

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

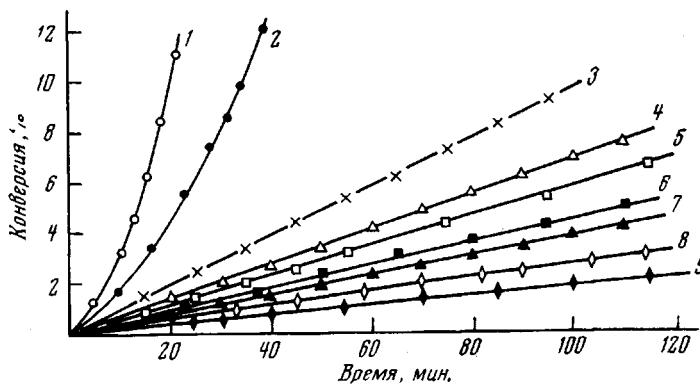
Известные кинетические особенности полимеризации метилакрилата (МА) в массе (автоускорение, образование ω -полимера) обусловили тот факт, что для изучения ингибирующей активности различных соединений полимеризацию МА проводили в растворителях [1, 2]. Однако развитые методы определения эффективности ингибиторов 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.

уравнения и определить константы ингибирования. Мы исследовали полимеризацию МА в массе в присутствии слабых ингибиторов дифениламина (ДФА), нитробензола (НБ) и *m*-динитробензола (ДНБ) под действием инициатора динитрила азомасляной кислоты (ДАК) при 44,1°. Это позволило сопоставить полученные результаты с данными Кайса [1].

По сравнению с полимеризацией в растворе указанные ингибиторы оказывают значительно более сильное замедляющее действие на полимеризацию МА в массе.



Ингибиранная полимеризация МА в массе в присутствии $2,78 \cdot 10^{-3}$ моль/л ДАК при концентрациях ингибитора $[I] \cdot 10^{-2} = 0$ (1) и 2,70 ДФА (2); 2,64 НБ (3); 3,78 НБ (4); 0,816 ДНБ (5) и 5,66 НБ (6); $1,36 \cdot 10^{-2}$ ДНБ (7); 9,45 НБ (8) и 2,72 ДНБ (9)

Это связано с уменьшением скорости квадратичного обрыва макрорадикалов вследствие гелеобразования. Как видно из рисунка, НБ и ДНБ подавляют ускорение, и реакция протекает в стационарных условиях. Обработка экспериментальных данных показала обратно пропорциональную зависимость скорости полимеризации v в присутствии НБ и ДНБ от концентрации ингибитора z согласно уравнению

$$v = \frac{k_p [M]}{k_z [z]} v_{\text{ин}}$$

Это означает, что гибель макрорадикалов происходит исключительно при взаимодействии с молекулами ингибитора. По уравнению при скорости инициирования $v_{\text{ин}} = 2,73 \cdot 10^{-9}$ моль/л·сек, определенной методом акцептора (дифенилпикрилгидразил), вычислены отношения k_z / k_p , равные 0,00642 и 0,035 для НБ и ДНБ соответственно. Принимая $k_p = 1280$ л/моль·сек [1], находим $k_z = 8,4$ л/моль·сек для НБ и $k_z = 45$ л/моль·сек для ДНБ, что хорошо согласуется с данными Кайса [1].

Таким образом, указанным методом удобно определять константы взаимодействия ингибиторов с полиметилакрилатными радикалами при условии $k_z > 5$ л/моль·сек.

Выводы

Предложен простой метод количественного определения активности ингибиторов при полимеризации метилакрилата.

Поступила в редакцию
20 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. J. L. Kice, J. Polymer Sci., 19, 123, 1956.
2. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 2663, 1958.

DETERMINATION OF THE ACTIVITY OF INHIBITORS DURING BULK POLYMERIZATION OF METHYL ACRYLATE V. A. Popov, G. P. Gladyshev, L. I. Sokolova

Summary

A study has been made of the bulk polymerization of methyl acrylate (MA) under the action of azo-*bis*-isobutyronitrile in the presence of weak inhibitors: diphenylamine, nitrobenzene (NB) and *m*-dinitrobenzene (DNB). Introduction of inhibitors decreases sharply the rate of polymerization of MA and suppresses acceleration. At $k_z > 5$ 1/mole·sec the reaction is a first order one with respect to the reciprocal of the inhibitor concentration, which simplifies considerably the kinetic equations and allows to determine the inhibition constants. This method has been used to calculate the constants of interaction of NB and DNB with poly(methyl acrylate) radicals, which at 44,1° are equal to 8,4 and 45 1/mole·sec, respectively.