

ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ПАРАМЕТРОВ СОПОЛИМЕРОВ АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ С ВИНИЛАЛКИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ КОМПЕНСАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

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

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

Для установления причин образования заметной низкомолекулярной фракции при компенсационной сополимеризации бутилакрилата с винилбутиловым эфиром в кипящем мономере получены новые данные при сравнении процесса из мономерной смеси в ампулах и в кипящем мономере при иницировании динитриломазоизомазляной кислоты, а также компенсационным способом в присутствии триалкилборана. Анализ молекулярно-массовых характеристик свидетельствует о том, что при удалении следов кислорода воздуха при вакуумировании и за счет взаимодействия с триалкилбораном образуется сополимер большей молекулярной массы в сравнении с аналогом, синтезированным в присутствии следов кислорода.

Ключевые слова: бутилакрилат, бутилвиниловый эфир, компенсационный способ, низкомолекулярная фракция, молекулярно-массовое распределение, следы кислорода воздуха, динитриломазоизомазляной кислоты, триэтилборан.

Введение

В работах [1–5] представлены данные о синтезе композиционно однородных сополимеров алкил(мет)акрилатов (АМА) с винилалкиловыми эфирами (ВАЭ) методом компенсационной сополимеризации. Исследования молекулярно-массовых характеристик сополимеров ВАЭ с бутилакрилатом (БА) показали, что в указанных условиях образуются сополимеры, с ММ ~15 000–100 000 невысокой полидисперсности, имеющие унимодальное молекулярно-массовое распределение (ММР). При этом было установлено, что отличительной особенностью кривых ММР для всех исследованных образцов является наличие заметного низкомолекулярного плеча.

Целью данной работы явилось получение данных для установления природы возникновения низкомолекулярной фракции при компенсационной сополимеризации виниловых мономеров.

Экспериментальная часть

Синтез сополимеров в ампулах

Подготовку образцов для полимеризации в массе мономера проводили следующим образом: точные количества мономеров и инициатора помещали в стеклянные ампулы, освобождались от кислорода, замораживая реакцию смесь в жидком азоте и откачивая до остаточного давления <1,3 Па. Ампулы запаивали и затем проводили полимеризацию при строго определенной температуре. Для этого ампулу помещали в термостат на заданное время, по истечении которого ампулу вынимали и замораживали в жидком азоте для прерывания полимеризации.

С целью очистки синтезируемых сополимеров от остатков мономеров образцы переносили во взвешенные стаканчики и сушили при пониженном давлении до постоянного веса.

Конверсию мономеров определяли гравиметрически, степень конверсии рассчитывали по формуле

$$P = m_{\text{сопол}} \cdot 100 \% / (m_{\text{мон акт}} + m_{\text{мон неакт}}), \quad (1)$$

где $m_{\text{сопол}}$ – масса сополимера, г; $m_{\text{мон акт}}$ – масса активного мономера, г; $m_{\text{мон неакт}}$ – масса неактивного мономера, соответствующая массе активного мономера при их эквимольном соотношении, г.

Синтез сополимеров компенсационным методом

Синтез сополимеров проводили в четырехгорлой колбе, помещенной в термостат, снабженной обратным холодильником, лопастной мешалкой, термопарой и отводом для ввода реактивов [1, 2]. В колбу помещали точную навеску неактивного мономера или его раствора и нагревали смесь при перемешивании до кипения. Через отвод для ввода проб с применением капельной воронки дозировали раствор точной навески инициатора в активном мономере (или его растворе). По истечении заданного времени синтеза колбу охлаждали с применением водяной бани (40 °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.

Синтез сополимеров в колбе из мономерной смеси

Синтез сополимеров проводили в четырехгорлой колбе, помещенной в термостат, снабженной обратным холодильником, лопастной мешалкой, термопарой и отводом для ввода реактивов, с применением датчика температуры внутри колбы [5].

В колбу помещали точную навеску неактивного мономера и нагревали смесь при перемешивании до кипения. Через отвод для ввода проб вносили раствор точной навески инициатора в активном мономере. По истечении заданного времени синтеза колбу охлаждали с применением водяной бани (40 °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 гравиметрически, степень конверсии рассчитывали по формуле (1).

Определение молекулярно-массовых характеристик полимеров методом ГПХ

Молекулярную массу (ММ) и ММР сополимеров определяли на установке с набором из 5 стирогелевых колонок с диаметром пор 10⁵, 3·10⁴, 10⁴, 10³ и 250 Å (Waters, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403 и УФ-детектор UV-101 (Waters). Элюентом служил тетрагидрофуран. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола (ПСТ) [6].

Расчет значений ММ для сополимеров с АМА проводили по стандартной формуле [6] с применением значений констант Марка – Куна – Хаувинка для АМА и стирола

$$\log M(\text{сополимера}) = \frac{1 + \alpha(\text{ПСТ})}{1 + \alpha(\text{полиАМА})} \log M(\text{ПСТ}) + \frac{1}{1 + \alpha(\text{полиАМА})} \log \frac{K(\text{ПСТ})}{K(\text{полиАМА})} \quad (2)$$

Обсуждение результатов

Характерный вид кривых ММР при компенсационной сополимеризации АМА с ВБЭ приведен на рис. 1 [1].

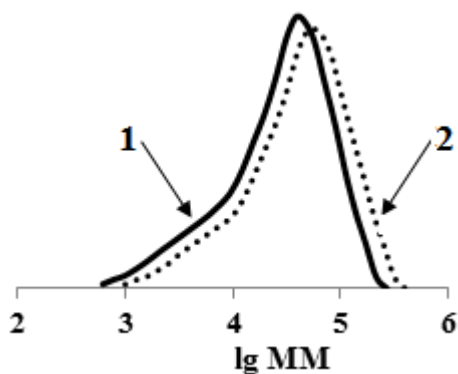


Рис. 1. Кривые ММР для сополимера БА-ВБЭ, полученных при дозировании БА в течение 7 и 20 минут (1 и 2, соответственно) [1]

Видно, что кривые ММР имеют низкомолекулярное плечо (рис. 1). На наш взгляд, это связано с участием следов кислорода в радикальных превращениях в процессе полимеризации. Как известно [7], кислород взаимодействует с растущим углерод-центрированным радикалом с образованием перокси-радикала (схема 3), участвующего в дальнейшем в процессе образования олигомерных и полимерных продуктов (схема 4).



Нужно учитывать также, что константа скорости взаимодействия углерод-центрированного радикала смономером имеет значение $k \approx 10^2$ [8], в то время как для перокси-радикала R-O-O эта величина имеет значение $k \approx 10^{-1} - 10^1$ и с течением времени вклад данно-

го процесса становится более значимым, проявляясь, в том числе, в виде уширения ММР полимеров и увеличении их коэффициентов полидисперсности.

В связи с тем, что дозирование АМА, а, следовательно, и введение следов кислорода в полимеризат происходит практически в течение всего процесса синтеза, а активность таких пероксид-радикалов отлична от углерод-центрированных, образование низкомолекулярного полимера наблюдается с ростом конверсии мономеров.

Для подтверждения предположения об образовании низкомолекулярного полимера за счет следов кислорода при осуществлении полимеризации в кипящем мономере при введении сложного эфира была проведена серия экспериментов, в которых сополимеризацию БА и ВБЭ осуществляли двумя способами за одно и то же время:

- 1) в кипящем ВБЭ (БА введен в кипящий мономер одновременно);
- 2) в дегазированной ампуле при температуре кипения ВБЭ.

Фактически процесс и в том и другом случае проходит в сравнимых условиях из мономерной смеси БА : ВБЭ = 1 : 4, но во втором случае в процессе формирования макромолекул участвуют следы кислорода воздуха, которые могут участвовать в реакциях зарождения и передачи цепи. Результаты анализа состава и молекулярно-массовых параметров образующихся сополимеров приведены в табл. 1, кривые ММР образцов – на рис. 2.

Таблица 1

Результаты анализа состава и молекулярно-массовых параметров сополимеров, полученных из мономерной смеси БА и ВБЭ (1:4) в присутствии ДАК* (0,015 мол. %)

Метод	Конверсия по активному мономеру	Соотношение звеньев БА:ВБЭ (по данным ИК-спектроскопии)	M_n , Да	M_w , Да	PDI
В колбе	~50	70:30	36400	96300	2,6
В ампуле	~50	70:30	54600	125600	2,3

* В данном случае концентрация ДАК в эксперименте была снижена в 10 раз по сравнению с экспериментами компенсационным способом до 0,015 мол. % для избежания резких изменений параметров системы (вязкость, температура) при полимеризации из мономерной смеси.

Из представленных данных хорошо видно, что кривая ММР сополимера БА-ВБЭ, синтезированного в отсутствие вакуумирования (рис. 2, кривая 1), имеет низкомолекулярное плечо и, соответствующие этому, меньшие значения молекулярной массы (ММ) и больший коэффициент полидисперсности (см. табл. 1) в отличие от сополимера, синтезированного в тех же условиях в ампуле. С увеличением времени синтеза при компенсационной сополимеризации, обусловленным необходимостью постепенного дозирования, влияние кислорода на процесс несколько увеличивается. Сополимеры БА-ВБЭ, ММР которых представлены на рис. 1, имеют более выраженное низкомолекулярное плечо, связанное с иницированием перокси-радикалами процесса образования макромолекул.

Для подтверждения предположения об образовании низкомолекулярного полимера за счет следов кислорода при осуществлении полимеризации в кипящем мономере при введении БАЭ к АМА были получены данные при компенсационной полимеризации АМА с ВАЭ с использованием в качестве инициатора триалкилборана и исследованы их молекулярно-массовые параметры. Соинициатором триалкилборанов в данном случае будет кислород воздуха, присутствующий в реакционной смеси в незначительных количествах. Хорошо известно [10], что кислород при введении триалкилборана очень быстро расходуется в реакционной смеси. Автоокисление начинается с гомолитического замещения S_{R2} кислородом алкильного радикала в триалкилборане (схема 5). Образовавшийся алкильный радикал взаимодействует со следующей молекулой кислорода, образуя пероксид-радикал (схема 6), который далее может реагировать с исходным триалкилбораном (схема 7), продолжая цепную реакцию (8). Затем моноалкилпе-

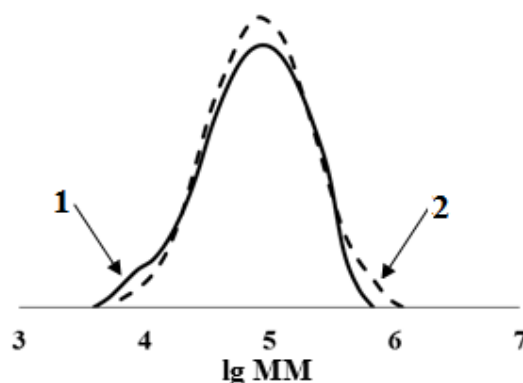


Рис. 2. ММР сополимеров БА-ВБЭ, синтезированных из мономерной смеси в колбе (1) и в ампуле (2)

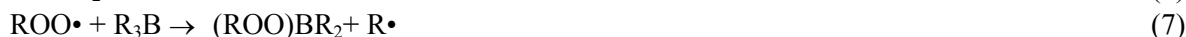
Органическая химия

роксидборан реагирует с кислородом с образованием диалкилпероксидборана (схема 9) или с исходным триалкилбораном (схема 10). В последнем случае продуктом является диалкилалкоксиборан $(RO)BR_2$, способный далее реагировать с кислородом, образуя в конечном итоге триалкилборат $B(OR)_3$ (схема 11) [9]:

Инициирование:



Рост цепи:



Последующие реакции



Таким образом, за счет связывания кислорода в реакционной смеси при инициировании триалкилбораном можно ожидать заметного уменьшения низкомолекулярной фракции в сополимере. Экспериментальные данные были получены при инициировании сополимеризации БА с ВиБЭ и триэтилбораном (ТЭБ). Как отмечалось ранее [10], такой сополимер имеет состав идентичный сополимеру, полученному при инициировании ДАК. При анализе молекулярно-массовых параметров сополимеров, полученные при инициировании ДАК и ТАБ были выявлены определенные различия. Так, ММ сополимера, синтезированного в присутствии ТЭБ при сравнимой конверсии значительно выше, чем для такового, полученного с использованием ДАК (табл. 2), строки 1 и 2 соответственно, а коэффициент полидисперсности M_w/M_n заметно ниже. Это свидетельствует о том, что в присутствии ТЭБ получается более однородный по ММ и более высокомолекулярный полимер.

Таблица 2

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров БА-ВиБЭ, полученных компенсационным методом при общем соотношении мономеров 1:4 в присутствии ДАК и ТЭБ при кипении ВиБЭ

№ п/п	Инициатор	Конверсия БА, %	M_n , Да	M_w , Да	M_w/M_n
1	ТЭБ*	25–30	61000	149000	2,4
2	ДАК		21200	93100	4,3
3		73	103900	4,0	
4		87	121800	2,8	
5		98	55000	126500	2,3

* Процесс проходит до конверсии ~30 %.

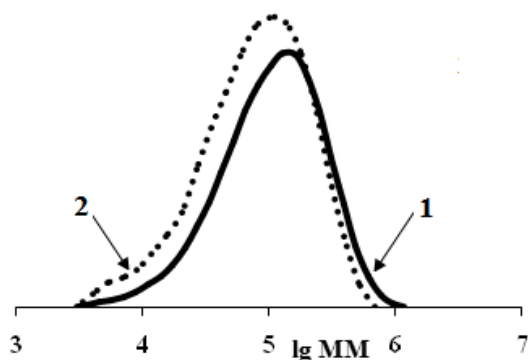


Рис. 3. Кривые ММР для сополимера БА-ВиБЭ полученных компенсационным методом при общем соотношении мономеров 1:4 в присутствии ТЭБ (1) и ДАК (2) [4] (0,15 мол. %) при кипении ВиБЭ

При сравнении кривых ММР сополимеров БА-ВиБЭ с близкими значениями ММ и коэффициентов полидисперсности, полученных в присутствии ДАК и ТЭБ (рис. 3) видно, что сополимер для случая с ТЭБ имеет не только меньшее низкомолекулярное плечо, но и кривую ММР, значительно смещенную в область больших ММ в сравнении с аналогом, полученным в присутствии ДАК. Эти данные подтверждают предположение об образовании низкомолекулярного полимера за счет следов кислорода при осуществлении полимеризации в кипящем мономере при введении БАЭ к АМА при инициировании ДАК.

Заключение

Для сополимеризации бутилакрилата с бутилвиниловым эфиром получены новые данные при сравнении процесса из мономерной смеси в ампулах и в кипящем мономере при инициировании динитриломазоизомаэляной кислоты, а также компенсационным способом в присутствии триалкилборана-триэтилбора. При анализе молекулярно-массовых характеристик установлено, что при инициировании ДАК образуются сополимеры, имеющие в случае синтеза при кипении винилбутилового эфира заметно большую низкомолекулярную фракцию в сравнении с таковой, полученным при вакуумировании. Соплимер бутилакрилата с винилбутиловым эфиром, синтезированный при инициировании триэтилбораном, образующим радикальные частицы за счет кислорода воздуха в реакционной смеси, имеет большую молекулярную массу и кривую молекулярно-массового распределения практически без низкомолекулярного плеча в отличие от аналога, полученного в присутствии динитрилазоизомаэляной кислоты. Полученные данные убедительно доказывают тот факт, что низкомолекулярная фракция при компенсационной сополимеризации бутилакрилата с винилбутиловым эфиром в кипящем мономере образуется за счет кислорода, растворенного в реакционной смеси.

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-*n*-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 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.
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. Determination of Free-Radical Propagation Rate Coefficients of Butyl, 2-Ethylhexyl, and Dodecyl Acrylates by Pulsed-Laser Polymerization / S. Beuermann, D.A. Paquet, J.H. McMinn et al. // Macromol. – 1996. – V. 29. – P. 4206–4215.
7. Могилевич, М.М. Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений / М.М. Могилевич, Е.М. Плисс. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
8. Nonhebel, D. C. Radicals / D.C. Nonhebel, J.M. Tedder, J.C. Walton. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1979. – 220 p.
9. Системы органобораны – кислород воздуха как нетрадиционные инициаторы радикальной полимеризации / М.Ю. Заремский, Е.С. Гарина, М.Е. Гурский, Ю.Н. Бубнов // Высокомолекулярные соединения. – 2013. – Т. 55, № 5. – С. 601–624.
10. Influence of Synthesis Conditions on Composition of Alkyl (Meth)Acrylate–Vinyl Alkyl Ether Copolymers / Semenycheva L.L., Kuznetsova Yu.L., Geraskina E.V. et al. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2015. – Т. 7, № 4. – С. 59–65. DOI: 10.14529/chem150408.

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

Гераськина Евгения Викторовна – кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: geraskinaev@mail.ru

Маткивская Юлия Олеговна – аспирант 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 2 сентября 2016 г.

DOI: 10.14529/chem160404

FEATURES OF CHAIN-LENGTH PARAMETERS OF ALKYL METHACRYLATE COPOLYMERS WITH VINYL ALKYL ESTERS SYNTHESIZED BY COMPENSATION METHOD

L.L. Semenycheva, llsem@yandex.ru

A.A. Moykin, moykin@mail.ru

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

E.V. Geraskina, geraskinaev@mail.ru

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

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

In order to determine what is responsible for formation of significant low-molecular fraction at compensation copolymerization of butyl acrylate with vinyl butyl ether in the boiling monomer, the new data have been obtained. The processes of synthesis from the monomer mixture in ampoules, from the boiling monomer with azobisisobutyronitriles initiator, and by compensation method in the presence of trialkylborane have been compared. The analysis of chain-length characteristics testifies that the removal of atmospheric oxygen traces during degassing and interaction with trialkylborane results in the copolymer with greater molecular mass compared to its analogue synthesized in the presence of oxygen traces.

Keywords: butyl acrylate, butyl vinyl ether, compensation method, low-molecular fraction, molecular mass distribution, traces of atmospheric oxygen, azobisisobutyronitrile, triethylborane.

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., Moikin 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., Moikin 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., Moikin A.A. Effect of Polymer Molecular Weight Vinyl Butyl Ether Ester -Mixture of Alcohols C₈-C₁₀ Fraction of Acrylic Acid in Their Thickening Effect and Resistance to Mechanical Degradation in Mineral Oils. *Neftepererabotka i neftehimija [Refining and Petrochemicals]*, 2013, no. 11, p. 32.

4. Geraskina E.V., Matkivskaya Yu.O., Chukhmanov E.P., Moikin A.A., Semenycheva L.L. Viscosity Modifiers Based on Vinyl Isobutyl Ether Copolymers for Lubricating Oils. *Rus. J. Appl. Chem.*, 2014, vol. 87, pp. 1609–1614. DOI: 10.1134/S1070427214110135.

5. Semenycheva L.L., Geras'kina E.V., Matkivskaya Yu.O., Moikin 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.

6. Beuermann S., Paquet D.A., McMinn J.H., Hutchinson R.A. Determination of Free-Radical Propagation Rate Coefficients of Butyl, 2-Ethylhexyl, and Dodecyl Acrylates by Pulsed-Laser Polymerization. *Macromol.*, 1996, vol. 29, pp. 4206–4215. DOI: 10.1021/ma960081c

7. Mogilevich M.M., Pliss E.M. *Okislenie i okislitel'naja polimerizacija nepredel'nyh soedinenij* [Oxidation and Oxidative Polymerization of Unsaturated Compounds]. Moscow, Himija, 1990. 240 p.

8. Nonhebel D.C., Tedder J.M., Walton J.C. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1979. 220 p.

9. Zaremski M.Yu., Garina E.S., Gurskii M.E., Bubnov Yu.N. Organoboranes-Atmospheric Oxygen Systems as Unconventional Initiators of Radical Polymerization. *Polymer Science. Series B*, 2013, vol. 55, no. 5–6, pp. 304–326. DOI: 10.1134/S1560090413050072

10. Semenycheva L.L., Kuznetsova Yu.L., Geraskina E.V., Matkivskaya Yu.O., A.A. Moikin. Influence of Synthesis Conditions on Composition of Alkyl (Meth)Acrylate-Vinyl Alkyl Ether Copolymers. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2015, vol. 7, no. 4, pp. 59–65. DOI: 10.14529/chem150408.

Received 2 September 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Особенности молекулярно-массовых параметров сополимеров алкилметакрилатов с винилалкиловыми эфирами, синтезированных компенсационным методом / Л.Л. Семенычева, А.А. Мойкин, Н.Б. Валетова и др. Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 4. – С. 31–37. DOI: 10.14529/chem160404

FOR CITATION

Semenycheva L.L., Moikin A.A., Valetova N.B., Geraskina E.V., Matkivskaya Yu.O. Features of Chain-Length Parameters of Alkyl Methacrylate Copolymers with Vinyl Alkyl Esters Synthesized by Compensation Method. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 4, pp. 31–37. DOI: 10.14529/chem160404