

СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ БУТИЛАКРИЛАТА С ВИНИЛИЗОБУТИЛОВЫМ ЭФИРОМ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ТРИЭТИЛБОРАН – КИСЛОРОД КОМПЕНСАЦИОННЫМ СПОСОБОМ

*Н.Л. Пегеев, Ю.О. Маткивская, Н.Б. Валетова, А.В. Митин,
Т.И. Лиогоньякая, Л.Л. Семенычева*

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

Синтез сополимеров бутилакрилата с винилизобутиловым эфиром осуществляли путем добавления активного мономера в избыток сомономера при его кипении в присутствии триэтилборана. Элементоорганический соинициатор выделяли из комплекса с гексаметилендиамином в растворе винилизобутилового эфира, добавляя метакриловую кислоту в количестве, пропорциональном в молях количеству амина, вместе с бутилакрилатом. В качестве соинициатора к триэтилбору выступает кислород воздуха, присутствующий в незначительных количествах в реакционной смеси при кипении эфира. Введение бутилакрилата осуществлено в течение 20 мин. После этого процесс останавливали (в первой серии образцов), или реакционную смесь термостатировали еще в течение 20 мин (во второй серии образцов). По окончании полимеризации жидкую фракцию отгоняли. Образцы сополимеров выделяли удалением мономеров в вакууме, их конверсию оценивали по сухому остатку гравиметрически. Молекулярно-массовые параметры для образцов определены методом гель-проникающей хроматографии. Состав сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии с применением градуировочного графика по площади характеристического пика. Полученные данные дают основание предположить, что при сополимеризации бутилакрилата с винилизобутиловым эфиром имеет место образование макромолекулярной цепи по двум центрам: олигомерному и низкомолекулярному. Образование олигомера наряду с низкомолекулярным полимером, обычно формирующимся в таких условиях при традиционном радикальном иницировании, объясняется присутствием в реакционной смеси бороксильного радикала, который известен при окислении триалкилборанов. За счет взаимодействия последнего с иницирующими $R\cdot$ или $RO\cdot$ радикалами, которые также зафиксированы при окислении триалкилборанов, или олигомерными растущими радикалами формируется центр роста полимерной цепи по механизму обратимого ингибирования с очень низкой степенью полимеризации. Продолжение термостатирования реакционной смеси после дозирования бутилакрилата с метакриловой кислотой приводит к смещению олигомерной моды в сторону увеличения значения молекулярной массы, соответственно увеличивается M_n и уменьшается M_w/M_n . Это происходит за счет того, что процесс сополимеризации продолжается в отсутствие инициатора за счет реакции обратимого ингибирования. Зависимость конверсии от времени характеризуется резким уменьшением скорости на конверсии 40–60 %, что также связано с переходом способа формирования макромолекул с преимущественно за счет бимолекулярного обрыва с высокой скоростью к процессу по механизму обратимого ингибирования, который проходит со значительно меньшей скоростью. Состав сополимеров характеризуется чуть большим эквимольного содержанием акрилата, что связано с большим значением относительной активности винилизобутилового эфира, в паре с бутилакрилатом при сополимеризации ($r_{ВБЭ} \approx 0$; $r_{БА} = 5,2 \pm 1,5$; $r_{ВБЭ} \approx 0$).

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

Введение

Структура и молекулярно-массовые характеристики макромолекул при радикальной (со)полимеризации определяются целым рядом факторов. Прежде всего, условиями проведения, а именно, инициатором, температурой, наличием растворителя, способом (со)полимеризации

и т. п., а в случае сополимеризации – относительными активностями мономеров [1]. При сополимеризации бутилакрилата (БА) с винилбутиловым эфиром (ВБЭ) в избытке и при кипении последнего в присутствии триэтилборана (ТЭБ) в сочетании с кислородом воздуха установлено, что рост полимерной цепи проходит по двум центрам – олигомерному и низкомолекулярному, и образуется практически чередующийся сополимер [2–5]. Образование композиционно-однородных макромолекул связано с тем, что относительные активности алкил(мет)акрилатов и простых виниловых эфиров сильно различаются и метод равномерного введения активного мономера, в указанном случае БА, обеспечивает такой избыток неактивного мономера – ВБЭ, имеющего относительную активность близкую к нулю, что образуется чередующийся сополимер [2–17].

Целью данной работы является анализ состава и молекулярно-массовых параметров сополимера БА с аналогом ВБЭ – винилизобутиловым эфиром (ВиБЭ), полученного компенсационным способом в присутствии иницирующей системы ТЭБ-кислород.

Экспериментальная часть

В работе использовали коммерческие мономеры ВиБЭ, БА. Последний предварительно очищали от стабилизатора трехкратным промыванием 10%-ным раствором щелочи, а затем водой до нейтральной среды, после чего сушили над безводным хлористым кальцием и перегоняли в вакууме. Синтез сополимеров проводили по предложенной ранее методике [2–17]: в колбу помещали навеску неактивного мономера и нагревали смесь при перемешивании до кипения, затем вводили комплекс ТЭБ•гексаметилендиамин (ГДМА), ждали его полного растворения, после чего дозировали в течение 20 мин раствор навески активного мономера, содержащего рассчитанное количество метакриловой кислоты (МАК), для выделения ТЭБ из его комплекса с ГМДА. Затем процесс останавливали или термостатировали еще какое-то время. По истечении заданного времени синтеза колбу охлаждали (0 °С). Непрореагировавшие мономеры откачивали при пониженном давлении. Сополимер сушили до постоянного веса в вакууме. Конверсию мономеров определяли гравиметрически.

Состав сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии 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 были выбраны: полоса при 1727 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 готовили растворы ПММА в хлороформе точно известной концентрации (0,25–1 % ПММА). Интенсивность поглощения определяли методом «базовой линии».

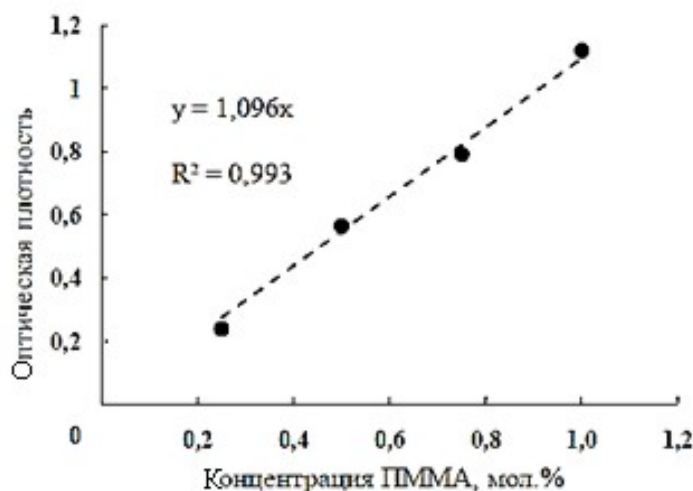


Рис. 1. Градуировочный график для определения состава сополимеров методом ИК-спектроскопии

Молекулярную массу (ММ) и молекулярно-массовое распределение (ММР) сополимеров определяли на жидкостном хроматографе (Shimadzu СТО20А/20АС (Япония) с программным модулем LC-Solutions-GPC). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403. Элюентом служил тетрагидрофуран. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола (набор из 5 колонок с диаметром пор 10^5 , $3 \cdot 10^4$, 10^4 , 10^3 и 250 \AA) с пересчётом на полибутилакрилат. Для расчета значений молекулярной массы сополимеров использовали формулу с применением значений констант Марка–Куна–Хауvinга (K и α) для БА 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 K 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

В связи с поставленной целью был проведен синтез сополимеров БА с ВиБЭ компенсационным способом в присутствии ТЭБ, выделяемого из комплекса с ГМДА добавлением МАК вместе с БА. Как и в экспериментах с ВБЭ [2–5], окислителем ТЭБ является кислород воздуха, остающийся в реакционной смеси даже при кипении ВиБЭ.

Введение БА в раствор аминного комплекса ТЭБ в ВиБЭ осуществляли в течение 20 мин, затем процесс прерывали и выделяли полимер (серия образцов 1). В аналогичном эксперименте после 20 мин дозирования реакционную смесь 20 мин термостатировали реакционную смесь и также прерывали процесс (серия образцов 2).

Для полученных образцов определяли молекулярно-массовые параметры. На рис. 2 показаны кривые ММР образцов сополимеров БА-ВиБЭ, выделенных из реакционной смеси. Видно, что на кривых ММР образцов наблюдается большое олигомерное плечо.

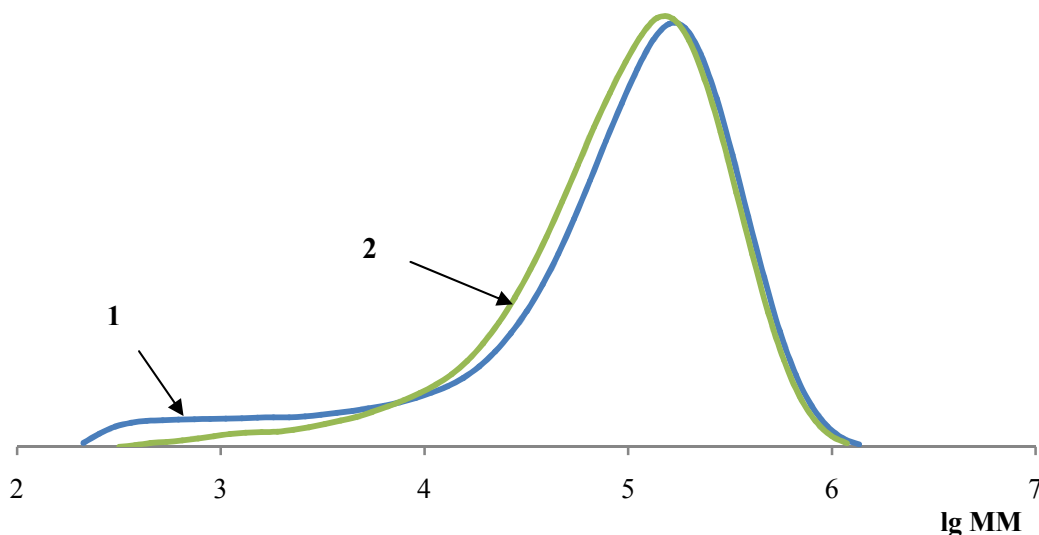


Рис. 2. Кривые ММР образцов сополимеров БА с ВиБЭ, синтезированных компенсационным способом в присутствии ТЭБ: 1 – сополимера БА-ВиБЭ при дозировании БА в течение 20 мин, 2 – сополимера БА-ВиБЭ при дозировании БА в течение 20 мин и последующим термостатированием в течение 20 мин

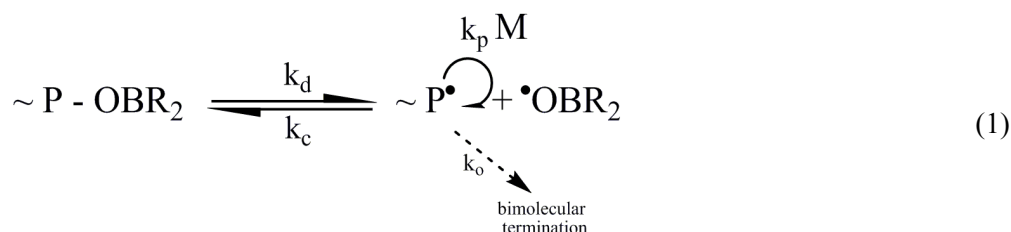
При этом кривая ММР для образца серии 1 (кривая 1) имеет значительно большее низкомолекулярное плечо в сравнении с образцом серии 2 (кривая 2), а значения среднечисленной ММ увеличивается с 15 кДа до 26 кДа (табл. 1, столбец 5) и коэффициента полидисперсности соответственно уменьшается с 13,2 до 5,9 (табл. 1, столбец 6). Следует обратить внимание на то, что в аналогичных условиях при иницировании ДАК образуется сополимер БА-ВиБЭ, имеющий унимодальное ММР с коэффициентом полидисперсности не более 2,8 [2].

Таблица 1

Данные о составе сополимеров и конверсии мономеров для сополимеров БА с ВиБЭ, синтезированных компенсационным методом при иницировании системой с Et₃B

№ серии п/п	Время синтеза, мин	Выход по активному мономеру, %	Содержание звеньев БА, моль. % по данным ИК	M _n , кДа	M _w /M _n
1	2	3	4	5	6
1	20	58	53–64	15	13,2
2	40	77		26	5,9

Полученные данные дают основание предположить, что при сополимеризации БА с ВиБЭ в указанных условиях, как и в случае БА с ВБЭ [2], имеет место образование макромолекулярной цепи по двум центрам: олигомерному и низкомолекулярному, что в данном случае приводит к образованию большого олигомерного плеча (для ВБЭ наблюдали две моды – олигомерную и низкомолекулярную [2]). Образование олигомера наряду с низкомолекулярным полимером (M_n ~ 30–40 кДа), обычно формирующимся в таких условиях при традиционном радикальном иницировании, например, динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК) [11], как и для мономерной пары БА–ВБЭ [2] объясняется присутствием в реакционной смеси боросильного радикала, который известен при окислении триалкилборанов [18–21]. За счет взаимодействия последнего, с иницирующими, R• или RO•, которые также зафиксированы при окислении триалкилборанов [18], или олигомерными растущими радикалами формируется центр роста полимерной цепи по механизму обратимого ингибирования (схема 1) с очень низкой степенью полимеризации (M_n ~ 0,5–1,0 кДа). Продолжение термостатирования реакционной смеси после дозирования БА с МАК в течение 20 мин приводит к смещению олигомерной моды в сторону увеличения значения ММ (см. кривая 2, рис. 2), соответственно увеличивается M_n и уменьшается M_w/M_n (см. табл. 1, строка 2). Это происходит за счет того, что как и в случае с ВБЭ [13–16] процесс сополимеризации продолжается в отсутствие инициатора за счет реакции обратимого ингибирования по схеме 1:



Для получения конверсионной зависимости от времени синтеза проводили отдельные исследования, в которых термостатирование сополимеризата БА с ВиБЭ продолжали в течение 40 мин после окончания дозирования БА и отбирали пробы сополимера для расчета конверсии (рис. 3). В отличие от равномерного нарастания конверсии сополимера во времени при -иницировании ДАК [11], обращает на себя внимание тот факт, что как в случае мономерной пары БА–ВБЭ [2] зависимость конверсии от времени характеризуется резким уменьшением скорости на конверсии ~60 % (рис. 3), что также связано с переходом способа формирования макромолекул с преимущественно за счет бимолекулярного обрыва с высокой скоростью к процессу по механизму обратимого ингибирования (схема 1). После окончания дозирования МАК образование иницирующих радикалов прекращается. В дальнейшем процесс сополимеризации продолжается в отсутствие инициатора за счет лабильной связи (схема 1). Как известно, такие процессы протекают с очень невысокой скоростью [22–25].

Состав сополимеров характеризуется чуть большим эквимольного содержанием акрилата (табл. 1, столбец 4). Это отличает его от сополимера БА–ВБЭ, который имеет практически эквимольный состав, подтвержденный методами ИК- и ЯМР-спектроскопии [2]. Большие значения содержания звеньев БА в сополимере БА–ВиБЭ, как это отмечалось и при получении сополимера в присутствии ДАК [11], связаны со значительно большим значением относительной активности БА в паре с ВиБЭ (r_{БА} = 5,2 ± 1,5; r_{ВиБЭ} ≈ 0), чем в паре с ВБЭ при сополимеризации (r_{БА} = 1,45 ± 0,07; r_{ВБЭ} ≈ 0).

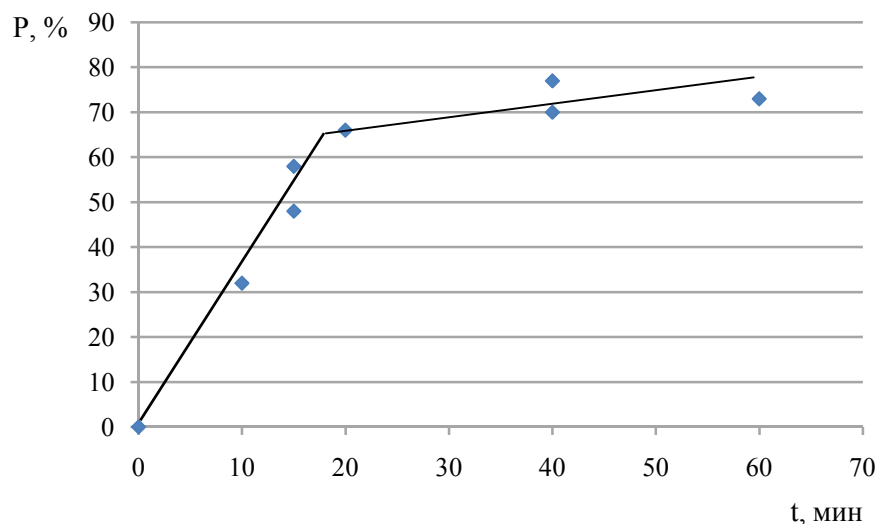


Рис. 3. Зависимость конверсии мономеров от времени синтеза БА-ВиБЭ

Можно отметить, что конверсия нарастает до 60 % значительно быстрее, чем в последующем. Это связано с тем, что как для пары БА-ВБЭ в подобных условиях [2] конверсия мономеров до 60 % проходит за 20 мин, т. е. за время дозирования БА с МАК.

Заключение

Таким образом, был проведен синтез сополимеров бутилакрилата с винилизобутиловым эфиром при избытке и кипении последнего компенсационной сополимеризацией в присутствии триэтилбора, выделенного из комплекса с гексаметилендиамином добавлением метакриловой кислоты вместе с бутилакрилатом. Анализ молекулярно-массовых параметров и состава сополимеров бутилакрилата с винилизобутиловым эфиром позволяет заключить, что рост цепи происходит по двум центрам роста цепи – олигомерному и низкомолекулярному, причем с ростом конверсии кривая молекулярно-массового распределения смещается в область больших значений молекулярных масс, содержание бутилакрилатных звеньев в сополимере немного больше эквимолярного состава. Полученные данные подтверждают образование в реакционной смеси боросильного радикала, способного обратимо присоединяться к растущему радикалу макроцепи.

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

Литература

1. Oudian, G. Principles of Polymerization / G. Oudian. – West Sussex: Wiley & Sons, 2004. – 834 p.
2. 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.
3. 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. DOI: 10.14529/chem170407
4. 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.

5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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. Semenicheva // AIP Conf. Proc. – 2014. – V. 1599, № 1. – P. 570–573. DOI: 10.1063/1.4876905).
11. Гераськина, Е.В. Модификаторы вязкости на основе сополимеров винилизобутилового эфира для смазочных масел / Е.В. Гераськина, Ю.О. Маткивская, Е.П. Чухманов // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. – С. 1609–1614.
12. 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.
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. 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
15. 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.
16. 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
17. 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.
18. Необычный механизм полимеризации ММА под действием амминтриизобутилборана и кислорода воздуха / М.Ю. Заремский, Д.В. Буданов, С.А. Романович др. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2011. – Т. 53, № 1. – С. 95–104.
19. 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.
20. Полимеризация метилметакрилата в присутствии бороксильных 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.
21. Moad, D. The Chemistry of Radical Polymerization / D. Moad, D.H. Solomon // Science, 2006. – 639 p.

22. Matyjaszewski, K. Handbook of Radical Polymerization / K. Matyjaszewski, T.P. Davis // West Sussex: Wiley & Sons, 2002. – 936 p.

23. 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.

24. Якиманский, А.В. Механизмы «живущей» полимеризации виниловых мономеров / А.В. Якиманский // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2015. – Т. 57, № 7. – 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.

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

Маткивская Юлия Олеговна – 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

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: ckr@ichem.unn.ru

Лиогонья 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

Семеньева Людмила Леонидовна – доктор химических наук, доцент, зав. 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 2 марта 2020 г.

DOI: 10.14529/chem200207

PROPERTIES OF COPOLYMERS OF BUTYL ACRYLATE WITH VINYL ISOBUTYL ETHER OBTAINED USING THE TRIETHYLBORANE–OXYGEN SYSTEM BY THE COMPENSATING METHOD

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

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

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

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

T.I. Liogonkaya, senft@yandex.ru

L.L. Semenycheva, llsem@yandex.ru

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

The synthesis of copolymers of butyl acrylate with vinyl isobutyl ether was carried out by adding the active monomer to the excess of the comonomer when boiling in the presence of triethylborane. An organoelement co-initiator was isolated from a complex with hexamethylenediamine in a solution of vinyl butyl ether, with addition of methacrylic acid in an

amount proportional to the amount of amine in moles, together with butyl acrylate. As a co-initiator of triethylborane, air oxygen was present in the reaction mixture at boiling of the vinyl butyl ether. The introduction of butyl acrylate was completed within 20 minutes. After that, the process was stopped (in the first series of samples), or else the reaction mixture was thermostated for another 40 minutes (in the second series of samples). At the end of polymerization, the liquid fraction was distilled off. The copolymer samples were isolated by removing the monomers under vacuum, and their conversion was evaluated gravimetrically by the dry residue. Molecular weight parameters for the samples were determined by gel permeation chromatography. The composition of the copolymers was determined by IR spectroscopy using a calibration graph based on the area of the characteristic peak. The obtained data suggest that during the copolymerization of butyl acrylate with vinyl isobutyl ether, a macromolecular chain is formed along two centers: oligomeric and low-molecular. The formation of an oligomer along with a low-molecular polymer, usually formed under such conditions at traditional radical initiation, is explained by the presence of boroxyl radicals in the reaction mixture, which are known in the oxidation of trialkylboranes. Due to the interaction of the latter with initiating R• or RO• radicals, which are also observed during the oxidation of trialkylboranes, or with oligomeric growing radicals, a growth center of the polymer chain is formed by the mechanism of reversible inhibition with a very low degree of polymerization. Continued thermostating of the reaction mixture after dosing butyl acrylate with methacrylic acid leads to a shift in the oligomeric mode in the direction of increasing the value of molecular weight; accordingly, M_n increases and M_w/M_n decreases. This occurs because the copolymerization process continues in the absence of the initiator due to the reversible inhibition reaction. The time-dependent conversion rate is characterized by an abrupt decrease in the conversion rate by 40–60 %, which is also associated with the transition of the method of forming macromolecules with the predominantly high-speed bimolecular break to a process following the reversible inhibition mechanism according to the scheme, which runs at a much lower rate. The composition of the copolymers is characterized by a slightly higher equimolar content of acrylate, with a higher value of the relative activity of vinyl isobutyl ether, paired with butyl acrylate during copolymerization ($r_{BA} = 1.45 \pm 0.07$; $r_{VBE} \approx 0$; $r_{BA} = 5.2 \pm 1.5$; $r_{VBE} \approx 0$).

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

References

1. Oudian G. Principles of Polymerization. *West Sussex : Wiley & Sons*, 2004. 834 p.
2. 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. *Russian Chemical Bulletin*. 2017, vol. 66, no. 9, pp. 1660–1664. DOI: 10.1007/s11172-017-1938-x
3. Semenycheva L.L., Valetova N.B., Matkivskaya Yu.O. [Peculiarities of Molecular Mass Characteristics of Butyl Acrylate-Vinyl Butyl 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
4. 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.
5. 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 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.
6. 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

7. Semenycheva L.L., Vins V.V., Bogatova E.I., Malysheva E.V., Khoroshen'kov G.V., Zav'yalo-va 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.
8. 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.
9. Semenycheva L.L., Geraskina E.V., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Samodurova S.I., Moykin A.A. [Effect of Polymer Molecular Weight of Vinyl Butyl Ether Ester-Mixture of Alcohols C8-C10 Fraction of Acrylic Acid in Their Thickening Effect and Resistance against Mechanical Degradation in Mineral Oils]. *Neftepererabotka i Neftekhimiya* [Refining and Petrochemicals], 2013, no. 11, p. 32. (in Russ.).
10. 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 Conf. Proc.*, 2014, vol. 1599, no 1, pp. 570–573. DOI: 10.1063/1.4876905.
11. Geraskina E.V., Matkivskaya Yu.O., Chukhmanov E.P., Moykin A.A., Semenycheva L.L. Viscosity Modifiers Based on Vinyl Isobutyl Ether Copolymers for Lubricating Oils. *Rus. J. Appl. Chem.*, 2014, vol. 87, pp. 1649–1653. DOI: 10.1134/S1070427214110135.
12. Semenycheva L.L., Valetova N.B., Moikin A.A., Pegeev 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.
13. 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.)
14. 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
15. 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.
16. 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.
17. Zaremsky M.Yu., Garina E.S., Gursky M.E., Bubnov Yu.N. Organoboranes-Atmospheric Oxygen Systems as Unconventional Initiators of Radical Polymerization. *Polymer Science. Series B*. 2013, vol. 55, no. 5, pp. 304–326. DOI: 10.1134/S1560090413050072
18. 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-Triisobutyl Borane and Atmospheric Oxygen. *Polymer Science. Series B*. 2011, vol. 53, no. 1, pp. 1–9. DOI: 10.1134/S1560090410101021
19. 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. *Polymer Science. Series B*. 2018, vol. 60, no. 2, pp. 162–171. DOI: 10.1134/S1560090418020082
20. 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. *Polymer Science. Series B*. 2018, vol. 60, no. 4, pp. 436–444. DOI: 10.1134/S1560090418040127
21. Moad D., Solomon D.H. *The chemistry of radical polymerization*. Science, 2006. 639 p.

22. Matyjaszewski K., Davis T.P. *Handbook of Radical Polymerization* West Sussex: Wiley & Sons, 2002. 936 p.

23. Zaremsky M.Yu. Kinetic Features of Pseudoliving Radical Polymerization Under Conditions of Reversible Inhibition by Nitroxide Radicals. *Polymer Science. Series C*. 2015, vol. 57, no. 1, pp. 65–85. DOI: 10.1134/S1811238215010099

24. Yakimansky A.V. Mechanisms of Living Polymerization of Vinyl Monomers Polymer. *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 2 March 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Свойства сополимеров бутилакрилата с винилизобутиловым эфиром, полученных 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. DOI: 10.14529/chem200207

FOR CITATION

Pegeev N.L., Matkivskaya Yu.O., Valetova N.B., Mitin A.V., Liogonkaya T.I., Semenycheva L.L. Properties of Copolymers of Butyl Acrylate with Vinyl Isobutyl Ether Obtained Using the Triethylborane–Oxygen System by the Compensating Method. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2020, vol. 12, no. 2, pp. 64–73. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200207