

Выводы

1. Показана возможность получения карборансодержащих пероксиэфиров в условиях межфазного катализа.

2. Указанным способом пероксиэфиры синтезированы с высоким препаративным выходом и не требуют дополнительной очистки.

Summary

It is shown that peroxyesters of *o*- and *m*-carboranes may be prepared under interphase catalysis conditions.

Литература

1. Ольдекоп Ю. А., Чуркина Л. А.— ЖОХ, 1977, т. 47, № 6, с. 1426—1427.
2. Ольдекоп Ю. А., Чуркина Л. А., Зверева Т. Д. и др.— Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1977, № 5, с. 78—83.

Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
14.06.84

УДК 541 (64+127) : 539.3

Н. Р. ПРОКОПЧУК

ПРЕДЕЛЬНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОН ИЗ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) нашел широкое применение на практике [1], остро поставившей в последнее время проблему получения высокопрочных и высокомодульных нитей технического назначения из этого полимера. Одним из наиболее перспективных путей решения этой проблемы является химическая модификация полимера, не требующая существенных изменений в технологии получения волокна. В настоящее время проводится интенсивный поиск модификаторов, обеспечивающих повышение прочности (σ) и модуля упругости (E) волокон, легко вводимых в полимер на стадиях его синтеза и производимых достаточным тоннажом химической промышленностью. Однако соответствующей теории модификации до сих пор не существует и все сведения по этому вопросу ограничены пока патентными данными. В связи с этим знание предельных значений σ и E волокон и механизмов их достижения с помощью химической модификации ПЭТФ имеет важное значение. Реальная возможность прогнозирования предельных прочностных свойств полимеров появилась после раскрытия физического смысла начальной энергии активации механодеструкции (U_0) и выявления роли энергии межмолекулярного взаимодействия ($E_{м.в}$) и устойчивости полимера к термоокислительной деструкции ($E_{дес}$) в процессе механического разрушения полимерных пленок и волокон [2]. В соответствии с [2]

$$\sigma = \left(E_{дес} + E_{м.в} - RT \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right) \gamma^{-1}, \quad (1)$$

где τ — долговечность материала; τ_0 — коэффициент, равный периоду собственных колебаний атомов в твердом теле (10^{-13} с); γ — структурно-чувствительный коэффициент; R — универсальная газовая постоянная; T — температура испытания.

Из уравнения (1) следует, что при фиксированных условиях испытания (например, $T=293$ К, $\tau=1$ с) прочность зависит от трех парамет-

**Энергетические параметры и механические характеристики волокон на основе ПЭТФ
(температура 20° С и относительная влажность воздуха 65%)**

Волокно	$E_{\text{дес}}$, кДж/моль	$E_{\text{м.в}}$, кДж/моль	γ , кДж·м ² моль·МН	$\sigma(1+\varepsilon)$, ГПа	σ , ГПа	E , ГПа	ε , %
Изготовленное на ПО «Химволокно» (г. Мо- гилев)	197	55	0,141	1,27	1,16	17,0	10
Потенциально возможное из модифицированного ПЭТФ	238	72	0,122	1,95	1,79	26,2	10
ПЭТФ, модифицированное 1 мол. % меламина	230	69	0,133	1,71	1,54	22,5	11

ров: $E_{\text{дес}}$, $E_{\text{м.в}}$, γ и может быть повышена увеличением $E_{\text{дес}}$ и $E_{\text{м.в}}$ и уменьшением γ .

Значения этих параметров, а также деформационно-прочностные и упругие показатели для отдельных моноволокон из вытянутой в 5,21 раза технической комплексной нити, изготовленной на могилевском ПО «Химволокно» им. В. И. Ленина, приведены в таблице. Методики изучения механических свойств и определения $E_{\text{дес}}$, $E_{\text{м.в}}$ и γ подробно описаны в [3, 4]. В таблице сведены также предельные значения энергетических параметров, коэффициента γ и механических характеристик для потенциально-возможного волокна на основе модифицированного ПЭТФ. За максимальное значение $E_{\text{дес}}$, достигаемое введением модификаторов, играющих роль внутримолекулярных стабилизаторов, принималось значение, соответствующее полному исключению влияния кислорода воздуха на термодеструкцию ПЭТФ в поле механических сил. Оно было нами получено ранее [3] при исследовании термической деструкции ПЭТФ в инертной среде (атмосфере аргона). $E_{\text{м.в}}$ в аморфных областях полимера не может превысить энергию взаимодействия его макромолекул в кристаллической решетке. Поэтому за предельное значение $E_{\text{м.в}}$ ПЭТФ волокон принято значение, полученное для кристаллической решетки этого полимера [5]. Возможный в рамках существующей технологии получения волокна минимум коэффициента γ был рассчитан на основании его зависимости от кратности ориентационной вытяжки λ [6]

$$\gamma = \gamma_0 / \lambda \quad (2)$$

и наших опытных данных о максимально возможной кратности термо-вытяжки (равной шести) для волокон из модифицированного ПЭТФ. Подстановка этих значений $E_{\text{дес}}$, $E_{\text{м.в}}$ и γ в уравнение (1) дает значение прочности на разрыв, превышающее максимальное значение σ для промышленного ПЭТФ волокна на 54%. Такого же в пределе возрастания можно ожидать и для модуля упругости, так как между прочностными и упругими свойствами полимеров существует взаимосвязь [7], осуществляемая через параметр U_0 . В таблице представлены также экспериментальные данные, полученные для ПЭТФ волокон, модифицированных 1 мол.% меламина [8], подтверждающие обоснованность сделанного прогноза предельных механических свойств ПЭТФ волокон.

Таким образом, установленные в [2] новые детали механизма разрушения полимеров позволяют предсказать максимальные прочность и модуль упругости волокон, достижимые введением в макромолекулу ПЭТФ модификаторов. Знание этих значений σ и E очень важно для определения стратегии научного поиска и установления момента, когда от апробации все новых модификаторов в лабораторных условиях, необходимо переходить к опытно-промышленным работам по получению высокопрочных и высокомодульных ПЭТФ нитей с использованием наиболее эффективных модификаторов, отличающихся доступностью и технологичностью.

Summary

The mechanism of strengthening action of modifiers on PET-fibres is discussed and the limiting strength and elastic characteristics of the fibres produced from the modified polymer are predicted.

Литература

1. Петухов Б. В. Полиэфирные волокна.— М.: Химия, 1976.—272 с.
2. Прокопчук Н. Р.— ДАН БССР, 1983, т. 27, № 9, с. 828—830.
3. Прокопчук Н. Р., Батура Л. Н., Богданович И. А.— Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1982, № 2, с. 46—50.
4. Прокопчук Н. Р.— Весті АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук, 1981, № 4, с. 62—66.
5. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров.— М.: Химия, 1976.—416 с.
6. Петров В. А., Савицкий А. В.— Высокомолек. соед., 1982. Сер. Б, т. 24, № 4, с. 282—284.
7. Веттегрень В. И., Кусов А. А., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я.— Высокомолек. соед., 1982. Сер. А, т. 24, № 9, с. 1958—1967.
8. А. с. 1014841 (СССР).— Бюл. изобрет., 1983, № 16.

*Институт физико-органической химии
АН БССР*

*Поступила в редакцию
03.05.83*