

7. R. G. Griskey, D. O. Hubble, J. Appl. Polymer Sci., 12, 853, 1968.
8. Э. Уэструм, Дж. Мак-Каллаф, Физика и химия твердого состояния органических соединений, изд-во «Мир», 1967.
9. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Докл. АН СССР, 198, 1127, 1971.
10. R. N. Haward, J. Polymer Sci., 7, A-2, 219, 1969.
11. R. Simha, A. J. Havlik, J. Amer. Chem. Soc., 86, 197, 1964.
12. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., Б12, 102, 1970.
13. M. Dole, J. Polymer Sci., C18, 57, 1967.
14. В. Wunderlich, J. Chem. Phys., 37, 2429, 1962.
15. И. В. Сочава, Вестник ЛГУ, 1964, № 10, 56.
16. M. Kurata, W. H. Stockmayer, Fortschr. Hochpol. Forsch., 3, 196, 1963.
17. R.-J. Roe, J. Phys. Chem., 64, 2013, 1968.
18. E. Passaglia, H. K. Kevorkian, J. Appl. Phys., 34, 90, 1963.
19. G. T. Furukawa, M. L. Reilly, J. Res. Natl. Bur. Standards, 55, 127, 1955.
20. F. Danusso, G. Gianotti, Makromolek. Chem., 61, 164, 1963.
21. G. Moraglio, J. Brzezinski, J. Polymer Sci., B2, 1105, 1964.
22. G. Gianotti, A. Capizzi, Europ. Polymer J., 4, 677, 1968.
23. T. G. Fox, S. Loshaek, J. Polymer Sci., 15, 371, 1955.
24. F. E. Karasz, H. E. Bair, J. M. O'Reilly, J. Phys. Chem., 69, 2657, 1965.
25. Л. И. Павлинов, И. Б. Рабинович, Н. А. Окладников, С. А. Аржаков, Высокомолек. соед., А9, 483, 1967.
26. P. Mason, Polymer, 5, 625, 1964.
27. L. A. Wood, N. Bekkedahl, J. Polymer Sci., B5, 169, 1967.
28. G. Allen, C. Booth, C. Price, Polymer, 8, 397, 1967.
29. G. Allen, C. Booth, M. N. Jones, D. J. Marks, W. D. Taylor, Polymer, 5, 547, 1965.
30. R. H. Beaumont, B. Clegg, G. Gee, J. B. M. Herbert, D. J. Marks, R. C. Roberts, D. Sims, Polymer, 7, 401, 1966.
31. G. Allen, C. Booth, S. J. Hurst, M. N. Jones, C. Price, Polymer, 8, 391, 1967.
32. W. Braun, K.-H. Hellwege, W. Knapp, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 215, 10, 1967.
33. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Б. Е. Мюллер, Л. В. Мозжухина, Высокомолек. соед., Б10, 900, 1968.
34. D. Sims, Polymer, 6, 220, 1964.
35. C. A. Clegg, D. R. Gee, T. P. Melia, A. Tyson, Polymer, 9, 501, 1968.
36. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Всесоюзное совещание по тепло- и массообмену, Киев, 1971.
37. В. П. Привалко, Диссертация, 1970.
38. В. П. Привалко, Высокомолек. соед., А14, 1235, 1972.

METHOD FOR ESTIMATION OF THE HEAT CAPACITY OF LINEAR POLYMERS IN AMORPHOUS STATE

V. P. Privalko, Yu. S. Lipatov

Summary

An empirical method based on the corresponding states principle is proposed for estimation of the heat capacity of the melts of linear polymers from their molecular structure parameters.

УДК 536.7:541.64

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕР — ПОЛИМЕР

A. A. Tagor, T. N. Sholoxovich, M. B. Tsilipotkina

Вопросы надежности полимерных композиций связаны с их термодинамической устойчивостью или термодинамической совместимостью полимеров друг с другом, которая при постоянных давлении и температуре может быть оценена их свободной энергией смешения ΔG . Для термодинамически устойчивых систем $\Delta G < 0$, и чем больше ее абсолютное значение, тем устойчивее система. Для процесса смешения полимера друг с другом величину ΔG прямыми методами определить нельзя, и такие данные отсутствуют.

Мы предлагаем метод расчета величин ΔG смешения полимеров с помощью системы уравнений, аналогичных термохимическим

$$1 \text{ г полимера I} + \text{растворитель} = \text{раствор I} - \Delta G_I \quad (1)$$

$$1 \text{ г полимера II} + \text{растворитель} = \text{раствор II} - \Delta G_{II} \quad (2)$$

$$1 \text{ г полимера I} + 1 \text{ г полимера II} = \text{раствор III} - \Delta G_x \quad (3)$$

$$\text{раствор III} + \text{растворитель} = \text{раствор I} + \text{раствор II} - \Delta G_{III} \quad (4)$$

Отсюда

$$-\Delta G_x = -\Delta G_I - \Delta G_{II} + \Delta G_{III} \quad (5)$$

Для расчета необходимо экспериментально определить изотермы сорбции паров общего растворителя на каждом полимере и на их смеси (раствор III), полученной в виде тонких пленок из растворов с последующим тщательным удалением растворителя. Зная относительное давление пара сорбата, рассчитывают величины $\Delta \mu_i$, затем по уравнению Гиббса — Дюгема величины $\Delta \mu_2$ и, наконец, свободные энергии смешения с общим растворителем обоих полимеров (ΔG_I и ΔG_{II}) и их смеси ΔG_{III} . Расчет производят для той области составов растворов, где растворителя много, и дальнейшее добавление последнего не приводит к изменению $\Delta \mu_i$. Рассчитанные значения подставляют в уравнение (5) и получают значения ΔG_x , приведенные для ряда систем при соотношении компонентов 1 : 1

Система *	НЦ — ПВА	НЦ — АЦ	АЦ — ПВА
$-\Delta G_x, \text{ кал/г}$	7	4	3

Системы расположены в порядке убывания их термодинамической устойчивости.

Выводы

Предложен метод оценки термодинамической устойчивости систем полимер — полимер, который впервые использован для определения свободных энергий смешения полимеров друг с другом.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
30 XI 1971

ESTIMATION OF THE THERMODYNAMIC STABILITY OF THE POLYMER — POLYMER SYSTEM

A. A. Tager, T. I. Sholokhovich, M. V. Tsilipotkina

Summary

A method is suggested for calculation of the change in the free energy of mixing of polymers from the experimentally determined isotherms of the sorption of the common solvent vapors on each polymer and on their mixture using a set of equations similar to thermochemical equations. The values of the change in the free energy of mixing calculated by the suggested method are given for several systems studied.

УДК 541.64 : 542.952 : 547.391

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛАКРИЛАТА В МАССЕ

B. A. Попов, Г. П. Гладышев, Л. И. Соколова

Известные кинетические особенности полимеризации метилакрилата (МА) в массе (автоускорение, образование ω -полимера) обусловили тот факт, что для изучения ингибирующей активности различных соединений полимеризацию МА проводили в растворителях [1, 2]. Однако развитые методы определения эффективности ингибиторов требуют знания других констант элементарных реакций (k_o, k_p) или некоторых коэффициентов; кроме того, конечные кинетические выражения довольно сложны.

Нами показано, что гелеобразование при полимеризации МА в массе является, напротив, обстоятельством, позволяющим в ряде случаев упростить кинетические

* НЦ — нитрат целлюлозы, ПВА — поливинилацетат; АЦ — ацетат целлюлозы.