

На рис. 2 представлены данные по исследованию рассеяния света в дихлорэтане и ТГФ, свидетельствующие о постоянстве второго вириального коэффициента в данном интервале концентраций. На основании полученных результатов можно заключить, что в условиях синтеза в ТГФ соблюдаются  $\theta$ -условия.

Результаты исследования гидродинамических свойств полученных образцов приведены на рис. 3. Экспериментальные точки на зависимости  $\lg[\eta] - \lg M$  по всем фракциям укладываются на одну прямую, которую можно охарактеризовать общим уравнением

$$[\eta] = 2,9 \cdot 10^{-4} M^{0,76}$$

Постоянство параметра  $a$  свидетельствует о неизменности структуры макромолекул в зависимости от условий синтеза.

В таблице приведены молекулярно-массовые характеристики образцов, синтезированных в  $\theta$ -растворителе и в хорошем растворителе при двух концентрациях исходных реагентов.

**Молекулярно-массовые характеристики образцов полиарилата Ф-2**

Образец	$[\eta]_{\text{ГХЭ}}^{25^\circ}$ , дл/г	$\bar{M}_w$ (свето- рассеяние)	По данным фракционирования			
			$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$[\eta]$ , дл/г
Ф-2-0	0,51	20 000	18 100	14 400	1,25	0,51
Ф-2-0,1	1,12	51 500	46 800	37 600	1,24	1,12
Ф-2-0,2	0,76	27 000	19 600	14 500	1,35	0,63

Как видно из полученных результатов, термодинамическое качество растворителя не оказывает заметного влияния на молекулярно-массовые характеристики синтезированных образцов полиарилата.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
16 X 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б9, 522, 1967.
2. Г. И. Тимофеева, Л. В. Дубровина, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., 6, 2008, 1964.
3. В. В. Коршак, С.-С. А. Павлова, Л. В. Дубровина, Н. Ю. Кобак, Е. А. Гладкова, Высокомолек. соед., А22, 1498, 1980.
4. W. R. Krigbaum, J. Polymer Sci., 26, 222, 1957.
5. M. Fixman, J. Polymer Sci., 47, 91, 1960.

УДК 541.64:539.3

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ ИЗ ПЕНОПОЛИМЕРА

*Седельников Т. Х., Кулешов И. В.*

Представляет интерес оценить условия разрушения пенополимерной теплоизоляции, исходя из перепада температур, свойств блочного полимера и наполняющего его газа.

Вследствие малого перепада температур на протяжении одной ячейки имеет смысл рассмотреть две самостоятельные задачи — одну для гомогенизированной среды и вторую — для расчета усредненных свойств среды. В настоящей работе получены модуль Юнга, коэффициент Пуассона, коэффициент теплового расширения пенополимера, исходя из свойств

блочного полимера и формы ячеек, образующих пенополимер, а также дана оценка прочности при многократных циклах нагружения.

Рассмотрим две модели пеноматериала: мягкую, с кубическими ячейками, деформируемыми вдоль большой диагонали (*A*), и жесткую, с ячейками в виде тетраэдров, деформируемыми вдоль направления вершина — основание (*B*). Считаем ячейки одинаковыми, перегородки имеющими постоянную толщину, а заполняющий ячейки газ близким к идеальному. Причем вспенивание проводится так, что не происходит существенной ориентации пенополимера.

Для получения модуля Юнга  $E_r$  и коэффициента Пуассона  $\mu_r$  гомогенизированной среды рассмотрим свободную энергию системы. Она складывается из свободной энергии перегородок

$$F_1 = \left[ \frac{E}{2(1-\mu)} U_{ik}^2 + \frac{E\mu}{2(1-2\mu)(1+\mu)} U_{ll}^2 \right] \cdot V_n, \quad (1)$$

где  $E, \mu$  — соответствующие параметры блочного полимера,  $U_{ik}$  — деформации,  $V_n$  — объем блочного полимера и свободной энергии газа [1]

$$F_2 = -p_0 V_0 \left[ \ln \frac{V}{V_0} - \frac{V}{V_0} + 1 \right], \quad (2)$$

где  $p_0$  — давление газа,  $V_0$  — его объем до деформации.

Выражая свободную полную энергию через продольные  $\Delta y$  и поперечные  $\Delta x$  деформации перегородок, можно найти их связь из условия минимума свободной энергии при заданной деформации среды  $\Delta Z$  и отсюда определить параметры гомогенизированной среды. Случай *A* (кубические ячейки)

$$\frac{E_r}{aE} = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{3 + \mu + 9a(1 - \mu^2)}{5 + 3\mu + 18a(1 - \mu^2)}, \quad (3)$$

$$\mu_r = \frac{1 + 3\mu + 9a(1 - \mu^2)}{5 + 3\mu + 18a(1 - \mu^2)}, \quad (4)$$

где  $a$  — доля объема пеноматериала, занятая материалом перегородок

$$a = \frac{p_0}{Ea} (1 - a) \quad (5)$$

Случай *B* (тетраэдрическая ячейка)

$$\frac{E_r}{aE} = \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{15 + 7\mu + 45a(1 - \mu^2)}{17 + 9\mu + 54a(1 - \mu^2)}, \quad (6)$$

$$\mu_r = \frac{1 + 9\mu + 27a(1 - \mu^2)}{17 + 9\mu + 54a(1 - \mu^2)} \quad (7)$$

Правильность выбранных моделей ячеек можно оценить по отношению частот колебаний зажатых с одной стороны пластинок одинакового размера из вспененного и блочного полимеров.

$$\frac{\omega_r}{\omega} = \sqrt{\frac{E_r}{aE}} \quad (8)$$

Для случаев *A* и *B* находим соответственно

$$0,64 < \frac{\omega_r}{\omega} \leq 0,7, \quad 0,94 < \frac{\omega_r}{\omega} < 0,97 \quad (9)$$

Соотношение (8) было проверено для блочного и вспененного ПВХ и получено отношение  $\omega_r/\omega \approx 0,78$ , что свидетельствует о возможности существования модели пенополимера с кубическими ячейками. Экспериментальные результаты для этой оценки взяты из работы [2].

Аналогичным методом можно определить коэффициент объемного теплового расширения среды  $\beta_r$

$$\beta_r = \beta \frac{2 + 9a(1 - \mu) \tilde{\beta}/\beta}{2 + 9a(1 - \mu)}, \quad (10)$$

где  $\tilde{\beta}$  – коэффициент объемного расширения газа, зависящий от температуры.

Термоупругий расчет [1] для тонкого слоя с температурой свободной поверхности  $T_o$  и температурой покрываемой поверхности  $T_n$  дает попеченные температурные напряжения  $\Sigma$  в точке с температурой  $T$

$$\Sigma(T) \cong \frac{E_r(T)}{3(1 - \mu_r)} \left[ \int_T^{T_o} \beta_r(T') dT' - \int_{T_n}^{T_o} \beta_n(T') dT' \right], \quad (11)$$

где  $\beta_n$  – объемный коэффициент расширения материала резервуара.

Вычисление  $E_r$ ,  $\mu_r$  и  $\beta_r$  допускало усреднение свойств ячеек, в то время как разрушающие напряжения зависят от наиболее слабых ячеек и для их расчета требуется следующий подход. Рассмотрим пространство с отверстием в виде сферической полости, растягиваемое в радиальном направлении с напряжением  $\sigma_\infty$ . Теория упругости позволяет вычислить величину напряжений на поверхности сферы. Условием начала пластической деформации примем равенство полного напряжения, определяемого как корень из суммы квадратов главных напряжений

$$\sigma_{up} \cong \sqrt{\sigma_{ik}^2} \quad (12)$$

напряжению начала неупругой деформации  $\sigma_{up}$ . Далее находим

$$\frac{\sigma_\infty}{\sigma_{up}} = \frac{7 - 5\sigma}{12\sqrt{2}} \quad (13)$$

Очевидно, при наличии циклов нагружения возникшие пластические деформации начнут нарастать. Поэтому условием длительного неразрушения будет соблюдение условия ( $\max \sigma$  при  $\theta=0$ )

$$\frac{E_r(T)}{3(1 - \mu_r)} \left[ \int_T^{T_o} \beta_r(T') dT' - \int_{T_n}^{T_o} \beta_n(T') dT' \right] < \Sigma_{up} \frac{7 - 5\sigma}{12\sqrt{2}} \quad (14)$$

Для оценки прочности при однократном нагружении необходимо решение задачи для нагружаемого пространства с вырезанной сферой с учетом пластических деформаций. Если отношение радиуса области пластической деформации к радиусу начальной полости есть  $\frac{b}{a} = f(\sigma_\infty/\sigma_{up})$ ,

а среднее расстояние между дефектами  $\delta$ , то условием «разовой» прочности будет

$$\frac{E_r(T)}{3(1 - \mu_r)} \left[ \int_T^{T_o} \beta_r(T') dT' - \int_{T_n}^{T_o} \beta_n(T') dT' \right] < \Sigma_{up}(T) a_{acf} \left( \frac{\delta}{a} \right) \quad (15)$$

К сожалению, соответствующая задача для критерия (12) не решалась.

Из анализа уравнений (3), (4), (6) и (7) следует, что  $E_r$ ,  $\mu_r$  вспененного полимера определяются в основном формой ячейки и в меньшей мере свойствами заполняющего поры газа и механическими характеристиками блочного полимера.

Московский институт управления  
им. Серго Орджоникидзе

Поступила в редакцию  
17 X 1979

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ландау, Е. Либшиц, Механика сплошных сред, Государственное изд-во технико-теорет. лит., 1948.
2. Энциклопедия полимеров, т. 2, «Советская энциклопедия», 1974, стр. 556.

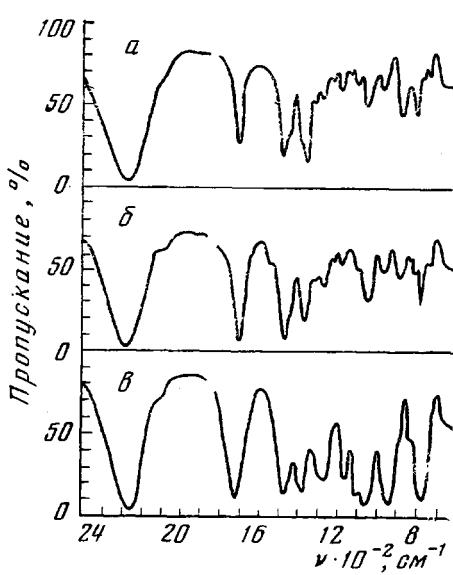
УДК 541.64:547.241

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,6-ГЕКСАМЕТИЛЕНДИОЦИАНАТА В ПРИСУТСТВИИ ТРИАЛКИЛФОСФИТОВ

*Бахитов М. И., Кузнецов Е. В., Зайнутдинова Л. Ш.*

Эффективными катализаторами циклополимеризации изоцианатов являются третичные фосфины [1, 2]. Из других соединений трехвалентного фосфора триалкилфосфиты (ТАФ) также представляют собой энергичные нуклеофильные реагенты. Они катализируют полимеризацию изоцианатов, в частности реакцию образования циклических димеров и тримеров [3].

В настоящей работе исследованы некоторые закономерности полимеризации 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) под действием триэтил- (ТЭФ) и триизопропилфосфитов. В ходе исследования было установлено, что полимеризация ГМДИ сопровождается изменениями в ИК-спектрах поглощения и заметным нарастанием вязкости реакционного раствора. В зависимости от глубины реакции были получены растворимые и пространственно сшитые продукты. О структуре полимеров судили по их ИК- и ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектрам.



ИК-спектры олигомеров, синтезированных при концентрациях (моль/л): ГМДИ: а - 5,94; б - 5,88; в - 3,08; ТЭФ: а - 0,18; б - 0,29; в - 3,07

На рисунке представлены ИК-спектры поглощения олигомеров ГМДИ, синтезированных при различном соотношении исходных веществ. В зависимости от соотношения ГМДИ: ТЭФ изменяется интенсивность характерных полос в спектрах. В ИК-спектрах наблюдается интенсивная полоса поглощения при  $770\text{ cm}^{-1}$ , характерная для циклополимеров на основе алифатических диизоцианатов [4]. Полоса  $1710-1720\text{ cm}^{-1}$  характерна для  $\text{C=O}$  изоциануратного цикла.

В олигомере, синтезированном при эквимольном соотношении исходных компонентов, полосы поглощения  $1260-1270$  и  $1020-1030\text{ cm}^{-1}$ , характерные для  $\text{P=O}$ - и  $\text{P-O-C}$ -связей фосфонатной группы, являются более интенсивными (рисунок, в). При малых начальных концентрациях триэтилфосфита эти полосы являются более слабыми или отсутствуют (рисунок, а, б).

Полоса поглощения в области  $2250-2280\text{ cm}^{-1}$  соответствует концевым изоцианатным группам олигомеров. Хотя триалкилфосфиты являются типичными катализаторами циклической димеризации изоцианатов, в ИК-