

УДК 541.64:536.7:539.3

© 1990 г. В. П. Привалко, Н. И. Ласковенко, В. В. Кореканов,
В. В. Ворона

ФАЗОВАЯ МОРФОЛОГИЯ И ТЕРМОЭЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРХЛОРВИНИЛ-ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Проведены исследования теплофизических и структурных свойств композиций на основе ПУ и перхлорвинилового полимера (I). Синтез ПУ в присутствии термодинамически несовместимого с ним соединения I приводит к сложной фазовой морфологии, зависящей от исходного соотношения компонентов системы. При содержании соединения I $w=0,05-0,1$ композиции обладают свойствами, типичными для эластомерного ПУ. При повышении w до 0,2-0,4 температура стеклования ПУ проходит через минимум, интенсивность рассеяния рентгеновских лучей — через максимум, а продольный модуль упругости скачкообразно возрастает, после этого остается приблизительно постоянным. Дальнейшее повышение содержания соединения I в системе приводит к усложнению фазовой морфологии, сочетающей непрерывную фазу I с изолированными включениями ПУ и наоборот. Анализ полученных данных показал, что при $w=0,2-0,4$ композиции состоят из непрерывной фазы жесткого компонента с изолированными включениями низкомодульного ПУ. Такая фазовая морфология обеспечивает оптимальные свойства композиции.

Тонкослойные полимерные покрытия и эмали традиционно применяют для защиты металлических поверхностей от коррозии [1]. Для стеклообразных галоидсодержащих полимеров, которые обладают удовлетворительными защитными свойствами, характерны, однако, низкая механическая прочность (хрупкость) и недостаточная адгезия к металлической подложке. Наиболее очевидный путь устранения этих недостатков — модификация галоидсодержащего полимера ПУ, эластичность которого обеспечивает стойкость к ударным нагрузкам, а полярность — оптимальные адгезионные характеристики [2, 3]. В то же время с точки зрения технологии более предпочтительным представляется другой путь, а именно модификация ПУ галоидсодержащим полимером [4, 5]. В этом случае необходимо подобрать состав реакционной смеси и условия проведения реакции таким образом, чтобы образовавшееся в ходе синтеза композиционное покрытие обладало оптимальными защитными и механическими характеристиками. Именно эта задача послужила стимулом для выполнения данной работы.

Исследовали образцы перхлорвинил-полиуретановой композиции, синтез которой проводили путем совмещения в смешанном растворителе (ацетон — ксиол — бутилацетат) при 293 ± 2 К компонентов базового ПУ (олигооксипропиленгликоль с $M=1$ кг/моль и полифункциональный аддукт 2,4-2,6-толуилендиизоцианата с триметилопропаном) с раствором перхлорвинилового полимера (ПСХ-ЛС) (продукт хлорирования ПВХ до содержания хлора 60%, $M=22$ кг/моль). Образцы для исследования в виде пленок толщиной ~0,5 мм получали последующей сушкой до постоянного веса. Теплоемкость C_p в интервале 143–423 К измеряли с относительной погрешностью 2–3% с помощью дифференциального микрокалориметра на диатермической оболочке [6] при скорости нагревания ~2 К/мин. Механическую работу W и сопутствующие тепловые эффекты Q при простом растяжении определяли с погрешностью 1,5 и 2,0% соответственно с помощью деформационного калориметра [6, 7] при 298 ± 2 К в режиме постадийного набора деформаций с шагом 1,6 мм и скоростью 8 мм/мин. Дифракцию рентгеновских лучей при температуре 298 ± 2 исследовали в области малых углов рассеяния с помощью стандартной малоугловой установки КРМ-1 при щелевой коллимации первичного пучка (излучение $\text{Cu}K\alpha$, монохроматизированное Ni-фильтром, длина волны $\lambda'=1,54$ Å, время набора импульсов в каждой точке 100 с). Плотность определяли по методу гидростатического взвешивания в изооктане при 298 ± 2 К.

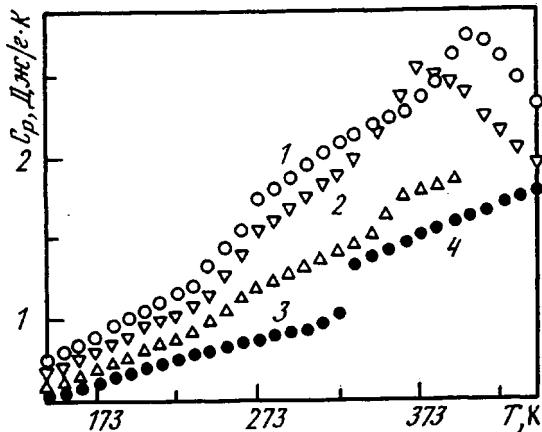


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости ПУ (1),
ПУ : ПСХ-ЛС(0,2) (2), ПУ : ПСХ-ЛС(0,8) (3) и ПСХ-ЛС (4)

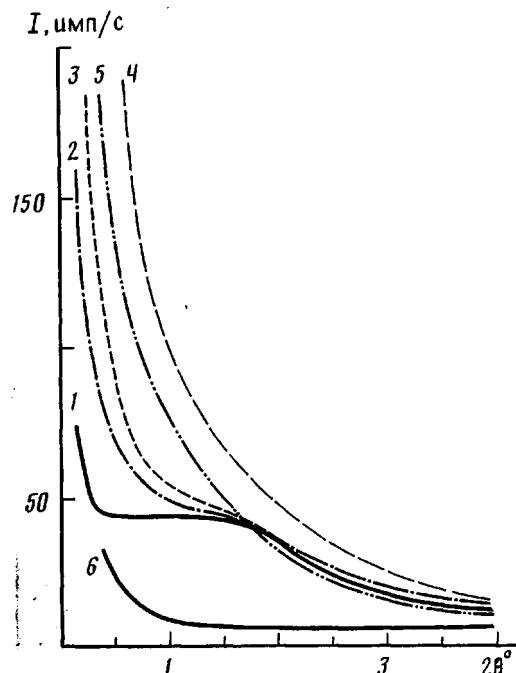


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей ПУ (1); ПУ : ПСХ-ЛС(0,1) (2), ПУ : ПСХ-ЛС(0,2) (3), ПУ : ПСХ-ЛС(0,3) (4), ПУ : ПСХ-ЛС(0,5) (5) и ПСХ-ЛС (6)

На кривой теплоемкости исходного ПУ наблюдается скачок $\Delta C_p = -0,360 \pm 0,010 \text{ Дж} \cdot \text{К}$ при температуре стеклования олигоэфирной квазифазы $T_c = 258 \pm 2 \text{ К}$, а также эндотермический эффект размягчения квазифазы жестких фрагментов цепи в области $T_{c2} = 383 - 403 \text{ К}$ (рис. 1). Этот результат в сочетании с наличием четкого рефлекса в области углов рассеяния $2\theta = 1,5 - 2,0^\circ$ (рис. 2) свидетельствует о том, что ПУ, подобно другим ПУ сегментированного строения [7], представляет собой при 298 К расслоившуюся систему, в которой жесткие фрагменты цепи в результате самоассоциации выделились из непрерывной олигоэфирной квазифазы в изолированные домены.

Для оценки глубины микрофазового разделения в ПУ можно воспользоваться двумя подходами — термодинамическим и структурным [7]. Согласно первому подходу,

$$\alpha^t = \Delta C_p / \Delta C_p^0 (1 - \varphi), \quad (1)$$

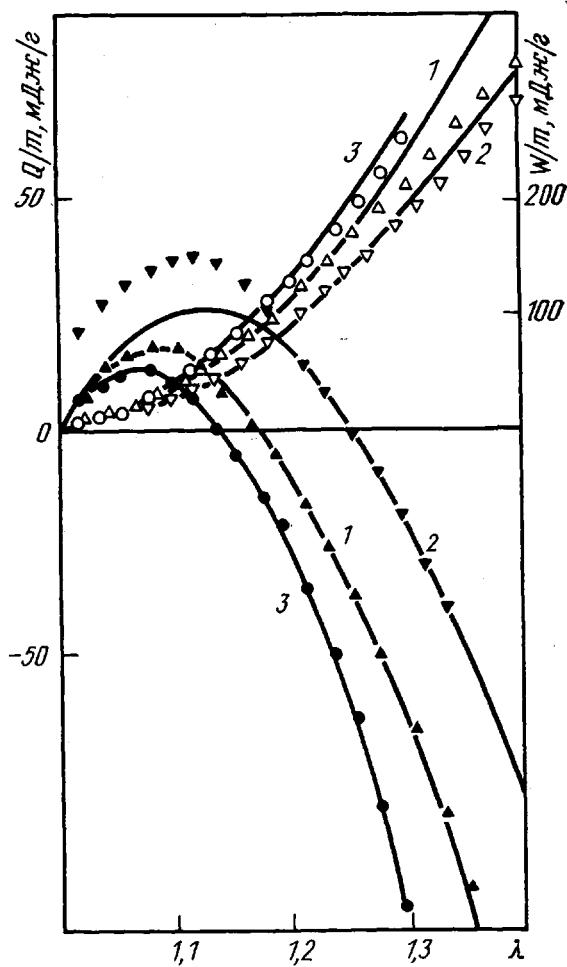


Рис. 3. Кривые деформационной зависимости механической работы (светлые) и теплоты (темные точки) ПУ (1), ПУ : ПСХ-ЛС(0,05) (2) и ПУ : ПСХ-ЛС(0,1) (3)

где ΔC_p^0 и ΔC_p – соответственно скачки теплоемкости при T_c индивидуального олигоэфира и при T_{c1} олигоэфирной квазифазы ПУ; φ – объемная доля жестких фрагментов цепи. Подставляя в формулу (1) $\varphi=0,25$, $\Delta C_p^0=-0,670$ Дж/г·К [8] и $\Delta C_p=0,360$ Дж/г·К, находим $\alpha^t=0,72\pm 0,03$.

В рамках структурного подхода [7, 9, 10]

$$\alpha^t = \langle \Delta \rho^2 \rangle / \langle \Delta \rho^2 \rangle_0, \quad (2)$$

где $\langle \Delta \rho^2 \rangle^2$ – экспериментальное значение среднего квадрата флуктуаций электронной плотности ПУ, равное $K'Q'$; $\langle \Delta \rho^2 \rangle_0$ – соответствующее тео-

Таблица I

Структурные характеристики композиций ПСХ-ЛС

w	$\langle \Delta \rho^2 \rangle \cdot 10^6$, эл ² /Å ⁶	α^t	L, нм	l_p , нм	l_t , нм	l_s , нм	$(S/V) \cdot 10^{-4}$, м ² /см ³
0,05	5,41	0,04	1,5	1,6	39	1,6	0,1
0,1	5,82	0,05	2,1	2,2	27	2,4	0,07
0,2	6,20	0,20	1,5	1,9	12	2,3	0,28
0,3	16,33	0,85	1,6	9,4	36	13	0,08
0,4	6,77	0,74	1,8	7,1	20	11	0,13
0,5	6,93	0,08	0,9	1,0	2,4	1,8	0,98
0,6	7,14	0,14	1,3	1,5	2,7	3,4	0,66
0,7	6,58	0,26	1,1	1,5	2,2	4,1	0,63
0,8	5,63	0,79	1,1	5,4	7,1	22	0,13
0,9	5,65	0,97	0,9	31,3	35,6	261	0,01

ристическое значение, равное $(1-\varphi)(\rho_1-\rho_2)^2$; Q' – малоугловой инвариант; K' – калибровочная константа; ρ_1 и ρ_2 – электронные плотности олигоэфирной и жесткоцепной квазифаз, равные соответственно 0,50 и 0,577 эл/Å³ [7, 9]. Рассчитанное по формуле (2) значение $\alpha^*=0,78\pm0,02$ хорошо согласуется с термодинамическим α' .

По данным малоуглового рассеяния были определены также следующие структурные характеристики ПУ [10, 11].

Протяженность L зон переменного состава между непрерывной олигоэфирной квазифазой и доменами

$$L=(12)^{1/2}\sigma \quad (3)$$

Здесь $\sigma=(-\delta/38)^{1/1.81}$ (δ – тангенс угла наклона графика зависимости $\ln(IS^3)$ от $S^{1.81}$ в интервале $0,031 \leq LS \leq 2,49$, где I – интенсивность рассеяния; S – волновой вектор, равный $2 \sin(\theta/2)/\lambda'$).

Параметр гомогенности Порода

$$l_p=L/(1-\alpha^*) \quad (4)$$

Размер доменов и средние расстояния между поверхностями доменов

$$l_2=l_p/(1-\varphi), \quad l_1=l_p/\varphi \quad (5)$$

Удельная внутренняя поверхность квазифаз

$$S/V=4\varphi(1-\varphi)/l_p \quad (6)$$

Результаты расчетов представлены в табл. 1, из которой видно, что структурные параметры исследованного образца типичны для сегментированных ПУ [7, 9].

Судя по монотонному возрастанию механической работы W , а также наличию перехода от эндотермических эффектов к экзотермическим на кривой деформационной зависимости теплоты Q (рис. 3), в области сравнительно малых относительных удлинений λ деформируется преимущественно олигоэфирная квазифаза ПУ, находящаяся в высокоэластическом состоянии. Как видно из рис. 3, в интервале $\lambda \leq 1,26$ деформационные зависимости W и Q подчиняются классическим соотношениям для гауссовых сеток с поворотно-изомерным механизмом гибкости [6]

$$W/m=(E/6\rho)Af_1(\lambda) \quad (7a)$$

$$Q/m=-(W/m)[1-\beta T-2\alpha T/f_2(\lambda)], \quad (7b)$$

где E – начальный модуль упругости, равный 6,9 МПа; A – фронтфактор, равный $\langle h^2 \rangle_0/\langle h^2 \rangle$ (обычно принимают $A=1$); $\langle h^2 \rangle_0$ и $\langle h^2 \rangle$ – среднеквадратичные значения расстояния между концами индивидуальной макромолекулы в невозмущенной конформации и той же макромолекулы в сетке: $f_1(\lambda)=\lambda^2+2/\lambda-3$; $\beta=d \ln \langle h^2 \rangle_0/dT=1 \cdot 10^{-3} \text{К}^{-1}$ (температурный коэффициент невозмущенных размеров цепи олигоэфира [12]); $f_2(\lambda)=\lambda^2+\lambda-2$; $\alpha=-d \ln \rho/dT=6,6 \cdot 10^{-4} \text{К}^{-1}$ (коэффициент объемного термического расширения недеформированного образца); m – вес образца.

Аналогичный анализ экспериментальных данных для индивидуально-го ПСХ-ЛС (рис. 1–3) показал, что этот полимер по свойствам принципиально отличается от ПУ. Наличие лишь одного скачка теплоемкости $\Delta C_p=0,380\pm0,010$ Дж/г·К при температуре стеклования $T_{c,3}=327\pm2$ К (рис. 1) и отсутствие аномалий на кривой малоуглового рассеяния (рис. 2) однозначно свидетельствуют о том, что ПСХ-ЛС при комнатной температуре представляет собой гомогенную (однофазную) аморфную систему, которая находится в стеклообразном состоянии. Этот вывод качественно подтверждается результатами исследования деформационной зависимости W и Q , которые при малых деформациях $\varepsilon=\lambda-1 \leq 0,02$ описываются уравнениями термоэластичных твердых тел [6]

$$W/m=(E/2\rho)\varepsilon^2 \quad (8a)$$

$$Q/m=(E\alpha T/3\rho)\varepsilon, \quad (8b)$$

Таблица 2

Зависимость физических свойств композиций ПУ: ПСХ-ЛС от состава

<i>w</i>	Φ	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	T_{c1} , К	ΔC_p , Дж/г·К	<i>E</i> , МПа
0	0	1,145	258	0,357	6,9
0	0,04	1,133	246	0,330	5,2
0,1	0,08	1,130	254	0,315	7,8
0,2	0,17	1,169	253	0,265	184
0,3	0,26	1,175	240	0,205	180
0,4	0,35	1,213	230	0,180	389
0,5	0,45	1,219	258	0,165	380
0,6	0,55	1,224	255	0,170	417
0,7	0,65	1,222	253	0,120	357
0,8	0,76	1,227	253	0,090	514
0,9	0,88	1,231	253	0,080	621
1,0	1,0	1,420	—	—	1960

где *E* — модуль Юнга, равный 1,96 ГПа; α — коэффициент объемного термического расширения, равный $3,95 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$.

Для бинарных композиций ПУ: ПСХ-ЛС с ростом содержания *w* ПСХ-ЛС скачок теплоемкости при температуре стеклования олигоэфирной квазифазы T_{c1} линейно понижается до нуля при *w*=1,0, причем для большинства составов, за исключением систем ПУ: ПСХ-ЛС (0,3) и ПУ: ПСХ-ЛС (0,4), значение T_{c1} остается практически неизменным (табл. 2). В то же время на кривых теплоемкости бинарных систем в области $T > 300 \text{ К}$ вместо скачков теплоемкости при температуре размягчения доменов ПУ T_{c2} и температуре стеклования ПСХ-ЛС T_{c3} наблюдается лишь один скачок теплоемкости при промежуточной температуре T_{c4} (рис. 1). Эти данные означают, что ПСХ-ЛС несовместим с олигоэфирной квазифазой ПУ, однако проявляет способность к взаимодействию с доменами.

Как будет очевидно из последующего обсуждения, более детальный анализ экспериментальных данных для бинарных систем целесообразно проводить раздельно для трех областей состава, в которых *w* изменяется в следующих пределах: $0 < w < 0,2$ (область А); $0,2 \leq w \leq 0,4$ (область Б) и $0,4 < w < 1,0$ (область В). Для оценки глубины сегрегации компонентов и других параметров микрогетерогенной структуры использовали соотношения (2)–(6), считая ПУ гомогенной системой для простоты, поскольку строгой теории расчета идеального значения среднего квадрата флуктуаций электронной плотности для трехкомпонентной системы не существует. Концентрационную зависимость модуля Юнга $E = 2G(1+\mu)$ (*G* — модуль упругости при сдвиге, μ — коэффициент Пуассона) анализировали в рамках теории упругости гетерогенных систем [13, 14] для следующих наиболее типичных ситуаций (полагая $E_2 \gg E_1$).

Система состоит из непрерывной низкомодульной фазы 1 (ПУ) с дискретными включениями высокомодульного компонента 2 (ПСХ-ЛС). В этом случае увеличение объемной доли дисперсной фазы Φ приводит к повышению модуля упругости в соответствии с формулой

$$G/G_1 = (1+AC\Phi)/(1-C\Phi), \quad (9)$$

где $A = (7-5\mu_1)/(8-10\mu_1)$, $C = (G_2-G_1)/(G_2+AG_1)$.

Низкомодульный компонент 1 находится в виде дискретных включений в высокомодульной непрерывной среде 2

$$G/G_2 = (1-D)/(1-\Phi D), \quad (10)$$

где $D = 2(4-5\mu_2)/15(1-\mu_2)$.

Каждый из компонентов во всем диапазоне составов сохраняет свойства непрерывной фазы

$$G^{1/2} = (1-\Phi)G_1^{1/2} + \Phi G_2^{1/2} \quad (11)$$

Для сопоставления полученных нами значений *E* с предсказаниями теории упругости в соотношения (9)–(11) подставляли типичные значе-

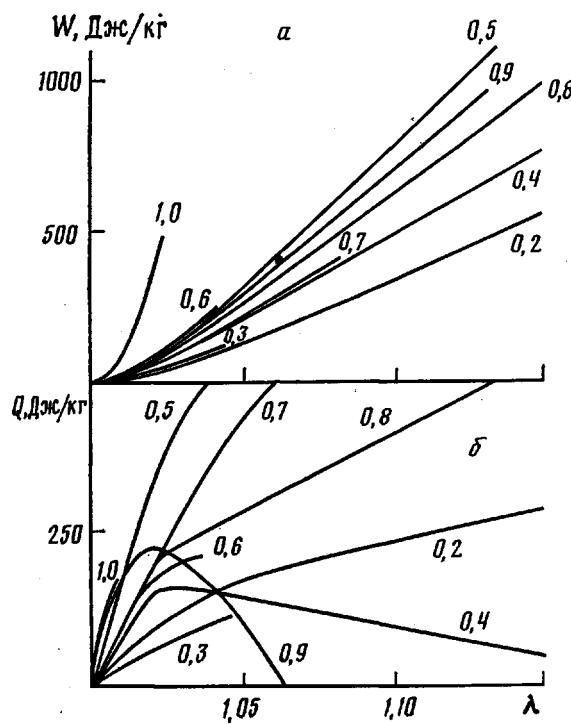


Рис. 4. Зависимость механической работы (а) и теплоты (б) от относительного удлинения образцов. Цифрами обозначено весовое содержание ПСХ-ЛС

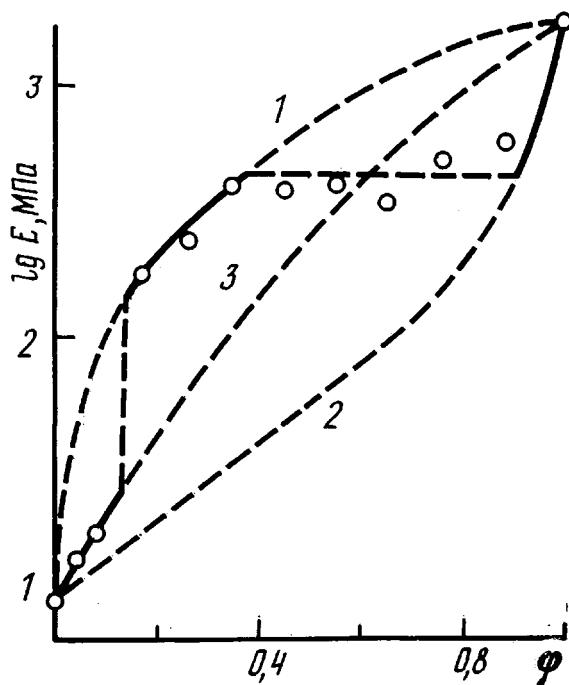


Рис. 5. Зависимость модуля Юнга от объемного содержания ПСХ-ЛС в композиции. 1 и 2 – непрерывные высокомодульная и низкомодульная фазы; 3 – вклад в модуль в своей области составов дает каждый из компонентов

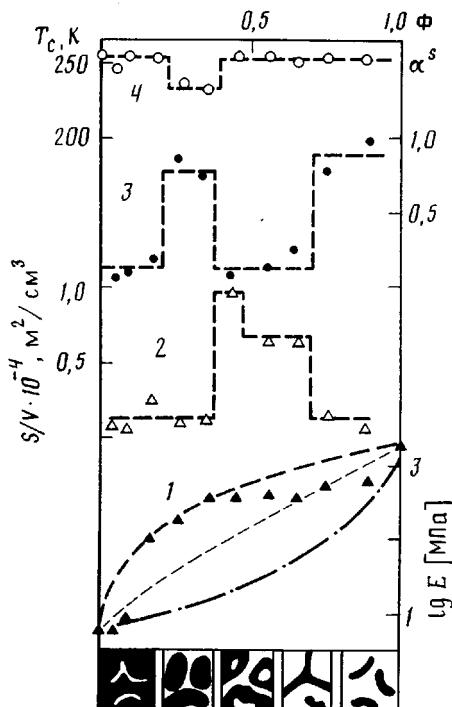


Рис. 6. Зависимость термодинамических и структурных свойств от объемного содержания ПСХ-ЛС в композиции: 1 – модуль Юнга; 2 – внутренняя удельная поверхность фаз; 3 – степень сегрегации компонентов; 4 – температура стеклования олигоЭфирной фазы ПУ

ния $\mu_1=0,5$ для эластомерного ПУ, $\mu_2=0,3$ для стеклообразного ПСХ-ЛС, а также полагали $\mu=(1-\Phi)\mu_1+\Phi\mu_2$ для бинарных композиций.

Область составов А. На кривых малоуглового рассеяния наблюдается изменение характера распределения интенсивности: максимум становится размытым, и повышается интенсивность рассеяния в области минимальных углов (рис. 2), а глубина микрофазового разделения невелика (табл. 1). Кривые деформационной зависимости W и Q сохраняют признаки, характерные для растяжения эластомеров (рис. 3), и могут быть удовлетворительно описаны соотношениями (7) при $\beta=1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $E=-5,2 \text{ МПа}$ и $\alpha=9,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ для образца ПУ: ПСХ-ЛС(0,05) и $E=7,8 \text{ МПа}$ и $\alpha=5,3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ для образца ПУ: ПСХ-ЛС(0,1), при малых значениях λ . Понижение E в сочетании с повышением α и минимальным значением α^s при $w=0,05$ свидетельствует о высоком уровне фазовой гомогенности в системе, предположительно как результат взаимодействия малых добавок ПСХ-ЛС с жесткими фрагментами ПУ. Такой же качественный вывод можно сделать и в отношении композиции ПУ: ПСХ-ЛС(0,1), хотя конкретные значения термодинамических и структурных параметров для нее несколько изменились (табл. 1 и рис. 3).

Область составов Б. Наблюдается «твердотельный» характер деформации (рис. 4), скачкообразное возрастание E до кривой 1, построенной согласно уравнению (10) для непрерывной высокомодульной фазы с мягкими изолированными включениями (рис. 5), а также резкое увеличение глубины сегрегации компонентов α^s (табл. 1) и размеров микрогетерогенностей l_p , l_i и l_2 . Совокупность перечисленных данных свидетельствует о том, что для данной области составов характерно образование непрерывной фазы ПСХ-ЛС с изолированными включениями ПУ различных размеров и с различным распределением расстояний между их центрами. В пользу этого вывода свидетельствует также депрессия температуры стеклования гибкой фазы ПУ T_{c1} в той же области составов (табл. 2). При типичном для эластомеров значении барической производной $dT_c/dp=-0,3 \text{ K/МПа}$ [15], наблюдавшаяся в эксперименте депрессия $\Delta T_c=-(15-$

–20) It corresponds to the action on PU of negative hydrostatic pressure $\Delta p = -(45–60)$ MPa. Such a phenomenon can only be explained by the fact that in the interval of compositions B in isolated inclusions of PU there appear biaxial tensile stresses in the result of difference of coefficients of volume thermal expansion of glassy PCX-LC α_2 and inclusions of PU α_1 , as it follows from [16]

$$\sigma \sim -E_2(\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T_c(1-\varphi),$$

where E_2 – Young's modulus of the discontinuous phase.

Область составов В. Наблюдается понижение интенсивности малоуглового рассеяния (рис. 2), скачкообразное уменьшение σ^* , l_1 и l_2 при одновременном росте удельной внутренней поверхности фаз S/V (табл. 1), тогда как значения E остаются примерно на одном уровне и не проявляют заметной зависимости от состава, приближаясь к кривой 2, рассчитанной по уравнению (9) для непрерывной низкомодульной фазы, армированной изолированными включениями высокомодульного компонента (рис. 5). В области предельных содержаний PCX-LC ($w > 0,8$) резко возрастают параметры σ^* , l_p , l_1 и l_2 (табл. 1), а отношение S/V понижается. Эти результаты можно объяснить дроблением непрерывной фазы PCX-LC и возникновением структуры типа взаимопроникающих фаз PU и PCX-LC, каждая из которых содержит изолированные включения другого компонента, в интервале составов $0,4 < w < 0,8$, тогда как при $w > 0,8$ образуется высокосегрегированная структура в виде крупных доменов PCX-LC, пронизанных нитевидными включениями PU.

Совокупность полученных в данной работе результатов позволяет сделать общий вывод о том, что синтез PU в присутствии термодинамически несовместимого с ним PCX-LC приводит к образованию сложной фазовой морфологии, зависящей от исходного соотношения компонентов реакционной системы (рис. 6). Можно предположить, что формирование PU протекает по механизму роста частиц микрогеля, равномерно распределенных в растворе PCX-LC. В области составов А содержание PU настолько велико, что растущие частицы микрогеля сливаются и образуют непрерывную фазу. Часть присутствующего в системе PCX-LC взаимодействует с жесткими фрагментами PU, уменьшая «собственную» микрогетерогенность непрерывной фазы, а остальной PCX-LC, по-видимому, вытесняется в ходе реакции на периферию растущих частиц PU и также образует непрерывную фазу, пронизывающую непрерывную фазу PU.

В области составов Б имеющегося в системе PU уже оказывается недостаточно для образования собственной непрерывной фазы PCX-LC с изолированными включениями PU. Этот переход сопровождается скачкообразным повышением глубины микрофазового разделения и модуля Юнга при одновременном расширении дисперсии включений PU по размерам и понижении T_c гибкой фазы PU.

Наконец, по мере дальнейшего увеличения содержания PCX-LC и перехода в область составов В вязкость реакционного раствора непрерывно повышается, затрудняя равномерное распределение компонентов PU в объеме. В этих условиях, вероятно, создаются предпосылки для уменьшения относительного содержания непрерывной фазы PCX-LC и возникновения сложной фазовой морфологии, сочетающей наличие непрерывной фазы PU с изолированными включениями PCX-LC и непрерывной фазы PCX-LC с изолированными включениями PU. По нашему мнению, именно непрерывное изменение соотношения таких структур является ответственным за приблизительное постоянство значений E , появление повторных малоугловых рефлексов на кривых малоуглового рассеяния и уменьшение геометрических характеристик микрогетерогенностей. Эти эффекты усиливаются при предельно больших содержаниях PCX-LC.

Таким образом, оптимальные механические свойства бинарных композиций PU: PCX-LC достигаются при объемном содержании PCX-LC $w = 0,2–0,4$, когда в системе образуется непрерывная фаза PCX-LC с изолированными включениями PU. Есть основания считать, что такая струк-

тура окажется оптимальной и в отношении защиты металлических поверхностей от химического разрушения, поскольку проникновению агрессивной среды через структурные дефекты (включения ПУ) будет препятствовать барьер в виде непрерывной фазы ПСХ-ЛС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубов П. И., Сухарева Л. А. Структура и свойства полимерных покрытий. М., 1982. 256 с.
2. Гиниятуллин М. Х., Тамиргалеев Р. Г., Хасанов М. Х. // Пласт. массы. 1973. № 6. С. 9.
3. Ушакова Г. Г., Голиковская Ф. А., Ионкин В. С., Воскресенский В. А. // Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технология. 1972. Т. 15. № 12. С. 1857.
4. Ласковенко Н. Н., Сытник Л. Л., Кривченко Г. Н., Омельченко С. И. // Композиционные полимерные материалы. 1985. Вып. 27. С. 21.
5. Ласковенко Н. Н., Сытник Л. Л., Кривченко Г. Н., Цыханская И. Н. // Лакокрасочные материалы и их применение. 1986. № 5. С. 21.
6. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М., 1976. 216 с.
7. Миронцов Л. И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1987. 17 с.
8. Привалко В. П., Хаенко Л. С., Хмеленко Г. И., Веселов С. Г., Коряков С. Г., Савельев Ю. В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1600.
9. Ворона В. В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИХВС УССР, 1985. 16 с.
10. Шилов В. В., Липатов Ю. С., Цукрук В. В. // Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. Т. 2. Киев, 1986. С. 101.
11. Koberstein J. T., Morra B., Stein R. S. // J. Appl. Cryst. 1980. V. 13. № 1. P. 34.
12. Миронцов Л. И., Привалко В. П., Антонов А. И., Маслюк А. Ф., Сопина И. М. // Композиционные полимерные материалы. 1983. Вып. 18. С. 34.
13. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., 1978. 310 с.
14. Дикки Р. // Полимерные смеси. Т. 1/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М., 1981. С. 397.
15. Questad D. L., Rae K. D., Scheinbeim J. I., Newman B. A. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. № 10. P. 6578.
16. Wang B., Krause S. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 9. P. 2202.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
14.06.89

V. P. Privalko, N. N. Laskovenko, V. V. Korskanov,
V. V. Vorona

PHASE MORPHOLOGY AND THERMOELASTIC PROPERTIES OF PERCHLORVINYL — POLYURETHANE COMPOSITIONS

Summary

Thermal and structural properties of compositions on the basis of PU and perchlorvinyl polymer (I) having the optimal properties have been studied. Synthesis of PU in the presence of thermodynamically incompatible with it polymer (I) results in the complicated phase morphology dependent on the initial ratio of components of a system. When the content of (I) $w=0.05-0.1$ the compositions properties are typical for elastomer PU. An increase of w up to 0.2-0.4 is accompanied by transition of T_g of PU through a minimum, of X-rays scattering intensity — through a maximum, while for the longitudinal modulus of elasticity the jump-like increase is observed with further transition to the approximately constant value. The further increase of the (I) content in the system results in complicating of the phase morphology combining the continuous phase of (I) with isolated inclusions of PU and vice versa. At $w=0.2-0.4$ the compositions consist of the continuous phase of a rigid component (I) with isolated inclusions of low-modulus PU. Such phase morphology provides the optimal properties of compositions.