

УДК 541.64:547(345+538.141)

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С ВИНИЛТРИХЛОРСИЛАНОМ  
И НЕКОТОРЫМИ ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ**

*К. А. Андрианов, Ю. И. Андронов*

Показано, что сополимеризация стирола с хлорсодержащими винилсиланами осложнена реакцией передачи цепи на кремнийорганический мономер. Составы сополимеров описаны уравнениями, учитывающими влияние реакции передачи цепи на их мгновенный состав.

Ранее было установлено, что полимеризация винилтрихлорсилана (ВТХС) и винилтриэтоксисилана (ВТЭС) приводит к образованию олигомеров [1—3]. Эти винилсиланы способны вступать в реакцию передачи цепи, причем у ВТХС в ней участвуют атомы хлора, а у ВТЭС —  $\alpha$ -атомы водорода этоксигрупп.

Известно, что стирол сополимеризуется по радикальному механизму с винилтриалкилсиланами, винилалкилсилоксанами и винилалкоксисиланами [4—7]. Для сопоставления активностей винилсиланов нами осуществлена сополимеризация стирола с ВТХС, ВТЭС, винилэтоксидихлорсиланом (ВЭДХС), винилметилдихлорсиланом (ВМДХС), винилметилэтоксидихлорсиланом (ВМЭХС), винилдиэтоксидихлорсиланом (ВДЭХС), винилметилдиэтоксисиланом (ВМДЭС) и винилдиметилхлорсиланом (ВДМХС).

Стирол, освобожденный от ингибитора, высушенный  $\text{LiAlH}_4$ , свежеперегнанный, имел содержание основного вещества 99,9%.

Использовали мономеры со следующими константами.

| Мономер     | ВТХС   | ВТЭС   | ВЭДХС  | ВМДХС* | ВМЭХС  | ВДЭХС  | ВМДЭС  | ВДМХС  |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| T. кип., °C | 90     | 158    | 123    | 93     | 115    | 147    | 132    | 82     |
| $d_4^{20}$  | 1,2705 | 0,9027 | 1,1087 | 1,0850 | 0,9559 | 0,9921 | 0,8580 | 0,8744 |
| $n_D^{20}$  | 1,4355 | 1,3955 | 1,4205 | 1,4305 | 1,4145 | 1,4090 | 1,4000 | 1,4230 |

Сополимеризацию проводили в массе, в стеклянных ампулах, которые перед запаиванием обезгаживали. Температура полимеризации в присутствии перекиси бензоила (ПБ) составляла  $75 \pm 0,2^\circ$ . Сополимеры (СПЛ) осаждали сухим петролейным эфиром (хлорсодержащие) или абсолютным этанолом, переосаждали, промывали осадителем и сушили (2 тор,  $56^\circ$ ) до постоянного веса. Составы сополимеров определяли по содержанию Si или Cl. Сополимеризацию стирола с ВДМХС проводили в условиях полимеризации ВТХС ( $125^\circ$ , 1 вес.% перекиси трет.бутила (ПТБ)) [1]. Мономеры и продукты распада инициатора отделяли от сополимеров переоконденсацией (0,001 тор) из полимеризационных ампул. Конверсии мономеров не превышали 14%.

Составы сополимеров, полученных при сополимеризации в присутствии ПБ, приведены в табл. 1 и на рис. 1. Доли кремнийорганических мономеров в сополимере меньше, чем стирола, а активность винилсиланов зависит от числа атомов хлора в них. При расчете констант сополимеризации по уравнению Майо и Льюиса (I) методом наименьших квадратов [8] оказалось, что для пары ВТХС — стирол  $r_1 = -0,09$ ;  $r_2 = 1,61$ ; а для ВТЭС — стирол  $r_1 = -0,11$  и  $r_2 = 14,13$ . В остальных случаях значения  $r_1$ , характеризующие реакции самопродолжения цепи кремнийорганическим мономером, тоже

\* 766 тор.

Таблица 1

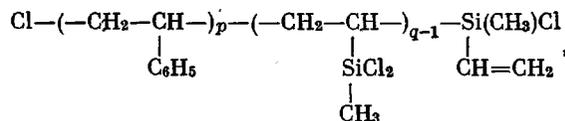
Сополимеризация винилсиланов ( $M_1$ ) со стиролом

| Винил-силан | Содержание силана в исходной смеси $M_1$ | Найдено в сополимере, % |       | Мольная доля звеньев силана в сополимере $m_1$ | Винил-силан | Содержание силана в исходной смеси $M_1$ | Найдено в сополимере, % |       | Мольная доля звеньев силана в сополимере $m_1$ |
|-------------|--|-------------------------|-------|--|-------------|--|-------------------------|-------|--|
|             |  | Si                      | Cl    |  |             |  | Si                      | Cl    |  |
| ВТХС        | 0,100                                    | 1,62                    | 6,12  | 0,062  | ВМДХС       | 0,108                                    | —                       | 3,70  | 0,055  |
|             | 0,238                                    | 3,69                    | 13,54 | 0,146  |             | 0,246                                    | —                       | 4,23  | 0,064  |
|             | 0,323                                    | 4,46                    | 16,56 | 0,180  |             | 0,353                                    | —                       | 7,07  | 0,108  |
|             | 0,478                                    | 5,72                    | 21,25 | 0,238  |             | 0,515                                    | —                       | 10,91 | 0,170  |
|             | 0,586                                    | 6,60                    | 24,24 | 0,278  |             | 0,601                                    | —                       | 11,90 | 0,186  |
|             | 0,694                                    | 7,43                    | 27,86 | 0,323  |             | 0,708                                    | —                       | 14,04 | 0,222  |
| ВЭДХС       | 0,119                                    | 1,29                    | 3,30  | 0,050  | ВМЭХС       | 0,801                                    | —                       | 14,89 | 0,237  |
|             | 0,252                                    | 2,41                    | 5,50  | 0,090  |             | 0,106                                    | —                       | 1,00  | 0,030  |
|             | 0,347                                    | 3,18                    | 8,25  | 0,130  |             | 0,253                                    | —                       | 2,32  | 0,070  |
|             | 0,499                                    | 5,09                    | 11,86 | 0,205  |             | 0,347                                    | —                       | 2,54  | 0,077  |
|             | 0,606                                    | 5,97                    | 15,06 | 0,258  |             | 0,502                                    | —                       | 4,00  | 0,124  |
| ВДЭХС       | 0,100                                    | —                       | 1,08  | 0,032  | ВМДЭС       | 0,596                                    | —                       | 4,63  | 0,145  |
|             | 0,250                                    | —                       | 2,28  | 0,070  |             | 0,698                                    | —                       | 5,00  | 0,157  |
|             | 0,350                                    | —                       | 2,60  | 0,081  |             | 0,802                                    | —                       | 5,92  | 0,189  |
|             | 0,500                                    | —                       | 3,67  | 0,116  |             | 0,087                                    | 0,59                    | —     | 0,022  |
|             | 0,604                                    | —                       | 4,34  | 0,141  |             | 0,254                                    | 0,78                    | —     | 0,029  |
|             | 0,697                                    | —                       | 4,64  | 0,151  |             | 0,349                                    | 1,20                    | —     | 0,046  |
| ВТЭС        | 0,252                                    | 0,73                    | —     | 0,028  | 0,515       | 1,74                                     | —                       | 0,670 |  |
|             | 0,356                                    | 0,98                    | —     | 0,037  | 0,600       | 1,88                                     | —                       | 0,072 |  |
|             | 0,502                                    | 1,21                    | —     | 0,047  | 0,633       | 1,92                                     | —                       | 0,074 |  |
|             | 0,609                                    | 1,80                    | —     | 0,071  | 0,797       | 3,06                                     | —                       | 0,121 |  |
|             | 0,697                                    | 2,11                    | —     | 0,084  |             |  |                         |       |  |
|             | 0,805                                    | 3,95                    | —     | 0,165  |             |  |                         |       |  |

были отрицательными. Допущение, что  $r_1=0$  и расчет при этом условии значений  $r_2$  приводит к весьма отличающимся ее значениям — от 1,5 до 2,5 для пары ВТХС — стирол и от 13 до 23 для ВТЭС — стирол.

Диаграммы составов сополимеров имеют ту особенность, что с ростом доли силана в исходной смеси мономеров до единицы доли их в сополимере стремятся к  $\sim 1/3$ . Подобные аномалии замечены у сильно полярных или стерически затрудненных мономеров [9]. Мы нашли, что реакция передачи цепи на кремнийорганический мономер идет при сополимеризации, что приводит к понижению молекулярных масс сополимеров и отражается на их составах. При участии в реакции передачи цепи хлорсодержащего винилсилана образуются сополимеры, имеющие связи  $-\overset{|}{\text{C}}-\text{Cl}$ . Например, сополи-

мер ВМДХС и стирола, содержащий 10,91% Cl, после обработки водой и промывки до отсутствия  $\text{Cl}^-$ , содержал 1,07% негидролизующегося хлора. Степень полимеризации  $n$  этого сополимера, имеющего строение



определяли по содержанию хлора в концевой группе  $-\overset{|}{\text{C}}-\text{Cl}$  и составу сополимера

$$n = \frac{35,453 \cdot 100}{(m_1 \cdot M_1 + m_2 \cdot M_2) \cdot N_{\text{Cl}}} = \frac{35,453 \cdot 100}{(0,17 \cdot 141,07 + 0,83 \cdot 104,15) \cdot 1,07} = 30,$$

где  $m_1$  и  $m_2$  — мольные доли силана и стирола в СПЛ;  $M_1$  и  $M_2$  — молекулярный вес силана и стирола,  $N_{\text{Cl}}$  — содержание Cl, %.

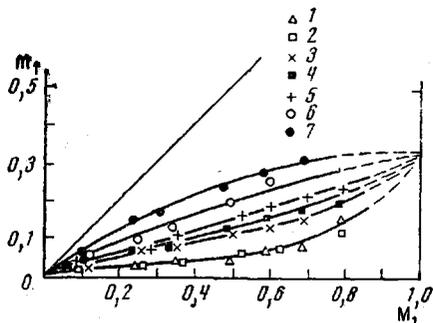


Рис. 1

Рис. 1. Кривые составов сополимеров стирола с ВТЭС (1), ВМДЭС (2), ВДЭС (3), ВМЭС (4), ВМХС (5), ВЭС (6) и ВХС (7)

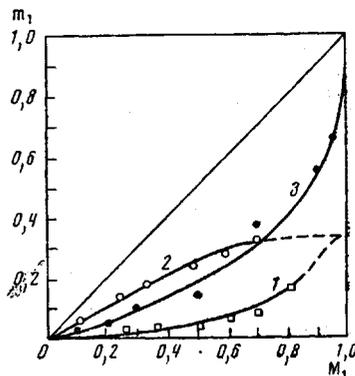


Рис. 2

Рис. 2. Кривые составов сополимеров стирола с ВТЭС (1), ВТХС (2) и ВДМХС (3). Точки — экспериментальные данные, кривые рассчитаны по уравнениям (V) (1), (Vж) (2) и (Va) (3)

Гомолитическую реакцию расщепления связи  $\text{Cl}-\overset{\text{I}}{\text{Si}}$  наблюдали и при полимеризации стирола и метилметакрилата в  $\text{SiCl}_4$  и в различных хлорсиланах [10]. Передача цепи на силан, несомненно, происходила при сополимеризации ВТХС с винилхлоридом, так как авторы [11] нашли, что с ростом доли исходного ВТХС понижается выход сополимера, а при концентрации ВТХС  $\sim 50\%$  получены жидкие сополимеры. В случае концентраций ВТХС в системе больше  $80\%$ , а также при гомополимеризации ВТХС не удалось выделить полимеров. К сожалению, в работе [11] нет сведений о составах сополимеров, полученных на основе исходных смесей, содержащих более  $8,32\%$  ВТХС, хотя указано, что выделимы сополимеры при содержании ВТХС в смеси до  $80\%$ .

Выполненный нами поверочный расчет констант сополимеризации ВТХС и винилхлорида методом наименьших квадратов привел практически к тому же значению  $r_{\text{ВХ}}$  ( $0,32$ ), что и в работе [11], а  $r_{\text{ВТХС}}$  оказалась меньше нуля ( $-0,72$ ).

Данные, подтверждающие протекание передачи цепи, получены нами при изучении сополимеризации стирола с ВДМХС, инициированной ПТБ: сополимеры на основе смесей, обогащенных стиролом, были хрупкими, стеклообразными веществами. С повышением содержания ВДМХС в исходной смеси молекулярные веса сополимеров понижались. Определение

Таблица 2

Сополимеризация ВДМХС ( $M_1$ ) со стиролом в присутствии  $0,5\%$  ПТБ при  $125^\circ$

| $M_1$ ,<br>мол. доли | Найдено в сополимере,<br>% |       | $m_1$ , мол. доли |       |         |
|----------------------|----------------------------|-------|-------------------|-------|---------|
|                      | Cl                         | Si    | по Cl             | по Si | среднее |
| 0,098                | 1,33                       | 0,66  | 0,039             | 0,025 | 0,032   |
| 0,198                | 2,00                       | 1,21  | 0,059             | 0,045 | 0,052   |
| 0,389                | 3,16                       | 2,76  | 0,094             | 0,105 | 0,100   |
| 0,501                | 5,26                       | 3,56  | 0,157             | 0,135 | 0,146   |
| 0,695                | 11,73                      | 9,86  | 0,365             | 0,386 | 0,376   |
| 0,900                | 17,81                      | 13,33 | 0,571             | 0,536 | 0,554   |
| 0,951                | 21,74                      | 15,65 | 0,709             | 0,639 | 0,674   |



$$\frac{[\dot{m}_1]}{[\dot{m}_2]} = \frac{k_{21}^p}{k_{12}^p} \cdot \frac{\frac{k_{11}^t}{k_{12}^{tp}} \left( 1 + n_1 \frac{k_{21}^t}{k_{21}^p} \right) \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{\left( \frac{k_{11}^{tp}}{k_{12}^{tp}} + n_1 \frac{k_{11}^t}{k_{12}^p} \right) \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1} \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (\text{III})$$

$$\frac{[\dot{m}_1']}{[\dot{m}_2]} = n_1 \frac{k_{21}^p}{k_{12}^{tp}} \cdot \frac{\frac{k_{11}^t}{k_{12}^p} \left( 1 + n_1 \frac{k_{21}^t}{k_{21}^p} \right) \frac{[M_1]}{[M_2]} + \frac{k_{21}^t}{k_{21}^p}}{\left( \frac{k_{11}^{tp}}{k_{12}^{tp}} + n_1 \frac{k_{11}^t}{k_{12}^p} \right) \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1} \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (\text{IV})$$

Если акты передачи цепи (реакции (8) и (9)) не часты, то при расчете составов сополимеров ограничиваемся учетом расхода мономеров только по реакциям (4)–(7):

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{v_{11}^p + v_{21}^p}{v_{12}^p + v_{22}^p} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1(1+n_1r_4)r_5 \frac{[M_1]^2}{[M_2]^2} + (r_1+n_1r_3+r_5) \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{(1+n_1r_4)r_5 \frac{[M_1]^2}{[M_2]^2} + [1+r_2(n_1r_3+r_5)] \frac{[M_1]}{[M_2]} + r_2} \quad (\text{V})$$

В тех случаях, когда передача цепи приводит к образованию олигомеров, учитываем расход мономера  $M_1$  по реакциям (4), (6), (8)–(10), а мономера  $M_2$  по реакциям (5), (7) и (11):

$$\begin{aligned} \frac{d[M_1]}{d[M_2]} &= \frac{v_{11}^p + v_{21}^p + v_{11}^t + v_{21}^t + v_{11}^{tp}}{v_{12}^p + v_{22}^p + v_{12}^{tp}} = \\ &= \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{(r_1 + 2n_1r_3)r_5 \frac{[M_1]^2}{[M_2]^2} + \left[ \frac{r_1 + n_1(r_3 + r_4r_5)}{1 + n_1r_4} + n_1r_3 + r_5 \right] \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{(n_1r_3 + r_5) \frac{[M_1]^2}{[M_2]^2} + \left[ 1 + r_2 \cdot \frac{n_1r_3 + r_5}{1 + n_1r_4} \right] \frac{[M_1]}{[M_2]} + \frac{r_2}{1 + n_1r_4}} \quad (\text{VI}) \end{aligned}$$

Параметры сополимеризации, входящие в уравнения (V), (VI)  $r_1 = k_{11}^p/k_{12}^p$ ;  $r_2 = k_{22}^p/k_{21}^p$ ;  $r_3 = k_{11}^t/k_{12}^{tp}$ ;  $r_4 = k_{21}^t/k_{21}^p$  и  $r_5 = k_{11}^{tp}/k_{12}^{tp}$ , являются отношениями констант скоростей реакций, идущих при сополимеризации с реакцией передачи цепи. Уравнения (V) и (VI) являются аналогами уравнения Майо и Льюиса и при  $n_1=0$  тождественны ему.

Методом подбора были найдены параметры сополимеризации, при которых уравнение (VI) дает удовлетворительное согласование с экспериментом:  $r_1=0$ ;  $r_2=5,40$ ;  $n_1 \cdot r_3=0,10$ ;  $n_1 \cdot r_4=0,50$ ;  $r_5=0,05$ .

Параметры сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  тождественны константам сополимеризации по Майо и Льюису;  $r_3$  показывает, что константа скорости реакции присоединения стирола к радикалу, имеющему на конце звено силана, в 10 раз больше константы реакции передачи цепи этого же радикала на силан;  $r_4$  показывает, что константа реакции передачи стирольного радикала в 2 раза меньше константы скорости реакции присоединения силана к стирольному радикалу;  $r_5$  характеризует вторичное инициирование и показывает, что оно на 95% происходит присоединением вторичных радикалов к молекулам стирола.

Как оказалось, уравнение (V) [14], в котором  $r_1=r_5$  и  $n_1$  идентичны описанным, тоже удовлетворительно описывает составы олигомеров, но при иных значениях этих параметров:  $r_1=0$ ;  $r_2=3,57$ ;  $n_1r_3=0,21$ ;  $n_1 \cdot r_4=0,01$ ;  $r_5=0,01$ .

Составы олигомеров, рассчитанные по уравнению (V) с этими значениями параметров, близки к экспериментальным в широком интервале, за исключением составов при высоких концентрациях ВДМХС. Так, при максимальной концентрации ВДМХС ( $[M_1] \rightarrow 1$ ) мольная доля ВДМХС не превысит 0,92, в то время как она должна стремиться к единице.

Поверочные расчеты составов сополимеров ВДМХС и стирола, выполненные по уравнениям (I), (V) и (VI), приведены в табл. 3 и на рис. 2.

Состав сополимеров ВДМХС ( $M_1$ ) и стирола

| $M_1$ | $m_1$<br>найдено | $m_1$ , рассчитано по<br>уравнениям |       |       | $M_1$ | $m_1$<br>найдено | $m_1$ , рассчитано по<br>уравнениям |       |       |
|-------|------------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|------------------|-------------------------------------|-------|-------|
|       |                  | VI                                  | V     | I     |       |                  | VI                                  | V     | I     |
| 0,098 | 0,032            | 0,029                               | 0,029 | 0,029 |       |                  |                                     |       |       |
| 0,198 | 0,052            | 0,061                               | 0,061 | 0,061 | 0,695 | 0,376            | 0,314                               | 0,307 | 0,311 |
| 0,289 | 0,100            | 0,095                               | 0,094 | 0,095 | 0,900 | 0,554            | 0,543                               | 0,558 | 0,546 |
| 0,501 | 0,146            | 0,191                               | 0,185 | 0,190 | 0,951 | 0,674            | 0,668                               | 0,692 | 0,675 |

Для описания составов сополимеров ВТХС и ВТЭС со стиролом мы применили уравнение (V) [12]. Параметры  $r_1$ – $r_5$  найдены расчетом по составам сополимеров при экстремальных значениях концентраций мономеров:

$$\lim_{\substack{[M_1] \rightarrow 1; \\ [M_2] \rightarrow 0}} \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \lim_{[M_2] \rightarrow 0} r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}, \quad (Va); \quad \lim_{\substack{[M_1] \rightarrow 0; \\ [M_2] \rightarrow 1}} \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \lim_{[M_2] \rightarrow 1} \frac{1}{r_2} \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (Vб)$$

Для пары ВТХС – стирол при  $[M_1] : [M_2] = 0,111$ ,  $d[M_1]/d[M_2] = 0,066$ , следовательно, по уравнению (Vб)  $r_2 = 1,68$ . Аналогично для пары ВТЭС – стирол  $r_1 = 0$ , а  $r_2 = 12,04$ . При  $r_1 = 0$  уравнение (V) упрощается:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{(n_1 r_3 + r_5) [M_1] [M_2] + [M_2]^2}{(1 + n_1 r_4) r_5 [M_1]^2 + [1 + r_2 (n_1 r_3 + r_5)] [M_1] [M_2] + r_2 [M_2]^2}, \quad (Vв)$$

что позволяет установить еще одну зависимость

$$\lim_{\substack{[M_1] \rightarrow 1; \\ [M_2] \rightarrow 0}} \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{n_1 r_3 + r_5}{(1 + n_1 r_4) r_5} \quad (Vг)$$

Экстраполирование составов сополимеров на минимальную концентрацию стирола показывает (рис. 1), что предельное содержание звеньев силана в сополимере близко к  $1/3$ . Отсюда находим соотношение между остальными тремя параметрами сополимеризации:

$$2(n_1 r_3 + r_5) = (1 + n_1 r_4) r_5 \quad (Vд)$$

Совместным решением уравнений (Vв) и (Vд) определяем сумму  $n_1 r_3 + r_5$

$$n_1 r_3 + r_5 = \lim_{\substack{[M_1] \rightarrow 1; \\ [M_2] \rightarrow 0}} \left\{ \frac{d[M_1]}{d[M_2]} \left( 1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]} \right) - 1 \right\} : \left\{ \frac{[M_1]}{[M_2]} \left( 1 - 2 \frac{d[M_1]}{d[M_2]} \right) - r_2 \frac{d[M_1]}{d[M_2]} \right\}, \quad (Ve)$$

которая для пары ВТХС – стирол оказалось равной 0,25; а для ВТЭС – стирол – 2,65. В последнем случае потребовалась коррекция значения  $r_2$ , так как точка, характеризующая состав сополимера при  $[M_1] : [M_2] = 0,252 : 0,748$ , лежит несколько выше кривой состава, построенной по экспериментальным данным. Значение  $r_2$  было принято равным 16,4, а  $n_1 r_3 + r_5 = 0,01$ .

Таким образом, для сополимеров ВТХС и стирола было найдено уравнение:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{0,25 [M_1]^2 + [M_1] [M_2]}{0,50 [M_1]^2 + 1,42 [M_1] [M_2] + 1,68 [M_2]^2}, \quad (Vж)$$

Составы сополимеров ВТХС и ВТЭС со стиролом ( $M_1$  — винилсиланы)

| $M_1$ , мол. доли | ВТХС    |                         |       | $M_1$ , мол. доли | ВТЭС    |                         |       |
|-------------------|---------|-------------------------|-------|-------------------|---------|-------------------------|-------|
|                   | найдено | м <sub>c</sub>          |       |                   | найдено | м <sub>i</sub>          |       |
|                   |         | вычислено по уравнениям |       |                   |         | вычислено по уравнениям |       |
|                   |         | Вж                      | I *   |                   | Вз      | I **                    |       |
| 0,694             | 0,323   | 0,322                   | 0,369 | 0,805             | 0,165   | 0,165                   | 0,177 |
| 0,586             | 0,278   | 0,290                   | 0,319 | 0,697             | 0,084   | 0,110                   | 0,119 |
| 0,478             | 0,238   | 0,249                   | 0,266 | 0,609             | 0,071   | 0,079                   | 0,086 |
| 0,323             | 0,180   | 0,178                   | 0,186 | 0,502             | 0,047   | 0,055                   | 0,060 |
| 0,238             | 0,146   | 0,134                   | 0,140 | 0,356             | 0,037   | 0,032                   | 0,035 |
| 0,100             | 0,062   | 0,058                   | 0,061 | 0,252             | 0,027   | 0,020                   | 0,022 |

\* При  $r_1=0$ ,  $r_2=1,61$ . \*\* При  $r_1=0$ ,  $r_2=14,82$ .

а для пары ВТЭС — стирол

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{0,01 [M_1]^2 + [M_1] [M_2]}{0,02 [M_1]^2 + 1,164 [M_1] [M_2] + 16,4 [M_2]^2} \quad (V_3)$$

Результаты расчетов по уравнениям (Vж) и (Vз) представлены в табл. 4 и на рис. 2.

Для проверки нашей интерпретации результатов эксперимента использовали методы статистики, определяющие принадлежность к одной генеральной совокупности результатов эксперимента и расчетных данных. Сравнение средних квадратичных ошибок по методу Фишера [15] показало, что для системы ВТХС — стирол, когда вычисленный критерий Фишера равен 10,59, есть определенное статистическое указание на различие в описании составов сополимеров уравнениями (Vж) и (I). В остальных же случаях критерии Фишера оказались меньше 3, и все расчетные данные и результаты эксперимента принадлежат к одной генеральной совокупности, а выбор уравнения для описания составов должен определяться механизмом сополимеризации, так как при данном числе экспериментов статистического различия еще нет.

Волгоградский политехнический институт

Поступила в редакцию  
8 II 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Ю. И. Андронов, Докл. АН СССР, 175, 345, 1967.
2. R. Y. Mixer, D. L. Bailey, J. Polymer Sci., 18, 573, 1955.
3. D. L. Bailey, R. Y. Mixer, Пат. США 2777869, 1957; РЖХим, 1958, 55846.
4. R. M. Pike, D. L. Bailey, J. Polymer Sci., 22, 55, 1956.
5. Ch. E. Scott, Ch. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2670, 1959.
6. C. W. Lewis, O. W. Lewis, J. Polymer Sci., 36, 325, 1959.
7. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. Г. Филиппова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1727.
8. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944; T. Jr. Alfrey, G. Goldfinger, J. Chem. Phys., 12, 205, 1944.
9. G. E. Ham, J. Polymer Sci., A2, 3633, 1964.
10. Миноура Юдзи, Эномото Ясуси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 70, 1021, 1967; РЖХим, 1968, 6С145; Миноура Юдзи, Тосима Хироюки, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 71, 1556, 1968.
11. Ю. А. Сангалов, И. И. Горбачевская, Л. А. Царева, И. Б. Когляр, Высокомолек. соед., В14, 407, 1972.
12. Ю. И. Андронов, Диссертация, 1970.
13. Ю. И. Андронов, Труды Волгоградского политехнич. ин-та. Химия и химич. технология, 1970, стр. 251.
14. К. А. Андрианов, Ю. И. Андронов, Докл. АН СССР, 171, 597, 1966.
15. Л. М. Батунер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике. «Химия», 1968.