

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, А.В. Митин,
М.В. Подгузкова, Ю.О. Маткиевская*

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

Проведен синтез сополимеров бутилакрилата с винилбутиловым эфиром при дозировании активного мономера в присутствии окислителя и триэтилбора, выделяемого из комплекса с гексаметилендиаминном в растворе винилбутилового эфира добавлением метакриловой кислоты в количестве, пропорциональном в молях количеству амина, перед введением бутилакрилата. Окислителем триэтилбора является кислород воздуха, остающийся в реакционной смеси при кипении винилбутилового эфира. Дозирование бутилакрилата осуществлено в течение разного времени: 20 мин, 40 мин и 60 мин, а затем реакционная смесь термостатирована еще в течение некоторого времени. По окончании полимеризации жидкая фракция отогнана. Полученные образцы сополимеров, представляющие собой вязкую массу, высушены, их конверсию оценивали по сухому остатку гравиметрически. Для всех образцов определены молекулярно-массовые параметры методом гелепроникающей хроматографии. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403 (\AA (Shimadzu)). Элюентом служил тетрагидрофуран. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола. Пересчет значений молекулярной массы по полистирольным образцам к сополимеру проводили по коэффициентам для бутилакрилата по стандартным формулам. Показано, что сразу после окончания дозирования бутилакрилата кривые молекулярно-массового распределения сополимера бимодальны, олигомерные кривые молекулярно-массового распределения имеют низкие значения молекулярной массы (M_n менее 1000) и коэффициент полидисперсности (M_w/M_n) = 1,1–1,2. Значительно большие по величине низкомолекулярные моды имеют значение молекулярной массы, во всех случаях $\sim 30\,000$. Аналогичные пропорции для двух пиков наблюдаются и после термостатирования реакционных смесей после введения бутилакрилата при температуре кипения винилбутилового эфира в течение еще 20 мин. При этом имеет место смещение олигомерной кривой молекулярно-массового распределения первого образца относительно таковой для образца сополимера, выделенного сразу после дозирования бутилакрилата в течение 20 мин, и увеличение значений его молекулярной массы при сохранении коэффициента полидисперсности 1,1. В то же время для двух других образцов смещения молекулярно-массового распределения не наблюдается, так же как и изменений значений молекулярной массы. Кроме того, доля олигомера в отношении к низкомолекулярному полимеру с молекулярной массы $\sim 30\,000$ уменьшается. Более длительное термостатирование реакционной смеси в течение двух часов и дольше после окончания дозирования бутилакрилата как в течение 40, так и 60, в отличие от процесса с дозированием бутилакрилата в течение 20 мин, так же не приводит к смещению кривых молекулярно-массового распределения обоих пиков. При этом уменьшается доля олигомерного пика в обоих случаях.

Ключевые слова: бутилакрилат, винилбутиловый эфир, компенсационная сополимеризация, триэтилбор, гексаметилендиамин, молекулярно-массовые параметры.

Введение

Известно [1–3], что окисление триалкилборанов в органических растворителях проходит с образованием радикалов разной природы. Проведение процесса окисления в мономерной среде за счет образующихся алкильных и алкоксильных радикалов приводит к иницированию ради-

кальной полимеризации [4–9]. Кроме того, было установлено, что неактивные бороксильные радикалы, так же образующиеся при окислении, являются агентами обратимого обрыва и контролируют рост полимерной цепи по механизму обратимого ингибирования [10–15]. В случае сополимеризации бутилакрилата (БА) с винилбутиловым эфиром (ВБЭ) в избытке последнего в присутствии триэтилборана (ТЭБ) в сочетании с кислородом воздуха установлено, что формирование макромолекул происходит по двум центрам роста цепи – олигомерном и низкомолекулярном, причем с ростом конверсии кривая молекулярно-массового распределения (ММР) первого заметно смещается в область больших значений молекулярных масс (ММ), а затем происходит слияние полос ММР, которые с ростом конверсии смещаются в высокомолекулярную область и на общей кривой наблюдается большое плечо, отвечающее низкомолекулярному продукту, значения среднечисленной ММ (M_n) выделенного сополимера увеличиваются с ростом конверсии [14, 15]. Перечисленные молекулярно-массовые характеристики являются характерными для псевдоживых процессов [16–23]. Способ выделения ТЭБ из комплекса с гексаметилендиамином непосредственно в реакционной среде добавлением метакриловой кислоты совместно с бутилакрилатом в течение 20 мин или одновременно перед введением бутилакрилата мало влияет на анализируемые характеристики сополимеров [15].

Целью данной работы является анализ молекулярно-массовых характеристик сополимеров БА с ВБЭ, образующихся при синтезе компенсационным способом в кипящем ВБЭ в присутствии ТЭБ, выделенного из комплекса с гексаметилендиамином (ГМДА) путем введения метакриловой кислоты (МАК) до БА при варьировании времени введения последнего.

Экспериментальная часть

Подготовка исходных веществ для эксперимента

Для проведения экспериментов были использованы органические растворители, коммерческие продукты: хлороформ, тетрагидрофуран (ТГФ) очищали по общепринятым методикам [24]. Физико-химические константы использованных растворителей соответствовали литературным данным.

В данной работе были использованы органические мономеры: БА и ВБЭ. В табл. 1 представлены некоторые свойства виниловых мономеров.

Таблица 1

Некоторые свойства виниловых мономеров

№ п/п	Мономер	ММ	$T_{\text{кип}}$, °С/мм рт. ст.	$T_{\text{пл}}$, °С	d_4^{20}	n_D^{20}	$T_{\text{вспышки}}$ (в закрытом тигле), °С
1	БА	128,17	145/760	–64,6	0,889	1,410	39
2	ВБЭ	100,16	94/760	–92,0	0,774	1,400	15

В работе был использован БА, который был очищен от стабилизатора многократным промыванием 10%-ным раствором щелочи (едкого натра) до обесцвечивания водной фазы, а затем дистиллированной водой до нейтральной среды. Затем БА был высушен над безводным хлористым кальцием. Физико-химические константы БА соответствовали литературным данным [25], некоторые из них представлены в табл. 1. ВБЭ был использован без дополнительной очистки.

Синтез сополимеров компенсационным методом

Для проведения синтеза сополимеров была собрана установка (рис. 1), состоящая из трехгорлой колбы, помещенной в термостат, снабженной обратным холодильником, лопастной мешалкой, термопарой и капельной воронкой. В колбу помещали навеску неактивного мономера или его раствор, а затем нагревали при перемешивании до кипения. Через одно горло колбы сначала добавляли инициатор, ждали его полного растворения, после чего, добавляли в колбу МАК, также ждали 1–2 минуты, а затем при помощи капельной воронки дозировали раствор навески активного мономера. По истечении определенного времени синтеза колбу охлаждали с применением водяной бани (~ 0 °С). Непрореагировавшие мономеры откачивали при пониженном давлении (до 0,5 мм рт. ст.). В условиях вакуумирования полимер сушили в колбе до постоянного веса при $T = 20–25$ °С. Конверсию мономеров определяли методом гравиметрии.

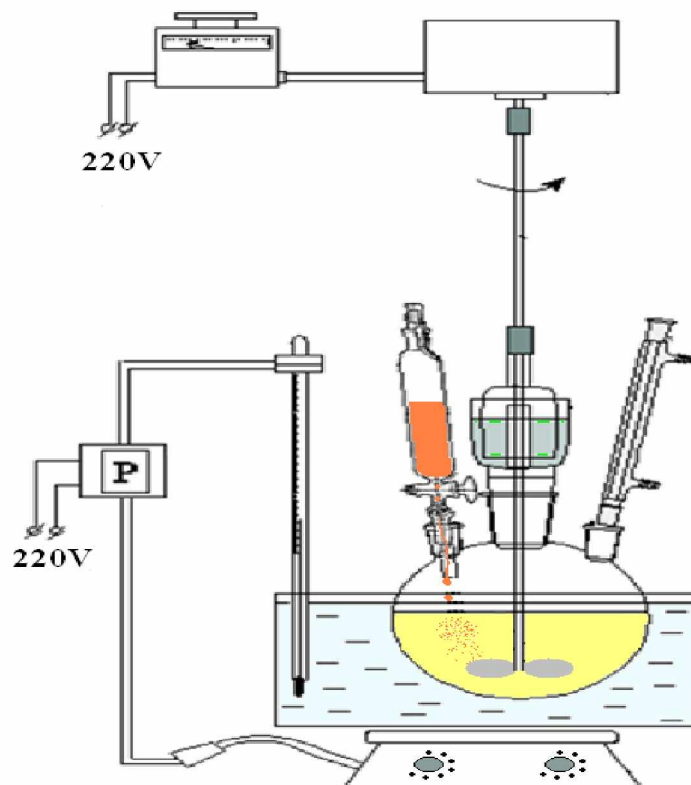


Рис. 1. Схема установки для проведения компенсационной сополимеризации в кипящем мономере: 1 – колба; 2 – лопастная мешалка; 3 – электропривод; 4 – обратный холодильник; 5 – термостат; 6 – нагреватель; 7 – термореле; 8 – дозирующее устройство

Время введения активного мономера и синтезов варьировалось: дозирование активного мономера происходило в течение 20, 40 и 60 минут, после чего смесь нагревалась в течение определенного времени.

Анализ молекулярно-массовых характеристик

ММ и 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 \AA (Waters, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403. Элюентом служил ТГФ. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола с пересчетом на полибутилакрилат.

Для расчета значений ММ сополимеров использовали формулу с применением значений констант Марка–Куна–Хаувинга (К и α) для БА и Ст:

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

где К и α – константы Марка – Куна – Хаувинка, 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 данной работе был проведен синтез сополимеров БА с ВБЭ компенсационным способом в присутствии ТЭБ, выделяемого из комплекса с ГМДА добавлением МАК перед добавлением БА. Окислителем ТЭБ, как и в ранее описанных экспериментах [14, 23], является кислород воздуха, остающийся в реакционной смеси даже при кипении ВБЭ.

Дозирование БА осуществляли в течение разного времени: 20 мин, 40 мин и 60 мин, а затем термостатировали реакционную смесь еще некоторое время. Для всех образцов определяли молекулярно-массовые параметры. На рис. 2–4 показаны кривые ММР сополимера БА-ВБЭ, синте-

зированного компенсационным способом в присутствии ТЭБ при варьировании дозирования БА и времени синтеза. Как и в ранее проведенных исследованиях [7, 8], сразу после окончания дозирования БА кривые ММР сополимера бимодальны (рис. 2, кривые 1–3). Олигомерные кривые ММР имеют низкие значения ММ ($M_n \sim 770$, ~ 870 , ~ 960 , соответственно, для разного времени: 20 мин, 40 мин, 60 мин) и коэффициент полидисперсности $(M_w/M_n) = 1,1-1,2$. Значительно большие по величине низкомолекулярные моды имеют значение ММ во всех случаях $\sim 30\ 000$.

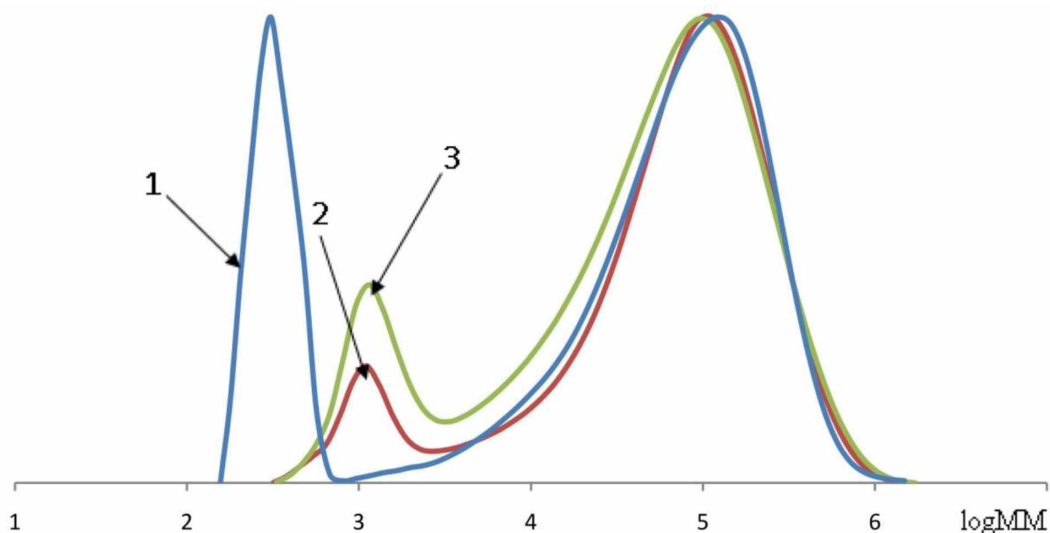
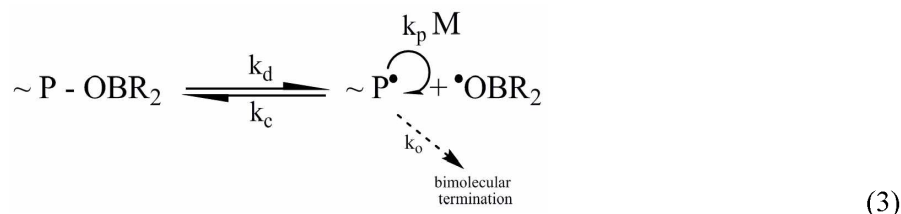
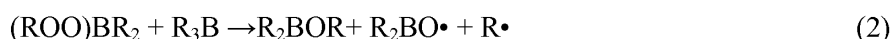
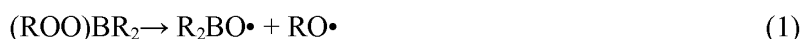
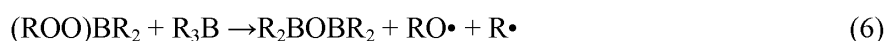
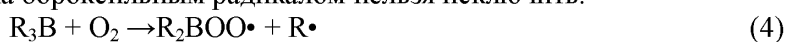


Рис. 2. Кривая ММР сополимера БА-ВБЭ, синтезированного компенсационным способом в присутствии ТЭБ при дозировании БА: 1 – в течение 20 мин [15]; 2 – в течение 40 мин; 3 – в течение 60 мин

Образование олигомера при окислении ТЭБ, как уже отмечалось ранее [6–8], связано с тем, что промежуточно образующиеся борорганические пероксиды являются источниками бороксильных радикалов за счет их распада (схема 1 [6]) или их взаимодействия с триалкилбораном (схема 2 [6]). Бороксильный радикал путем взаимодействия с иницирующим или растущим радикалом с небольшим количеством звеньев мономера по схеме обратимого ингибирования [9–11] (схема 3 [6]) формирует центр роста полимерной цепи. Хорошо видно, что при дозировании БА в течение короткого времени (20 мин) доля олигомера значительно больше (рис. 2, кривая 1), чем в случае добавления БА 40 и 60 мин (рис. 2, кривые 2, 3).



Сополимер БА с ВБЭ с $MM \sim 30\ 000$ является в большей мере результатом обычного роста и обрыва цепи с участием активных радикалов $RO\cdot$ и $R\cdot$, которые образуются на стадии инициирования окисления, так и на следующих стадиях цепного радикального процесса (схемы 4–7) [6]. При этом захват растущего радикала бороксильным радикалом нельзя исключить.



Химия элементоорганических соединений

Аналогичные пропорции для двух пиков наблюдаются и после термостатирования реакционных смесей после введения БА при температуре кипения ВБЭ в течение еще 20 мин (рис. 3, кривые 1–3).

При этом имеет место смещение олигомерной кривой ММР первого образца относительно таковой на рис. 2 (кривая 1) и увеличение значений ММ до $M_N \sim 970$ при сохранении коэффициента полидисперсности 1,1. Это подтверждает дальнейшее формирование макромолекул по схеме обратимого ингибирования (схема 3 [6, 7]). В то же время для кривых 2, 3 (рис. 3) смещения ММР не наблюдается, так же как и изменений значений ММ. Более того, доля олигомера в отношении к низкомолекулярному полимеру с ММ $\sim 30\,000$ уменьшается.

Более длительное термостатирование реакционной смеси в течение двух и более часов после окончания дозирования БА как в течение 40, так и 60 мин, в отличие от процесса с дозированием БА в течение 20 мин [8], так же не приводит к смещению кривых ММР обоих пиков (рис. 4, 5). Можно отметить лишь заметно уменьшающуюся долю олигомерного пика в обоих случаях, возможно, за счет незначительного увеличения конверсии сополимера с ММ 30 000.

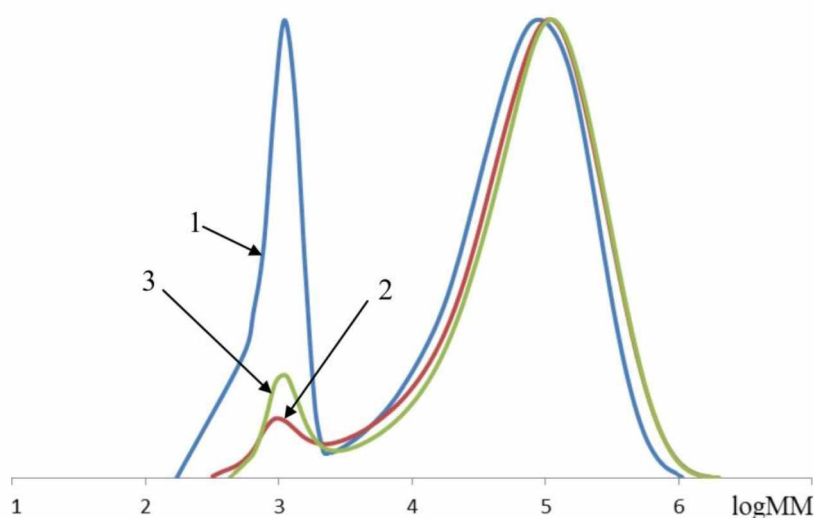


Рис. 3. Кривая ММР сополимера БА-ВБЭ, выделенного через 20 мин после окончания дозирования: 1 – дозирование в течение 20 мин [15], 2 – дозирование в течение 40 мин, 3 – дозирование в течение 60 мин

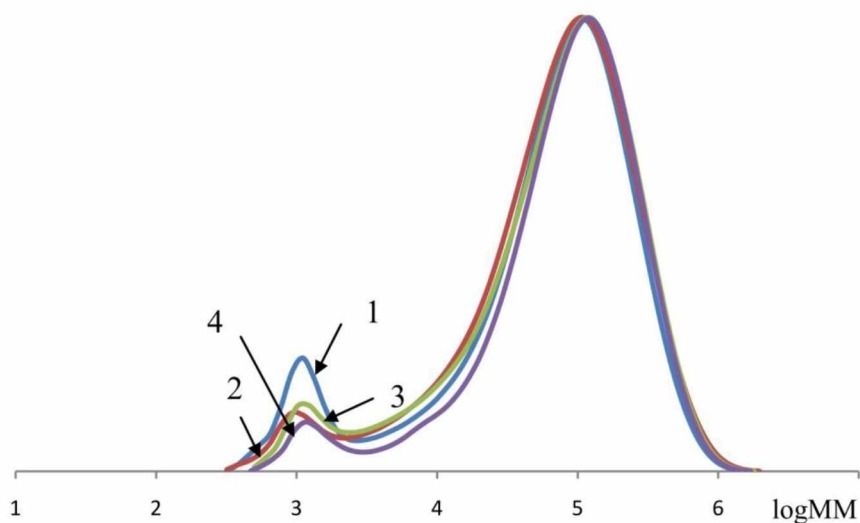


Рис. 4. Кривые ММР сополимера БА-ВБЭ, выделенного: 1 – через 40 мин (время дозирования); 2 – через 20 мин, 3 – через 80 мин, 4 – через 2 ч 20 мин после окончания дозирования в течение 40 мин

По-видимому, такое течение процесса связано с тем, что в случае длительного дозирования БА (40 мин, 60 мин), при выведении ТЭБ из комплекса с ГМДА перед дозированием БА большая часть ТЭБ успевает при недостатке в реакционной смеси БА окислиться до неактивных в радикальной полимеризации продуктов (схемы 8, 9) [7].

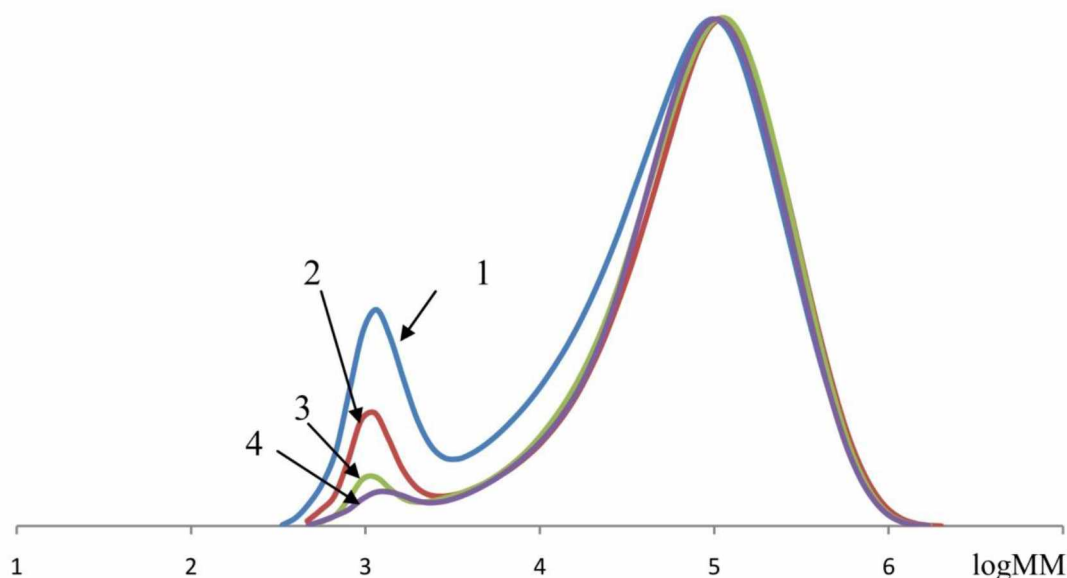


Рис. 5. Кривые MMR сополимера БА-ВБЭ, выделенного: 1 – через 60 мин (время дозирования); 2 – через 20 мин, 3 – через 1 ч, 4 – через 2 ч после окончания дозирования в течение 60 мин

Этим объясняется значительно меньшая конверсия мономера при дозировании БА к ВБЭ в указанных условиях в течение 40 и 60 мин (~30–40 %), чем для случая введения БА за 20 мин. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров БА-ВБЭ, представленные в табл. 2, мало меняются в зависимости от времени добавления активного мономера (40 мин и 60 мин) и времени последующего термостатирования реакционной смеси и подтверждают тот факт, что процесс образования сополимера завершается в рассматриваемых примерах, видимо, сразу после добавления БА.

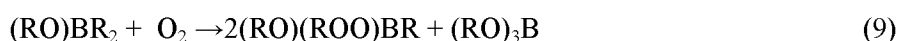
Это позволяет заключить, что увеличение времени дозирования активного мономера с 20 мин до 40 мин и 60 мин в условиях компенсационной сополимеризации БА с ВБЭ в том случае, когда МАК добавляется в начале процесса и выводит ТЭБ из комплекса с ГМДА, вероятнее всего, приводит к увеличению доли продуктов окисления ТЭБ, неактивных в радикальной полимеризации.

Представленные результаты демонстрируют особенности двухкомпонентных иницирующих систем на основе триалкилборанов и окислителей. С одной стороны, при окислении триалкилборанов в мономерной среде образуются алкильные, алкоксильные и бороксильные радикалы, участвующие в процессе формирования макромолекулы. Два первых способны иницировать полимеризацию, а бороксильные радикалы – участвовать в процессе обратимого ингибирования. Благодаря этому в указанных условиях проведения процесса в данной работе мы наблюдаем во всех примерах образование сополимера БА-ВБЭ на двух центрах роста цепи: олигомера с $M_n \sim 1$ кДа, образование которого можно объяснить взаимодействием в начале процесса бороксильного радикала с иницирующим или растущим радикалом, и сополимера с $M_n > 20$ кДа, формирующегося преимущественно в результате роста и обрыва цепи с участием активных алкильных и алкоксильных радикалов. С другой стороны, длительное введение активного мономера (40 и 60 мин против 20 мин в работе [8]) после выделения в начале процесса ТЭБ из комплекса с ГМДА приводит к тому, что доля процесса образования сополимера по схеме 3 значительно меньше, а после окончания дозирования БА полимеризация практически не идет.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров БА-ВБЭ

Время дозирования активного мономера, мин	Общее время синтеза, мин	$M_n \times 10^3$	$M_w \times 10^3$	M_w/M_n
40	40	33,0	108,5	3,3
		0,9	1,0	1,2
	60	29,0	113,0	3,9
		1,0	1,1	1,2
	120	29,0	114,5	3,9
		1,0	1,1	1,1
	180	40,0	121,0	3,0
		1,0	1,2	1,2
60	60	27,0	101,0	3,7
		0,9	1,0	1,2
	80	35,0	118,0	3,4
		0,9	1,0	1,2
	120	31,0	112,0	3,6
		1,0	1,1	1,1
	180	33,0	110,0	3,3
		1,0	1,1	1,1

Это свидетельствует о том, что при низкой концентрации БА в рассматриваемой системе образовавшиеся радикалы по известным схемам переходят в малоактивные и неактивные в радикальной полимеризации моно-, ди- и триалкокси производные, например, по схемам 8, 9 [6].



Заключение

Таким образом, осуществлен синтез сополимеров бутилакрилата с винилбутиловым эфиром при кипении последнего путем радикальной компенсационной сополимеризации в присутствии триэтилбора, выделенного из комплекса с гексаметилендиамином добавлением метакриловой кислоты перед введением бутилакрилата. Анализ молекулярно-массовых параметров сополимеров методом гель-проникающей хроматографии, полученных при дозировании бутилакрилата в течение 20 мин, 40 мин и 60 мин показал, что формирование макромолекул в случае такого способа введения метакриловой кислоты происходит по двум центрам роста цепи – олигомерному и низкомолекулярному, причем, при последующем термостатировании реакционных смесей олигомерная кривая молекулярно-массового распределения выделенных сополимеров смещается в область больших значений молекулярных масс только для синтеза при дозировании 20 мин.

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

Литература

1. Davies, A.G. Bimolecular Homolytic Substitution by Tert-butoxy Radicals at Metal Atoms / A.G. Davies, B.P. Roberts // *J. Organomet. Chem.* – 1969. – № 19. – P. 18–19.
2. Sato, T. Study of the Initiator System of Tryalkylboron and Oxygen by Spin Trapping Technique / T. Sato, K. Hibino, N. Fukumre, T. Ostu// *Chem. and Ind.* – 1973. – № 15. – P. 745–750.
3. Александров, Ю.А. Жидкофазное автоокисление элементоорганических соединений / Ю.А. Александров. – М.: Изд-во Наука, 1978. – 278 с.
4. Миловская, Е.Б. Механизм инициирования радикальной полимеризации полярных мономеров в системах с участием металлорганических соединений / Е.Б. Миловская, Л.В. Замойская, Е.Л. Копп // *Успехи химии.* – 1969. – Т. 38. – С. 928–951.

5. Mechanism of Trialkylborane Promoted Adhesion to Low Surface Energy Plastics / M.F. Sonnenschein, S.P. Webb, P.E. Kastl, D.J. Arriola // *Macromolecules*. – 2004. – № 37. – P. 7974–7978. DOI: 10.1021/ma040095f.
6. Physical and Chemical Probes of the Bond Strength between Trialkylboranes and Amines and Their Utility as Stabilized Free Radical Polymerization Catalysts / M.F. Sonnenschein, S.P. Webb, O.D. Redwine, B.L. Wendt // *Macromolecules*. – 2006. – № 39. – P. 2507–2513. DOI: 10.1021/ma060268w.
7. Colloidal Encapsulation of Hydrolytically and Oxidatively Unstable Organoborane Catalysts and Their Use in Waterborne Acrylic Polymerization / M.F. Sonnenschein, O.D. Redwine, B.L. Wendt, P.E. Kastl // *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*. – 2009. – № 25(21). – P. 12488–12494.
8. Okamura, H. Generation of Radical Species on Polypropylene by Alkylborane-oxygen System and its Application to Graft Polymerization / H. Okamura, A. Sudo, T. Endo // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. – 2009. – V. 47. – P. 6163–6167. DOI: 10.1002/pola.23659.
9. Wilson, O.R. Oxygen Tolerant and Room Temperature RAFT through Alkylborane Initiation / O.R. Wilson, A.J.D. Magenau // *ACS Macro Letters*. – 2018. – № 7(3). – P. 370–375.
10. Необычный механизм полимеризации MMA под действием амминтриизобутилборана и кислорода воздуха / М.Ю. Заремский, Д.В. Буданов, С.А. Романов и др. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2011. – Т. 53, № 1. – С. 95–104.
11. Системы органобораны – кислород воздуха как нетрадиционные инициаторы радикальной полимеризации / М.Ю. Заремский, Е.С. Гарина, М.Е. Гурский, Ю.Н. Бубнов // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2013. – Т. 55, № 5. – С. 601–624.
12. Реакции инициирования и реинициирования полимеризации под действием систем органоборан–кислород / М.Ю. Заремский, М.Е. Гурский, Ю.Н. Бубнов и др. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2018. – Т. 60, № 2. – С. 123–133.
13. Полимеризация метилметакрилата в присутствии бороксильных радикалов. Синтез блок-сополимеров / М.Ю. Заремский, В.В. Одинцова, А.В. Большакова и др. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2018. – Т. 60, № 4. – С. 285–294.
14. Особенности «компенсационной» сополимеризации бутилакрилата с винилбутиловым эфиром в присутствии триэтилбора / Л.Л. Семенычева, Ю.О. Маткивская, Н.Б. Валетова и др. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2017. – № 9. – С. 1660–1664.
15. Влияние способа введения компонента инициатора из комплекса триэтилбор – гексаметилендиамин на молекулярно-массовые характеристики сополимеров бутилакрилат-винилбутиловый эфир при компенсационной сополимеризации в кипящем мономере / Л.Л. Семенычева, Ю.О. Часова, Н.Б. Валетова и др. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2018. – Т. 10, № 4. – С. 66–74. DOI: 10.14529/chem180407.
16. Matyjaszewski, K. *Macromolecular Engineering. Precise Synthesis, Materials, Properties, Applications* / K. Matyjaszewski, L. G. YLeibler // Weinheim: Wiley–VCH, 2007. – P. 564.
17. Oudian, G. *Principles of Polymerization* / G. Oudian. – West Sussex: Wiley & Sons, 2004. – 834 p.
18. Matyjaszewski, K. *Controlled Living Radical Polymerization: from Synthesis to Materials* / K. Matyjaszewski. – Washington: American Chemical Society, 2006. – 671 p.
19. Mueller, A.H.E. *Controlled and Living Polymerizations: Methods and Materials* / A.H.E. Mueller, K. Matyjaszewski. – Weinheim: Wiley–VCH, 2009. – 605 p.
20. 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.
21. Kaligian, K.L. *Controlled Polymers: Accessing New Platforms for Material Synthesis* / K.L. Kaligian, M.M. Sprachman // *Mol. Syst. Des. Eng.* – 2019. – № 4. – P. 144–161. DOI: 10.1039/C8ME00095F.
22. Living in the Fast Lane – High Throughput Controlled Living Radical Polymerization / S. Oliver, L. Zhao, A.J. Gormley et al. // *Macromolecules*. – 2019. – № 52(1). – P. 3–23. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b01864.

23. Wang, X. Controlled and Efficient Polymerization of Conjugated Polar Alkenes by Lewis Pairs Based on Sterically Hindered Aryloxy-Substituted Alkylaluminum / X. Wang, Y. Zhang, M. Hong // *Molecules*. – 2018. – № 23(2). – P. 442. DOI: [org/10.3390/molecules23020442](https://doi.org/10.3390/molecules23020442).

24. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. – М.: Издательство, 1958. – 520 с.

25. Энциклопедия полимеров: в 3 т. / под ред. В.А. Каргина. – М.: Сов. Энциклопедия, 1972. – Т. 1. – 1224 с.

Семенычева 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

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

Валетова Наталья Борисовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 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

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

Поступила в редакцию 21 мая 2019 г.

DOI: 10.14529/chem190309

PECULIARITIES OF MOLECULAR-MASS CHARACTERISTICS OF COPOLYMERS SYNTHESIZED IN THE PRESENCE OF THE TRIETHYLBORON-OXYGEN SYSTEM WITH VARYING TIME OF INTRODUCTION OF BUTYL ACRYLATE INTO BOILING VINYL BUTYL ETHER

L.L. Semenycheva, llsem@yandex.ru

Yu.O. Chasova, y_chasova@mail.ru

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

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

M.V. Podguzkova, maricsya@mail.ru

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

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

The copolymers of butyl acrylate with vinyl butyl ether were synthesized by dosing the active monomer in the presence of an oxidizing agent and triethylboron isolated from the complex with hexamethylenediamine in a solution of vinyl butyl ether by adding methacrylic acid in an amount proportional in moles to the amount of amine before introducing butyl acrylate. The triethylboron was oxidized by the air oxygen remaining in the reaction mixture during the boiling of vinyl butyl ether. The dosing of butyl acrylate was carried out at varying times: 20 minutes,

40 minutes and 60 minutes, and then the reaction mixture was thermostated for some time. At the end of the polymerization, the liquid fraction was distilled off. The obtained samples of copolymers, which were viscous, were dried; their conversion was evaluated by dry residue gravimetrically. Molecular weight parameters were determined for all samples by gel permeation chromatography. A differential refractometer R-403 (Å (Shimadzu) was used as a detector. Tetrahydrofuran was used as the eluent. Narrow-dispersed polystyrene standards were used for calibration. Polystyrene samples were converted to copolymer with the use of standard formulas for polystyrene samples. It has been shown immediately after finishing butyl acrylate dosing that copolymer molecular weight distribution curves are bimodal, oligomeric molecular weight distribution curves have low molecular mass (M_n less than 1000) and polydispersity coefficient ($M_w/M_n=1.1-1.2$). Significantly larger low molecular weight modes have a molecular weight value ~ 30000 , in all cases. Similar proportions for these two peaks are observed after thermostating the reaction mixtures after the introduction of butyl acrylate at the boiling point of vinyl butyl ether for another 20 minutes, the oligomeric curve of the molecular weight distribution of the first sample shifts in relation to that for the copolymer sample, selected immediately after dosing butyl acrylate for 20 minutes, and increasing the values of its molecular weight while maintaining polydispersity coefficient of 1.1. At the same time, for the other two samples, no shift in the molecular weight distribution is observed, as well as changes in the molecular weight values. In addition, the proportion of oligomer in relation to the low molecular weight polymer with a molecular weight of ~ 30000 decreases. Longer temperature control of the reaction mixture for two hours and more, after the end of dosing of butyl acrylate for both 40 and 60 minutes, unlike the process with dosing butyl acrylate for 20 minutes, also does not shift the molecular mass distribution curves of both peaks. This decreases the proportion of oligomeric peak in both cases.

Keywords: butyl acrylate, vinyl butyl ether, compensatory copolymerization, triethyl boron, hexamethylenediamine, molecular weight parameters.

References

1. Davies A.G., Roberts B.P. Bimolecular Homolytic Substitution by Tert-Butoxy Radicals at Metal Atoms. *J. Organomet. Chem.*, 1969, no. 19, pp. 18–19.
2. Sato F., Hibino K., Fukumre N., Ostu T. Study of the Initiator System of Trialkylboron and Oxygen by Spin Trapping Technique. *Chem. and Ind.*, 1973, no. 15, pp. 745–750.
3. Aleksandrov Yu.A. *Zhidkofaznoe avtookislenie elementoorganicheskikh soedineniy*. [Liquid-Phase Auto-Oxidation of Organoelement Compounds]. Moscow, Nauka, 1978. 278 p.
4. Milovskaya E.B., Zamoyskaya L.V., Kopp E.L. [The Mechanism of Initiation of the Radical Polymerization of Polar Monomers in Systems Involving Organometallic Compounds]. *Uspekhi khimii* [Chemistry advances], 1969, vol. 38, pp. 928–951. (in Russ.)
5. Sonnenschein M.F., Webb S.P., Kastl P.E., Arriola D.J. Mechanism of Trialkylborane Promoted Adhesion to Low Surface Energy Plastics. *Macromolecules*, 2004, no. 37, pp. 7974–7978. DOI: 10.1021/ma040095f.
6. Sonnenschein M.F., Webb S.P., Redwine O.D., Wendt B.L. Physical and Chemical Probes of the Bond Strength between Trialkylboranes and Amines and Their Utility as Stabilized Free Radical Polymerization Catalysts. *Macromolecules*, 2006, no. 39, pp. 2507–2513. DOI: 10.1021/ma060268w.
7. Sonnenschein M.F., Redwine, O.D., Wendt, B.L., Kastl, P.E. Colloidal Encapsulation of Hydrolytically and Oxidatively Unstable Organoborane Catalysts and their use in Waterborne Acrylic Polymerization. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2009, no. 25(21), pp. 12488–12494. DOI: 10.1021/la9017079.
8. Okamura H., Sudo A., Endo T. Generation of Radical Species on Polypropylene by Alkylborane-Oxygen System and its Application to Graft Polymerization. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2009, vol. 47, pp. 6163–6167. DOI: 10.1002/pola.23659.
9. Wilson O.R., Magenau A.J.D. Oxygen Tolerant and Room Temperature RAFT through Alkylborane Initiation. *ACS Macro Letters*, 2018, no. 7, pp. 370–375.
10. Zaremsky M.Yu., Budanov D.V., Romanov S.A., Plutalova A.V., Garina E.S., Golubev V.B., Erdyakov S.Yu., Gursky M.E., Bubnov Yu.N. [The Unusual Mechanism of Polymerization of MMA under the Action of Ammintriisobutylborane and Oxygen]. *High Molecular Weight Compounds. Ser. B*, 2011, vol. 53, no. 1, pp. 95–104. (in Russ.)
11. Zaremsky M.Yu., Garina E.S., Gursky M.E., Bubnov Yu.N. [Air Organoborane-Oxygen Systems as Unconventional Radical Polymerization Initiators]. *High Molecular Weight Compounds. Ser. B*, 2013, vol. 55, no. 5, pp. 601–624. (in Russ.)

12. Zaremsky M.Yu., Gursky M.E., Bubnov Yu.N., Plutalova A.V., Odintsova V.V. [Reactions of Initiation and Re-initiation of Polymerization under the Action of Organoborane-Oxygen Systems]. *High Molecular Weight Compounds. Ser. B*, 2018, vol. 60, no. 2, pp. 123–133. (in Russ.)
13. Zaremsky M.Yu., Odintsova V.V., Bolshakova A.V., Garina E.S., Gursky M.E., Bubnov Yu.N. [Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Boroxyl Radicals. Synthesis of Block Copolymers]. *High Molecular Weight Compounds. Ser. B*, 2018, vol. 60, no. 4, pp. 285–294. (in Russ.)
14. Semenycheva L.L., Matkivskaya Yu.O., Valetova N.B., Chasova Yu.O., Pegeev N.L., Eloyan A.L., Kursky Yu.A., Moykin A.A. [Features of “Compensatory” Copolymerization of Butyl Acrylate with Vinyl Butyl Ether in the Presence of Triethylboron]. *Proceedings of the Academy of Sciences. Ser. Chemistry*, 2017, no. 9, pp. 1660–1664. (in Russ.)
15. Semenycheva L.L., Chasova Yu.O., Valetova N.B., Matkivskaya Yu.O., Lyogonkaya T.I., Podguzkova M.V. [The Effect of the Method of Removing the Initiator Component from the Triethylboron-Hexamethylenediamine Complex on the Molecular Mass Characteristics of Butyl Acrylate-Vinyl Butyl Ether Copolymers in Compensatory Copolymerization in Boiling Monomer]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2018, vol. 10, no. 4, pp. 66–74. (in Russ.) DOI: 10.14529/chem180407.
16. Matyjaszewski K., Leibler L.G. *Macromolecular Engineering. Precise Synthesis, Materials, Properties, Applications*. Weinheim, Wiley-VCH, 2007. 564 p.
17. Odian, G. *Principles of Polymerization*. West Sussex, Wiley & Sons, 2004. 834 p.
18. Matyjaszewski K. *Controlled Living Radical Polymerization: from Synthesis to Materials*. Washington, American Chemical Society, 2006. 671 p.
19. Mueller A.H.E., Matyjaszewski K. *Controlled and Living Polymerizations: Methods and Materials*. Weinheim, Wiley-VCH, 2009. 605p.
20. 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.
21. Kaligian K.L., Sprachman M.M. Controlled Polymers: Accessing New Platforms for Material Synthesis. *Mol. Syst. Des. Eng.*, 2019, no. 4, pp. 144–161. DOI: 10.1039/C8ME00095F.
22. Oliver S., Zhao L., Gormley A.J., Chapman R., Boyer C. Living in the Fast Lane – High Throughput Controlled Living Radical Polymerization. *Macromolecules*, 2019, no. 52 (1), pp. 3–23. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b01864.
23. Wang X., Zhang Y., Hong M. Controlled and Efficient Polymerization of Conjugated Polar Alkenes by Lewis Pairs Based on Sterically Hindered Aryloxide-Substituted Alkylaluminum. *Molecules*, 2018, no. 23(2), p. 442. DOI: org/10.3390/molecules23020442.
24. 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.)
25. Kargin V.A. (Ed.) *Entsiklopediya polimerov: v 3 t.* [Encyclopedia of Polymers: in 3 Volumes]. Moscow, Soviet Encyclopedia, 1972. vol. 1, 1224 p.

Received 21 May 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Особенности молекулярно-массовых характеристик сополимеров, синтезированных в присутствии системы триэтилбор – кислород, при варьировании времени введения бутилакрилата в кипящий винилбутиловый эфир / Л.Л. Семеньчева, Ю.О. Часова, Н.Б. Валетова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 80–90. DOI: 10.14529/chem190309

FOR CITATION

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 with Varying Time of Introduction of Butyl Acrylate into Boiling 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