

Оригинальная статья / Original article

УДК 547.542.21:678.8

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-14-20>

Сульфонатсодержащие сополимеры на основе винилиденхлорида и стирола

© А.С. Урумов, Н.С. Шаглаева, Т.А. Подгорбунская, В.В. Баяндин

Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Российская Федерация

Резюме: Поливинилхлорид и поливинилиденхлорид не имеют коммерческого применения в чистом виде из-за высокой температуры размягчения (185–200 °C) и отсутствия подходящего растворителя для получения покрытия (пленки) из растворов. Поэтому винилхлорид и винилиденхлорид используются в основном для получения сополимеров, которые имеют более низкую температуру текучести и лучшую растворимость, чем гомополимеры. Полимерные материалы на основе сополимеров винилхлорида и винилиденхлорида находят самое широкое применение, наблюдается устойчивая тенденция к увеличению их производства. В последнее время интенсивно развиваются исследования по прививке мономера на полимерную основу сополимеров винилхлорида и винилиденхлорида путем образования на ней свободных радикалов в результате реакции переноса атома хлора на инициирующий агент с последующим сульфированием. Мембранны, полученные из растворов привитых сополимеров, имеют высокие значения протонной проводимости, поэтому их использование в топливных элементах является перспективным. Для создания таких мембран необходимо проведение исследований по синтезу сополимеров винилиденхлорида и замещению атомов хлора в этих сополимерах на сульфокислотные группы. В рамках данной работы радикальной сополимеризацией получены сополимеры винилиденхлорида со стиролом и исследовано замещение атомов хлора в синтезированном сополимере на сульфокислотные группы. Состав и строение сополимеров охарактеризованы с помощью данных элементного анализа и ИК-спектроскопии. Значения констант сополимеризации свидетельствуют о большей реакционной способности стирола по сравнению с винилиденхлоридом. Установлено, что реакция взаимодействия сополимера винилиденхлорида и стирола с сульфиодом натрия сопровождается дегидрохлорированием винилиденхлоридных звеньев. Образующиеся в результате элиминирования двойные связи в макромолекуле приводят к пространственным структурам модифицированного сополимера.

Ключевые слова: винилиденхлорид, стирол, радикальная сополимеризация, константы сополимеризации, дегидрохлорирование, сульфирование

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-08-00342).

Информация о статье: Дата поступления 25 марта 2019 г.; дата принятия к печати 25 февраля 2020 г.; дата онлайн-размещения 31 марта 2020 г.

Для цитирования: Урумов А.С., Шаглаева Н.С., Подгорбунская Т.А., Баяндин В.В. Сульфонатсодержащие сополимеры на основе винилиденхлорида и стирола // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10, № 1. С. 14–20. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-14-20>

Vinylidene chloride- and styrene-based sulphonate-containing copolymers

Andrey V. Urumov, Nina S. Shaglaeva, Tatiana A. Podgorbunskaya,
Victor V. Bayandin

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

Abstract: Bare polyvinyl chloride (PVC) and polyvinylidene chloride are not commercially used due to their high softening point (185–200 °C) and the absence of a suitable solvent for obtaining coatings (films) from their solu-

tions. Therefore, vinyl chloride and vinylidene chloride are mainly applied in the production of copolymers having a lower pour point and better solubility as compared to homopolymers. Polymer materials based on copolymers of vinyl chloride and vinylidene chloride are widely used in a number of industrial applications. Recent research has been focused on monomer rafting onto a vinyl chloride and vinylidene chloride copolymer base by the formation of free radicals as a result of the transfer reaction of a chlorine atom to an initiating agent followed by sulphonation. Membranes obtained from solutions of grafted copolymers possess high proton conductivity values resulting in their perspective application for fuel cell manufacture. In order to obtain such membranes, it is necessary to carry out studies on the synthesis of vinylidene chloride copolymers and the substitution of chlorine atoms with sulphonic acid groups in these copolymers. In the framework of this work, vinylidene chloride and styrene copolymers were obtained by radical copolymerisation. The substitution of chlorine atoms by sulphonic acid groups in the synthesised copolymer was studied. The composition and structure of the copolymers were characterised using elemental analysis and IR spectroscopy data. The copolymerisation values indicate a greater reactivity of styrene in comparison with vinylidene chloride. The interaction of a vinylidene chloride copolymer and styrene with sodium sulphide is accompanied by dehydrochlorination of vinylidene chloride units. The spatial modified copolymer structures are generated by double bonds formed as a result of elimination in a macromolecule.

Keywords: vinylidene chloride, styrene, radical copolymerisation, copolymerisation constants, dehydrochlorination, sulphonation

Acknowledgement: This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 19-08-00342/19).

Information about the article: Received March 25, 2019; accepted for publication February 25, 2020; available online March 31, 2020.

For citation: Urumov AV, Shaglaeva NS, Podgorbunskaya TA, Bayandin VV. Vinylidene chloride- and styrene-based sulphonate-containing copolymers. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotehnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020;10(1):14–20. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-14-20>

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилиденхлорид не находит широкого распространения из-за высокой температуры размягчения и близости ее к температуре разложения, что затрудняет его переработку в изделия.¹ Нерастворимость поливинилиденхлорида в органических растворителях также ограничивает области его применения. Сополимеризация винилиденхлорида с мономерами различной структуры позволяет устранить эти недостатки [1–10]. Сополимеры винилиденхлорида обладают такими ценными свойствами, как газонепроницаемость, огне-, тепло-, бензо-, маслостойкость и др.¹ Они используются для формования химически стойких высокопрочных волокон, производства искусственной кожи, упаковки пищевых продуктов, пропитки бумаги и картона. В последние годы возрос интерес к привитым сополимерам на основе винилиденхлорида и винилхлорида или других мономеров, что обусловлено возможностью их применения в качестве протонообменных мембран для топливных элементов [11–18]. Разработан метод прививки винилиденхлорида на поверхности или в объеме перфторированной мембранны (МФ-4СК) с последующим дегидро-

хлорированием привитого полимера. В результате этого формируются углеродные частицы в форме карбиноподобной фазы с сопряженными связями [17]. Полученные модифицированные мембранны обладают смешанной ион-электронной проводимостью. Введение углеродной фазы создает в материале мембранны дополнительно к существующей новую систему каналов, в которых коэффициенты самодиффузии близки к соответствующим характеристикам растворов КОН. В работе [18] получены протонообменные мембранны на основе прививки 4-сульфостирола к поливинилхлориду путем образования на поверхности полимера свободных радикалов в результате реакции переноса атома хлора на инициирующий агент с последующим сульфированием. Протонная проводимость данных мембран при комнатной температуре достигает 0,093 См·см⁻¹. Сополимеры винилиденхлорида, содержащие два активных атома хлора у одного и того же углерода, отличаются легкостью вступления в реакции замещения и поэтому являются перспективными объектами для получения привитых сополимеров.

¹ Wessling RA, Gibbs DS, Obi BE, Beyer DE, Delassus PT, Howell BA. Vinylidene Chloride Polymers. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. New York: John Wiley and Sons, 2002, vol. 4, p. 458–510. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst391>

До настоящего момента реакции нуклеофильного замещения атомов хлора в сополимерах на основе винилиденхлорида на функциональные группы не изучены. Эти обстоятельства определяют актуальность данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Винилиденхлорид – коммерческий продукт фирмы «Aldrich», использовали без дополнительной очистки. Стирол – промышленный мономер, очищали многократной перегонкой. Очистку динитрила азобисизомасляной кислоты проводили перекристаллизацией из этанола. В качестве растворителей использовали диметилсульфоксид и гексан, которые очищали перегонкой.

Вязкость растворов полимеров определяли методом разбавления в капиллярном вискозиметре Убеллоде при 25 °С.

Элементный анализ продуктов реакции проводили на газоанализаторе фирмы «Thermo Finnigan».

ИК-спектры сополимеров получены на спектрометре Specord IR-75 в таблетках KBr и в вазелиновом масле, а также на спектрометре IFS-25 (Bruker, Германия).

Сополимеризацию винилиденхлорида и стирола проводили в условиях свободнорадикального инициирования под действием динитрила азобисизомасляной кислоты при температуре 60 °С. Заполнение ампул осуществляли гравиметрическим способом. Дозирование винилиденхлорида проводили следующим образом: в ампулы загружали динитрил азобисизомасляной кислоты (инициатор) и стирол, затем ампулы охлаждали и приливали рассчитанное количество винилиденхлорида. Далее ампулы замораживали в жидком азоте, продували аргоном и отпайвали. Время сополимеризации – 6 ч. Охлажденные ампулы вскрывали. Полученные сополимеры растворяли в диметилсульфоксиде и осаждали гексаном. После многократного переосаждения сополимеры отфильтровывали и высушивали в вакуумном шкафу до постоянной массы.

Сульфирование сополимера винилиденхлорида и стирола, содержащего 39,33 мол. % звеньев винилиденхлорида, сульфитом натрия осуществляли в четырехгорлой колбе, снаб-

женной мешалкой, холодильником, капилляром для аргона и термометром. К 2 г сополимера, растворенного в 44 мл диметилсульфоксида, постепенно добавляли 2,5 г сухой соли сульфита натрия. Реакцию проводили при температуре 80 °С. Реакционную смесь выдерживали 6 ч в токе аргона при перемешивании. Выпавший осадок сульфированного сополимера отфильтровывали, промывали водой, спиртом и сушили в вакууме при 40 °С до постоянной массы. Выход продукта реакции составил 82 %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Радикальной сополимеризацией винилиденхлорида со стиролом получены порошкообразные продукты, содержащие звенья сомономеров (полоса поглощения связи C–Cl при 680 см⁻¹, полоса монозамещенного бензольного кольца – 710 см⁻¹) и не содержащие остаточных двойных связей (отсутствие полос 859, 946, 1585 см⁻¹).

Как видно из таблицы, увеличение содержания винилиденхлорида в исходной смеси приводит к снижению выхода сополимера и характеристической вязкости продуктов реакции.

Необходимо отметить, что константы относительной реакционной способности винилиденхлорида и стирола, приведенные в Энциклопедии химической технологии¹ и в работе [19], отличаются. Данное расхождение в значениях констант сополимеризации ($\Gamma_{\text{винилиденхлорида}} = 0,1$; $\Gamma_{\text{стирола}} = 1,16$) можно объяснить неидентичностью условий проведения реакции сополимеризации. Константы сополимеризации мономеров, вычисленные из зависимости состава сополимера от содержания исходной смеси, указывают на меньшую активность винилиденхлорида по сравнению со стиролом в данном процессе и удовлетворительно согласуются с величинами, приведенными в¹.

Сульфирование сополимера винилиденхлорида и стирола, содержащего 39,33 мол. % звеньев винилиденхлорида, сульфитом натрия осуществляли в системе NaOH – диметилсульфоксид при мольном соотношении сополимер : NaOH, равном 1 : 0,5. Концентрация сополимера в диметилсульфоксиде составляла 4 %, соотношение сополимера и соли – эквимольное.

Сополимеризация винилиденхлорида со стиролом

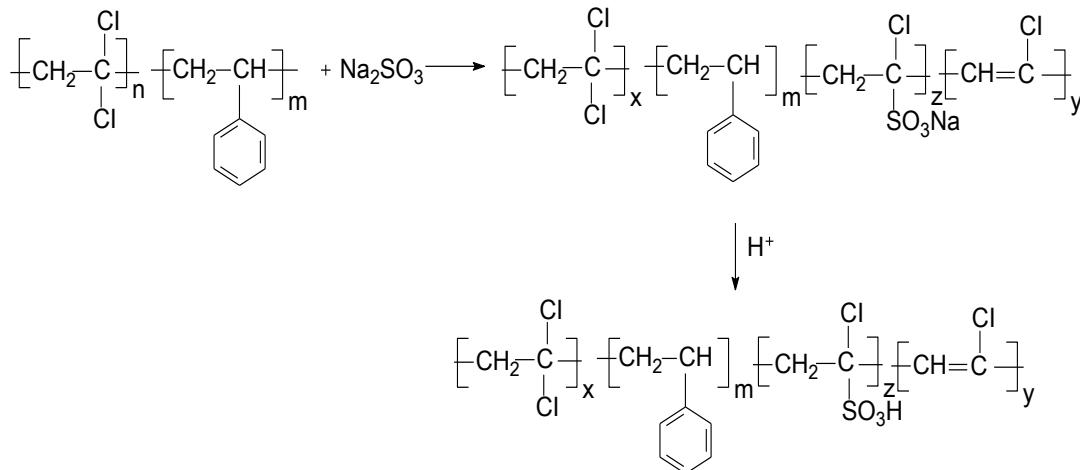
Copolymerization of vinylidene chloride with styrene

Состав исходной смеси, мол. %		Состав сополимера, мол. %		Выход, %	[η], дл/г
M ₁	M ₂	m ₁	m ₂		
90	10	62,20	37,80	49,8	0,19
80	20	59,18	40,82	58,9	0,20
60	40	39,33	60,67	66,5	0,23
50	50	30,15	69,85	77,2	0,30
40	60	25,08	74,92	82,0	0,39

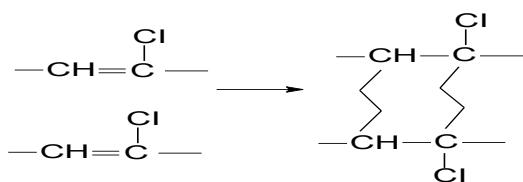
Примечание. M₁, m₁ – винилиденхлорид; M₂, m₂ – стирол, [η] – характеристическая вязкость.

Содержание серы в продукте реакции составляло 5,87 %. При проведении сульфирования сополимера наблюдалось выпадение его из реакционной смеси. Согласно данным ИК-спектроскопии и элементного анализа, макромолекулы модифицированных сополимеров содер-

жат винилиденхлоридные и стирольные звенья, винилиденхлоридные звенья, в которых атомы хлора замещены на сульфонатную группу, а также винилхлоридные блоки, образующиеся вследствие частичного дегидрохлорирования винилиденхлорида:



Образование нерастворимого сульфирированного сополимера объясняется протеканием реакции сшивки между дегидрохлорированными звеньями винилиденхлорида:



В литературе можно обнаружить данные, подтверждающие приведенную выше реакцию. Авторами работы [20] было установлено, что при нуклеофильном замещении атомов хлора в поливинилхлориде выделяющийся хлористый водород ускоряет процесс элиминирования, что подавляет реакцию замещения, и поэтому наб-

людается выпадение полимера из реакционной смеси, которое является следствием интенсивного протекания реакции сшивки.

ВЫВОДЫ

Радикальной сополимеризацией получены сополимеры винилиденхлорида со стиролом. В настоящей работе впервые показано, что сульфирование сополимера винилиденхлорида и стирола приводит к новым функциональным высокомолекулярным соединениям – сульфокатионитам.

Вычислены константы сополимеризации: $\Gamma_{\text{винилиденхлорида}} = 0,1$, $\Gamma_{\text{стирола}} = 1,16$.

Осуществлено сульфирование полученного сополимера сульфидом натрия и показано, что замещение атомов хлора в сополимере сопровождается дегидрохлорированием винилиденхлоридных звеньев.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Velasquez E., Pembouong G., Rieger J., Stoffelbach F., Boyron O., Charleux B., et al. Poly(vinylidene chloride)-Based Amphiphilic Block Copolymers // Macromolecules. 2013. Vol. 46. Issue 3. P 664–673. <https://doi.org/10.1021/ma302339x>
2. Delafresnaye L., Dugas P.-Y., Dufils P.-E., Chaduc I., Vinas J., Lansalot M., et al. Synthesis of clay-armored poly(vinylidene chloride-co-methyl acrylate) latexes by Pickering emulsion polymerization and their film-forming properties // Polymer Chemistry. 2017. Vol. 8. Issue 40. P. 6217–6232. <https://doi.org/10.1039/c7py00902j>
3. Subbu C., Rajendran S., Kesavan K., Premila R. The physical and electrochemical properties of poly(vinylidene chloride-co-acrylonitrile)-based polymer electrolytes prepared with different plasticizers // Ionics. 2016. Vol. 22. Issue 2. P. 229–240. <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1535-7>
4. Garnier J., Dufils P.-E., Vinas J., Vanderveken Y., Van Herk A., Lacroix-Desmazes P. Synthesis of poly(vinylidene chloride)-based composite latexes by emulsion polymerization from epoxy functional seeds for improved thermal stability // Polymer Degradation and Stability. 2012. Vol. 97. Issue 2. P. 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.019>
5. Hwang T., Pu L., Kim S.W., Oh Y.-S., Nam J.-D. Synthesis and barrier properties of poly(vinylidene chloride-co-acrylonitrile)/SiO₂ hybrid composites by sol-gel process // Journal of Membrane Science. 2009. Vol. 345. Issue 1-2. P. 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.08.029>

- 6.** Hsieh T.-H., Ho K.-S., Bi H.T., Hung J.-K., Han Y.-K., Yang S.-S., et al. Preparation and thermal and thermo-oxidative stability of vinylidene chloride-co-vinyl chloride copolymer/ synthetic hectorite nanocomposites // Journal of Applied Polymer Science. 2009. Vol. 113. Issue 5. P. 3171–3180. <https://doi.org/10.1002/app.29916>
- 7.** Laredo G.C., Castillo J., Cano J.L. Benzene reduction in gasoline range streams by adsorption processes using a PVDC-PVC carbon molecular sieve // Fuel. 2014. Vol. 135. P. 459–467. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.014>
- 8.** Laredo G.C., Can J.L., Castillo J., Hernandez J.A., Marroquin J.O. Octane enhancement by the selective separation of branched and linear paraffins in naphthas using a PVDC-PVC carbon molecular sieve // Fuel. 2014. Vol. 117. P. 660–666. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.036>
- 9.** Mathew C.M., Kesavan K., Rajendran S. Dielectric and thermal response of poly[(vinylidene chloride)-co-acrylonitrile]/poly(methyl methacrylate) blend membranes // Polymer International. 2015. Vol. 64. Issue 6. P. 750–757. <https://doi.org/10.1002/pi.4846>
- 10.** Fu C., Zhang T.-X., Cheng F., Cui W.-Z., Chen Y. Double-layer coating films prepared from water-borne latexes of acrylate-vinylidene chloride copolymers: Investigating their heavy-duty anticorrosive properties // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2014. Vol. 53. Issue 12. P. 4534–4543. <https://doi.org/10.1021/ie403396e>
- 11.** Zhao F., Yin Y., Zhang D., Ning P., Fu M., Yao D., et al. Preparation and characterization of novel thermal-stable vinylidene chloride–methyl acrylate–glycidyl methacrylate copolymer // International Journal of Polymer Analysis and Characterization. 2017. Vol. 22. Issue 4. P. 338–347. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2017.1295596>
- 12.** Zhilyaeva N., Mironova E., Ermilova M., Orekhova N., Dyakova M., Shevlyakova N., et al. Facilitated transport of ethylene through the polyethylene-graft-sulfonated polystyrene membranes. The role of humidity // Separation and Purification Technol. 2018. Vol. 195. P. 170–173. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.011>
- 13.** Golubenko D.V., Safranova E.Yu., Ilyin A.B., Shevlyakova N.V., Tverskoi V.A., Pourcelly G., et al. Water state and ionic conductivity of grafted ion exchange membranes based on polyethylene and sulfonated polystyrene // Mendeleev Commun. 2017. Vol. 27. Issue 4. P. 380–381. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.07.020>
- 14.** Golubenko D.V., Safranova E.Y., Ilyin A.B., Shevlyakova N.V., Tverskoi V.A., Dammak L., et al. Influence of the water state on the ion conductivity of ion-exchange membranes based on polyethylene and sulfonated grafted polystyrene // Materials Chemistry and Physics. 2017. Vol. 197. P. 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.05.015>
- 15.** Абдрашитов Э.Ф., Крицкая Д.А., Бокун В.Ч., Пономарев А.Н. Кинетика формирования нанокомпозита методом термической полимеризации стирола в поливинилиденфторидной матрице // Химическая физика. 2015. Т. 34. № 4. С. 87–91. <https://doi.org/10.7868/S0207401X15040020>
- 16.** Zhang Z., Chalkova E., Fedkin M., Wang C., Lvov S.N., Komarneni S., et al. Synthesis and Characterization of Poly(vinylidene fluoride)-*g*-sulfonated Polystyrene Graft Copolymers for Proton Exchange Membrane // Macromolecules. 2008. Vol. 41. Issue 23. P. 9130–9139. <https://doi.org/10.1021/ma801277m>
- 17.** Abdrashitov E.E., Bokun V.Ch., Kritskaya D.A., Ponomarev A.N. Investigation of poly(vinylidene chloride) distribution in perfluorinated cation-exchange membranes MF-4SK upon UV- and γ-initiated graft polymerization // High Energy Chemistry. 2008. Vol. 42. Issue 6. P. 419–425. <https://doi.org/10.1134/S0018143908060015>
- 18.** Choi J.K., Kim Y.W., Koh J.H., Kim J.H. Proton conducting membranes based on poly(vinyl chloride) graft copolymer electrolytes // Polymers for Advanced Technologies. 2008. Vol. 19. P. 915–921. <https://doi.org/10.1002/pat.1060>
- 19.** Doak K.W. Copolymerization. VI. The Copolymerization of Chloroethylenes with other monomers // Journal of the American Chemical Society. 1948. Vol. 70. Issue 4. P. 1525–1527. <https://doi.org/10.1021/ja01184a068>
- 20.** Shaglaeva N.S., Sultangareev R.T., Zabanova E.A., Lebedeva O.V., Trofimova K.S. Nucleophilic substitution of chlorine atoms in polyvinyl chloride // Russian Journal of Applied Chemistry. 2008. Vol. 81. Issue 1. P. 131–134. <https://doi.org/10.1134/S1070427208010291>

REFERENCES

- 1.** Velasquez E., Pembouong G., Rieger J., Stoffelbach F., Boyron O., Charleux B., et al. Poly (vinylidene chloride)-Based Amphiphilic Block Copolymers. *Macromolecules*. 2013;46(3):664–673. <https://doi.org/10.1021/ma302339x>
- 2.** Delafresnaye L., Dugas P-Y., Dufils P-E., Chaduc I., Vinas J., Lansalot M., et al. Synthesis of clay-armored poly(vinylidene chloride-co-methyl acrylate) latexes by Pickering emulsion polymerization and their film-forming properties. *Polymer Chemistry*. 2017; 8(40):6217–6232. <https://doi.org/10.1039/c7py00902j>
- 3.** Subbu C., Rajendran S., Kesavan K., Premila R., The physical and electrochemical properties of poly (vinylidene chloride-co-acrylonitrile)-based polymer electrolytes prepared with different plasticizers. *Ionics*. 2016;22(2):229–240. <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1535-7>
- 4.** Garnier J., Dufils P-E., Vinas J., Vander-veken Y., Van Herk A., Lacroix-Desmazes P. Synthesis of poly (vinylidene chloride)-based composite latexes by emulsion polymerization from epoxy functional seeds for improved thermal stability. *Polymer Degradation and Stability*. 2012;97(2):170–177. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.019>

- 5.** Hwang T, Pu L, Kim SW, Oh Y-S, Nam J-D. Synthesis and barrier properties of poly(vinylidene chloride-co-acrylonitrile)/SiO₂ hybrid composites by sol-gel process. *Journal of Membrane Science*. 2009; 345(1-2):90–96. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.08.029>
- 6.** Hsieh T-H, Ho K-S, Bi HT, Hung J-K, Han Y-K, Yang S-S, et al. Preparation and thermal and thermo-oxidative stability of vinylidene chloride-co-vinyl chloride copolymer/ synthetic hectorite nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009;113(5):3171–3180. <https://doi.org/10.1002/app.29916>
- 7.** Laredo GC, Castillo J, Cano JL. Benzene reduction in gasoline range streams by adsorption processes using a PVDC-PVC carbon molecular sieve. *Fuel*. 2014;135:459–467. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.014>
- 8.** Laredo GC, Can JL, Castillo J, Hernandez JA, Marroquin JO. Octane enhancement by the selective separation of branched and linear paraffins in naphthas using a PVDC-PVC carbon molecular sieve. *Fuel*. 2014;117:660–666. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.036>
- 9.** Mathew CM, Kesavan K, Rajendran S. Dielectric and thermal response of poly[(vinylidene chloride)-co-acrylonitrile]/poly(methyl methacrylate) blend membranes. *Polymer International*. 2015;64(6):750–757. <https://doi.org/10.1002/pi.4846>
- 10.** Fu C, Zhang T-X, Cheng F, Cui W-Z, Chen Y. Double-layer coating films prepared from water-borne latexes of acrylate-vinylidene chloride copolymers: Investigating their heavy-duty anticorrosive properties. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2014;53(12):4534–4543. <https://doi.org/10.1021/ie403396e>
- 11.** Zhao F, Yin Y, Zhang D, Ning P, Fu M, Yao D, et al. Preparation and characterization of novel thermal-stable vinylidene chloride–methyl acrylate–glycidyl methacrylate copolymer. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. 2017;22(4): 338–347. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2017.1295596>
- 12.** Zhilyaeva N, Mironova E, Ermilova M, Orekhova N, Dyakova M, Shevlyakova N, et al. Facilitated transport of ethylene through the polyethylene-graft-sulfonated polystyrene membranes. The role of humidity. *Separation and Purification Technology*.
- 2018;195:170–173. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.011>
- 13.** Golubenko DV, Safranova EYu, Ilyin AB, Shevlyakova NV, Tverskoi VA, Pourcelly G, et al. Water state and ionic conductivity of grafted ion exchange membranes based on polyethylene and sulfonated polystyrene. *Mendeleev Communications*. 2017;27(4):380–381. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.07.020>
- 14.** Golubenko DV, Safranova EY, Ilyin AB, Shevlyakova NV, Tverskoi VA, Dammak L, et al. Influence of the water state on the ion conductivity of ion-exchange membranes based on polyethylene and sulfonated grafted polystyrene. *Materials Chemistry and Physics*. 2017;197:192–199. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.05.015>
- 15.** Abdrashitov EF, Kritskaya DA, Bokun VCh, Ponomarev AN. Kinetics of nanocomposite formation by thermal polymerization of styrene in a polyvinylidene fluoride matrix. *Khimicheskaya fizika = Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2015;34(4):87–91. <https://doi.org/10.7868/S0207401X15040020>
- 16.** Zhang Z, Chalkova E, Fedkin M, Wang C, Lvov SN, Komarneni S, et al. Synthesis and Characterization of Poly(vinylidene fluoride)-g-sulfonated Polystyrene Graft Copolymers for Proton Exchange Membrane. *Macromolecules*. 2008;41(23): 9130–9139. <https://doi.org/10.1021/ma801277m>
- 17.** Abdrashitov EE, Bokun VCh, Kritskaya DA, Ponomarev AN. Investigation of poly(vinylidene chloride) distribution in perfluorinated cation-exchange membranes MF-4SK upon UV- and γ-initiated graft polymerization. *High Energy Chemistry*. 2008;42(6): 419–425. <https://doi.org/10.1134/S0018143908060015>
- 18.** Choi JK, Kim YW, Koh JH, Kim JH. Proton conducting membranes based on poly(vinyl chloride) graft copolymer electrolytes. *Polymers for Advanced Technologies*. 2008;19:915–921. <https://doi.org/10.1002/pat.1060>
- 19.** Doak KW. Copolymerization. VI. The Copolymerization of Chloroethylenes with other monomers. *Journal of the American Chemical Society*. 1948;70(4):15251527. <https://doi.org/10.1021/ja01184a068>
- 20.** Shaglaeva NS, Sultangareev RT, Zabanova EA, Lebedeva OV, Trofimova KS. Nucleophilic substitution of chlorine atoms in polyvinyl chloride. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2008;81(1): 131–134. <https://doi.org/10.1134/S1070427208010291>

Критерии авторства

Урумов А.В., Шаглаева Н.С., Подгорбунская Т.А., Баяндин В.В. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Урумов А.В., Шаглаева Н.С., Подгорбунская Т.А., Баяндин В.В. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за plagiat.

Contribution

Andrey V. Urumov, Nina S. Shaglaeva, Tatiana A. Podgorbunskaya, Victor V. Bayandin carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Andrey V. Urumov, Nina S. Shaglaeva, Tatiana A. Podgorbunskaya, Victor V. Bayandin have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Урумов Андрей Васильевич,
аспирант кафедры химической технологии,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
✉ e-mail: aurum1975@yandex.ru

Шаглаева Нина Савельевна,
д.х.н., профессор кафедры
химической технологии,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
e-mail: ShaglaevaNS@yandex.ru

Подгорбунская Татьяна Анатольевна,
к.х.н., доцент кафедры химической технологии,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
e-mail: tpodgor@istu.edu

Баяндин Виктор Владимирович,
к.х.н., доцент кафедры химической технологии,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
e-mail: bayandinvv@yandex.ru

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Andrey V. Urumov,
Postgraduate Student,
Chemical Technology Department
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
✉ e-mail: aurum1975@yandex.ru

Nina S. Shaglaeva,
Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Chemical Technology Department
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
e-mail: ShaglaevaNS@yandex.ru

Tatiana A. Podgorbunskaya,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Chemical Technology Department,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
e-mail: tpodgor@istu.edu

Victor V. Bayandin,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Chemical Technology Department,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
e-mail: bayandinvv@yandex.ru