

УДК 678.01 : 53

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕЩЕННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ  
ЭЛАСТОМЕРОВ МЕТОДОМ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ**

*Н. Я. Бубен, В. И. Гольданский, Л. Ю. Златкевич,  
В. Г. Никольский, В. Г. Раевский*

В соответствии с современными представлениями взаиморастворение полимеров имеет диффузионную природу [1]. При этом направленность диффузионных процессов в сторону взаиморастворения компонентов или расслаивания (после принудительного смешения) определяется термодинамическими факторами, а скорость этих процессов — кинетическими. Изучению явления взаиморастворения полимеров и критериям оценки его наличия или отсутствия, а также изучению свойств смесей полимеров посвящено значительное количество работ. Однако структурная однородность полимерных систем изучена явно недостаточно. При этом остается открытый вопрос о том, является ли наличие микрообластей отдельных компонентов в системе признаком отсутствия взаиморастворимости. В работе [2] на основании данных электронно-микроскопических исследований ряда смесей эластомеров отмечено, что наличие таких микрообластей проявляется даже при смешении термодинамически совместимых полимеров. Аналогичных взглядов придерживаются авторы работы [3], которые, обобщая указанные представления, заключают, что приготовленные в производственных условиях смеси представляют собой более или менее равномерное размещение отдельных микрообъемов смешиваемых эластомеров. Однако в работе [4] установлено, что смеси взятых в различных соотношениях полибутиадиеновых эластомеров СКД и СКБ, полученные на вальцах, характеризуются одной температурой стеклования, что не позволяет отнести их к взаимонерастворимым. Наблюдаемое противоречие является, по нашему мнению, кажущимся. Действительно, наличие неоднородностей характерно даже для индивидуальных жидкостей. Тем более их присутствие вероятно для полимеров, поскольку продолжительность «жизни» этих неоднородностей в этом случае становится соизмеримой со временем наблюдения. Такие неоднородности должны также проявляться и в смесях полимеров, что не является, таким образом, признаком отсутствия взаиморастворимости. Приведенное положение находится в полном соответствии с современными представлениями о строении эластомеров, исходя из которых трудно ожидать полного смешения эластомеров до молекулярного уровня, поскольку даже индивидуальные эластомеры представляют собой чередование своеобразных структур различной плотности с размерами порядка 1 мк [5]. Подобные микронеоднородности могут представлять собой надмолекулярные образования.

Таким образом, наличие полной структурной однородности не является необходимым условием взаиморастворимости. В связи с этим нам представляется целесообразным отнести к взаимонарастворимым все системы, однородные по своим физическим свойствам — например, системы с одной температурой стеклования ( $T_c$ ). Для характеристики систем можно, на-

пример, приводить температуру стеклования, определяемую методом радиотермолюминесценции, поскольку при этом методе исключается необходимость нагружения (деформирования) системы, и, следовательно, влияние релаксационных явлений на определяемую  $T_c$  будет незначительным. Поэтому величина  $T_c$  приобретает здесь более конкретный характер, чем в случае термомеханических измерений.

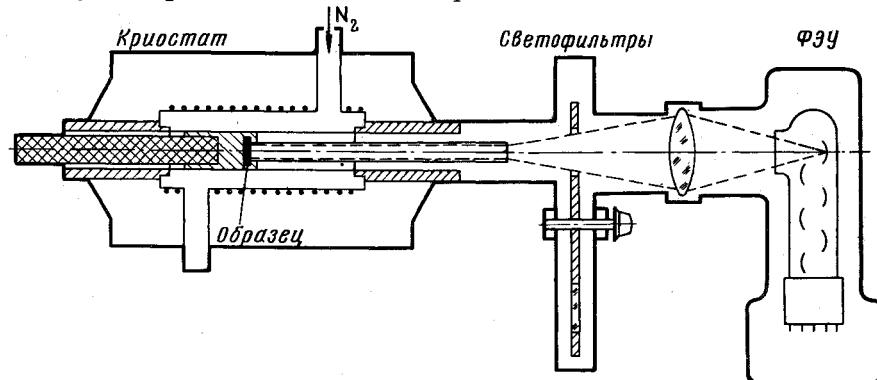


Рис. 1. Схема установки размораживания облученных образцов

В этой работе исследованы некоторые индивидуальные эластомеры, совмещенные системы, полученные на основе этих эластомеров, а также вулканизаты. В работе содержится также детальное описание метода ра-

Таблица 1

Состав исследованных вулканизатов

Компоненты	Содержание компонентов, вес. ч. в смесях 1—9								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
СКБ	100	—	50	70	30	—	50	30	70
СКД	—	100	50	30	70	—	—	—	—
СКН	—	—	—	—	—	100	50	70	30
Сера	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Каптакс	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	—	—	—	—
Альтакс	—	—	—	—	—	3,5	3,5	3,5	3,5
Оксись цинка	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Стеарин	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

диотермолюминесценции, развитого в Институте химической физики АН СССР и применявшегося ранее в ряде работ при изучении высокомолекулярных соединений [6—10].

В качестве объектов исследования были выбраны выпускаемые отечественной промышленностью эластомеры: бутадиенакрилонитрильные (СКН-18, СКН-40), натрийбутадиеновые (СКБ-30, СКБ-60, СКБМ-50), полибутадиеновый (СКД), бутилкаучук (Б), полиизопреновый (СКИ) и натуральный каучук (НК) (смокеджит).

Смеси эластомеров приготавливали на лабораторных микровальцах при 25°. Продолжительность смешения 15 мин. Вулканизация образцов производилась в прессе при 143° и продолжительности 40—50 мин. Состав исследованных композиций приведен в табл. 1. Все полимерные системы (как вулканизированные, так и не вулканизированные) исследовали методом радиотермолюминесценции. Кроме того, для вулканизатов смесей эластомеров на разрывной машине типа РМИ-5 определяли прочность на разрыв в зависимости от состава смеси.

Метод радиотермолюминесценции заключается в облучении исследуемого вещества при низкой температуре и последующем разогревании этого вещества с постоянной скоростью. Свечение, которое наблюдается во время разогрева, регистрируется электрофотометром. Интенсивность свечения резко увеличивается (проходит через максимумы) в тех интервалах температур, в которых происходит разморажи-

вание молекулярной подвижности облученного вещества. Это позволяет, таким образом, оценить температуру структурного перехода, его энергию активации и т. д.

Образцы эластомеров в виде тонких пленок или срезов облучали быстрыми электронами с энергией  $\sim 1,6 \text{ MeV}$  при  $77^\circ \text{K}$ . В принципе, для облучения можно применять  $\gamma$ -лучи или рентгеновские лучи, поскольку вид излучения, а также мощность дозы, как правило, не влияют на характер радиотермолюминесценции. Суммарная доза, полученная образом, должна составлять при этом от 1 до  $5 \text{ Mrad}^*$ . Температура, при которой проводится облучение, не играет существенной роли, однако необходимо, чтобы она была, по крайней мере, на  $30-40^\circ$  ниже температуры исследуемого структурного перехода. В частности, при определении  $T_c$  у большинства эластомеров температура облучения не должна превышать  $150-170^\circ \text{K}$ . Облучение образцов и их последующее хранение до размораживания необходимо производить в полной темноте. Даже кратковременное освещение облученного образца видимым светом заметно снижает интенсивность радиотермолюминесценции [10], что затрудняет таким образом, ее наблюдение. В темноте облученные образцы могут сохраняться при низкой температуре, например, в жидким азоте, сколь угодно долго, не испытывая никаких изменений.

Для разогрева образцов нами использовался криостат, схематический разрез которого приведен на рис. 1. Криостат состоит из латунного цилиндра с двойными стенками, внутрь которого запрессован светопровод. Охлаждение криостата достигается продуванием жидкого азота или его паров между двойными стенками. Облученный образец вводится на специальном держателе в охлажденный криостат и прижимается пружиной непосредственно к светопроводу. Второй конец светопровода, выходящий из криостата, защищен двойным стеклянным окном, что предотвращает конденсацию водяных паров на стеклах светопровода. Крепеж латунного цилиндра осуществляется при помощи двух цилиндрических втулок из текстолита. Для разогрева образца используется никромовая спираль, намотанная на цилиндр снаружи. Внешний кожух криостата изготавливается из пенопласта, что обеспечивает надежную теплоизоляцию. Описанная установка позволяет равномерно разогревать образец со скоростями от 2 до  $100 \text{ grad/min}$ . Для измерения температуры используется термопара медь — константан, которая находится в контакте с поверхностью образца.

Большинство облученных эластомеров при размораживании испускает интенсивное свечение в видимой области. Поэтому для регистрации этого свечения с успехом могут применяться фотоумножители ФЭУ-29, ФЭУ-29, ФЭУ-31, ФЭУ-51 и некоторые другие. Наиболее удобным для работы является, по-видимому, фотоумножитель ФЭУ-19, недорогой и с высоким отношением сигнала к шуму. Между фотоумножителем и светопроводом устанавливается кассета с нейтральными светофильтрами, которые позволяют ослабить интенсивность свечения. Здесь же размещается эталонный люминофор для проверки чувствительности всей системы. Ток фотоумножителя подают на усилитель постоянного тока (типа У1-2 и УПТ-1) и записывают при помощи электронного потенциометра ЭПП-09. Для усиления тока может быть использован простой в изготовлении усилитель, схема которого приведена на рис. 2. Для питания накала лампы в этой схеме применяется аккумулятор или стабилизированный электронный выпрямитель.

Если построить зависимость интенсивности термолюминесценции облученного образца от температуры (кривую высыживания), то для большинства исследованных эластомеров на этой кривой будут видны в области низких температур два максимума симметричной формы. Один из них наблюдается во время расстеклования облученного образца, другой — при температуре на  $40-80^\circ$  ниже, в области так называемого  $\gamma$ -перехода.

Как было показано в работе [9], вспышка свечения в момент  $\gamma$ -перехода наблюдается только у тех облученных аморфных образцов, которые содержат растворенный кислород. Таким образом, у предварительно обезгаженных аморфных эластомеров наблюдается обычно в процессе размораживания одна вспышка свечения — в момент расстеклования. В этой

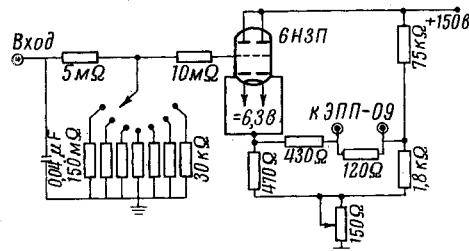


Рис. 2. Схема усилителя постоянного тока

\* Если образцы эластомеров перед облучением освобождать от растворенного в них кислорода, то дозу, необходимую для исследования температуры стеклования, можно понизить до  $0,03-0,1 \text{ Mrad}$ .

работе исследуемые образцы освобождали от кислорода, облучая их сначала электронами при  $0^\circ$  (доза 1–2 Мрад). При этом весь растворенный

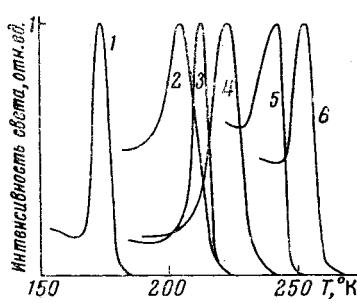


Рис. 3

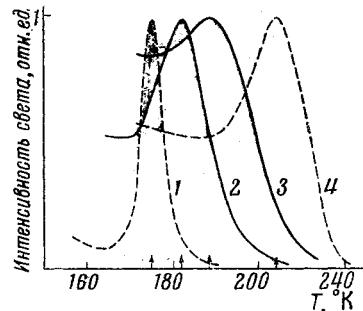


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость интенсивности свечения от температуры при расстекловании облученных каучуков:  
1 — СКД; 2 — СКБМ-50; 3 — СКИ-3; 4 — бутил-каучук; 5 — СКН-18; 6 — СКН-40

Рис. 4. Кривые высыпчивания эластомеров СКД (1), СКБМ (4) и их смесей при соотношении 50 : 50 (2) и 20 : 80 (3)

в образце кислород сразу вступает в реакцию со свободными радикалами. Затем образец быстро замораживали до  $77^\circ$  К, снова облучали его до дозы в 1 Мрад и исследовали его радиотермолюминесценцию. Такая процедура позволяет более четко наблюдать вспышку свечения в момент расстеклования, особенно у тех эластомеров, у которых  $\beta$ - и  $\gamma$ -переходы расположены близко друг к другу.

Таблица 2

Температура стеклования и интервал расстеклования исследованных эластомеров

Каучук	Температура стеклования, К	Полушария максимума свечения, К
СКН-18	242	10–15
СКН-40	252,5	7–10
Бутил-каучук	222,5	14
СКБ-30	227	20
СКБ-60	218,5	20
СКБМ-50	204	13
СКД	173	7
СКИ-3	215	7
Натуральный каучук	212,5	4–5

не понятно, так как термолюминесценция облученного вещества определяется рекомбинацией активных центров, а рекомбинация в основном происходит в самом начале размораживания молекулярной подвижности. Отмечалось также, что положение максимумов свечения практически совпадает с  $T_c$  эластомеров, измеренной термомеханическим методом при небольших значениях нагрузки (деформации). Поэтому за температуру структурного перехода, определенную настоящим методом, принимается температура образца в тот момент, когда интенсивность люминесценции максимальна. Точность определения температуры стеклования составляет при этом  $1–2^\circ$  и по мере необходимости может быть еще увеличена.

Температуры стеклования индивидуальных эластомеров, определенные методом радиотермолюминесценции, приведены в табл. 2, а кривые высыпчивания некоторых из них нанесены на рис. 3. Интенсивность свечения

ранее уже указывалось, что температура максимумов термолюминесценции согласуется с температурой структурных переходов, определенных другими методами, например, при помощи ЯМР или по температурной зависимости механических потерь [6, 9]. Особенно близко совпадают максимумы термолюминесценции с положением максимумов диэлектрических и механических потерь, измеренных на низких частотах — 0,1–1 Гц. Такое совпадение вполне естественно, так как термолюминесценция облученного вещества определяется рекомбинацией активных центров, а рекомбинация в основном происходит в самом начале размораживания молекулярной подвижности.

Особенно близко совпадают максимумы термолюминесценции с положением максимумов диэлектрических и механических потерь, измеренных на низких частотах — 0,1–1 Гц. Такое совпадение вполне естественно, так как термолюминесценция облученного вещества определяется рекомбинацией активных центров, а рекомбинация в основном происходит в самом начале размораживания молекулярной подвижности.

принята на рис. 3 за единицу для всех образцов. В действительности, термolumинесценция различных эластомеров значительно отличается по интенсивности; так, например, сополимеры СКН свечутся в момент расстеклования почти в 100 раз слабее бутилкаучука.

Как видно из табл. 2 и из рис. 3, максимумы свечения в области расстеклования заметно различаются по ширине. В частности, у СКД, а также у НК полуширина максимумов свечения почти в 3 раза меньше, чем у СКБ или у бутилкаучука. Полуширина максимумов радиотермolumинесценций соответствует полуширине максимумов на кривых температурной зависимости механических и диэлектрических потерь и характеризует, таким образом, протяженность интервала, в котором происходит расстеклование облученного образца.

Все исследованные смеси можно разделить по характеру термolumинесценции на две четкие группы. К первой из них относится, например, смесь СКБМ-50 с СКД. Кривые высвечивания этой смеси при соотношении компонентов 50 : 50 и 80 : 20, а также исходных компонентов представлены на рис. 4. Как следует из рис. 4, кривые высвечивания этих смесей характеризуются одним максимумом, расположенным между максимумами кривых высвечивания индивидуальных эластомеров. Зависимость  $T_c$  от состава смеси для этой системы аналогична зависимости, полученной для смеси СКД — СКБ [4], и характеризуется резко выраженным отклонением от линейности.

На рис. 5 приведены кривые высвечивания эластомеров СКБМ-50 и НК и их смеси при соотношении компонентов 50 : 50. И в этом случае на кривой высвечивания смеси наблюдается один максимум, расположенный между максимумами кривых высвечивания индивидуальных компонентов.

Аналогичные кривые высвечивания, характеризующиеся одним максимумом, получены для смесей СКБМ-50 с СКБ-60, СКБМ-50 с СКИ, СКБ-60 с НК, СКБ-60 с СКИ, что указывает на взаиморастворимость компонентов этих систем. Однако из-за близости  $T_c$  всех эластомеров, входящих в перечисленные выше системы, кривые зависимости  $T_c$  смеси от состава в этом случае мало показательны.

Совершенно иные кривые наблюдаются при высвечивании смесей СКД с СКИ-3, СКД с бутилкаучуком, СКД с НК, СКД с СКН-40 и СКН-40 с НК (см. рис. 6). В отличие от ранее рассмотренных кривых высвечивания этих смесей характеризуются двумя хорошо разрешенными максимумами, положение каждого из которых соответствует температуре стеклования индивидуального эластомера. Подобные кривые высвечивания (с двумя максимумами) наблюдались также при высвечивании систем СКД — СКН-18, СКН — 18-НК, СКН — 18-СКИ, СКН — 18-СКБМ, СКН — 18-СКБ, СКН — 40-СКБМ, СКН — 40-СКБ, СКН — 40-СКИ, СКН — 40-НК. Характерно, что как увеличение времени, так и повышение температуры смешения этих эластомеров не приводит к каким-либо видимым изменениям в кривых высвечивания. Так, при смешении СКД с СКН-40 при 100° (рис. 7) кривая высвечивания аналогична представленной на рис. 6, г.

Поскольку в практике смеси эластомеров в чистом виде не применяются, представило интерес выяснить влияние на них ингредиентов вулканизующей группы и процесса вулканизации в целом. На рис. 8 представлены кривые высвечивания эластомеров СКБ и СКД с введенными в них ингредиентами вулканизующей группы (смеси 1 и 2, табл. 1), а также кривая высвечивания совмещенной системы, полученной смешением смесей 1 и 2 в соотношении 70 : 30. Приведены кривые высвечивания этой системы до и после ее вулканизации. Как следует из рис. 8, все кривые имеют один

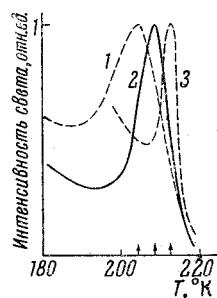


Рис. 5. Кривые высвечивания эластомеров СКБМ (1), НК (3) и их смеси при соотношении 50 : 50 (2)

хорошо разрешенный максимум, соответствующий  $T_c$ . Сравнение этих кривых с кривыми, полученными для указанных эластомеров в отсутствие ингредиентов вулканизующей группы, показывает, что введение последней не приводит к смещению  $T_c$  как индивидуальных эластомеров, так и смесей. Особенно отчетливо это следует из совпадения представленной на рис. 9 зависимости  $T_c$  от состава для смеси СКД-СКБ, содержащей вулканизующую группу с соответствующей зависимостью для этой же смеси полимеров без вулканизующей группы, полученной ранее [4]. Замечено, что введение ингредиентов вулканизующей группы в эластомер резко снижает интенсивность радиотермolumинесценции на 3—4 порядка. Однако на форме кривых высовечивания наличие ингредиентов практически не сказывается.

Процесс вулканизации приводит только к некоторому повышению  $T_c$ , обусловленному образованием пространственной сетки. У вулканизованных образцов интенсивность радиотермolumинесценции возрастает в 5—10 раз. Смещение  $T_c$  по сравнению с невулканизированной системой, как следует из рис. 9, мало зависит от соотношения эластомеров в смеси.

На рис. 10 представлены кривые высовечивания смеси полибутадиенового эластомера СКД с полизопреновым эластомером СКИ-3, взятых в соотношении 50 : 50. В этом случае, так же как и для смеси СКД с СКБ, введение ингредиентов вулканизующей группы, приводя к снижению интенсивности радиотермolumинесценции, не влияет на характер кривой высовечивания: последняя аналогична полученной ранее в отсутствие вулканизующей группы и характеризуется наличием двух максимумов. Процесс структурирования при вулканизации приводит к некоторому увеличению интенсивности высовечивания и повышению  $T_c$  компонентов. При этом

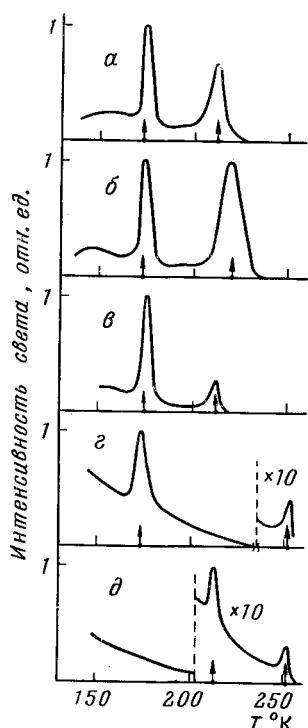


Рис. 6. Кривые высовечивания смесей эластомеров СКД + СКИ-3 (α), СКД + бутилкаучук (β), СКД + НК (γ), СКД + СКН-40 (ε) и НК + СКН-40 (δ). Соотношение компонентов 50 : 50

повышение  $T_c$  компонентов системы совпадает с аналогичным эффектом, наблюдаемым при вулканизации индувидуальных эластомеров.

Представляло интерес проследить влияние соотношения компонентов на физико-механические свойства вулканизатов совмещенных систем. В качестве физико-механической характеристики было выбрано изменение предела прочности при разрыве от состава смеси:  $\sigma_p = f(c)$ . (рис. 11). Как следует из рис. 11, для гетерогенной системы СКД — СКИ-3 наблюдается прямая пропорциональность прочности на разрыв от состава смеси, тогда как в случае гомогенной системы СКД — СКБ эта зависимость характеризуется максимумом, отвечающим весовому соотношению компонентов 50 : 50. Эти данные подтверждают невозможность оценки взаиморастворимости полимеров по степени приближения зависимости состав — свойство к аддитивной.

Аддитивность зависимости  $\sigma_p = f(c)$ , полученная в нашем случае, для системы СКД — СКИ-3 (при отсутствии взаиморастворимости) обусловлена, по-видимому, близкими значениями модулей упругости вулканизатов СКД и СКИ-3 при достаточно высокой прочности связей между непрерывной и дискретной фазами. В этих условиях напряжение разрушения непосредственно передается от одного компонента к другому наряду с отсутствием концентрации напряжений в зонах контакта фаз.

Увеличение прочности системы на основе взаиморастворимых компонентов СКД и СКБ при соотношениях компонентов, близких к 1 : 1, по сравнению с прочностью вулканизатов исходных компонентов, имеющее место в нашем случае, совпадает с подобными данными, изложенными в работах [11, 12]. Это явление обусловлено, по-видимому, большей энергией взаимодействия в системе А — Б по сравнению с энергией взаимодействия А — А и Б — Б при взаиморастворении и, следовательно, большей удельной когезионной энергией совмещенной системы и, возможно, меньшей ее дефектностью. Наиболее благоприятные условия для реализации этих явлений создаются при соотношениях компонентов, близких 1 : 1.

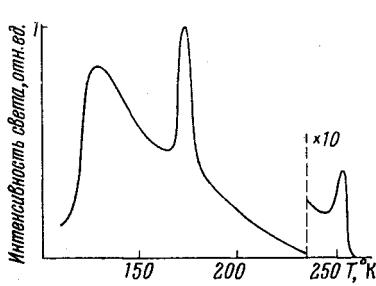


Рис. 7

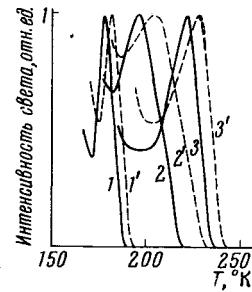


Рис. 8

Рис. 7. Кривая высыпчивания смеси СКД + СКН-40 (50 : 50), полученной вальцеванием при 100°

Рис. 8. Кривые высыпчивания смесей СКД, СКД с СКБ в соотношении 30 : 70 и СКБ, содержащих ингредиенты вулканизации:

1, 2, 3 — до вулканизации; 1', 2', 3' — после вулканизации

Прежде, чем перейти к выводам об однородности смесей и вулканизаторов, сделанным на основании полученных данных, остановимся на некоторых терминах и понятиях, в рамках которых рассматриваются различные

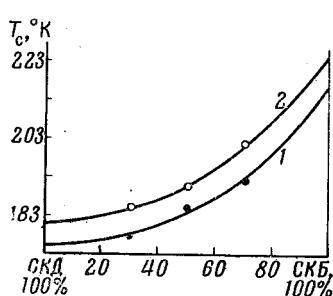


Рис. 9

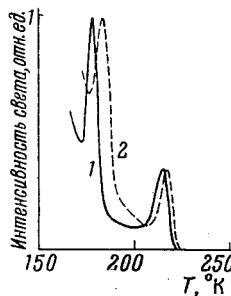


Рис. 10

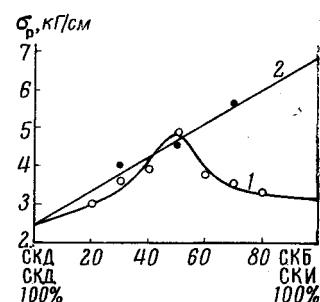


Рис. 11

Рис. 9. Зависимость  $T_c$  смеси СКБ с СКД, содержащих ингредиенты вулканизующей группы, от соотношения эластомеров до (1) и после (2) вулканизации

Рис. 10. Кривые высыпчивания смеси СКД с СКИ в соотношении 50 : 50, содержащей ингредиенты вулканизующей группы до (1) и после (2) вулканизации

Рис. 11. Зависимость предела прочности при разрыве вулканизатов смесей СКД с СКБ (1) и СКД с СКИ (2) от соотношения компонентов

органические смеси. При введении понятия о совместимости полимеров, под последней имелась в виду взаиморастворимость компонентов смеси. В последнее время был введен также ряд дополнительных терминов: технологическая совместимость, эксплуатационная совместимость и другие. Это вызвано тем, что на практике в большинстве случаев используются как раз взаимонерастворимые, т. е. несовместимые полимерные композиции.

В связи с этим нам представляется целесообразным объединить под понятием «совмещенные системы», во-первых, все смеси на основе полимеров или на основе полимера с неполимерными компонентами, полученные любым методом смешения, которые образуют единый конструкционный материал. Во-вторых, в качестве основного критерия при оценке той или иной смеси целесообразно принять способность ее компонентов к взаиморастворению. В этом случае все системы можно разделить на три основные группы: взаиморастворимые, ограниченно растворимые и взаимонерастворимые. Соответственно, мы будем называть совмещенные системы на основе этих компонент, как системы первого, второго и третьего видов.

Наконец, при описании систем необходимо также учитывать их кинетические особенности, т. е. их стабильность. По этому признаку системы надо разделить на стабильные в условиях эксплуатации и нестабильные.

В рамках этой классификации мы должны отнести смеси СКД с СКБ-60, СКД с СКБМ-50, СКБМ-50 с СКБ-60, СКБМ-50 с СКИ, СКБ-60 с НК, СКБ-60 с СКИ, СКБМ-50 с НК к совмещенным системам первого вида, поскольку все эти смеси имеют только один максимум на кривой высвечивания, и, следовательно, характеризуются одной температурой стеклования, которая зависит только от соотношения компонентов.

К совмещенным системам третьего вида относятся смеси СКД с НК, СКД с СКИ-3, СКД с бутилкаучуком, СКД с СКН-40, а также многие другие, у которых мы наблюдали два максимума свечения. Кривые высвечивания таких смесей представляют как бы сумму кривых высвечивания обоих компонентов, взятых в определенном соотношении. Это указывает на наличие в смесях микроучастков как одного, так и другого исходного вещества. Соответственно, эти смеси при разогреве размягчаются в два этапа — в двух температурных интервалах. Поскольку положение максимумов на кривых высвечивания смесей точно совпадает с положением максимумов на кривых высвечивания исходных компонентов, то нет оснований говорить даже об ограниченной растворимости компонентов у всех этих смесей. Форма кривых высвечивания большинства исследованных смесей позволяет, таким образом, судить об их неоднородности даже в тех случаях, когда концентрация отдельных компонентов не превышает нескольких процентов.

Повышение температуры вальцевания не отражается на форме кривой высвечивания, т. е. не изменяет степень однородности системы. Последний вывод полностью согласуется с известными данными о том, что структура полимеров при их охлаждении после нагревания даже до температур, превышающих температуру текучести, восстанавливается [13]. СКБМ-50 образует с СКД и с НК совмещенные системы первого вида, в то время как СКД с НК взаимонерастворимы. Из этого следует, что если два разных полимера взаиморастворимы с третьим, то это еще не значит, что они взаиморастворимы между собой.

На примере смесей СКД — СКБ и СКД — СКИ-3 показано, что введение в смесь ингредиентов вулканизации и сам процесс вулканизации не влияют на вид системы. Сохраняется число максимумов на кривой высвечивания, их полуширина; не меняется и их соотношение по высоте. Небольшое смещение обоих максимумов у систем третьего вида к более высоким температурам позволяет заключить об образовании трехмерной сетки как у одной, так и другой фазы. В целом, введение вулканизирующей группы и сам процесс вулканизации не меняют взаиморастворимость компонентов смеси, независимо от их соотношения.

Однако вулканизация существенно сказывается на интенсивности термolumинесценции. Это определяется прежде всего тем, что введение ингредиентов делает смесь непрозрачной, что в 5—10 раз уменьшает выход света из слоев толщиной в 1—2 мм. Вторая, более существенная причина состоит в том, что сера является эффективным тушителем люминесценции. Введение в каучук серы, а также введение, например, низкомолекулярных

веществ, содержащих тушащие группы: OH, Br, Cl, приводит поэтому к резкому снижению выхода света при рекомбинации в каучуке тех или иных активных центров. Интересно, что вулканизация несколько увеличивает интенсивность термolumинесценции вулканизата по сравнению с сырой смесью, содержащей вулканизующую группу. По-видимому, это определяется тем, что сера, связанная при вулканизации, слабее тушит люминесценцию, чем свободная.

### Выводы

1. Приведено описание метода радиотермолюминесценции. Этим методом исследованы структурные особенности различных эластомеров: полибутадиеновых, бутадиенаакрилонитрильных, полизопреновых, бутилкаучука, натурального каучука.
2. Исследована однородность 20 различных смесей эластомеров.
3. Введение ингредиентов вулканизации, а также процесс вулканизации не меняют однородность смесей.
4. Степень приближения зависимости состав — свойство к аддитивной не может служить критерием оценки взаиморастворимости.
5. Обсуждены вопросы однородности полимерных смесей и предложена их классификация.

Институт химической физики АН СССР  
Московский технологический институт  
мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию  
7 XII 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Воюцкий, В. А. Вакула, Успехи химии, 33, 205, 1964; В. Г. Раевский, В. Б. Замыслов, Л. Ю. Златкевич, В. Е. Гуль, Высокомолек. соед., 8, 1145, 1966.
2. С. С. Блазов, К. А. Печковская, А. С. Лыкин, С. А. Симановская, В. К. Шпигельский, Каучук и резина, 1959, № 3, 12.
3. Н. Д. Захаров, С. В. Орехов, Б. А. Догадкин, З. Т. Тюремнева, Н. А. Богданович, В. С. Главина, Каучук и резина, 1964, № 3, 12.
4. Н. Я. Бубен, В. И. Гольданский, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский, Докл. АН СССР, 162, 370, 1965.
5. В. Г. Калашникова, Диссертация, 1965.
6. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 134, 134, 1960.
7. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Высокомолек. соед., 4, 922, 1962.
8. М. В. Алфимов, В. Г. Никольский, Высокомолек. соед., 5, 1388, 1963.
9. В. Г. Никольский, И. И. Чхеидзе, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 82, 1964.
10. М. В. Алфимов, В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 268, 1964.
11. В. Н. Кулезнев, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 24, 632, 1962.
12. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, Л. Е. Калинина, А. М. Шарламова, П. И. Зубов, О. И. Воронцова, Механика полимеров, 1965, № 5, 3.
13. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5.

### STUDY OF COMPOSITIONS BASED ON RUBBERS BY MEANS OF RADIOTHERMOLUMINESCENCE

N. Ya. Buben, V. I. Gol'danskii, L. Yu. Zlatkevich,  
V. G. Nikol'skii, V. G. Raevskii

#### Summary

Method of radiothermoluminescence (RTL) enables to determine transition temperatures of organic compounds. By study of thermoluminescence of rubbers SKN-18, SKN-40, SKI-3, SKB-30, SKB-60, SKBM-50, SKD, butyl rubber and NK irradiated at 77° K Tg values and vitrification intervals have been determined. The mixtures of SKBM-50 with SKD, SKBM-50 with NK, SKBM-50 with SKB-60, SKBM-50 with SKI, SKB-60, with NK, SKB-60 with SKI have one glass temperature interval which indicates their compatibility. The mixtures of SKD with SKI, SKD with butyl rubber, SKD with NK, SKD with SKN-40, SKD with SKN-18, SKN-18 with NK, SKN-18 with SKI, SKN-18 with SKBM, SKN-18 with SKB, SKN-40 with SKI, SKN-40 with NK have two glass temperatures, corresponding to the ones of the components which indicates their incompatibility. Introduction of vulcanization ingredients and vulcanization do not change homogeneity of the mixtures. For vulcanizates of mixtures at SKD with SKB and SKD with SKI dependence of tensile strength on the composition has been obtained. Closeness of dependence «composition-property» to additive has been shown to be not a criterion of compatibility.