

УДК 541.64:535.4

**РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ПОЛИМЕРОВ  
ПО ИХ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИМ И КОГЕЗИОННЫМ  
ХАРАКТЕРИСТИКАМ**

*Притыкин Л. М.*

Анализируется связь оптических характеристик полимеров (показателя преломления и удельной рефракции) с их когезионными свойствами (эффективной энергией когезии и параметром растворимости). Обсуждается физический смысл и рассчитывается величина константы уравнения Гильдебранда – Скотта в зависимости от химической природы высокомолекулярных соединений. Предложены новые выражения, позволяющие проводить расчет поверхностных энергий гомо- и сополимеров по их рефрактометрическим и когезионным характеристикам. Выражения с хорошим совпадением проверены на ряде высокомолекулярных соединений различной химической природы.

Параметры поверхности твердых тел, в том числе полимеров, определяют основные закономерности развития поверхностных явлений: адгезии, адсорбции, трения, сварки и т. д. Так, учет поверхностных параметров полимеров лежит в основе прогнозирования адгезионной способности высокомолекулярных соединений [1, 2] и разработки путей ее повышения [3, 4]. Известные теоретические и экспериментальные методы определения поверхностных энергий полимеров σ [5], за редким исключением [6] основанные на определении краевого угла и на интерпретации с помощью той или иной формы уравнения Дюпре – Юнга, исходят из целого ряда ограничивающих допущений [7] и в итоге приводят к существенно различающимся результатам.

В данной работе для оценки σ мы исходили из установленного ранее [8] наличия взаимосвязи поверхностной энергии с показателем преломления полимеров  $n$ , легко определяемым и обладающим глубоким физическим содержанием [9] параметром высокомолекулярных соединений. Для выявления вида функции  $\sigma=f(n)$  необходимо, очевидно, установить взаимосвязь  $n$  с внутрифазными характеристиками полимеров и затем через последние – с межфазными параметрами. Отметим, что известные попытки поиска такой связи, начиная с самых ранних [10, 11], обычно сводятся к нахождению различных эмпирических зависимостей [12].

Согласно работам [13, 14], расчет ряда характеристик полимеров может быть основан на привлечении аддитивной схемы путем использования инкрементов различных свойств. В качестве меры межмолекулярного взаимодействия авторы работ [15, 16] предложили использовать плотность энергии когезии  $E$ , отнесенную на вандерваальсов объем макромолекулы

лекулы  $\sum_i \Delta V_i$ . Действительно, величина мольного объема  $V$ , входящая

в известное уравнение Гильдебранда – Скотта [17], не принимает во внимание различий в коэффициентах мольной упаковки  $k$ ; следовательно, существующие методы [18, 19] не позволяют однозначно связать плотность

энергии когезии с  $\sigma$ . Поэтому в данном случае целесообразно использовать понятие так называемой эффективной энергии когезии, определяемой произведением  $E^* = kE$ , которая может быть представлена в виде суммы

соответствующих инкрементов и связана с  $\sum_i \Delta V_i$  и параметром растворимости полимеров  $\delta$  простым выражением

$$\sum_i \Delta E_i = \delta^2 N_A \sum_i \Delta V_i, \quad (1)$$

где  $N_A$  — число Авогадро.

С другой стороны, на базе того же подхода [14] можно модифицировать известное уравнение Лоренц — Лоренца путем учета величин  $k$  и

$$\sum_i \Delta V_i$$

$$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} = \frac{k \sum_i m_i a_i r_i}{N_A \sum_i \Delta V_i} \quad (2)$$

где  $m$ ,  $a$  и  $r$  — соответственно число, атомная масса и удельная рефракция атомов  $i$ -го сорта в повторяющемся звене. Из уравнений (1) и (2) получаем зависимость показателя преломления с когезионными параметрами полимеров

$$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} = \frac{k \delta^2 \sum_i m_i a_i r_i}{\sum_i \Delta E_i} \quad (3)$$

Связь параметра растворимости с  $\sigma$  в общем случае определяется, как известно, уравнением Гильдебранда — Скотта [17], основанным на существовании связи поляризуемости с поверхностной энергией полимеров [19] и легко выводимым [20] из потенциала Леннард — Джонса в предположении плотной упаковки сферических молекул, справедливом [14] для высокомолекулярных соединений

$$\delta = A (\sigma / V^{1/3})^{0.43} \quad (4)$$

Подставляя выражение (4) в (3), приходим к уравнению

$$\sigma = \frac{\left( \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right)^{1/163} \left( \sum_i \Delta E_i \right)^{1/163} V^{0.333}}{k^{1/163} A^{2/326} \left( \sum_i m_i a_i r_i \right)^{1/163}}, \quad (5)$$

неопределенность которого обусловлена наличием величины  $V$ . Учитывая, что зависимость (3) в более общей форме может быть, согласно известному

подходу [14], записана в виде

$$V = \sum_i \Delta E_i^*/k\delta^2, \quad (6)$$

ее нетрудно устраниТЬ подстановкой выражения (6) в (5)

$$\sigma = \frac{\left( \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right)^{1,163} \left( \sum_i \Delta E_i^* \right)^{1,496}}{k^{1,496} A^{2,326} \delta^{0,666} \left( \sum_i m_i a_i r_i \right)^{1,163}} \quad (7)$$

или переходя к более наглядным дробным показателям степеней (расхождение составляет 0,2–1,1%, что отвечает приближению, обусловливаемому аддитивностью определения  $\sum_i \Delta E_i^*$  и  $\sum_i m_i a_i r_i$ )

$$\sigma = \frac{1}{k^{1/4} A^{1/2} \delta^{1/2}} \left( \sum_i \Delta E_i^* \right)^{1/4} \left( \frac{\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}}{\sum_i m_i a_i r_i} \right)^{1/4} \quad (8)$$

Последняя зависимость включает единственный (кроме  $n$ ) экспериментальный параметр  $\delta$ . Подставляя его значение из выражения (3), получаем конечное выражение

$$\sigma = k^{-1/4} A^{-1/2} \left( \sum_i \Delta E_i^* \right)^{1/4} \left( \frac{\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}}{\sum_i m_i a_i r_i} \right)^{1/4} \quad (9)$$

Эффективную мольную энергию когезии и величины рефракций повторяющихся звеньев нетрудно найти суммированием соответствующих инкрементов  $\Delta E_i^*$  [16] и  $m_i a_i r_i$  [13], учитывающих природу атомов и тип межмолекулярного взаимодействия. Для полимеров с неизвестным значением коэффициента упаковки величину  $k$  принимаем усредненной для блочных монолитных высокомолекулярных соединений, согласно работе [21] равной 0,681, что вполне соответствует принятому приближению.

При расчете свойств сополимеров прямое суммирование инкрементов  $\Delta E_i^*$  и  $m_i a_i r_i$  невозможно. В данном случае рефракцию повторяющегося звена определяли по формуле

$$\sum_j m_{i(j)} a_{i(j)} r_{i(j)} = \sum_j \sum_i c_j^m m_{i(j)} a_{i(j)} r_{i(j)}, \quad (10)$$

т. е. суммированием соответствующих величин параметров исходных гомополимеров, пропорциональным мольным концентрациям их сомономеров

$$c^m = \frac{c_1^g / M_1^{(1)}}{c_1^g / M_1^{(1)} + c_2^g / M_2^{(1)}}$$

( $c_i^s$  — весовая концентрация;  $M_j^{(1)}$  — молекулярная масса повторяющегося сомономерного звена). Так, например, для бутадиен-стирольного сополимера марки СКС-30 с весовым соотношением сомономеров 70 : 30 и значениями  $\sum_i m_i a_i r_i$  для полибутадиена ( $M_1^{(1)}=54,1$  г/моль) и полистирола ( $M_2^{(1)}=104,1$  г/моль) 17,14 и 33,69 см<sup>3</sup> соответственно расчет дает

$$\frac{70/104,1}{70/54,1+30/104,1} 17,14 + \frac{30/104,1}{70/54,1+30/104,1} 33,69 = 20,16$$

Для определения  $E^*$  такой подход, как предварительно установлено, малоприемлем, поскольку аддитивной схеме более полно отвечает расчет по соответствующим инкрементам [21] вандерваальсова объема молекулы  $\sum_i \Delta V_i$ , связанного с величиной эффективной мольной энергии когезии уравнением (1). Аналогично выражению (10) получаем

$$\sum_i \Delta V_{i(j)} = \sum_j \sum_i c_i^m \Delta V_{i(j)} \quad (11)$$

Например, для того же сополимера СКС-30 со значениями  $N_A \sum_j \Delta V_j$  для полибутадиена и полистирола 38,7 и 66,0 см<sup>3</sup>/моль соответственно величина вандерваальсова объема составит

$$\frac{70/54,1}{70/54,1+30/104,1} 38,7 + \frac{30/104,1}{70/54,1+104,1} 66,0 = 43,674$$

Тогда  $\sum_i \Delta E_i^* = 8,1^2 \cdot 43,674 = 2865,5$  кал/моль.

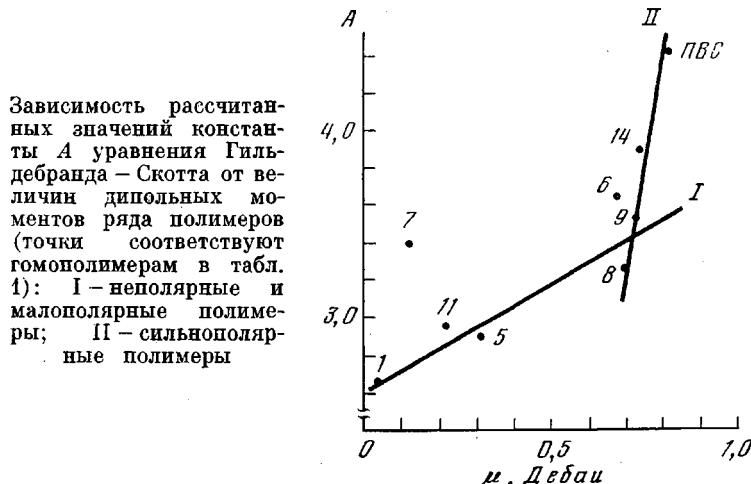
Значения коэффициента  $A$  в уравнении Гильдебранда — Скотта в зависимости от геометрической модели структуры объекта принимаются в литературе равными 1,1 [22]; 2,4 [23]; 3,0 [24]; 4,0 [22]; 4,1 [17] или 6,0 [25]. Величину  $A$  можно выбрать с учетом физического смысла этого коэффициента. Согласно выводу [20] уравнения (4), последний определяется отношением координационных чисел в поверхностном слое  $m_s$  и в объеме конденсированной фазы  $m_v$ .

$$\sigma = (1 - m_s/m_v) \frac{e_{LJ}^{\min}}{s}, \quad (12)$$

( $e_{LJ}^{\min}$  — минимум потенциала Леннард — Джонса;  $s$  — площадь поперечного сечения молекулы), т. е. в конечном итоге — энергетикой межмолекулярных взаимодействий. Следовательно, величина  $A$  должна представлять собой, по-видимому, меру полярности высокомолекулярных соединений. Поэтому, учитывая, что, согласно работе [17], уравнение (4) описывает поведение прежде всего неполярных систем, в первом приближении для расчета было взято предложенное этим автором [17] значение  $A=4,1$ . Определение по выражению (9) поверхностной энергии 14 гомо- и 5 сополимеров различной природы свидетельствует о том, что выбранная величина  $A$  обусловливает неудовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных значений  $\sigma$ ; относительно лучшее совпадение ха-

рактерно для сильнополярных полиакрилонитрила и бутадиен-акрилонитрильных эластомеров.

С целью выявления связи природы полимеров с величиной коэффициента уравнения Гильдебранда – Скотта мы рассчитали значения  $A$  по уравнению, которое нетрудно получить из (4), выражая оптические ха-



Зависимость рассчитанных значений константы  $A$  уравнения Гильдебранда – Скотта от величин дипольных моментов ряда полимеров (точки соответствуют гомополимерам в табл. 1): I – неполярные и малополярные полимеры; II – сильнополярные полимеры

рактеристики с помощью зависимости (3), а мольный объем – через эффективную энергию когезии по (7)

$$A = \frac{\left( \sum_i \Delta E_i \right)^{0.5}}{k^{0.5} \sigma^{0.43}} \left( \frac{\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}}{\sum_i m_i a_i r_i} \right)^{0.357} \quad (13)$$

Подстановка в полученное выражение величин  $n_D$ ,  $\sum_i \Delta E_i$  и  $\sum_i m_i a_i r_i$

из табл. 1 и экспериментальных значений  $\sigma$  приводит к значениям  $A$ , изменяющимся в достаточно узком интервале 2,66–4,02.

Нетрудно убедиться в том, что по величинам  $A$  изученные полимеры могут быть легко разделены на три группы. В первую из них входят неполярные полиолефины, политетрафторэтилен и полидиены – полибутадиен, полизопрен и натуральный каучук ( $A=2,66–3,19$ ), во вторую – относительно малополярные полистирол, полиметилметакрилат, бутилкаучук, стирольный сополимер СКС-30, полихлоропрен и поливинилхлорид ( $A=3,25–3,39$ ), и в третью – полярные полиакрилонитрил, поливинилацетат, полиэтилентерефталат и бутадиен-акрилонитрильные сополимеры СКН-18, СКН-26 и СКН-40 ( $A=3,52–4,02$ ).

Такое деление изученных полимеров не искусственно, а физически оправдано. Для доказательства на рисунке приведена зависимость рассчитанных величин  $A$  со значениями дипольных моментов  $\mu$ , найденными нами по известному уравнению Дебая из данных по  $n_D$  и диэлектрической проницаемости [13]. Как следует из этих данных, каждой группе отвечает собственная практически линейная зависимость (наименьшее совпадение характеризует полистирол, что обусловлено, по-видимому, влиянием фенильного радикала). Факт связи коэффициента уравнения Гильдебранда – Скотта с типом межмолекулярного взаимодействия подтверждается также тем, что для поливинилового спирта с водородными связями в цепи расчет по выражению (13) приводит к  $A=4,42$ , т. е. к ве-

Таблица 1

## Оптические и когезионные характеристики полимеров

№ п/п	Полимер	Формула повторяющегося звена	$n_D^{20}$ [26, 27]	$\sum_i m_i a_i r_i$ , $\text{см}^3$	$\delta, \text{нм}^{-1/2}/\text{см}^{3/2}$		$\sum_i \Delta E_i^*,$ $\text{кал/моль}$	$A$	$k$ [21]	$\mu^{**},$ $\text{Деба}^{-1}$
					$\delta \Sigma$ [18, 26]	$\delta^d$				
1	Полиэтилен	... -CH <sub>2</sub> - ...	1,5140	4,65	7,8	8,1 [28]	646,1	2,66	0,676	0,04
2	Полипропилен	... -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )- ...	1,4900	13,91	8,1		1256,3	3,19	0,675	
3	Полизобутилен	... -CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - ...	1,5089	18,52	8,1	7,7 [28]	2172,4	3,12	0,678	
4	Поливинилхлорид	... -CH <sub>2</sub> -CH(Cl)- ...	1,5440	14,31	10,1		2644,8	3,35	0,662	
5	Политетрафторэтилен	... -CF <sub>2</sub> - ...	1,3760	4,38	6,2	6,84 [12]	599,1	2,90	0,723	0,31
6	Полиакрилонитрил	... -CH <sub>2</sub> -CH(CN)- ...	1,5140	13,79	11,9		4623,2	3,65	0,682	0,68
7	Полистирол	... -CH <sub>2</sub> -CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )- ...	1,5901	33,69	8,56	8,95 [28]	5500,2	3,39	0,674	0,12
8	Поливинилацетат	... -CH <sub>2</sub> -CH(COOCH <sub>3</sub> )- ...	1,4667	20,15	9,4	9,3 [29]	4397,2	3,52	0,665	0,73
9	Полиметилметакрилат	... -CH <sub>2</sub> - (CH <sub>3</sub> ) C(OOCCH <sub>3</sub> )- ...	1,4893	24,75	9,08	9,2 [29]	5043,3	3,25	0,684	0,71
10	Полибутадиен	... -CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> - ...	1,5250	17,14	8,6	8,3 [28]	2166,0	2,80	0,690	
11	Полизопрен	... -CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH-CH <sub>2</sub> - ...	1,5228	22,79	8,5		2812,1	2,96	0,661	0,22
12	Полихлоропрен	... -CH <sub>2</sub> -C(Cl)=CH-CH <sub>2</sub> - ...	1,5580	23,19	9,25		3518,6	3,30	0,668	
13	Натуральный каучук	... -CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH-CH <sub>2</sub> - ...	1,5190	22,79	8,35		2812,1	2,95		
14	Полиэтилентерефталат	... -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -OCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO- ...	1,6550	47,77	10,7		10418,3	3,89	0,694	0,74
15	Изобутилен-изопреновый сополимер (бутилкаучук БК-2045) *	... -[CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]- <sub>0,98</sub> - -[-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH-CH <sub>2</sub> ]- <sub>0,02</sub> - ...	1,5079	18,47 ***	7,7		2472,4 ****	3,35		
16	Бутадиен-стирольный сополимер (СКС-30) *	... -[-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> ]- <sub>0,7</sub> - -[-CH <sub>2</sub> -CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )]- <sub>0,3</sub> - ...	1,5350	20,16 ***	8,1		2865,5 ****	3,26		
17	Бутадиен-акрилонитрильный сополимер (СКН-18) *	... -[-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> ]- <sub>0,82</sub> - -[-CH <sub>2</sub> -CH(CN)]- <sub>0,18</sub> - ...	1,5224	16,53 ***	8,7		2845,9 ****	3,90	0,807	
18	Бутадиен-акрилонитрильный сополимер (СКН-26) *	... -[-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> ]- <sub>0,74</sub> - -[-CH <sub>2</sub> -CH(CN)]- <sub>0,26</sub> - ...	1,5220	16,26 ***	9,25		3174,4 ****	3,77	0,696	
19	Бутадиен-акрилонитрильный сополимер (СКН-40) *	... -[-CH <sub>2</sub> -CH(CN)]- <sub>0,6</sub> - -[-CH <sub>2</sub> -CH(CN)]- <sub>0,4</sub> - ...	1,5215	15,78 ***	10,3		3840,5 ****	4,02	0,699	

\*  $N_A \sum_i V_i = 41,7$  (БК-2045); 43,7 (СКС-30); 37,6 (СКН-18); 37,1 (СКН-26); 36,2  $\text{см}^3/\text{моль}$  (СКН-40). Рассчитано по уравнению (11). \*\* Рассчитано по уравнению Дебая. \*\*\* Рассчитано по уравнению (10). \*\*\*\* Рассчитано по уравнениям (1) и (11).

Таблица 2

## Поверхностная энергия полимеров

№ п/п	Полимер	$\sigma_{\text{эксп.}}$ $\text{эрг}/\text{см}^2$		$\sigma_{\text{расч.}}$ $\text{эрг}/\text{см}^2$		Относитель- ная ошибка, %	
		$\sigma^{\Sigma}$	$\sigma^d$	$\sigma^{\Sigma}$	$\sigma^d$	$\sigma^{\Sigma}$	$\sigma^d$
		по уравнениям					
		(9)	(8)	(9)	(8)		
1	Полиэтилен	31,0 [30]	21,0 [31]	23,6	23,2	23,9	10,5
2	Полипропилен	28,3 [32]		33,1		17,0	
3	Полизобутилен	33,6 [33]		30,4	29,1	9,5	13,4
4	Поливинилхлорид	39,0 [34]		40,9		4,9	
5	Политетрафторэтилен	18,0 [35]	14,8 [36]	16,8	16,4	6,7	10,8
6	Полиакрилонитрил	58,8 [37]		54,1		8,0	
7	Полистирол	45,2 [37]	45,0 [38]	48,7	49,1	7,7	9,1
8	Поливинилацетат	42,2 [23]		35,7	36,4	15,4	13,7
9	Полиметилметакрилат	50,5 [12]	42,4 [34]	49,2	49,4	2,6	16,5
10	Полибутадиен	35,7 [37]		30,8	28,2	13,7	21,0
11	Полизопрен	36,6 [37]		36,3		0,8	
12	Полихлоропрен	38,0 [39]		38,4		1,0	
13	Натуральный каучук	36,0 [38]		34,9		3,1	
14	Полиэтилентерефталат	53,6 [37]		57,2		6,7	
15	Изобутилен-изопреновый со- полимер БК-2045	27,0 [40]		28,2		4,4	
16	Бутадиен-стирольный сополи- мер СКС-30	33,0 [39]		32,3		2,1	
17	Бутадиен-акрилонитрильный сополимер СКН-18	25,0 [41]		22,0		12,0	
18	Бутадиен-акрилонитрильный сополимер СКН-26	31,0 [41]		30,0		3,2	
19	Бутадиен-акрилонитрильный сополимер СКН-40	34,0 [41]		38,2		12,3	

личине, превышающей значения  $A$  для полярных нитрильных эластомеров. Промежуточное положение между двумя группами занимают ПММА и ПВА, относящиеся к обеим прямым.

Таким образом, для каждой из выявленных групп полимеров можно выбрать средние значения  $A$ , которые оказываются более чувствительными к изменению химической природы и структуры объекта, чем  $\mu$ . Для неполярных высокомолекулярных соединений  $A_{nn}^{cp}=3,0$ ; для малополярных  $A_{nn}^{cp}=3,3$  и для полярных  $A_n^{cp}=3,8$ . Подобный подход позволяет обосновать выбор величин коэффициентов уравнения Гильдебранда — Скотта из числа приводимых в литературе. Действительно, Г. Шонхорн [24] ( $A=3,0$ ) исследовал главным образом малополярные полимеры, а авторы работ [22] ( $A=4,0$ ) и [17] ( $A=4,1$ ) — полярные. Ясно, что уточнение физического смысла и методов расчета коэффициента  $A$  создает предпосылки для углубления понимания и расширения областей применения базового уравнения Гильдебранда — Скотта.

В табл. 2 приведены величины поверхностных энергий ряда гомо- и сополимеров, рассчитанные с привлечением найденных значений  $A^{cp}$  по выражениям (8) и (9). Из полученных данных следует, что расчетные величины с достаточно согласуются с экспериментальными результатами. Средняя относительная ошибка расчета по выражению (9) составляет 8,2%, т. е. не более 3  $\text{эрг}/\text{см}^2$ , что соответствует уровню достоверности литературных данных, полученных на объектах разной степени чистоты различными методами. Для гомополимеров это расхождение составляет 8,6%, для сополимеров — 6,8% (табл. 2).

Необходимо иметь в виду, что предложенный метод расчета наиболее справедлив для полимеров, конформация и упаковка которых стабили-

зированы дисперсионным, а не иным типом сил. Это обстоятельство обусловлено физическим смыслом уравнения (4); расширение областей его применения связано с необходимостью изменения величины  $A$ . Действительно, расчет поверхностного натяжения полиэтилена по выражению (9) более полно отвечает литературным значениям  $\sigma^d$ , чем  $\sigma^x$  (относительная ошибка 12,4% против 23,9%). Величины дисперсионных компонент поверхностного натяжения полимеров нетрудно найти по выражению (8) путем подстановки значений  $\delta^d$  (табл. 2).

Коэффициент корреляции, составляющий 0,926, свидетельствует о достаточной надежности предложенного метода расчета поверхностных энергий. Подчеркнем, что последние могут оказаться более достоверными, чем литературные значения, полученные в результате введения ряда ограничивающих допущений и неучета влияния методических факторов.

Итак, по оптическим и когезионным характеристикам высокомолекулярных соединений оказывается возможным с достаточной точностью рас считать величины поверхностных энергий гомо- и сополимеров.

В заключение автор считает своим приятным долгом поблагодарить А. А. Аскадского за интерес к работе и плодотворную дискуссию.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. M. Pritykin, 3-rd International Rubber Symposium, Gottwaldov, prepr. V. 4, 1971.
2. Л. М. Притыкин, Механика полимеров, 1974, № 2, 360.
3. Л. М. Притыкин, М. Г. Драновский, Способы повышения адгезии полимеров, 1977, стр. 18.
4. L. M. Pritykin, 7-th International Vacuum Congress and 3-rd International Conference on Solid Surfaces. v. 1. Vienna, 1977, p. 675.
5. Y. S. Lipatov, A. E. Feinerman, Adv. Colloid and Interface Sci., 11, 195, 1979.
6. B. W. Davis, J. Colloid and Interface Sci., 59, 277, 1977.
7. S. Wu, J. Macromolec. Sci., C10, 1, 1974.
8. Л. М. Притыкин, Высокомолек. соед., Б20, 277, 1978.
9. R. B. Beevers, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 1407, 1974.
10. М. М. Самыгин, Ж. физ. химии, 10, 455, 1937.
11. H. P. Meissner, A. S. Michaels, Ind. Engng Chem., 41, 2782, 1942.
12. D. M. Koenhen, C. A. Smolders, J. Appl. Polymer Sci., 19, 1171, 1975.
13. Д. В. Ван-Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976.
14. А. А. Аскадский, Pure and Appl. Chem., 46, 19, 1976; Успехи химии, 46, 1122, 1977.
15. А. А. Аскадский, Л. К. Колмакова, А. А. Тагер, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 226, 857, 1976.
16. А. А. Аскадский, Л. К. Колмакова, А. А. Тагер, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А19, 1004, 1977.
17. J. H. Hildebrand, The Solubility of Non-Electrolytes, N. Y., 1950, p. 424.
18. J. L. Gardon, J. Phys. Chem., 67, 1935, 1963.
19. J. L. Gardon, J. Colloid and Interface Sci., 59, 582, 1977.
20. A. S. Michaels, ASTM Techn. Publ., 340, 3, 1963.
21. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., А11, 494, 1970.
22. R. Bonn, J. J. Van Aartsen, Europ. Polymer J., 8, 1055, 1972.
23. С. М. Янгягинская, С. С. Воюцкий, Л. Я. Каплунова, Коллоидн. ж., 34, 132, 1972.
24. H. Schonhorn, J. Chem. Phys., 43, 2041, 1965.
25. E. A. Mason, Amer. J. Phys., 34, 1193, 1966.
26. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
27. Г. А. Сперанская, Л. И. Таритина, Оптические свойства полимеров, «Химия», 1976.
28. R. F. Blanks, J. M. Prausnitz, Ind. Engng Chem., 53, 1, 1964.
29. C. M. Hansen, J. Paint Techn., 39, 541, 505, 1967.
30. H. W. Fox, W. A. Zisman, J. Colloid Sci., 7, 428, 1952.
31. Y. Tamaai, Progr. Coll. and Polymer Sci., 61, 93, 1976.
32. H. Schonhorn, L. Sharpe, J. Polymer Sci., B3, 235, 1965.
33. S. Wu, J. Colloid and Interface Sci., 31, 153, 1969.
34. Y. Kitazaki, J. Adhesion Soc. Japan, 10, 175, 1974.
35. W. A. Zisman, Adhesion and Cohesion, N. Y., 1962, p. 176.
36. M. Sherriff, J. Adhesion, 7, 257, 1976.

37. С. М. Ягнятинская, Л. Я. Каплунова, С. С. Волоцкий, Ж. физ. химии, 44, 1445, 1970.  
38. M. Toyama, T. Ito, H. Moriguchi, J. Appl. Polymer Sci., 14, 2039, 1970.  
39. G. L. Crocker, Rubber Chem. and Technol., 42, 35, 1969.  
40. L.-H. Lee, J. Polymer Sci., 5, A-2, 1103, 1967.  
41. Г. М. Бартенев, Л. А. Акопян, Физико-химич. механика матер., 5, 670, 1969.

Днепропетровский завод  
химических изделий

Поступила в редакцию  
20.XII.1979

---

A CALCULATION OF SURFACE ENERGY OF POLYMERS  
BY THEIR REFRACTOMETRIC AND COHESION CHARACTERISTICS

*Pritykin L. M.*

Summary

The relation of optical characteristics of polymers (refraction index and specific refraction) with their cohesion properties (effective cohesion energy and solubility parameter) has been analysed. The physical sense of the constant in Hildebrand - Scott's equation is discussed and the value of the constant is calculated. New relationships were proposed that allows calculating surface energies of homo- and copolymers by virtue of refractometric data. The relationships were tested with a good coincidence for a number of polymers of various chemical nature.

---