussex: Wiley & Sons, 2004. – 834 p.
24. Якиманский, А.В. Механизмы «живущей» полимеризации виниловых мономеров / А.В. Якиманский // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2005. – Т. 47, № 5. – С. 1241–1301.
25. Mueller, A.H.E. Controlled and living polymerizations: methods and materials / A.H.E. Mueller, K. Matyjaszewski. – Weinheim: Wiley-VCH, 2009. – 605 p.

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

**Часова Юлия Олеговна** – студент химического факультета, 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, 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, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Ю.А. Гагарина, 23. E-mail: yulia-univer@mail.ru

**Лиогоньякая Татьяна Израилевна** – ведущий инженер химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Ю.А. Гагарина, 23. E-mail: senft@yandex.ru

**Подгузкова Марина Викторовна** – лаборант-исследователь ЦКП НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Ю.А. Гагарина, 23. E-mail: maricsya@mail.ru

*Поступила в редакцию 30 мая 2018 г.*

---

DOI: 10.14529/chem180407

### THE INFLUENCE OF THE INITIATOR COMPONENT REMOVAL METHOD FROM A TRIETHYLBORON–HEXAMETHYLENEDIAMINE COMPLEX ON THE COPOLYMERS BUTYLACRYLATE – VINYL BUTYL ETHER MOLECULAR-MASS CHARACTERISTICS AT THE COMPENSATION COPOLYMERIZATION IN THE BOILING MONOMER

*L.L. Semenycheva, llsem@yandex.ru*

*Yu.O. Chasova, y\_chasova@mail.ru*

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

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

*T.I. Liogon'kaya, senft@yandex.ru*

*M.V. Podguzkova, maricsya@mail.ru*

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

A radical compensatory copolymerization of butyl acrylate with vinyl butyl ether was carried out when the latter boiled in the presence of triethylboron. Under the circumstances present in the system the residual air oxygen acts as a co-initiator. As it turned out, in boiling vinylbutyl ether the amount of oxygen is sufficient for the oxidation of triethylboron and the copolymerization. Triethylboron from the complex with hexamethylenediamine was isolated directly in the reaction medium by the addition of methacrylic acid in two ways: together with butyl acrylate (method 1) or simultaneously before the addition of butyl acrylate (method 2). The active monomer was portioned during 20 min, then the reaction mixture was stirred for the necessary time. Unreacted monomers were removed under low pressure (about 0.5 torr). The polymer was dried to constant weight at  $T=20-25$  °. It has been shown that in the both cases the formation of macromolecules occurs along two chain growth centers, oligomeric and low molecular weight, and with the growth of conversion the molecular weight distribution of the former shifts to the larger molecular weight range. The signs of the oligomeric mode formation

have been noted, with the participation of boroxyl radical formed during the triethylboron oxidation by the reversible inhibition mechanism. A study was carried out of the dependence of monomer conversion on the synthesis time of copolymers of butyl acrylate and vinyl butyl ether, synthesized by the compensatory method in the presence of triethylboron. It should be noted that the yield of the active monomer at the beginning of the process when methacrylic acid is dosed together with butyl acrylate (method 1) increases more slowly than in the case of methacrylic acid dosing prior to butyl acrylate (method 2). This can be explained by oxidation of triethylboron in the very beginning of the process if acid is added before butyl acrylate, while it requires 20 min with simultaneous addition of the components. In the case of method 2 a much larger amount of non-living polymer is formed. Analysis of the composition of copolymers by IR spectroscopy has shown that copolymers of butyl acrylate with vinylbutyl ether have a composition near to equimolar in both cases. Molecular weight parameters of the copolymers were studied by gel permeation chromatography. The values of the number-average molecular weight  $M_n$  increase uniformly with the conversion growth ( $M_n$  is worth considering for unimodal molecular weight distribution starting from 50 min for the first method and 60 min for the second method after the start of the synthesis). This dependence is a characteristic feature of the pseudoliving processes.

*Keywords:* butyl acrylate, vinyl butyl ether, compensating copolymerization, triethylboron, hexamethylenediamine, introduction of initiator components, composition, molecular weight parameters.

### References

1. Semenycheva L.L., Matkivskaia Yu.O., Valetova N.B., Chasova Yu.O., Pegeev N.L., Eloyan A.L., Kursky Yu.A., Moikin 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.
2. Weissberger A., Proskauer E., Riddick J., Toops E. *Organicheskie rastvoriteli. Fizicheskie svoystva i metody ochistki* [Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification]. Moscow, Izdatinlit, 1958. 520 p. (in Russ.)
3. 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.
4. 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.
5. Geras'kina E.V., Moikin A.A., Semenycheva L.L. Some Features of the Compensating 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.)
6. 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. Appl. Chem.*, 2016, vol. 89, no. 10, pp. 1667–1672. DOI: 10.1134/S1070427216100165.
7. Krusic P.J., Koshi J.K. Electron Spin Resonance Studies of Homolytic Substitution Reactions. Organoboron, -Aluminum, and -Gallium Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, vol. 91, pp. 3942–3944.
8. Rensch R., Friboli H. Autoxidation von Trialkylboranen.  $^1\text{H}$ –NMR–Spektroskopische Untersuchungen zum Mechanismus der Oxidation von Trimethylboran. *Chem. Ber.*, 1977, vol. 110, no. 6, pp. 2189–2199.
9. Sato T., Hibino K., Fukumura N., Otsu T. Study of Initiator System of Trialkylboron and Oxygen by Spin Trapping Technique. *Chem. and Ind.*, 1973, no. 15, pp. 745–750.
10. Zaremski M.Y., Garina E.S., Gurskii M.E., Bubnov Y.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.
11. Chung T., Janvikul W., Lu H. A Novel “Stable” Radical Initiator Based on the Oxidation Adducts of Alkyl-9-bbn. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, vol. 118, no. 3, pp. 705–706. DOI: 10.1021/ja9527737.



12. Chung T. Boroxyl-Mediated Living Radical Polymerization and Applications. *Polymer news*, 2003, vol. 28, no. 8, pp. 238–244.
13. Grishin D.F., Semyonycheva L.L. Control of the Reactivity of Macroradicals and of the Polymer Chain Growth. *Russ. Chem. Rev.*, 2001, vol. 70, no. 5, pp. 425–447. DOI: 10.1070/RC2001v070n05ABEH000635.
14. Tsarevsky N.V., Sumerlin B.S. Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerization. Cambridge, RSC, 2013. 364 p. DOI: 10.1039/9781849737425.
15. Li X. Mastan E., Wang W.J., Li B.G., Zhu S. Progress in Reactor Engineering of Controlled Radical Polymerization: A Comprehensive Review. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2016, vol. 1, no. 1, pp. 23–59. DOI: 10.1039/C5RE00044K.
16. Matyjaszewski K., Davis T.P. Handbook of Radical Polymerization. West Sussex, Wiley & Sons, 2002. 936 p. DOI: 10.1002/0471220450.
17. Zaremski M.Y., Golubev V.B. Reversible Inhibition in Radical Polymerization. *Polymer Science. Series C*, 2001, vol. 43, no. 1, pp. 81–116.
18. Matyjaszewski K. Controlled Radical Polymerization. Washington, American Chemical Society, 1998. 484 p.
19. Matyjaszewski K. Controlled/Living Radical Polymerization: from Synthesis to Materials. Washington, American Chemical Society, 2006. 671 p.
20. Korolev G.V., Marchenko A.P. 'Living'-Chain Radical Polymerization. *Russ Chem Rev*, 2000, vol. 69, no. 5, pp. 409–434. DOI: 10.1070/RC2000v069n05ABEH000567.
21. Barner-Kowollik C. Handbook of RAFT Polymerization. Weinheim, Wiley–VCH, 2008. 543 p. DOI: 10.1002/9783527622757.
22. Matyjaszewski K., Gnanou Y., Leibler L. Macromolecular Engineering. Precise Synthesis, Materials, Properties, Applications. Weinheim, Wiley–VCH, 2007. 564 p. DOI: 10.1002/9783527631421.
23. Oudian G. Principles of Polymerization. West Sussex, Wiley & Sons, 2004. 834 p.
24. Yakimansky A.V. Mechanisms of Living Polymerization of Vinyl Monomers. *Polymer Science. Series C*, 2005, vol. 47, no. 1, pp. 1–49.
25. Mueller A.H.E., Matyjaszewski K. Controlled and Living Polymerizations: Methods and Materials. Weinheim, Wiley–VCH, 2009. 605 p.

*Received 30 May 2018*

---

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

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. Семеничева, Ю.О. Часова, Н.Б. Валетова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2018. – Т. 10, № 4. – С. 66–74. DOI: 10.14529/chem180407

### FOR CITATION

Semenycheva L.L., Chasova Yu.O., Valetova N.B., Matkivskaya Yu.O., Liogon'kaya T.I., Podguzkova M.V. The Influence of the Initiator Component Removal Method from Atriethylboron – Hexamethylenediamine Complex on the Copolymers Butylacrylate – Vinyl Butyl Ether Molecular-Mass Characteristics at the Compensation Copolymerization in the 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