

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И ЕГО АНАЛОГОВ КОМПЕНСАЦИОННЫМ СПОСОБОМ

*Л.Л. Семенычева, А.Н. Артемов, А.А. Мойкин, Ю.О. Маткивская,
Н.Б. Валетова, Е.В. Гераськина*

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

Подобраны условия для осуществления компенсационной сополимеризации стирола и его аналогов: α -метилстирола и стирохромтрикарбонила. Для процесса контролировали конверсию мономеров, состав и строение сополимеров. Анализ сополимеров современными физико-химическими методами позволил установить преимущественно композиционно-однородное строение сополимеров.

Ключевые слова: стирол, α -метилстирол, стирохромтрикарбонил, винилбутиловый эфир, бутилакрилат, компенсационный способ, спектроскопия ЯМР C^{13} , метод гель-проникающей хроматографии, композиционно однородное строение.

Введение

Результаты исследований, представленные в работах [1–5], убедительно доказывают возможность применения компенсационного метода при радикальном иницировании для получения композиционно однородных сополимеров алкил(мет)акрилатов (АМА) с винилалкиловыми эфирами (ВАЭ). Синтезированные сополимеры охарактеризованы с применением ИК- и ЯМР-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии и показано, что независимо от конверсии образуется сополимер эквимольного состава, который имеет высокую степень чередования звеньев АМА и ВАЭ. Для пар АМА–ВАЭ относительная активность простых эфиров близкая к нулю, а сложных эфиров – от 1,4 до 10. Представляло несомненный интерес проведение исследований компенсационной сополимеризации (КС) с участием мономеров, относительные активности которых в паре заметно отличаются от пар АМА с ВБЭ, для получения композиционно однородных сополимеров. Таковыми являются стирол и его аналоги в парах как с ВАЭ, так и с АМА.

Целью данной работы является получение композиционно однородных сополимеров, в состав которых входит стирол и его аналоги, анализ их важнейших характеристик и сопоставление с таковыми, синтезированными из мономерной смеси.

Экспериментальная часть

Органические растворители-мономеры бутилметакрилат (БМА), бутилакрилат (БА), винилбутиловый эфир (ВБЭ), стирол, α -метилстирол (α -МС), 2-этилгексилакрилат (ЭГА), предварительно высушенные над хлористым кальцием, (тетрагидрофуран (ТГФ) высушен над гидроксидом натрия), очищали перегонкой при атмосферном и пониженном давлении [6]. Петролейный эфир использовали без дополнительной очистки. ДАК – коммерческий продукт. Стиролхромтрикарбонил (СХК) синтезировали по методике [7]. Физико-химические константы использованных соединений соответствовали литературным данным.

Синтез сополимеров проводили при кипении растворителя (мономера) в четырехгорлой колбе, помещенной в термостат, снабженной обратным холодильником, лопастной мешалкой, термомпарой и капельной воронкой.

(а) В условиях в колбу помещали навеску одного мономера или его раствора нагревали до кипения при перемешивании, затем дозировали раствор точной навески инициатора в более активном мономере (или его растворе). Сополимеризацию стирола со СХК проводили в токе аргона.

(б) При сополимеризации из мономерной смеси колбу одновременно помещали все компоненты. По истечении заданного времени синтеза колбу охлаждали с применением холодной водяной бани. Непрореагировавшие мономеры в случае сополимеров стирола или α -МС откачивали при пониженном давлении (до 0,5 мм рт. ст.). Содержимое колбы с СХК в атмосфере аргона растворяли в ТГФ, высаживали петролейным эфиром сополимер и многократно промывали до бесцветного слива. В условиях вакуумирования полимеры сушили в колбе или в стакане до постоянного веса при температуре 20–25 °С.

Состав сополимеров определяли с помощью ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S. Содержание СХК в сополимере СХК-БА определяли спектрофотометрически по анализу на хром [8] и атомно-эмиссионной спектрометрией на эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой PRODIGY. Температура плазмы от 6 до 10 тыс. К, элюентом служил водный раствор серной кислоты. Пробы при помощи перистальтического насоса подавали в распылительную камеру спектрометра, и в токе аргона образовавшаяся аэрозоль попадала в горелку, в которой происходила ионизация атомов. С использованием стандартного программного обеспечения спектрометра, входящего в комплект прибора, проводили определение градуировочных характеристик, обработку и хранение результатов градуировки, измеряли и обрабатывали аналитические сигналы эмиссии возбужденных атомов.

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 (Waters, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403 и УФ-детектор UV-101 (Waters). Элюентом служил ТГФ. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола [9].

Спектры ЯМР¹³С зарегистрированы на спектрометре Agilent DD2 400 (растворы в CDCl₃), на рабочих частотах 400 и 101 МГц соответственно. Химические сдвиги оценивали в м.д. относительно остаточного сигнала растворителя (хлороформ).

Обсуждение результатов

Для выполнения поставленной цели в условиях компенсационной сополимеризации и сополимеризации из мономерной смеси были исследованы мономерные пары, включающие стирол и его аналоги: α -МС и СХК. В качестве сомономеров к ним выбраны АМА: БА, ЭГА, БМА; и ВБЭ. Литературные данные свидетельствуют о том, что относительные активности стирола в парах с ВАЭ в десятки раз выше [10], чем с АМА [11]. α -МС и СХК с ВАЭ не сополимеризуются с АМА, в частности, с БА α -МС проявляет близкую активность [12], а СХК – значительно меньшую [7, 13] (табл. 1).

Согласно основным закономерностям радикальной сополимеризации [14] при проведении сополимеризации мономерной смеси для всех рассматриваемых пар «сценарий» процесса можно прогнозировать:

- Для пары стирол – ВБЭ вероятность присоединения радикала стирола по отношению к своему мономеру в десятки раз превосходит таковую по отношению к ВБЭ. В этом случае при любом составе, когда наблюдается заметная степень превращения, должен образовываться композиционно неоднородный по конверсии сополимер, содержащий не более 1 % звеньев ВАЭ.
- Для пар стирол – АМА, относительные активности которых меньше единицы и сопоставимы, процесс должен пойти с образованием статистического сополимера, так как вероятности присоединения любого мономерного радикала к своему и «чужому» мономеру близки.
- Для пар α -МС – БА относительные активности мономеров близки к нулю, в результате должен образоваться чередующийся сополимер.
- Для пары СХК – БА активность радикала БА по отношению к себе превышает таковую по отношению к мономеру другой природы, а СХК имеет относительную активность близкую к нулю. И в этом случае при любом составе, когда наблюдается заметная степень превращения для мономерных пар, должен образовываться композиционно неоднородный по конверсии сополимер, обогащенный звеньями БА.

Для первых трех пар: стирол – ВБЭ, стирол–АМА и α -МС – БА в условиях кипящего растворителя при сополимеризации мономерной смеси мы наблюдали именно такие закономерности.

В паре стирол – ВБЭ в кипящем ВБЭ до конверсии стирола 30–50 % образуется практически полистирол, что доказано методом ИК-спектроскопии.

В паре стирол – АМА в кипящей смеси гептан-толуол был получен статистический сополимер, с преимущественным чередованием звеньев различной природы. Для определения характера распределения звеньев в сополимере проведен анализ содержания соответствующих триад для стирольного (BSB, SSB и SSS*) и акрилатного (SBS, BBS и BBB) компонентов сополимера по методике [15] (образец 2). Интегральные интенсивности соответствующих сигналов приведены в табл. 1. Видно, что имеет место образование преимущественно чередующегося сополимера (~ 55 %, сумма строк 3 и 4).

Таблица 1

Данные о строении сополимеров стирола с БА по данным соотношения триад ЯМР ¹³C

№ п/п	Триады*	Содержание, %	
		Образец 1	Образец 2
1	SSS	6,1	6,8
2	SSB	18,8	14,6
3	BSB	35,8	29,0
4	SBS	21,9	25,8
5	BBS	8,3	15,0
6	BBB	9,1	8,8

* S – звено БА, В – звено стирола.

В паре α-МС – БА в кипящем бензоле образуется сополимер равного состава мономерных звеньев (табл. 2, строка 5).

Таблица 2

Данные об условиях синтеза сополимеров стирола

№ п/п	Мономерная пара	Относительные активности	Соотношение при КС	Время синтеза, ч	Конверсия по стирольному компоненту, %	Содержание стирола (его аналога), %
1	Стирол – ВБЭ	50 и 0 [10]	1:10	1	7	95–97
				5	50	94–96
				6*	56	50
2	Стирол – БА	0.74 и 0.29 [10]	1:10	3	50	52–54
3	Стирол – ЭГА	–	1:8	5		38–40
4	Стирол – БМА	–	1:8			34–36
5	α-МС – БА	0,15 и 0,14 [12]	3:2		30–40**	~50
6	СХК – БА	0 и 0,75 [7,13]	1:1	2	30–50	20–40

* В реакторе 1 часть ВБЭ, вместе со стиролом добавляли 9 частей ВБЭ и 4 части бензола.

** конверсия по БА.

В условиях КС в том случае, когда более активный мономер добавляется к избытку второго мономера, наблюдаются несколько иные закономерности.

Так, сополимер стирол – ВБЭ, полученный из смеси 1:10, содержит ~5 % звеньев ВБЭ на протяжении всего времени синтеза (табл. 1, строки 1, 2). Он был проанализирован методом ГПХ с двойным детектированием. Для исследования применялся метод добавки в раствор сополимера узкодисперсного полистирола с $M_n=54$ кДа, не имеющего сигнала в области определения сополимера. На рис. 1 приведены кривые ММР, построенные в соответствии с сигналами рефрактометрического (а) и УФ-детектора (б). Концентрации растворов сополимера стирол – ВБЭ и полистирола были подобраны таким образом, чтобы на рефрактометрическом детекторе их сигналы совпадали по интенсивности (рис. 1, а, соответственно, 1 и 2). При этом видно, что для смеси одинаковых объемов данных растворов сигналы на УФ-детекторе не совпадают: наблюдается уменьшение интенсивности для сополимера стирол – ВБЭ относительно полистирола. В данном случае в соответствии с особенностями детектирования в УФ-области можно уверенно утверждать, что изменение сигнала от сополимера связано именно с вхождением в его состав звеньев

ВАЭ. Это обусловлено тем, что коэффициент экстинкции последнего пренебрежимо мал по сравнению с таковым для стирольного фрагмента в макромолекуле.

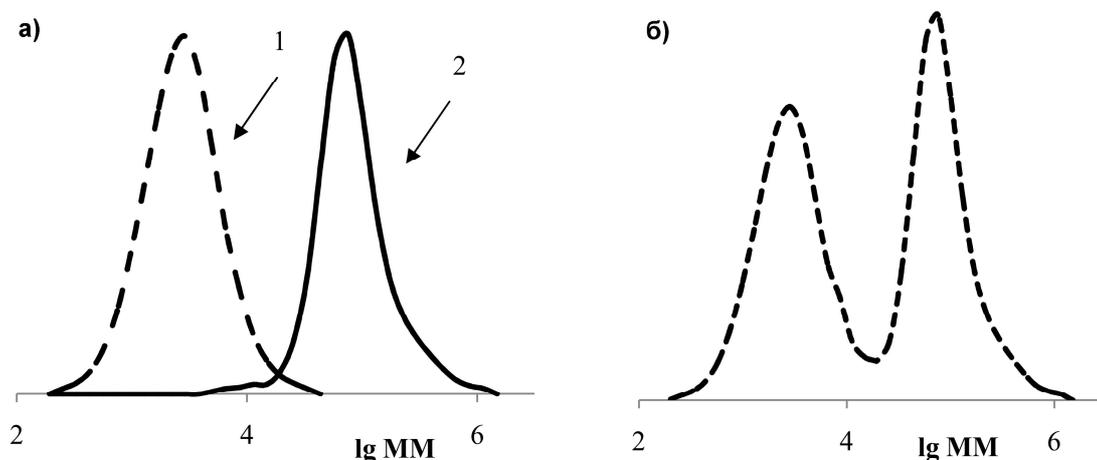


Рис. 1. Кривые ММР: а) для сополимера стирол–ВБЭ (1) и узкодисперсного стандарта полистирола для ГПХ (2), построенные на основе данных рефрактометрического детектора; б) построенная на основе данных УФ-детектора для механической смеси полимеров 1 и 2, приготовленной смешением одинаковых объемов их растворов, обладающих совпадающей интенсивностью сигналов на рефрактометрическом детекторе

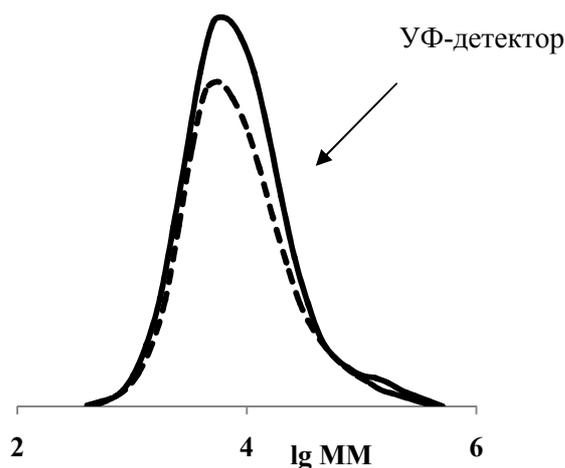


Рис. 2. Кривые ММР сополимеров стирол-ВБЭ: конверсия стирола 7 %

Сополимер стирол – ВБЭ, синтезированный при добавлении раствора стирола к ВБЭ (табл. 1, строка 3) содержит около 50 % стирольных звеньев. Анализ сополимера методом ГПХ с применением двойного детектирования показал, что общий сигнал от полимера с применением рефрактометрического детектора и УФ-детектора, селективном в отношении молекул с ароматическим кольцом, показал, что они совпадают по характеру кривых ММР. Это свидетельствует об однородности макромолекул по составу.

В случае мономерных пар стирола с АМА при использовании компенсационного способа в колбе (использовали раствор АМА в смеси гептан–толуол) образуется также как и при сополимеризации из мономерной смеси статистический сополимер. Причем, данные ЯМР C^{13} , полученные для сополимера стирол –БА, позволяют заключить, что он имеет преимущественно чередующуюся структуру (~ 58 %, табл. 1, сумма строк 3 и 4). Для определения характера распределения звеньев в сополимере проведен анализ содержания соответствующих триад для стирольного (BSB, SSB и SSS) и акрилатного (SBS, BBS и BBB) компонентов сополимера. Интегральные интенсивности соответствующих сигналов приведены в табл. 2 (образец 1). Таким образом, для сополимера стирол –БА установлено преимущественно чередующееся строение независимо от метода синтеза: из мономерной смеси или компенсационным способом. Однако при компенса-

онном способе практически отсутствует гель-эффект за счет равномерного дозирования стирола совместно с инициатором. Это является преимуществом метода в данном случае.

Мономерная пара БА – α -МС исследована также в условиях КС. Известно, что эта мономерная пара в отличие от АМА – ВАЭ или стирол – ВАЭ является системой, способной к чередующейся сополимеризации из мономерной смеси, так как относительные активности данных сомономеров близки к нулю (табл. 1). Следует подчеркнуть, что α -МС не склонен к гомополимеризации в условиях радикального инициирования, так как имеет очень низкую предельную температуру равновесия реакций полимеризация – деполимеризация ($\sim 61^\circ\text{C}$) [14]. При осуществлении сополимеризации компенсационным способом по окончании дозирования БА (в колбе использовали раствор α -МС в бензоле) смесь выдерживали в течение 1 часа. Состав сополимера определяли методом ИК-спектроскопии. Основные характеристики сополимеров представлены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристики сополимеров α -МС-БА, полученных компенсационным методом

№ п/п	Соотношение бензол – БА – α -МС	Время синтеза, ч	Выход сополимера, %	M_n , Да	M_w/M_n	Доля БА в сополимере, мол. %
1	10:2:3	2	10	1600	3,6	62
2		5	15	3400	3,2	41
3	2:2:3	4	35	7700	2,2	47
4		6	55	9400	1,8	53
5		4*	75	14700	1,9	50

* синтез из мономерной смеси.

Из представленных данных видно, что сополимер α -МС – БА имеет близкий к эквимольному состав (табл. 3). При сопоставлении молекулярно-массовых характеристик сополимеров БА – α -МС, синтезированных в различных условиях, видно, что при компенсационной сополимеризации (табл. 3, строки 1–4) образуется сополимер с меньшей ММ, чем при процессе из мономерной смеси (табл. 3, строка 5).

На рис. 3, а для образца, выделенного при конверсии 15 % (строка 2, табл. 3), приведена хроматограмма, зарегистрированная с применением рефрактометрического и УФ-детекторов. Повторение формы кривой на двух детекторах свидетельствует о равномерности вхождения α -МС в сополимер. Это доказывает его композиционную однородность в части состава. В то же время высокое значение коэффициента полидисперсности (табл. 3, столбец 7, строки 1–2) отражает его неоднородность по ММ.

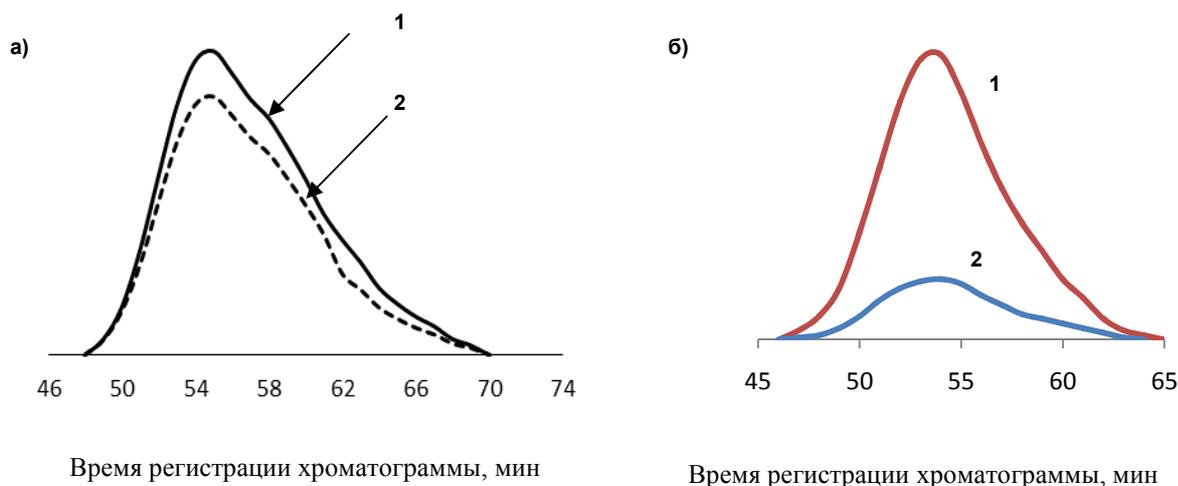


Рис. 3. Хроматограммы сополимера α -МС-БА (а), СХК-БА (б), зарегистрированные на рефрактометрическом (1) и УФ (2) детекторах

Для получения металлосодержащего сополимера на основе СХК и БА были также использованы методы синтеза из мономерной смеси и компенсационный – дозирование БА к раствору СХК. Полученные результаты показали, что полимеризация БА со СХК приводит к выходу сополимеров ~ 30–50 % как при дозировании в течение 10–20 мин и дальнейшей полимеризации при перемешивании в течение 1 часа, так и при полимеризации из мономерной смеси в течение того же времени. Для качественного изучения строения и идентификации полученных металлосодержащих сополимеров использован метод ИК-спектроскопии. Присутствие характерных полос поглощения в области колебаний бензольного кольца (валентные колебания С–Н связи при sp^2 -гибридном атоме углерода – 3026 см^{-1} ; валентные колебания С=C-скелета при 1452 см^{-1} и неплоские деформационные колебания =С–Н при 700 см^{-1}), а также два очень сильных сигнала при 1961 см^{-1} и 1877 см^{-1} , относящихся к хромтрикарбонильной группе, подтверждают образование фрагментов СХК в полимере, а полосы поглощения при 1724 см^{-1} и 1163 см^{-1} свидетельствуют о присутствии групп –С=О и –С–О–, соответственно, т. е. сложноэфирной группировки полибутилакрилата.

Методом спектрофотометрического анализа было определено содержание хрома и рассчитано содержание аренхромтрикарбонильных фрагментов в образцах сополимеров. Оказалось, что в случае КС сополимер содержит ~ 20 % СХК, а из мономерной смеси – ~50 % СХК. Результаты были подтверждены методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Оригинальны данные исследования ММР сополимеров методом ГПХ с двойным детектированием с использованием рефрактометрического и УФ-детектора. Кривые для компенсационной и полимеризации из мономерной смеси идентичны по характеру. Коэффициенты полидисперсности M_w/M_n имеют невысокие значения 2,1–2,2. На рис. 3, б приведена хроматограмма для сополимера, синтезированного КС. Очевидно, что звенья СХК в сополимере, улавливаемые УФ-детектором (рис. 3, кривая 2) равномерно распределяются в сополимере БА – СХК (кривая 1) на протяжении всего времени полимеризации. Возможно это связано с особенностями роста полимерной цепи при сополимеризации СХК с алкил(мет)акрилатами. Ранее на примере пары ММА – СХК нами было показано [13], что в этом случае исходные мономеры образуют комплекс донорно-акцепторного типа, вероятные структуры комплексов для данной пары мономеров представлены на рис. 4. Последний и присоединяется к растущему радикалу.

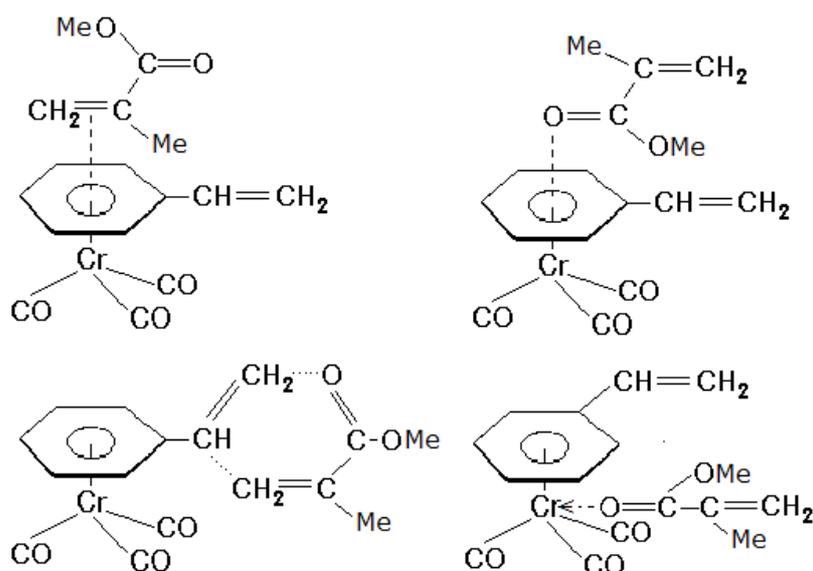
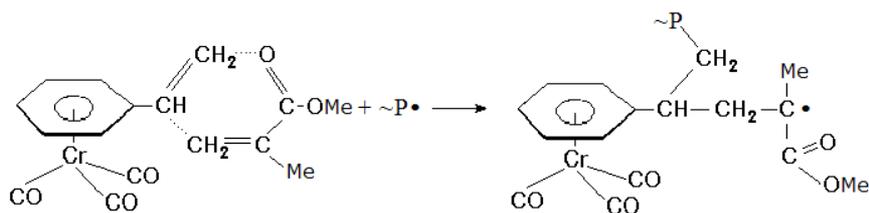


Рис. 4. Схематичное строение комплексов донорно-акцепторного типа, образование которых возможно при сополимеризации СХК и АМА

Рост цепи в таком случае происходит в результате присоединения к концевому радикалу комплекса, образованного мономерами, и на конце полимерной цепи всегда будет находиться полиметилметакрилатный радикал. На примере СХК рост цепи представлен на схеме:



где $\sim P\bullet$ – растущий макрорадикал.

В случае сополимеризации пары БА – СХК независимо от условий синтеза мы получили композиционно-однородный сополимер.

Заключение

Таким образом, применение компенсационного способа позволило получить преимущественно композиционно-однородные сополимеры для всех пар мономеров: стирол – винилбутиловый эфир, стирол – бутилакрилат, α -метилстирол – бутилакрилат, стирихромтрикарбонил–бутилакрилат, что подтверждено при изучении состава и строения сополимеров методами спектроскопии ИК, ЯМР C^{13} и ГПХ с двойным детектированием (рефрактометрическим и УФ). Показано, что природа мономеров определяет условия процесса, конверсию мономеров и состав сополимера.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (задание № 2014/134, соглашение от 27 августа 2013 г. № 02.В.49.21.0003) с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (проект RFMEF159414X0005).

Литература

1. 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.
2. 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.
3. Влияние молекулярной массы сополимеров винилбутиловый эфир – смесь сложных эфиров спиртов фракции C_8 – C_{10} 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.
4. Модификаторы вязкости на основе сополимеров винилизобутилового эфира для смазочных масел / Е.В. Гераськина, Ю.О. Маткивская, Е.П. Чухманов и др. // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. – С. 1609–1614.
5. 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. – С. 1505–1510.
6. Вайсбергер, А.Б. Органические растворители / А.Б. Вайсбергер. – М.: ИЛ, 1975. – 332 с.
7. Organometallic n-Complexes. XX. The Preparation of Styrenetricarbonylchromium / M.D. Rausch, G.A. Moser, E.J. Zaiko et al. // J. Organometal. Chem. – 1970. – V. 23, N. 1. – P. 185–191.
8. Борисова, Л.Н. Спектрофотометрическое определение ртути и хрома в металлоорганических соединениях из одной навески / Л.Н. Борисова, Т.В. Гусева // Химия элементоорганических соединений

соединений: межвузовский сборник. – Горький: Горьковский государственный университет, 1978. – Вып. 6. – С. 78–80.

9. Беленький, Б.Г. Хроматография полимеров / Б.Г. Беленький, Л.З. Виленчик. – М.: Химия, 1978. – 344 с.

10. Аракелов, Г.Г. Простые виниловые эфиры / Г.Г. Аракелов, В.Е. Бадалян, С.С. Хачатрян. – М.: НИИТЭХИМ. – 28. – (Обзор. инф серия «Полимеризационные пластмассы»).

11. Khomutov, A.M. Reactivity of Vinyl Ethers in Copolymerization / A.M. Khomutov // Polym. Sci. U.S.S.R. –1964. – V. 5, N. 2. – P. 181–187.

12. McManus, M.A. Copolymerization of Alpha-methyl Styrene with Butyl Acrylate in Bulk / M.A. McManus, A. Penlidis, M.A. Dube // Polymer. – 2002. – V. 43, N. 5. – P. 1607–1614.

13. Синтез сополимеров на основе арентрикарбонильных комплексов хрома и акрилатов / Д.Ф. Гришин, Л.Л. Семенычева, И.С. Ильичев и др. // Высокомолек. соед. – 2000. – Т. 42 А. – № 4. – С. 594–601.

14. Оудиан, Д. Основы химии полимеров / Д. Оудиан. –М.: Мир, 1974. – 614 с.

15. Ziaee, F. Kinetic Investigation and Characterization of Styrene Butyl Acrylate Solution Copolymerization / F. Ziaee, M. Nekoomanesh // Iranian Polymer Journal. – 1999. – V. 8, N. 2. – P. 83–90.

Семенычева Людмила Леонидовна – доктор химических наук, доцент, заведующий 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

Артемов Александр Николаевич – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза), Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Ю.А. Гагарина, 23. E-mail: artemov.alexandr2017@yandex.ru

Мойкин Алексей Анатольевич – кандидат химических наук, докторант лаборатории нефтехимии НИИ химии Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Ю.А. Гагарина, 23. E-mail: moykin@mail.ru

Маткивская Юлия Олеговна – аспирант лаборатории нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Ю.А. 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. 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Ю.А. Гагарина, 23. E-mail: nata-bog-2005@mail.ru

Гераськина Евгения Викторовна – аспирант лаборатории нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Ю.А. Гагарина, 23. E-mail: geraskinaev@mail.ru

Поступила в редакцию 3 марта 2016 г.

SYNTHESIS OF COPOLYMER OF STYRENE AND ITS ANALOGS COMPENSATION METHOD

L.L. Semenycheva, llsem@yandex.ru

A.N. Artemov, artemov.alexandr2017@yandex.ru

A.A. Moykin, moykin@mail.ru

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

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

E.V. Geraskina, geraskinaev@mail.ru

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

The conditions for carrying out the compensation copolymerization of styrene and its analogs: α -methylstyrene and stirohromtrikarbonil. For the process of controlled conversion of the monomers, the composition and structure of the copolymers. Analysis of the copolymers with modern physical and chemical methods has allowed to establish largely homogeneous compositional structure of the copolymers.

Keywords: styrene, α -methylstyrene, stirohromtrikarbonil, vinyl butyl ether, butyl acrylate, compensation method, C^{13} NMR spectroscopy, gel permeation chromatography, compositionally homogeneous structure.

References

1. 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.
2. 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.
3. Semenycheva L.L., Geras'kina E.V., Kazancev O.A., Sivohin A.P., Samodurova S.I., Moykin A.A. [Effect of Polymer Molecular Weight Vinyl Butyl Ether Ester – Mixture of Alcohols C_8 – C_{10} Fraction of Acrylic Acid in Their Thickening Effect and Resistance to Mechanical Degradation in Mineral Oils]. *Neftepererabotka i neftehimiya* [Refining and Petrochemicals], 2013, no. 11, pp. 32–34. (in Russ.)
4. 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.
5. Semenycheva L.L., Geras'kina E.V., Matkivskaya Yu.O., Moykin A.A., Kurskii Yu. A. Structure of the Copolymers of Alkyl Methacrylate and Vinyl Alkyl Ethers, Novel Viscosity Modifiers of Lubricating Oils. *Rus. J. Appl. Chem.*, 2015, vol. 88, pp. 1686–1691. DOI:10.1134/S1070427215100213.
6. Weissberger A., Proskauer E., Riddick J., Toops E. *Organic Solvents*. Intersci. Publ., Inc., New York, 1955. 365 p.
7. Rausch M.D., Moser G.A., Zaiko E.J., Lippman A.L. Jr. Organometallic n-complexes. XX. The preparation of styrenetricarbonylchromium. *J. Organometal. Chem.* 1970, vol. 23, no. 1, pp. 185–191. DOI:10.1016/S0022-328X(00)92813-4.
8. Borisova L.N., Guseva T.V. [Spectrophotometric Determination of Mercury and Chlorine in the Organometallic Compounds of a Sample] *Khimiia elementoorganicheskikh soedinenii: Mezhevuzovskii sbornik, Gor'kii: Gor'kovskii gosudarstvennyi universitet* [Chemistry of organometallic compounds: Interuniversity collection of Gorky: Gorky State University], 1978, vol. 6, pp. 78–80. (in Russ.)

9. Belen'kij B.G., Vilenchik L.Z. *Hromatografija polimerov* [Chromatography Polymers]. M.: Himija, 1978. 344 p.
10. Arakelov G.G., Badalyan V.E., Khachatryan S.S. [Vinyl Ethers]. Review [Prostye vinilovye efiry]. Information Series, "Polymerization Plastics". Moscow, NIITEHIM Publ., 1979. 28 p.
11. Khomutov A.M. Reactivity of vinyl ethers in copolymerization. *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1964, vol. 5, no. 2, pp. 181–187.
12. McManus M.A., Penlidis A., Dube M.A. Copolymerization of Alpha-methyl Styrene with Butyl Acrylate in Bulk. *Polymer*, 2002, vol. 43, no. 5, pp. 1607–1614. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00738-8.
13. Grishin D.F., Semenycheva L.L., Ilicheva I.S., Artemov A.N., Lopatin M.A. Synthesis Arentri-karbonilnyh Copolymers Based on Acrylates, and Chrome Complexes. *Polymer Science Series A*, 2000, vol. 42, no. 4, pp. 378–383.
14. Odian G. Principles of Polymerization. New York: McGraw-Hill book company, 1970. 812 p.
15. Ziaee F., Nekoomanesh M. Kinetic Investigation and Characterization of StyreneButyl Acrylate Solution Copolymerization. *Iranian Polymer Journal*, 1999, vol. 8, no. 2, pp. 83–90.

Received 3 March 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Синтез сополимеров стирола и его аналогов компенсационным способом / Семеньчева Л.Л., Артемов А.Н., Мойкин А.А. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 2. – С. 5–14. DOI: 10.14529/chem160201

FOR CITATION

Semenycheva L.L., Artemov A.N., Moykin A.A., Matkivskaya Yu.O., Valetova N.B., Geraskina E.V. Synthesis of Copolymer of Styrene and Its Analogs Compensation Method. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 2, pp. 5–14. DOI: 10.14529/chem160201
