

взаимодействием боковых групп $\text{CH}-\text{CH}_2$ в ПБ и полярных групп CN в СКН; группа λ -переходов связана с распадом микрообъемных физических узлов молекулярной сетки [5], ответственных за медленную стадию физических процессов релаксации: π_s , δ_s и δ_1 — процессы релаксации, характерные для эластомеров, спитых серой, и δ_c -процесс релаксации объясняется распадом связей C—C в полимерах при высоких температурах.

Первая группа соответствует мелкомасштабным (некооперативным) релаксационным процессам, а вторая — крупномасштабным (кооперативным). Вторая группа по сравнению с первой характеризуется большими значениями коэффициентов B_i , что объясняется вкладом энтропии активности в случае кооперативных процессов. Аналогичные данные характерны для аморфно-кристаллических полимеров. Для ПЭ и ПП к мелкомасштабным релаксационным процессам относятся β , β_1 и β_2 , а к крупномасштабным α , α_1 и α_2 , а также λ -процессы релаксации.

Таким образом, если говорить о законе компенсации, то он применим в виде уравнения (6) при двух значениях константы c , соответственно для двух групп релаксационных процессов в полимерах, одна из которых включает все мелкомасштабные (некооперативные) процессы релаксации, а другая — все крупномасштабные (кооперативные).

ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости. М.-Л., 1975.
2. Higasi K. Dielectric Relaxation and Molecular Structure. Ser. Res. Inst. Appl. Electricity. 1961. P. 10.
3. Van Krevelen D. V., Hoflyzer P. J. Properties of Polymers: Their Estimation and Correlation with Chemical Structure. Amsterdam, 1976.
4. Crine J.-P. // J. Macromol. Sci. B. 1984. V. 23. № 2. P. 201.
5. Crine J.-P. // Proc. 2nd Intern. Conf. Conduct. and Breakdown Solid Dielectr. N. Y., 1986. P. 341.
6. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979.
7. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973.
8. Бартенев Г. М., Тулинова В. В., Разумовская И. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1910.
9. Бартенев Г. М., Тулинова В. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1055.
10. Бартенев Г. М., Баглюк С. В., Тулинова В. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30.
11. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1842.
12. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1236.
13. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М., Богуров К. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2355.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
30.I.1987

УДК 541.64:539.3

О РОЛИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РЕЗИНЫ В ЕЕ АДГЕЗИОННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОЛОКНОМ

Овруцкая Н. А., Рахман М. З.

Предварительным условием адгезионного взаимодействия между резиной и волокном является получение резиновой смеси, обеспечивающей смачивание волокна. В связи с тем что субстрат (нить) имеет сильно развитую поверхность, для обеспечения высокой прочности композита большое значение имеет способность резиновой смеси к растеканию [1, с. 168; 2]. Дисперсионное межмолекулярное взаимодействие достигается уменьшением свободной поверхностной энергии на границе раздела фаз, при

в этом процессе смачивания определяется соотношением поверхностных напряжений контактирующих систем.

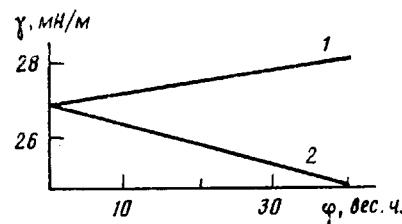
С целью регулирования адгезионного взаимодействия резины с волокном было исследовано влияние природы наполнителя, аллоксисиланов и оксида металла переменной валентности на поверхностные свойства резины.

Исследовали резины из бутадиен-нитрильного каучука СКН-26М, содержащие на 100 вес. ч. каучука (вес. ч.): оксид цинка — 5; стеариновая кислота — 1; N,N'-дитиодиморфолин — 2; сульфенамид Ц-2; тетраметилтиурамдисульфид — 2; гидратированный диоксид кремния (сажи BC-100) или техуглерод ПЗ24 от 0 до 40; а также дополнительное оксид железа красный — 3; аллоксисилан — 2; модификатор РУ — 4; резорцин — 2. Применили равнопрочную ткань из ПА-волокна (капрона).

Критическое поверхностное напряжение резин γ определяли согласно работам [3, 4] с погрешностью $\pm 2\%$. Характер адгезионного соединения, т. е. соотношения ковалентных и ониевых связей, оценивали по изменению прочности связи до и после воздействия углеводородной смеси бензин АИ-93 : бензол : этиanol [5].

Как видно из данных, представленных на рисунке, диоксид кремния снижает критическое поверхностное напряжение смешанного эластомера, а техуглерод его повышает по сравнению с ненаполненным вулканизатом. Введение совместно с диоксидом кремния оксида железа и аллоксисилана способствует дальнейшему снижению этого показателя с 25,9 до 25,1 и 24,9 мН/м соответственно.

Данные по прочности связи резин (таблица), содержащих модификаторы, свидетельствуют, что в ненаполненных вулканизатах аллоксисиланы



Влияние типа наполнителя на критическое поверхностное напряжение γ вулканизата: 1 — техуглерод ПЗ24; 2 — диоксид кремния BC-100. φ — содержание наполнителя

Влияние диоксида кремния, аллоксисилана, оксида железа в присутствии модификаторов на прочность связи резины с тканью

Модификатор, вес. ч	Прочность связи при расслаивании (кН/м)	
	ненаполненная смесь	композит с диоксидом кремния *
Без добавок	0,9	0,8/48
Модификатор РУ (4) + резорцин (2)	2,1	3,0/40
Модификатор РУ (4) + резорцин (2) + оксид железа (3)	2,0	3,7/39
Модификатор РУ (4) + резорцин (2) + метоксисилан (2)	2,2	4,1/44

* В числителе указана прочность связи для исходного материала в кН/м, в знаменателе — прочность связи после воздействия углеводородов в % от исходной прочности.

и оксид железа не оказывают влияния на прочность адгезионного соединения. Только в присутствии диоксида кремния они повышают прочность связи, не меняя соотношение ковалентных и ониевых связей в зоне контакта резина — волокно. В последнем случае наблюдается корреляция показателя критического поверхностного напряжения с прочностью связи, из чего следует, что роль диоксида кремния заключается в улучшении смачивания волокна резиновой смесью. Работами [5—10] подтверждается повышение адгезионной прочности связи резин, содержащих диоксид

кремния, в присутствии оксидов металлов переменной валентности аллоксисилановых и силазановых олигомеров.

Следует отметить, что в присутствии тухуглерода прочность связи резины с непропитанной капроновой тканью весьма низка (0,5–0,7 кН/м), при добавлении модификаторов эта величина не меняется.

Таким образом, уменьшение поверхностного напряжения резиновых смесей путем использования диоксида кремния, аллоксисилана и оксида металла переменной валентности позволяет повысить адгезионное взаимодействие резиновой смеси с волокном.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вакула В. Л., Притыкин Л. М. Физическая химия адгезии полимеров. М., 1984. 222 с.
2. Шварц А. Г., Евстратов В. Ф., Сапронов В. А. // Химическая модификация резин. Т. 23. М., 1985. С. 3.
3. Русанов А. И., Оверукская Н. А., Акопян Л. А. // Коллоид. журн. 1981. Т. 43. № 4. С. 685.
4. Zisman W. A., Fox H. W. // J. Colloid Sci. 1953. № 7. Р. 428.
5. Рахман М. З., Малкина Л. Б., Аврущенко Б. Х., Кажукова Л. Я. Каучук и резина. 1977. № 4. С. 36.
6. Рахман М. З., Труфанова Н. Д., Вакорина М. В., Чудова В. Ф. // Производство шин, РТИ и АТИ. 1983. № 3. С. 8.
7. Рахман М. З., Малкина Л. Б., Вакорина М. В., Елешенкова Т. И. А. с. 979400 СССР // Б. И. 1982. № 46.
8. Рахман М. З., Малкина Л. Б., Вакорина М. В., Ерченков А. И., Елешенкова Т. И., Гринблат М. П. А. с. 975443 СССР // Б. И. 1982. № 43.
9. Рахман М. З., Малкина Л. Б., Вакорина М. В., Елешенкова Т. И. А. с. 1062223 СССР // Б. И. 1983. № 47.
10. Шершнев В. А., Потапов Е. Э., Сахарова Е. В., Корнеев В. А., Шварц А. Г. А. с. 1067008 СССР // Б. И. 1984. № 2.

Ленинградский филиал
Научно-исследовательского
института резиновой
промышленности

Поступила в редакцию
11.II.1987

УДК 541(49+64)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КАРБОНИЛХЛОРИДА РОДИЯ (I) С ПОЛИМЕРАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ОЛЕФИНОВЫЕ ГРУППЫ

Мирзоева Е. Ш., Бронштейн Л. М., Валецкий П. М.,
Виноградова С. В., Яновская И. М., Ядрицева Т. С.,
Коршак В. В.

Исследование соединений родия в качестве эффективных катализаторов в важнейших реакциях органического синтеза [1] стимулировало интенсивное развитие исследований полимерных комплексов родия [2].

Нам представлялось целесообразным получить комплексы родия, иммобилизованные на полимерной матрице, содержащей способные к комплексообразованию олефиновые группы [3].

В настоящей работе представлены результаты исследования процесса иммобилизации комплексов карбонилхлорида родия(I) на таких полимерах, содержащих олефиновые группы, как полибутадиен (ПБ) ($M=2,5 \cdot 10^5$) и полистирол-бутадиеновый блок-сополимер (промышленная марка ДСТ-30), содержащий 70 вес.% олигобутадиена и 30 вес.% олигостирола ($M=1,0 \cdot 10^5$).