

УДК 66.095.26:678(744+746)-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ *n*-ЗАМЕЩЕННЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ СТИРОЛА И α -МЕТИЛСТИРОЛА
СО СТИРОЛОМ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ *

Б. А. Зайцев, Г. А. Штрайхман

Количественные представления о влиянии заместителей на реакционную способность органических соединений, как известно, наиболее глубоко были развиты на основе дизамещенных производных бензола и, в частности, замещенных бензойных кислот и их производных, поскольку для них имелись наиболее подробные и точные физико-химические характеристики.

По тем же причинам замещенные производные стирола удобно использовать для количественной оценки влияния заместителей на активность винильных мономеров в реакциях гомо- и сополимеризации.

К настоящему времени известно несколько попыток корреляции с σ -константами Гамметта констант скорости роста при радикальной гомополимеризации некоторых *n*-замещенных стиролов [1, 2], констант относительной активности замещенных стиролов при сополимеризации со стиролом [2—4], метилметакрилатом [3], а также констант относительной активности *n*-замещенных производных α -метилстирола при сополимеризации с малеиновым ангидридом [5].

При построении этих корреляций Уоллингом [3, 5] и Имото [1, 2] был использован набор σ -констант заместителей Гамметта [6], а Багдасарьяном [7] — набор σ^0 -констант Тафта [8].

В нашей предыдущей работе [9] были представлены новые уравнения, которые связывают обе константы сополимеризации (r_1 и r_2) с σ -константами заместителей, что позволяет извлечь дополнительную информацию из данных о сополимеризации. Ввиду того, что при рассмотрении замещенных стиролов фиксированной является винильная группа (реакционный центр), которая вступает в прямое сопряжение с *пара*-заместителями как донорного, так и акцепторного типа, мы сочли целесообразным использовать для корреляций набор электрофильных констант (σ^+) для электроно-донорных и нуклеофильных (σ^-) констант для электроноакцепторных заместителей (см., например, [10]). Применение σ^+ позволяет получить более четкую корреляционную картину, меньшее рассеяние точек относительно линий регрессии.

В данном сообщении приводятся подробные экспериментальные данные о сополимеризации некоторых *пара*-замещенных производных стирола и α -метилстирола (заместители: COCH_3 , COOH и $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NOH}$) со стиролом и метилметакрилатом. Предварительные данные о сополимеризации *n*-винилацетофенона и *n*-винилбензойной кислоты со стиролом и метилметакрилатом были сообщены ранее [9, 11].

* 2-е сообщение из серии «Связь относительных активностей при радиационной сополимеризации с параметрами уравнения Гамметта».

Экспериментальная часть

Сополимеризация *n*-винилацетофенона (M_2) в бинарных системах со стиролом (M_1) и метилметакрилатом (M_1). *n*-Винилацетофенон получали по способу Кеньона [12, 13], очищали перегонкой и многократной перекристаллизацией из гексана; т. пл. 36—37°, d_{4}^{20} 1,0095; n_D^{20} 1,5681. Освобожденные от ингибитора и перегнанные стирол и метилметакрилат имели показатели преломления n_D^{20} 1,5468 и 1,4135 соответственно.

Сополимеризацию в данном и последующих случаях проводили в запаянных ампулах в отсутствие воздуха и света при 60°. В качестве инициатора применяли динитрил азоизомасляной кислоты (0,05—0,1 мол. %). После достижения определенной конверсии образцы сополимеров *n*-винилацетофенона со стиролом выделяли разбавлением реакционной смеси бензolem или метилэтилкетоном (МЭК) (в зависимости от состава сополимера) с последующим выливанием в большое количество метанола или гексана. Образцы сополимеров *n*-винилацетофенона с метилметакрилатом выделяли разбавлением содержимого ампул смесью бензола с метилэтилкетоном с последующим осаждением избытком метанола.

После трех переосаждений сополимеры сушили в вакууме при 45° до постоянного веса. Состав сополимеров определяли элементарным анализом. Результаты сополимеризации приведены в табл. 1.

Сополимеризация *n*-винилбензойной кислоты (M_2) в бинарных системах со стиролом (M_1) и метилметакрилатом (M_1). *n*-Винилбензойную кислоту получают по способу Мерила [13] и очищали перекристаллизацией из спирта и эфира; т. пл. 140°.

Таблица 1

Сополимеризация *n*-винилацетофенона (M_2)

Состав исходной смеси, мол. доли		Глубина полимеризации, %	Содержание углерода в сополимере, %	Состав реакционной смеси при данной глубине полимеризации, мол. доли		[η] сополимера (МЭК, 25°), дж/с
M_1^o	M_2^o			M_1	M_2	
С о ст и р о л о м (M_1)						
0,9487	0,0513	19,70	90,37	0,7867	0,0247	—
0,8478	0,1522	19,00	88,53	0,7220	0,0997	—
0,8059	0,1941	20,80	88,01	0,6766	0,1272	0,531
0,5770	0,4230	16,60	85,51	0,5150	0,3308	—
0,5559	0,4441	13,90	85,50	0,5014	0,3654	—
С м е т и л м е т а к р и л а т о м (M_1)						
0,9407	0,0593	18,91	63,90	0,7805	0,0358	—
0,8682	0,1318	21,00	67,73	0,7231	0,0782	0,670
0,6590	0,3410	15,24	73,35	0,5862	0,2654	0,568

Таблица 2

Сополимеризация *n*-винилбензойной кислоты (M_2)

Состав исходной смеси, мол. доли		Глубина полимеризации, %	Содержание углерода в сополимере, %	Содержание звеньев <i>n</i> -винилбензойной кислоты в сополимере (потенциометрическое титрование), %	Состав реакционной смеси при данной глубине полимеризации, мол. доли		[η] сополимера (МЭК, 25°), дж/с
M_1^o	M_2^o				M_1	M_2	
С о ст и р о л о м (M_1)							
0,9548	0,0452	29,18	89,56	14,00	0,6986	0,0160	—
0,9327	0,0673	25,75	88,41	19,74	0,7199	0,0305	0,783
0,7926	0,2074	37,80	83,70	42,45	0,5557	0,0845	0,440
0,4009	0,5991	25,29	77,83	74,49	0,3198	0,4330	—
0,3949	0,6051	28,91	77,73	74,75	0,3031	0,4141	—
С м е т и л м е т а к р и л а т о м (M_1)							
0,8408	0,1592	21,84	64,34	35,41	0,6886	0,1028	—
0,8344	0,1656	29,96	63,46	34,00	0,6205	0,0911	0,65
0,5683	0,4317	53,23	67,99	62,27	0,3256	0,1610	—
0,5846	0,4154	53,21	67,62	59,27	0,3241	0,1593	—

Таблица 3

Сополимеризация *n*-винилацетофенонооксима (M_2)

Состав исходной смеси, мол. доли		Глубина полимеризации, %	Элементарный состав сополимера, %		Состав реакционной смеси при данной глубине полимеризации, мол. доли		$[\eta]$ сополимера (МЭК, 25°), дЛ/г
M_1^o	M_2^o		C	N *	M_1	M_2	
С о ст и р о л о м (M_1)							
0,9533	0,0467	42,65	90,56	1,00	0,5623	0,0169	0,335
0,9092	0,0908	39,50	89,13	1,58	0,5685	0,0426	—
0,8125	0,1875	35,97	85,95	3,04	0,5557	0,0973	0,630
0,6662	0,3338	55,80	83,45	4,24	0,3304	0,1228	0,438
0,5219	0,4781	39,74	81,14	5,58	0,3381	0,2725	0,580
0,2300	0,7700	38,63	77,25	7,55	0,1517	0,4657	0,467
С м е т и л м е т а к р и л а т о м (M_1)							
0,8577	0,1423	31,33	64,48	2,70	0,6228	0,0767	0,920
0,8593	0,1407	56,98	63,82	2,30	0,4035	0,0390	—
0,7617	0,2383	13,40	66,12	3,68	0,6744	0,1986	0,733
0,7476	0,2524	26,55	66,77	4,07	0,5933	0,1682	—
0,4520	0,5480	58,62	69,54	5,73	0,1697	0,2080	—
0,4571	0,5429	45,74	69,35	5,60	0,2287	0,2859	—
0,2271	0,7729	35,43	72,36	7,35	0,1396	0,4681	0,792

* Определены по Кельвилью.

Таблица 4

Сополимеризация *n*-изопропенилацетофеона (M_2) со стиролом (M_1)

Состав исходной смеси, мол. доли		Глубина полимеризации, %	Содержание углерода в сополимере, %	Состав реакционной смеси при данной глубине полимеризации, мол. доли		$[\eta]$ сополимера (МЭК, 25°), дЛ/г
M_1^o	M_2^o			M_1	M_2	
0,8900	0,1100	29,38	89,54	0,6707	0,0551	—
0,7545	0,2055	25,19	88,19	0,6347	0,1318	0,305
0,5422	0,4578	31,86	85,92	0,4019	0,2907	—
0,5353	0,4647	19,39	85,88	0,4498	0,3610	—

Сополимеризацию проводили в растворе в этиловом спирте (либо в смеси спирта с бензolem). При выделении сополимеров комбинации растворитель — осадитель изменились в зависимости от количества звеньев *n*-винилбензойной кислоты в сополимере.

При содержании в сополимерах до ~25 мол. % звеньев *n*-винилбензойной кислоты для выделения сополимера применяли комбинацию бензол или МЭК (растворитель) — метанол (осадитель). При большем количестве звеньев *n*-винилбензойной кислоты хорошее осаждение сополимеров удавалось лишь при применении следующей методики. Содержимое ампулы разбавляли этиловым спиртом и выливали в избыток бензола или петролейного эфира. Затем быстро сливали декантацией жидкую фазу, а прилипший к стенкам стакана прозрачный сополимер обрабатывали диэтиловым эфиром. Состав сополимеров определяли элементарным анализом, а также потенциометрическим титрованием карбоксильных групп (навески сополимеров растворяли в диоксане и титровали 0,01 н. раствором NaOH). Результаты сополимеризации приведены в табл. 2.

Сополимеризация *n*-винилацетофеоноксима (M_2) в бинарных системах со стиролом (M_1) и метилметакрилатом (M_1). *n*-Винилацетофеоноксим получали оксимирированием *n*-винилацетофеона [14] и очищали перекристаллизацией из этилового спирта; т. пл. 115–116°. Сополимеризацию проводили в растворе в этиловом спирте (либо в смеси спирта с бензolem). Сополимеры *n*-винилацетофеоноксима со стиролом переосаждали из бензола (МЭК) метанолом, а *n*-винилацетофеоноксима с метилметакрилатом — из МЭК петролейным эфиром. Состав сополимера определяли элементарным анализом на углерод и азот. Результаты сополимеризации приведены в табл. 3.

Сополимеризация *n*-изопропенилацетофеона (M_2) со стиролом (M_1). *n*-Изопропенилацетофеон получали по ранее описанному нами способу — ацетилированием поли- α -метилстирилса по Фриделю — Крафтсу с последующей деполимеризацией [15]. *n*-Изопропенилацетофеон был очищен перекристаллизацией из гексана или водного

Таблица 5

Сополимеризация *n*-изопропенилацетофенонооксима (M_2) со стиролом (M_1)

Состав исходной смеси, мол. доли		Глубина полимеризации, %	Элементарный состав сополимера, %		Состав реакционной смеси при данной глубине полимеризации, мол. доли		$[\eta]$ сополимера (МЭК, 25°), дЛ/г
M_1 , %	M_2 , %		C	N *	M_1	M_2	
0,9475	0,0525	48,68	90,50	0,94	0,4988	0,0192	0,960
0,8969	0,0031	32,71	88,99	1,79	0,6222	0,0585	—
0,8270	0,1730	34,33	86,98	2,53	0,5632	0,1011	0,322
0,7034	0,2966	33,62	84,34	3,65	0,4857	0,1850	0,216
0,5000	0,5000	13,17	81,78	4,97	0,4330	0,4348	0,170

* Определяли по Кельдалью.

Таблица 6

Константы сополимеризации r_1 и r_2 *n*-замещенных производных стирола (M_2) и α -метилстирола (M_2) в бинарных системах со стиролом (M_1) и метилметакрилатом (M_1)

Мономер	Заместитель	Стирол M_1				Метилметакрилат M_1			
		r_1	r_2	Q_2	e_2	r_1'	r_2'	Q_2	e_2
<i>n</i> -Замещенный стирол (M_2)	COCH ₃	0,25	1,15	1,64	0,32	0,32	1,37	1,61	-0,51
	COOH	0,28	1,04	1,47	0,31	0,40	1,20	1,31	-0,46
	C=NOH CH ₃	0,54	1,04	1,01	0,04	0,50	0,98	1,06	-0,45
<i>n</i> -Замещенный α -метилстирол (M_2)	COCH ₃	0,37	0,95	1,20	0,22	—	—	—	—
	C=NOH CH ₃	0,64	0,91	0,96	0,06	—	—	—	—

этилового спирта; т. пл. 52,6—53°, d_4^{53} 0,9935, n_D^{53} 1,5547. Сополимеризацию, выделение сополимеров и определение их состава проводили так же, как в вышеописанном случае сополимеризации *n*-винилацетофенона. Результаты сополимеризации приведены в табл. 4.

Сополимеризация *n*-изопропенилацетофенонооксима (M_2) со стиролом (M_1). *n*-Изопренилацетофенонооксим получали оксимирированием *n*-изопренилацетофенона [14] и очищали перекристаллизацией из этилового спирта, т. пл. 139,5—140,5°. Сополимеризацию, выделение сополимеров и определение их состава проводили так же, как в вышеуказанном случае сополимеризации *n*-винилацетофенонооксима. Результаты сополимеризации приведены в табл. 5.

Константы сополимеризации r_1 и r_2 производных стирола и α -метилстирола определяли по методу пересечений Майо и Льюиса [16], а также по аналитическому методу Штрайхмана [17, 18] и вычисляли параметры Q и e Алфрея — Прайса. Результаты приведены в табл. 6.

Обсуждение результатов

В предыдущем сообщении [9] было показано, что существует линейная корреляция между константами относительной активности для замещенных стиролов (M_2) при сополимеризации со стиролом (M_1) и метилметакрилатом (M_1).

Корреляционное уравнение имеет вид:

$$\lg r_{2(H)} \frac{r_2(HY)}{r_2(Y)} = \lg \frac{K_{XY}}{K_{HY}} - \lg \frac{K_{XH}}{K_{HH}} = (\rho_Y - \rho_H) \sigma, \quad (1)$$

где $r_{2(H)}$ и $r_{2(Y)}$ — константы относительной активности мономеров (M_2), имеющих варьируемый заместитель (Х) при сополимеризации с эталонными мономерами (Н) (M_1) (например, стиролом) и (Y) (M_1) (например,

метилметакрилатом) соответственно; $r_{2(HY)}$ — константа относительной активности эталонного мономера (H) (M_2) (например, стирола) при сополимеризации с эталонным мономером (Y) (M_1) (например, метилметакрилатом); ρ_Y и ρ_H — константы реакции присоединения радикалов к мономерам (Y) и (H) соответственно; σ — константа заместителя.

Теперь можно привести статистическую обработку этой зависимости для случая сополимеризации замещенных стиролов со стиролом и метилметакрилатом, используя литературные данные [19] и данные, приведенные в экспериментальной части настоящей статьи.

Коэффициент корреляции (r), стандартное отклонение (s) и величина ($\rho_Y - \rho_H$), рассчитанные методом наименьших квадратов (см. [20]), равны соответственно 0,961; 0,07 и -0,322. На рис. 1 приведено графическое выражение зависимости (1).

Для *пара*-заместителей по указанным выше причинам были использованы экзальтированные константы заместителей (σ^+ , $-\sigma^-$), а для *мета*-заместителей — σ^0 -константы Тафла, свободные от прямого полярного сопряжения заместителей с реакционным центром.

Рис. 1. Зависимость $\lg r_{2(H)} / r_{2(Y)}$ для сополимеризации замещенных стиролов (M_2) со стиролом (M_1) и метилметакрилатом (M_1) от констант заместителей (σ^+ , $-\sigma^-$)

(На рис. 1 и 2 вместо = следует читать -)

Таким образом, на примере сополимеризации мономеров с варьируемым заместителем (замещенные стиролы) в бинарных системах с двумя эталонными мономерами (например, стиролом и метилметакрилатом) показа-

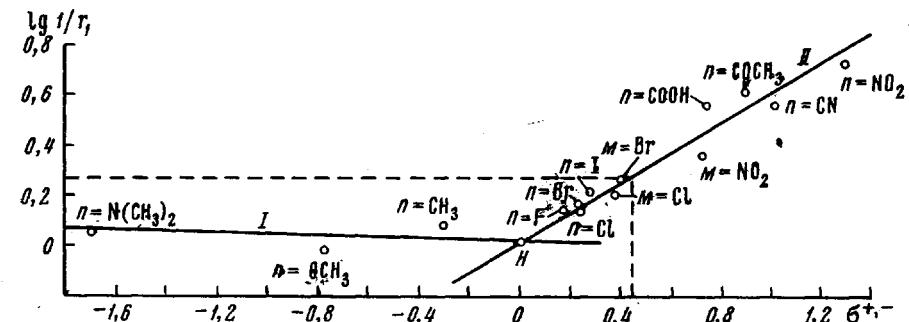


Рис. 2. Зависимость $\lg 1/r_1$ для сополимеризации замещенных стиролов (M_2) со стиролом (M_1) от констант заместителей (σ^+ , $-\sigma^-$). Константа реакции (ρ_{II}) и коэффициент корреляции (r_{II}) равны соответственно 0,575 и 0,968

но, что обе константы сополимеризации (r_1 и r_2) можно связать с σ -константами заместителей. Существование этой корреляции наряду с известными ранее [3, 9] открывает возможность для приближенной оценки констант относительных активностей мономеров (r_1 и r_2) (в данном случае замещенных стиролов) по величинам известных σ -констант заместителей. Данные корреляций, по-видимому, можно применять также для решения обратной задачи: по известным константам сополимеризации замещенных мономеров приближенно оценивать неизвестные σ -константы заместителей.

Этим способом была оценена величина нуклеофильной константы (σ^-) для группы $n\text{-C}(\text{CH}_3) = \text{N}-\text{OH}$ при использовании данных о сополимеризации *n*-винилацетофеноноксима в бинарных системах со стиролом и метилметакрилатом ($\sigma_{\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NOH}} = 0,44$; см. рис. 1 и 2).

Лоури [21] и Хэмом [22] было отмечено, что поведение α -метилстирола при сополимеризации не может быть описано обычным уравнением состава сополимера [16], основывающимся на допущении четырех стадий роста цепи при бинарной сополимеризации. Оно не учитывает того, что когда три или более молекул α -метилстирола последовательно соединяются в полимерной цепи, конец ее деполимеризуется. Таким образом, по этой теории максимальное число последовательно соединенных звеньев α -метилстирола в цепи может быть не более двух [19]. Однако выведенные уравнения, которые учитывают фактор деполимеризации мономера, по словам самого автора [21], сложны и едва ли пригодны для практических расчетов.

Можно показать, что вероятность образования блоков, состоящих из трех или более звеньев α -метилстирольного компонента (M_2), мала в области составов от 0 до 50 мол. % α -метилстирольного мономера в исходной смеси (при сополимеризации со стиролом (M_1) или метилметакрилатом (M_2)).

На рис. 3, а показаны числовые функции распределения по длине блока, состоящего из n звеньев *n*-винилацетофенона (M_2) в сополимере для любых составов исходной смеси. Вероятности определяли по формуле [23]:

$$N = P_{22}^{(n-1)}(1 - P_{22}). \quad (2)$$

Видно, что в указанной области вероятность N образования блоков с n , равным трем и выше, мала. Следовательно, в случае менее активного гомолога — *n*-изопропенилацетофенона (M_2) (см. табл. 6) вероятность образования таких блоков будет еще меньше (рис. 3, б). Поэтому для случаев сополимеризации производных α -метилстирола (M_2) со стиролом (M_1) и метилметакрилатом (M_1) в области от 0 до 50 мол. % α -метилстирольного компонента в исходной смеси фактор деполимеризации мономера M_2 мы не учитывали. Константы сополимеризации рассчитывали по обычному уравнению состава сополимера и вычисляли параметры Q и e по Алфрею и Прайсу (табл. 6). При сопоставлении данных о сополимеризации производных стирола и α -метилстирола, имеющих одни и те же заместители, видно, что α -метилстирольные мономеры имеют несколько меньшую активность.

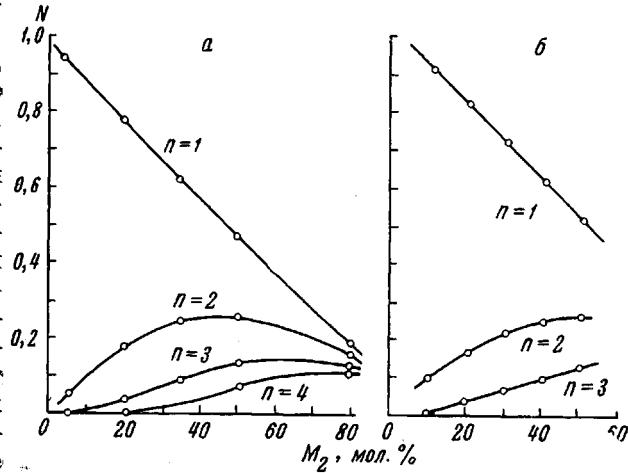


Рис. 3. Числовые функции распределения по длине блока, состоящего из n -звеньев *n*-винилацетофенона в сополимере в зависимости от состава исходной мономерной смеси для системы стирол (M_1) — *n*-винилацетофенон (M_2) (а) и *n*-изопропенилацетофенона в сополимере, в зависимости от состава исходной смеси для системы стирол (M_1) — *n*-изопропенилацетофон (M_2) (б)

Выводы

1. Изучена радикальная сополимеризация некоторых производных стиrola и α -метилстирола (заместители: n -COCH₃, n -COOH и n -C(CH₃)=N—OH) в бинарных системах со стиролом и метилметакрилатом, определены константы сополимеризации (r_1 и r_2) и вычислены параметры Q и e по Алфрею и Прайсу.

2. Проведена статистическая обработка корреляционной зависимости, связывающей константы относительной активности (r_2) с σ -константами заместителей для сополимеризации замещенных стиролов (M_2) со стиролом (M_1) и метилметакрилатом (M_1).

3. Показана возможность использования зависимости констант сополимеризации от σ -констант заместителей для приближенной оценки неизвестных констант сополимеризации по известным σ -константам и наоборот.

4. Показано, что в определенной области составов исходной смеси для определения констант относительной активности (r_1 и r_2) при сополимеризации производных α -метилстирола можно пользоваться обычным уравнением состава сополимера, не учитывающего деполимеризацию мономера.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
5 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Imoto, M. Kinoshita, M. Nishigaki, Makromolek. Chem., 86, 217, 1965.
2. M. Imoto, M. Kinoshita, M. Nishigaki, Makromolek. Chem., 94, 238, 1966.
3. C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1537, 1948.
4. R. H. Wiley, L. K. Heidemann, B. Davis, J. Polymer Sci., B1, 521, 1963.
5. C. Walling, D. Seymour, K. B. Wolfstirn, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1544, 1948.
6. L. P. Hammett. Physical Organic Chemistry, Ch. 7. McGraw-Hill, N. Y., 1940.
7. Х. С. Багдасарьян, Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, т. II, Тарту, 1963, стр. 100.
8. W. Taft, J. Phys. Chem., 64, 1805 (1960).
9. Б. А. Зайцев, Высокомолек. соед., A9, 1802, 1967.
10. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Ростовского университета, 1966, стр. 106—157.
11. Б. А. Зайцев, Г. А. Штрайхман, Ин-т высокомолекулярных соединений, XIII научная конференция, тезисы докладов, изд-во «Наука», 1966, стр. 47.
12. W. O. Kenyon, G. P. Laugh, J. Polymer Sci., 32, 83, 1958.
13. S. H. Merrill, J. Organ. Chem., 26, 1301, 1961.
14. Б. А. Зайцев, Г. А. Штрайхман, Авт. свид. № 187799, 1965; Бюлл. изобретений, 1966, № 21, 43.
15. А. Ф. Гладких, Б. А. Зайцев, Г. А. Штрайхман, Проблемы органического синтеза, изд-во «Наука», 1965, стр. 118.
16. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
17. Г. А. Штрайхман, Диссертация, 1950.
18. Г. А. Штрайхман, А. А. Ваншеййт, Г. А. Петрова, Ж. физ. химии, 32, 512, 1958.
19. Copolymerization, ed. by G. E. Ham, Intersc., N. Y., London, Sydney, 1964, pp. 695—843, 476.
20. В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества. Физматгиз, 1960, стр. 306.
21. G. G. Lowry, J. Polymer Sci., 42, 463, 1960.
22. G. E. Ham, J. Polymer Sci., 45, 169, 1960.
23. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 138.

COPOLYMERIZATION OF SOME *p*-SUBSTITUTED STYRENES
AND α -METHYLSTYRENE WITH STYRENE AND
METHYLMETHACRYLATE

B. A. Zaitsev, G. A. Shtraikhman

S u m m a r y

Radical copolymerization of some derivatives of styrene and α -methylstyrene (the substituents are *p*-COCH₃, *p*-COOH, *p*-C(CH₃)=N—OH) in binary systems with styrene and methylmethacrylate has been carried and copolymerization constants r_1 and r_2 and $Q - e$ parameters have been calculated in order to quantitatively estimate the effect of substituents on reactivity of vinyl monomers. Correlation dependence of relative reactivity r_2 on σ -constants of substituents at copolymerization of substituted styrenes (M_2) with styrene and methylmethacrylate has been statistically treated. Dependence of copolymerization constants on σ has been proposed to be used for approximate estimation of copolymerization constants and on the contrary. In the certain interval of feed copolymerization with derivatives of α -methylstyrene can be treated in terms of usual copolymerization equation not accommodating for depolimerization.
