

УДК 541.64:547(538.141+26)

## ТЕРПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НИТРО- И АМИНОСТИРОЛОВ С *n*-ХЛОРСТИРОЛОМ

© 1995 г. А. П. Доня, М. К. Пактер, В. И. Коваль

Украинский государственный научно-исследовательский институт пластических масс

340059 Донецк, пр. Ильича, 97

Поступила в редакцию 07.05.94 г.

Изучена терполимеризация нитро- и аминостиrolов с *n*-хлорстиролом. Синтезирован азеотропный терполимер и показана применимость приведенных в литературе значений относительных констант сополимеризации бинарных систем для расчета состава и параметра блочности макромолекул терполимера. Приведено аналитическое описание зависимости параметра блочности Харвуда от состава исходной смеси мономеров; найдены составы, дающие наиболее регулярные тернолимеры с максимальным значением параметра блочности Харвуда.

Свойства сополимеров, содержащих в молекулярной цепи функциональные группы, во многом обусловлены количеством и реакционной способностью функциональных групп. Поэтому особый интерес представляют сополимеры, содержащие в молекулярной цепи химически активные группы, и в частности нитро- и аминогруппы. В качестве функциональных мономеров, содержащих указанные группы, довольно часто используют производные стирола [1]. В работах [2, 3] мы изучали гомополимеризацию амино- и нитrostиролов, а также бинарную сополимеризацию их друг с другом [4] и каждого из них со стиролом [5],  $\alpha$ -метилстиролом [5, 6], *n*-хлорстиролом [7].

Цель настоящего исследования – изучение терполимеризации нитро- и аминостиrolов с *n*-хлорстиролом и расчет микроструктуры макромолекулярных цепей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез *n*-хлорстирола (*n*-ХС), *n*-нитrostирола (*n*-НС), *m*-нитrostирола (*m*-НС), *n*-аминостирола (*n*-АС), *c*-аминостирола (*m*-АС) и *n*-диметиламиностирола (*n*-ДМАС) осуществляли по известным методикам, изложенным в работах [1, 8]. Мономеры представляли собой индивидуальные вещества, характеристики которых отвечали литературным данным [1, 8, 9].

Сополимеризацию проводили ампульным методом в атмосфере азота в присутствии ДАК в количестве 1% от суммарной массы мономеров при 343 К в массе в течение 40 - 60 мин до 10%-ной конверсии ( $p = 0.1$ ) при различных соотношениях нитро- или аминосодержащих мономеров ( $[M_2]/[M_3]$ ) и постоянном присутствии в исходной смеси *n*-хлорстирола в количестве 0.2 мол. долей ( $[M_1] = 0.2$ ).

Содержимое ампул после терполимеризации количественно переносили в колбу с 50 мл метанола; выпавший терполимер отфильтровывали, растворяли в 100 мл ДМФА и осаждали водой. После повторного переосаждения терполимеры сушили в вакууме при 313 К, анализировали на содержание азота и сопоставляли его с рассчитанным по составу тернополимера. Контроль составов образовавшихся терполимеров дополняли снятием их ИК-спектров (1350, 1530  $\text{cm}^{-1}$  –  $\text{NO}_2$ , 3400 и 3490  $\text{cm}^{-1}$  –  $\text{NH}_2$ ). Молекулярно-массовые характеристики терполимеров изучали методом ГПХ на хроматографе "Waters 150 C" при 403 К с построением калибровки по ПС-стандартам. Техника эксперимента и обработка экспериментальных данных соответствовали руководству [10]. Набор  $\mu$ -стирогелевых колонок 50, 500 и  $10^4$  нм обеспечивал линейную калибровочную зависимость в диапазоне  $M = 5 \times 10^2 - 2 \times 10^6$ ; элюент ТГФ, скорость 1 мл/мин.

Составы образующихся терполимеров (табл. 1) рассчитывали по уравнению Алfreя–Голдфингера [11, 12], а микроструктуру их (в частности, коэффициент блочности Харвуда) – по известным уравнениям [13, 14] с использованием значений относительных констант сополимеризации в соответствующих бинарных системах, полученных различными авторами [3 - 7, 15] (табл. 2).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хорошее совпадение экспериментально найденного содержания азота по Дюма с рассчитанным по составу терполимера свидетельствует в пользу правильности большинства взятых для расчета составов терполимеров литературных констант относительных активностей мономеров в бинарных системах. Небольшие различия в

**Таблица 1.** Состав и микроструктура терполимеров *n*-хлорстиrolа с нитро(амино)стиrolами (концентрация *n*-хлорстиrolа в мономерной смеси  $[M_1] = 0.2$  мол. доли)

Состав мономерной смеси, мол. доли		Состав терполимера, мол. доли			Содержание азота в терполимере, %		Параметр блочности Харвуда $R$	
$[M_2]$	$[M_3]$	$[m_1]$	$[m_2]$	$[m_3]$	вычислено	найдено	по константам сополимеризации	по уравнению (1)
<i>n</i> -ХС- <i>n</i> -НС- <i>n</i> -АС (система I)								
0.0001	0.7999	0.2369	0	0.7361	8.30	7.98	40.44	43.92
0.2	0.6	0.1576	0.3927	0.4497	8.81	8.92	79.40	71.50
0.4	0.4	0.1521	0.5228	0.3251	8.62	8.54	75.88	78.69
0.6	0.2	0.1677	0.6416	0.1907	8.23	8.46	61.31	65.46
0.7999	0.0001	0.2021	0.7979	0	7.60	7.69	34.40	31.85
<i>n</i> -ХС- <i>n</i> -НС- <i>m</i> -АС (система II)								
0.0001	0.7999	0.2350	0	0.7650	8.66	8.60	36.08	39.09
0.2	0.6	0.2032	0.3326	0.4642	8.39	8.47	69.30	62.77
0.4	0.4	0.1962	0.5157	0.2881	8.13	8.00	67.96	69.47
0.6	0.2	0.1971	0.6615	0.1414	7.87	7.82	54.65	59.17
0.7999	0.0001	0.2021	0.7979	0	7.60	7.51	34.40	31.89
<i>n</i> -ХС- <i>n</i> -НС- <i>n</i> -ДМАС (система III)								
0.0001	0.7999	0.3016	0	0.6984	6.76	6.83	44.77	48.17
0.2	0.6	0.1612	0.4058	0.4330	8.01	8.13	81.28	73.53
0.4	0.4	0.1529	0.5289	0.3182	8.08	8.01	76.45	79.29
0.6	0.2	0.1676	0.6437	0.1887	7.93	7.88	61.45	65.42
0.7999	0.0001	0.2021	0.7979	0	7.60	7.67	34.40	31.94
<i>n</i> -ХС- <i>m</i> -НС- <i>n</i> -НС (система IV)								
0.0001	0.7999	0.2021	0	0.7979	7.60	7.50	34.40	32.58
0.2	0.6	0.1874	0.1831	0.6295	7.73	7.69	55.07	58.31
0.4	0.4	0.1779	0.3561	0.4660	7.82	7.88	65.20	66.43
0.6	0.2	0.1666	0.5608	0.2726	7.92	7.88	61.78	56.91
0.7999	0.0001	0.1463	0.8537	0	8.10	8.16	27.54	29.77
<i>n</i> -ХС- <i>m</i> -НС- <i>n</i> -ДМАС (система V)								
0.0001	0.7999	0.3016	0	0.6984	6.76	6.71	44.77	46.23
0.2	0.6	0.1640	0.3583	0.4777	7.99	8.07	76.42	72.81
0.4	0.4	0.1326	0.5072	0.3602	8.26	8.19	76.35	78.43
0.6	0.2	0.1284	0.6468	0.2248	8.28	8.27	62.23	63.07
0.7999	0.0001	0.1463	0.8537	0	8.10	8.05	27.54	26.77
<i>n</i> -ХС- <i>m</i> -НС- <i>m</i> -АС (система VI)								
0.0001	0.7999	0.2350	0	0.7650	8.66	8.60	36.08	37.10
0.2	0.6	0.1823	0.2903	0.5274	8.72	8.70	64.14	61.84
0.4	0.4	0.1607	0.4838	0.3555	8.59	8.66	67.59	68.36
0.6	0.2	0.1501	0.6619	0.1880	8.39	8.45	55.40	56.67
0.7999	0.0001	0.1463	0.8537	0	8.10	8.02	27.54	26.78
<i>n</i> -ХС- <i>m</i> -НС- <i>n</i> -АС (система VII)								
0.0001	0.7999	0.2339	0	0.7361	8.30	8.22	40.44	41.33
0.2	0.6	0.1659	0.3231	0.5110	8.85	8.96	71.73	69.38
0.4	0.4	0.1375	0.4844	0.3781	8.86	8.80	74.66	76.38
0.6	0.2	0.1319	0.6360	0.2321	8.64	8.63	62.27	62.32
0.7999	0.0001	0.1463	0.8537	0	8.10	8.16	26.54	27.22

Таблица 1. Окончание

Состав мономерной смеси, мол. доли		Состав терполимера, мол. доли			Содержание азота в терполимере, %		Параметр блочности Харвуда $R$	
[M <sub>2</sub> ]	[M <sub>3</sub> ]	[m <sub>1</sub> ]	[m <sub>2</sub> ]	[m <sub>3</sub> ]	вычислено	найдено	по константам сополимеризации	по уравнению (1)
<i>n</i> -ХС- <i>m</i> -АС- <i>n</i> -АС (система VIII)								
0.001	0.7999	0.2339	0	0.7361	8.30	8.19	40.44	40.68
0.2	0.6	0.2467	0.2075	0.5458	8.51	8.60	62.28	61.74
0.4	0.4	0.2370	0.3944	0.3686	8.63	8.62	67.77	67.96
0.6	0.2	0.2333	0.5759	0.1908	8.68	8.59	59.06	59.35
0.7999	0.0001	0.2350	0.7650	0	8.66	8.62	36.08	35.90
<i>n</i> -ХС- <i>m</i> -АС- <i>n</i> -ДМАС (система IX)								
0.0001	0.7999	0.3016	0	0.6984	6.74	6.70	44.77	45.50
0.2	0.6	0.2664	0.2296	0.5040	7.42	7.40	65.88	64.32
0.4	0.4	0.2469	0.4174	0.3357	7.91	8.00	68.61	68.93
0.6	0.2	0.2373	0.5903	0.1724	8.31	8.40	58.17	59.30
0.7999	0.0001	0.2350	0.7650	0	8.66	8.70	36.08	35.46
<i>n</i> -ХС- <i>n</i> -АС- <i>n</i> -ДМАС (система X)								
0.0001	0.7999	0.3016	0	0.6984	6.76	6.73	44.77	45.23
0.2	0.6	0.2910	0.2003	0.5087	7.14	7.06	63.65	62.73
0.4	0.4	0.2812	0.3890	0.3298	7.52	7.61	67.66	67.70
0.6	0.2	0.2722	0.5672	0.1606	7.90	7.97	59.24	60.11
0.7999	0.0001	0.2639	0.7361	0	8.30	8.23	40.44	40.00

произведениях констант сополимеризации для большинства изученных систем свидетельствуют также об удовлетворительном экспериментальном определении данных констант для соответствующих пар мономеров (табл. 2). Для систем IV - VII, в которых произведения констант сополимеризации отличаются значительно, по-видимому, имеются погрешности в значениях констант  $r_{12}$  и  $r_{21}$  для системы *n*-хлорстирол-*m*-нитrostирол (взятых нами из литературы [15]), поскольку в других тройных системах, где эта пара констант сополимеризации не участвует в расчете, произведения констант достаточно близки друг к другу (системы I - III, VIII - X).

Как видно из табл. 1, в системах, содержащих *n*-ХС, нитро- и аминостиролы, наиболее активным мономером является нитрокомпонент (I - III, V - VII), причем *n*-НС более активен, чем *m*-НС (ср. системы I - III с V - VII). Во всех этих терполимерах идет в основном обогащение цепей макромолекул звенями нитрокомпонента и обеднение аминосодержащим компонентом по сравнению с исходными мономерными смесями в выбранном интервале составов. В то же время вхождение звеньев *n*-ХС в цепь макромолекулы не подчиняется какой-то строгой закономерности, и их концентрация в терполимере может быть как больше, так и меньше 0.2 мол. долей. Наобо-

рот, в системах, в которых отсутствует нитросодержащий мономер (VIII - X), *n*-ХС ведет себя активнее аминосодержащих компонентов смеси, а терполимеры обогащаются его звеньями и обедняются звеньями аминных компонентов, особенно *n*-АС и *n*-ДМАС. Менее заметно отличие составов терполимеров от начальных составов тройных мономерных смесей по содержанию *m*-АС. Из системы IV, не содержащей аминного мономера, образуются терполимеры, обогащенные по сравнению с исходной мономерной смесью только *n*-нитrostирольными звеньями и обедненные звеньями двух других компонентов - *m*-НС и *n*-ХС. Эта смесь характерна также тем, что она имеет внутренний азеотроп. Поиск внутреннего азеотропа, проведенный нами в соответствии с известной методикой [16], показал, что азеотропный терполимер должен существовать при следующей концентрации мономеров в исходной смеси: [M<sub>1</sub>] = 0.1906; [M<sub>2</sub>] = 0.0288; [M<sub>3</sub>] = 0.7806 мол. долей. Специально поставленный эксперимент по синтезу такого терполимера и анализу его на содержание азота выявил вполне удовлетворительное совпадение вычисленного для него содержания азота с экспериментально найденным по Дюма (среднее из трех определений): вычислено 7.7055% N, найдено 7.68% N. Это подтверждает реальность состава внутреннего азеотропа. Рассчитанная по этому составу

Таблица 2. Сополимеризация тройных систем

Тройная система	Константы сополимеризации в бинарных системах						Произведение констант сополимеризации $r_{13} \cdot r_{21} \cdot r_{32} / r_{12} \cdot r_{23} \cdot r_{31}$
	$r_{12}$	$r_{21}$	$r_{13}$	$r_{31}$	$r_{23}$	$r_{32}$	
I	0.70*	0.91*	1.22	0.66	0.73	0.13	0.144/0.337
II	0.70*	0.91*	1.21	0.81	1.33	0.32	0.352/0.754
III	0.70*	0.91*	1.39	0.53	0.72	0.10	0.127/0.267
IV	0.25*	1.30*	0.70	0.91	0.54	1.74	1.583/0.123
V	0.25*	1.30*	1.39	0.53	0.58	0.25	0.451/0.077
VI	0.25*	1.30*	1.21	0.81	0.90	0.68	1.069/0.182
VII	0.25*	1.30*	1.22	0.66	0.57	0.38	0.602/0.094
VIII	1.21	0.81	1.22	0.66	0.93	0.77	0.761/0.743
IX	1.21	0.81	1.39	0.53	1.03	0.59	0.664/0.661
X	1.22	0.66	1.39	0.53	1.19	0.83	0.761/0.769

\*  $r_{12}$  и  $r_{21}$  взяты из работы [15]; все остальные константы сополимеризации – из работ [3 - 7].

микроструктура цепей азеотропного терполимера показала, что параметр блочности Харвуда у него невысок ( $R = 36.86$ ), и в макромолекулах в основном чередуются четырех - пятизвенные блоки *n*-нитростирола ( $\bar{l}_3 = 4.45$ ) с практически однозначными включениями *m*-нитростирола ( $\bar{l}_2 = 1.02$ ) и *n*-хлорстиrola ( $\bar{l}_1 = 1.15$ ).

Поиск исходных мономерных смесей, из которых могли бы быть получены более регулярные терполимеры с максимальным значением  $R$ , проводили аналитически, описывая зависимость параметра блочности Харвуда  $R$  от молярного соотношения второго мономера к третьему  $[M_2]/[M_3]$  в исходной смеси (по данным табл. 1) в виде обратного полинома второй степени

$$R = a_0 + \frac{a_1}{(c+1)} + \frac{a_2}{(c+1)^2}, \quad (1)$$

где  $c = [M_2]/[M_3]$ . Полученные для изученных систем параметры  $a_0$ ,  $a_1$  и  $a_2$  представлены в табл. 3.

В табл. 1 сопоставлены величины параметра блочности Харвуда, вычисленные по экспериментальным константам сополимеризации и по уравнению (1). Их достаточно хорошая сходимость свидетельствует об адекватном описании экспериментальных данных уравнения (1).

Дифференцируя выражение (1) по  $c(dR/dc)$  и приравнивая производные нулю, находили для каждой из 10-ти изученных систем экстремальное значение  $c_s$ , а по нему и уравнению (1) вычисляли экстремальную (максимальную) величину параметра блочности Харвуда  $R_s$ . Зная  $c_s = [M_2]/[M_3]$ , а также  $[M_1] = 0.2$  мол. доли и  $[M_2] + [M_3] = 0.8$  мол. доли, легко найти экстремальные составы исходных мономерных смесей, из

которых образуются терполимеры с максимальным параметром блочности Харвуда (табл. 4).

Как видно из табл. 4, наиболее регулярные терполимеры могут быть получены из экстремальных смесей, в которых все три мономера имеют различную природу (заместители  $-Cl$ ,

$-NO_2$ ,  $-NH_2$ ,  $-N(CH_3)_2$ ), причем особенно это за-

метно, для систем с *пара*-замещенным аминокомпонентом (системы I, III, V, VII). В системах VIII - X, содержащих только *n*-ХС и изомерные аминостиролы (без нитрокомпонента в начальной экстремальной смеси), регулярность в чередовании звеньев выражена слабее и терполимеры из них характеризуются более низким значением  $R_s$ . Самой низкой величиной  $R_s$  будет обладать терполимер, полученный из начальной экстремальной смеси, содержащей *n*-ХС и изомерные нитrostиролы (система IV). Очевидно, очень высокая скорость гомополимеризации *n*-нитростирола, выделяющая его из всех изученных замещенных стиролов [17, 18], способствует очень быстрому присоединению его мономерных молекул к своему полимерному радикалу и образованию крупноблочного по *n*-ХС терполимера.

Изучение молекулярных характеристик терполимеров представляет самостоятельную и достаточно сложную задачу. Прежде всего это связано с тем, что для каждого состава терполимера (в данной работе их 50) должна быть построена своя калибровочная зависимость. Поэтому в настоящей работе мы ограничились ММ, определенными в "полистирольной шкале" ( $M_{\text{пш}}$ ). Не являясь истинными, эти ММ могут быть использованы, как известно, для корректного сравнения ММ, изучения ММР исследуемых образцов и оценки их полидисперсности [10].

Таблица 3. Параметры  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  уравнения (1)

Тройная система	$a_0$	$a_1$	$a_2$
I	31.83	175.35	-163.28
II	31.87	143.18	-135.97
III	31.92	173.22	-156.99
IV	29.75	143.88	-141.08
V	26.75	187.25	-167.79
VI	26.75	156.11	-145.77
VII	27.20	182.61	-168.51
VIII	35.89	123.52	-118.74
IX	35.44	123.90	-113.86
X	39.98	105.62	-100.39

Таблица 4. Экстремальные составы мономерных смесей *n*-хлорстирола ( $[M_1] = 0.2$  мол. доли) с нитро- и аминостиролами и микроструктура экстремальных терполимеров

Тройная система	Состав мономерной смеси, мол. доли			$R_s$
	$[M_2]_s/[M_3]_s$	$[M_2]_s$	$[M_3]_s$	
I	0.8623	0.3704	0.4296	78.91
II	0.8993	0.3788	0.4212	69.56
III	0.8126	0.3586	0.4414	79.71
IV	0.9610	0.3920	0.4080	66.44
V	0.7921	0.3536	0.4464	78.99
VI	0.8676	0.3716	0.4284	68.55
VII	0.8455	0.3665	0.4335	76.68
VIII	0.9226	0.3839	0.4161	68.01
IX	0.8380	0.3647	0.4353	69.15
X	0.9010	0.3792	0.4208	67.76

Полученные  $\bar{M}_{pc}$  целесообразно скоррелировать с учетом различий в ММ элементарного звена ПС ( $M_c$ ) и средней ММ звена терполимера

$$\bar{M}_{pc} = \sum_{i=1}^3 (m_i M_i), \quad (2)$$

где  $m_i$  – молярная доля  $i$ -го компонента с молекуллярной массой  $M_i$  (табл. 1) в терполимере. Тогда скорректированная ММ терполимера

$$\bar{M}_t = \frac{\bar{M}_{pc}}{M_c} \bar{M}_{pc}. \quad (3)$$

Найденные нами среднечисленные значения  $\bar{M}_t$  колеблются для исследованных 50 систем в сравнительно нешироких пределах: от минимального для системы V (при  $[M_2] = [M_3] = 0.4$ )  $\bar{M}_t^V =$

= 55600 до максимального для системы VIII ( $[M_2] = [M_3] = 0.4$ )  $\bar{M}_t^{VIII} = 84800$ . Соответственно среднечисленная степень полимеризации составляет  $\bar{x}_v = 379$  и  $\bar{x}_{VIII} = 697$ , что подтверждает ингибирующее действие *n*-НС. Для сравнения: в тех же условиях  $\bar{M}_{pc} = 72100$  и  $\bar{x}_{pc} = 694$ .

Надо отметить, что  $\bar{M}_t$  всех систем в зависимости от соотношения сомономеров  $[M_2]/[M_3]$  носит экстремальный характер. При этом для систем, не содержащих нитрокомпонента,  $\bar{M}_t$  проходит через максимум при  $[M_2]/[M_3] = 1$ , тогда как при наличии нитрокомпонента  $\bar{M}_t$  проходит через минимум.

Для исследованных терполимеров характерно узкое MMP:  $\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 1.2$  (коэффициент полидисперсности Шульца не более 0.2), что характерно для радикальной полимеризации с обрывом цепи путем рекомбинации. В этом случае для начальных стадий полимеризации (а именно их мы исследовали), когда кинетические параметры практически постоянны, MMP можно описать функцией [19]

$$W_x = \frac{1}{2} x(1-p)^3 (x-1) p^{x-2}$$

( $W_x$  – массовая доля  $x$ -мерных макромолекул в реакционной смеси при степени превращения  $p$ ) и

$$\frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n} = \frac{2+p}{2}. \quad (4)$$

Следовательно, согласно формуле (4), MMP исследованных терполимеров должно составлять от 1.05 (при  $p = 0.1$ ) до 1.5 (при  $p = 1$ ), что вполне согласуется с полученными нами данными.

Таким образом, проведенные исследования показали, что *n*-хлорстирол может давать в сополимеризации с нитро- и аминостиролами терполимеры с различной микроструктурой цепей макромолекул. Применение обратного полинома второй степени для нахождения максимума параметра блочности Харвуда как функции от отношений молярных концентраций мономеров  $[M_2]/[M_3]$  (при фиксированном значении  $[M_1]$ ) позволяет прогнозировать начальные экстремальные концентрации мономеров для получения из них терполимеров с максимальным и прогнозируемым значением параметра блочности Харвуда в любой заранее заданной системе трех мономеров.

Полученные терполимеры имеют ММ того же порядка, что и ПС, полученный в тех же условиях, и характеризуются узким MMP. Зависимость ММ терполимеров от состава носит

экстремальный характер. Наличие нитрокомпонента ( $M_2$ ) ингибирует процесс терполимеризации и приводит к образованию терполимеров с минимальным значением MM при  $[M_2] = [M_3]$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барба Н.А., Доня А.П., Шур А.М. Азотсодержащие виниларены. Кишинев: Штиинца, 1985.
2. Доня А.П., Карпов О.Н., Пактер М.К. // Укр. хим. журн. 1990. Т. 56. № 9. С. 984.
3. Доня А.П., Пактер М.К. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 12. С. 3.
4. Доня А.П., Пактер М.К., Сохина С.И., Парфилова С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 8. С. 3.
5. Доня А.П., Пактер М.К., Синявский В.Г., Корниенко Р.А. // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. № 2. С. 205.
6. Доня А.П., Пактер М.К., Шур А.М., Парфилова С.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 374.
7. Доня А.П., Муравьева В.М., Высоцкий Ю.Б., Кочурин О.И. // Укр. хим. журн. 1991. Т. 57. № 7. С. 769.
8. Колесников Г.С. Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
9. Маноле С.Ф., Барба Н.А., Кептанацу К.Ф. Атлас спектров азотсодержащих виниларенов. Кишинев: Штиинца, 1987.
10. Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986. С. 52.
11. Alfrey T., Goldfinger G. // J. Chem. Phys. 1944. V. 12. P. 328.
12. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985.
13. Harwood H.J., Ritchey W.M. // Polym. Lett. 1964. V. 2. № 2. P. 601.
14. Зильберман Е.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 1. С. 33.
15. Greenley R.Z. // J. Macromol. Sci. A. 1975. V. 9. № 4. P. 505.
16. Тарасов А.И., Цхай В.А., Спаский С.С. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 11. С. 1601.
17. Чернобай А.В., Зеличенко Ж.Х. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 7. С. 1470.
18. Доня А.П., Кочурин О.И., Высоцкий Ю.Б., Муравьева В.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1309.
19. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981. С. 127.

### Terpolymerization of Nitro- and Aminostyrenes with *n*-Chlorostyrene

A. P. Donya, M. K. Pakter, and V. I. Koval'

*Ukrainian Plastics Research Institute  
pr. Il'icha 97, Donetsk, 340059 Ukraine*

**Abstract** – Terpolymerization of nitro- and aminostyrenes with *n*-chlorostyrene was studied. Azeotropic terpolymer was synthesized and it was shown that the literature values of the reactivity ratios for copolymerization of binary systems may be used for calculating the composition and the Harwood block parameter for terpolymer. An analytical description of the dependence of the Harwood block parameter on the monomer feed composition is given; the compositions yielding the most regular terpolymers with the maximum Harwood block parameter were found.