

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1968

Том (4) X

№ 5

УДК 678.743:678.01:53

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПЕРЕРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ
И СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛЕНОК

*O. B. Липатов, M. B. Константинопольская,
M. C. Монастырская, Z. Я. Берестнева, B. A. Карагин*

В последнее время в ряде работ, посвященных нахождению связи механических свойств полимеров с их структурой, показано, что физико-механические свойства полимеров в значительной мере определяются уровнем надмолекулярной организации в них [1—3].

Известно, что у поливинилхлорида (ПВХ), полученного стереоспецифической полимеризацией, проявляется морфологическая картина вторичной структуры пленок, характерная для кристаллических полимеров [4].

Упорядоченность полимерных цепей обнаружена также и для ПВХ нерегулярного строения, образующегося в процессе свободно-радикальной полимеризации. Так, ассоциацию молекул ПВХ в метилэтилкетоне и других растворителях изучали Генштейнберг и Шух [5]. Они отметили, что на образование ассоциатов оказывает влияние растворитель, процесс растворения и молекулярный вес. С помощью седиментационного анализа, вискозиметрии, электронной микроскопии и малоуглового рентгеноструктурного метода определены поперечные размеры ассоциатов. Они лежат в области 70—80 Å, согласно малоугловому рентгену, и 120—160 Å по седиментации и электронно-микроскопическим данным. Кроме того, в нерегулярном ПВХ [6, 10] также удалось проследить образование сферолитов размером до 40 мк. Причем отмечено, что при более высокой температуре кристаллизации размер и количество сферолитов увеличиваются, а их форма становится менее регулярной. Полученные сферолиты имеют температуру плавления 191—204°, сравнимую со стереорегулярным ПВХ — 170—212°.

Определенную степень молекулярной упорядоченности наблюдали на электронограммах у нерегулярного ПВХ и в конденсированном состоянии [7—8], причем дифракционная картина менялась в зависимости от условий формирования пленок. Образование фибрillлярных структур было отмечено в работе [9] при электронно-микроскопическом исследовании пленок ПВХ из 0,5%-ного раствора в дихлорэтане.

Наиболее полно исследование надмолекулярных структур, возникающих при полимеризации ПВХ, было проведено в работах [11, 12]. Установлено, что структура ПВХ, образующегося в процессе радикальной полимеризации, отличается упорядоченным ступенчато-глобулярным типом. Частицы полимера состоят из макроглобул размером 1—2 мк, образованных, в свою очередь, из микроглобул размером 0,1 мк и меньше.

Рентгенограммы первичных глобул указывают на довольно высокую степень упорядоченности структуры [12]. Сферолиты радиального типа были обнаружены в ПВХ авторами [13] при проведении блочной полимеризации в присутствии 1% сульфата свинца.

В последнее время сделаны попытки проследить изменение надмолекулярных структур сuspензионного ПВХ при наложении силовых полей. Было показано, что при прессовании ПВХ глобулярного строения глобулы смыкаются с образованием вторичных фибриллярных структур [12], наложение сдвиговых усилий при вальцевании ПВХ приводит также к разрушению исходной макроГлобулярной структуры и созданию ярковыраженных фибриллярных образований, параллельно уложенных в ленты [12, 14]. Большие остаточные деформации формованных изделий из ПВХ авторы [15–16] объясняют происходящими при растяжении процессами кристаллизации.

Таким образом, основное внимание исследователей обращено на изучение структуры ПВХ и не приводятся данные по сопоставлению связи надмолекулярной структуры со свойствами материала.

Известно, что перевод полимера в сплошной пленочный слой, осуществляемый разными технологическими методами, приводит к различным физико-механическим свойствам. Естественно предположить, что различные физико-механические показатели определяются различными типами надмолекулярных структур. В зависимости от способа переработки характер структурных изменений в полимере, очевидно, будет неодинаков, что должно отразиться на свойствах материала.

В настоящей работе исследовали процесс структурных превращений ПВХ на модельных системах и изучали зависимость механических свойств от надмолекулярных структур ПВХ-пленок при промышленных способах его переработки. Прежде всего изучали процесс структурообразования ПВХ из растворов в зависимости от температуры и природы растворителя.

Методика исследования

Каплю горячего раствора полимера в циклогексаноне и дихлорэтане паносили на угольную подложку при различных температурах и исследовали в электронном микроскопе ИМ-51.

На рис. 1 (а–е) представлены микрофотографии ПВХ марки «Равинил» из раствора в циклогексаноне и дихлорэтане. Независимо от природы растворителя и температуры ПВХ дает бесструктурную картину.

Исследование процесса структурных превращений ПВХ проводили на модельных системах. В качестве последних использовали ПВХ с небольшими добавками. Упрощенным вариантом промышленной переработки ПВХ является вальцевание. Образцы ПВХ пленок получали на лабораторных смесительных вальцах типа ЛВС с паровым обогревом (длина рабочей части вала 320 мм, фрикция — 1 : 1,24).

В качестве добавок использовали стабилизаторы; силикат свинца, стеарат кальция, стеарат свинца. Как установлено в работе [17], изменение характера надмолекулярных структур под действием деформирующих напряжений при температурах значительно более низких, чем температура плавления, протекает практически мгновенно и не связано, очевидно, с молекулярными перегруппировками, протекающими с большими временами релаксации. Исходя из сказанного, вальцевание вели при 100–110° с подрезанием и перемешиванием для достижения определенной степени гомогенизации. Вальцованные образцы были получены также при температурах 145–150°, близких к температурам переработки. Толщина вальцованных пленок составляла 0,3–0,4 мм.

Для оценки изменения степени упорядоченности структуры ПВХ при наложении силовых полей были получены также пленки из 3%-ного раствора полимера в дихлорэтане. Для удаления остатков растворителя после двухчасового прогрева при 100° образцы вакуумировали в течение 10 час.

Вальцованные образцы ПВХ и пленки, полученные из раствора, подвергали рентгеноструктурному исследованию. Для рентгеновских съемок под малыми углами использовали серийную рентгеновскую камеру типа КРМ-1. Регистрацию рассеянного излучения проводили с помощью сцинтилляционного счетчика. Исследуемый образец помещали в держатель, позволяющий поворачивать его на 360° в плоскости, перпендикулярной плоскости первичного пучка. Для регистрации рассеянного излучения счетчиком кривые интенсивности строили по точкам через 2 угловые мин. Отсчет импульсов производили через 100 сек. Рентгенографическое исследование под большими углами проводили на острофокусной рентгеновской трубке с использованием СиКа-излучения (с никелевым фильтром). Расстояние образец — пленка составляло 32,45 мм.

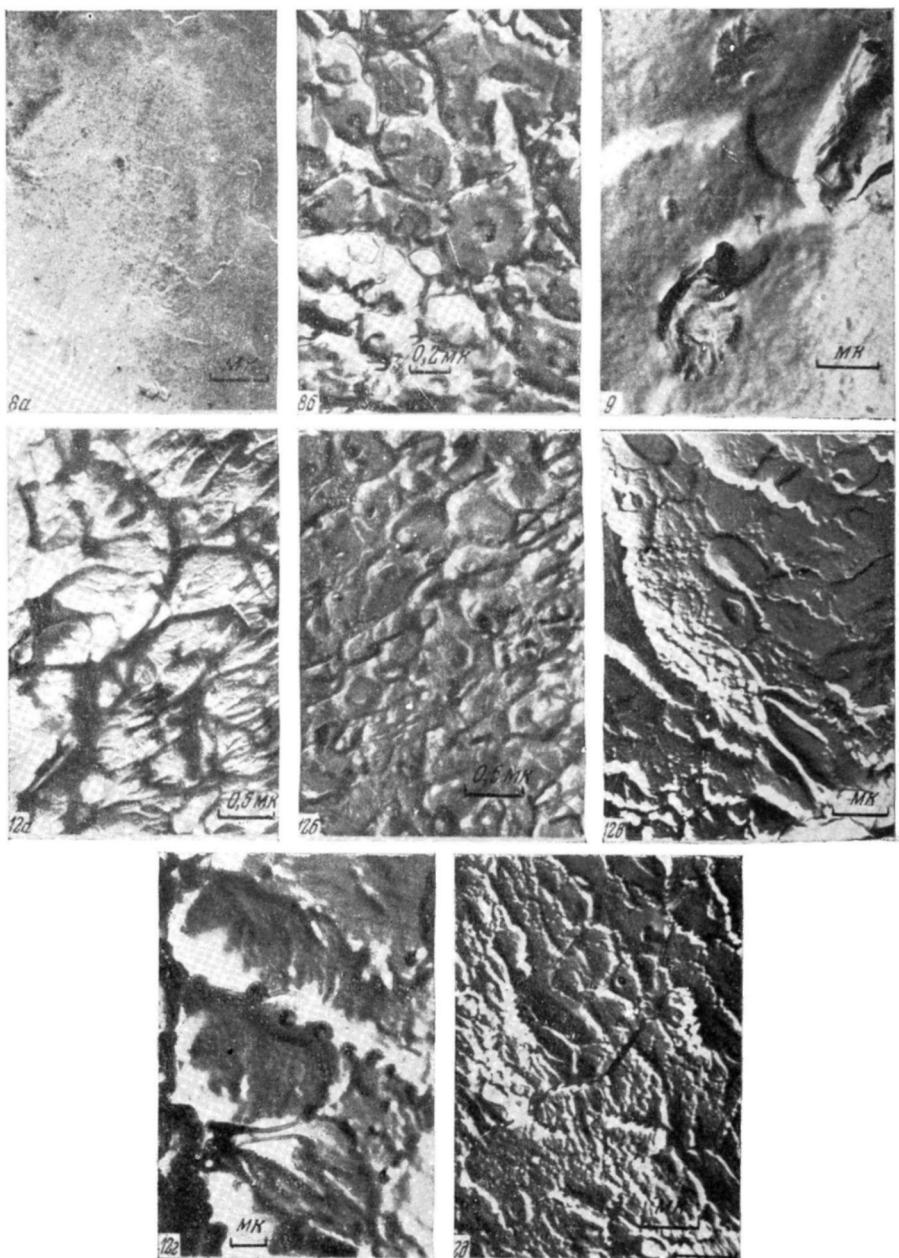


Рис. 8. Микрофотографии образцов каландровых пленок

Рис. 9. Микрофотографии ПВХ пленки с 45 вес. ч. пластификатора

Рис. 12. Микрофотографии образцов ПВХ пленок после термообработки при 145° с растяжением:

a — вальцованная; *б* — каландровая; *в* — *д* — экструзионная

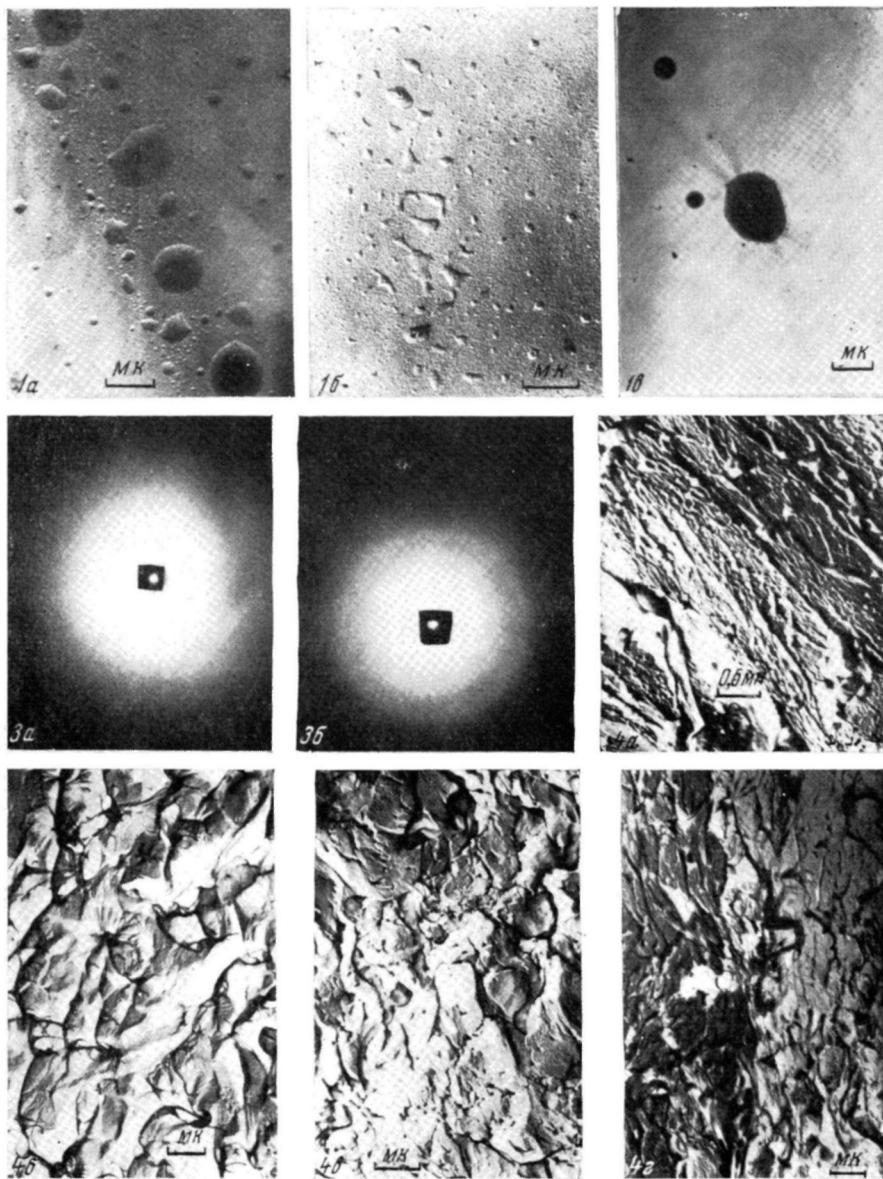


Рис. 1. Микрофотографии ПВХ (К-70), нанесенного из 0,01% кипящего раствора:

a — в циклогексаноне на подложку при 120; *b* — то же, при 80; *c* — в дихлорэтане при 100°

Рис. 3. Рентгенограммы образцов ПВХ:

a — исходная пленка из раствора; *b* — вальцованная пленка

Рис. 4. Структура вальцованного ПВХ:

a — без добавок; *b* — *c* с силикатом свинца без перемешивания; *g* — то же, с перемешиванием

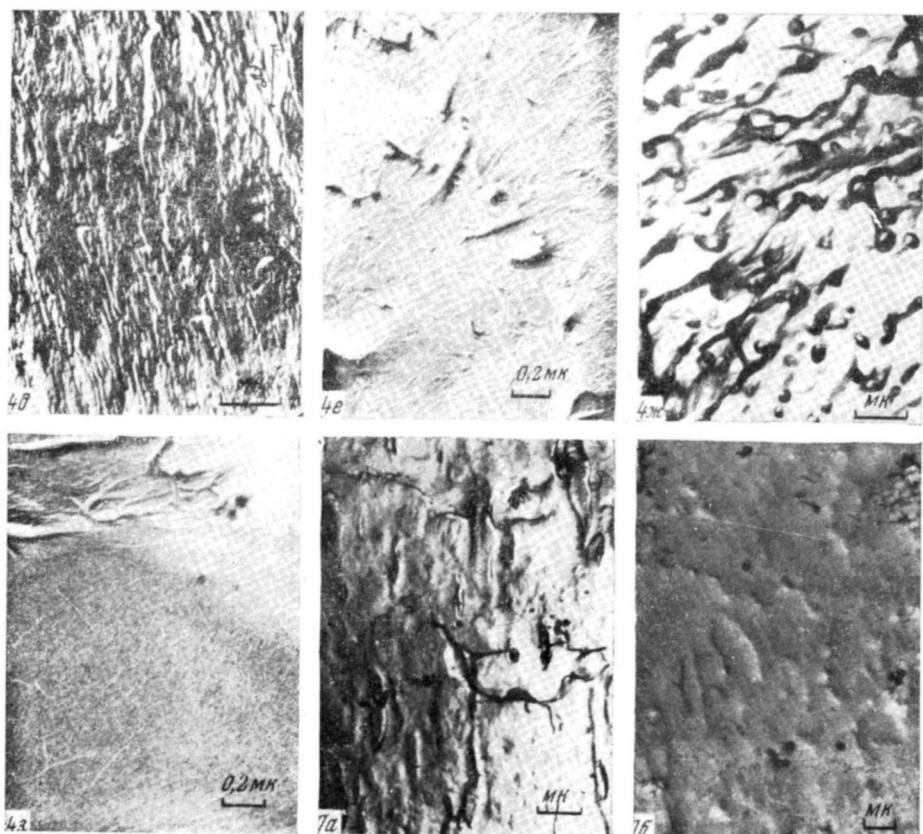


Рис. 4. Структура вальцованных ПВХ:
а — то же с перемешиванием; б — ис — то же, в конечной стадии вальцевания; в — то же, вальцевание при 145—150°

Рис. 7. Микрофотографии образцов экструзионных пленок

Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 2 представлены кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Повышение рассеяния (в области $10'$ — $20'$) для вальцованных ПВХ, по сравнению с пленкой исходного ПВХ из раствора, является доказательством лучшего упорядочения цепей макромолекул в вальцованный пленке. Области лучшей упорядоченности довольно большие, в пределах 200—300 Å. Рентгенографическое исследование под большими углами также показало, что характер рентгенографической картины вальцованных образцов и исходного ПВХ (без добавок) различен. Рентгенограмма, полученная с пленки ПВХ из раствора, обнаруживает диффузное гало, что свидетельствует об аморфности исходного образца (рис. 3а). Возникновение же дифракционных колец с вальцованных ПВХ подтверждает высокую степень его упорядочения (рис. 3б). Для электронномикроскопических исследований применяли одноступенчатые угольные реплики, оттененные палладием, полученные с поверхности хрупкого излома. Предварительно замороженные в жидким азоте пленки раскалывали ножом с определенным углом заточки. Сколы получали в продольном направлении вальцевания, их предпочтительность показана в работе [14]. Наложение сдвиговых усилий при вальцевании ПВХ при температуре выше температуры стеклования приводит к созданию фибриллярных структур с характерными для полимеров утолщениями на фибриллах (рис. 4а). Наиболее четкая картина структурных превращений при вальцевании ПВХ наблюдается в присутствии силиката свинца. В начальный период вальцевания, без подрезания, образуются сферолитоподобные структуры (рис. 4б), которые разрушаются по мере увеличения количества пропусков смеси между валками (рис. 4в). При увеличении времени вальцевания с подрезанием и перемешиванием образцы становятся более гомогенными и прозрачными. На репликах обнаруживаются асимметричные, ориентированные в направлении деформации, надмолекулярные структуры фибриллярного типа (рис. 4г). При дальнейшей переработке полимера происходит уплотнение фибриллярных структур с постепенным уменьшением количества сферических образований на фибриллах (рис. 4д).

Реплика со скола образца конечной стадии вальцевания с хаотическим перемешиванием представлены на рис. 4е и ж. Рис. 4е соответствует, очевидно, поверхностным слоям образца, непосредственно прилегающим к валкам; наблюдается полная фибрилляция и исчезновение сферических образований на фибриллах. Видимая на рис. 4ж структура, вероятно, относится к глубинным слоям, в меньшей степени испытывающим деформацию сдвига. Таким образом, можно предполагать, что наложение больших механических напряжений в начальной стадии вальцевания, когда температура незначительно превышает температуру стеклования, наблюдается высокая степень упорядоченности структуры ПВХ, возможно, вплоть до образования кристаллических структур. Аналогичное явление кристаллизации при термомеханической обработке установлено для полиэтилтерефталата [17] и ряда других полимеров [18—21]. Последующая обработка полимера вальцеванием приводит к появлению ярко выраженной фибриллярной структуры с оставшимися центрами кристаллизации. При этом имеет место

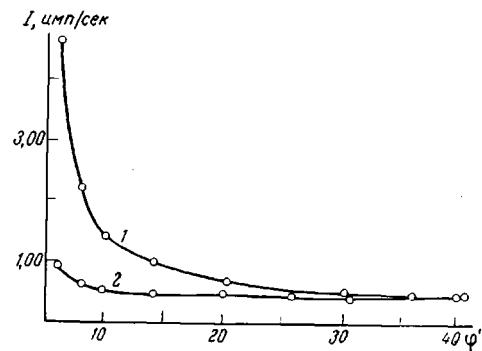


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния образцов ПВХ

1 — вальцованный пленка; 2 — исходная пленка из раствора

структурная неоднородность образцов по толщине. Следует отметить, что молекулярный вес полимера при этом существенно не меняется (η_{inh} исходного ПВХ — 2,46, вальцованного — 2,34).

При вальцевании образцов, полученных при температуре, близкой к температуре переработки, на реаликах можно наблюдать довольно глубокую гомогенизацию системы (рис. 4з). Следовательно, в аморфном, нере-

Таблица 1
Механические свойства экструзионных и каландровых пленок

Способ производства	Предел прочности при разрыве $\kappa\Gamma/cm^2$			Относительное удлинение, %		
	направление			направление		
	продольное m_1	поперечное m_2	$m_1 + m_2$	продольное n_1	поперечное n_2	$n_1 + n_2$
экструзионный	780	580	1360	35,5	34,5	71
Каландровый	580	500	1080	33,7	28,8	62,5

тулярном ПВХ в результате механического воздействия при температурах, незначительно превышающих T_c полимера, происходят значительные процессы упорядочения, вплоть до появления сферолитоподобных образований. Этот факт надо иметь в виду при работе с жесткоцепными полимерами, когда в процессе эксплуатации полимерный материал под воздействием внешних сил претерпевает большие структурные изменения, так что за его дальнейшее поведение ответственны не исходные, а вновь образовавшиеся структуры.

Далее исследовали механические характеристики пленок ПВХ, полученные различными промышленными способами. Исследования проводили на супензионных полимерах марки «Равинил» и С-65. Пленки получали каландровым и экструзионным методами по следующей рецептуре (вес. ч.): рavinил — 100; дибутилфталат — 5; дизоктилфталат — 8; стеарат кальция — 2; стеарат свинца — 2; двуокись титана — 0,7. Перемешивание компонентов проводили в двухстадийном смесителе типа 011 фирмы «Ангер» при 100—110° с последующим охлаждением смеси. Для каландрового метода композицию ПВХ вальцевали на разогревательных вальцах типа СМ-1530 (фрикцион 1 : 1,11) в течение 15—20 мин. при зазоре 8—10 мм, температура 145—150°. Калибрование пленок вели на трехвалковом каландре «Бузулук» при 145° верхнего вала, 150° среднего вала и 145° нижнего вала со скоростью 5 м/мин с последующим охлаждением пленки на барабане.

При экструзионном способе ПВХ смесь непосредственно поступала в загрузочную воронку двухстадийного четырехшнекового экструдера типа А 4/80/84 фирмы «Ангер».

Температурные режимы по зонам: 1—3 зоны первой пары шнеков — 170°; 4—6 зоны второй пары шнеков — 150°; 7—12 зоны головни — 170°; скорость экструзии — 4 м/мин.

При выходе из головки экструдера пленка огибала систему из трех вытягивающих и пяти охлаждающих валков. Температура вытягивающих валков соответственно 150, 100, 25°. Толщина каландровых и экструзионных пленок составляла 0,33—0,35 мм, физико-механические испытания пленок проводили на разрывной машине типа РМИ-250 (ГОСТ 9998—62 п. 15).

На рис. 5 приведена зависимость напряжения σ от относительной деформации ε пленок одного и того же состава, но различного способа получения. Как видно из табл. 1, суммарные значения по направлениям

прочностных свойств и относительных удлинений экструзионных пленок выше, чем каландровых.

Принимая во внимание тот факт, что процесс пленкообразования при каландровом и экструзионном методах связан с неодинаковыми температурными режимами переработки в присутствии кислорода воздуха и различным характером сдвиговых усилий, представляется возможным протекание механохимических реакций, связанных с образованием новых групп,

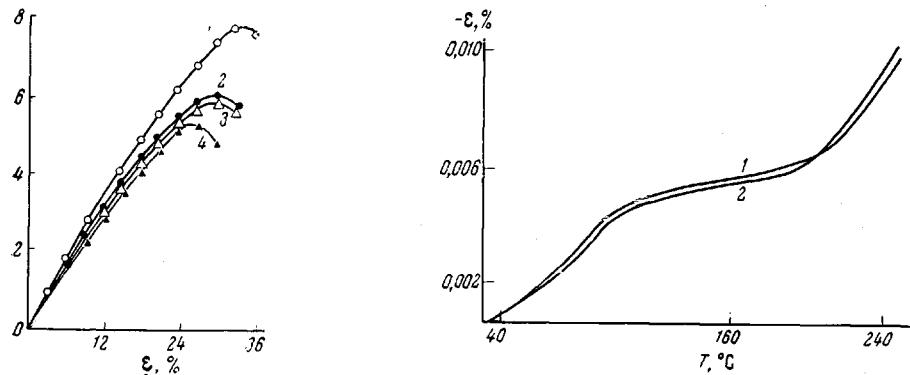


Рис. 5. График «напряжение — деформация» ПВХ пленок:

1 — экструзионная, долевое направление; 2 — то же, поперечное; 3 — каландровая, направление долевое; 4 — то же, поперечное

Рис. 6. Термомеханические кривые ПВХ пленок:

1 — экструзионная; [2 — каландровая

новых химических и межмолекулярных связей, что должно повлиять на термомеханические свойства полимеров.

Однако данные по термомеханическим испытаниям, представленные на рис. 6, показывают, что характер термомеханических кривых для обоих способов переработки в пределах ошибки опыта одинаков. Термомеханические характеристики пленок снимали методом определения деформации сжатия ($0,05 \text{ кГ}/\text{см}^2$) в заданном интервале температур с помощью оптического вертикального толщемера ИЗВ-1. Скорость повышения температуры составляла 10 град/мин, точность отсчета — 0,0001 мм. Следовательно, с точки зрения обычного рассмотрения связи механических свойств с химическим составом нельзя объяснить столь заметного различия в прочностных свойствах и деформируемости пленок.

Таким образом, не вызывает сомнений, что ответственным за те или иные физико-механические свойства пленок ПВХ является характер его надмолекулярной организации.

Было проведено также электронно-микроскопическое исследование реплик со сколов пленок, полученных различными способами. Электронно-микроскопические снимки с экструзионных пленок дают довольно гомогенную картину с проявлением ориентационного эффекта (рис. 7а—б). На репликах с каландровых пленок наряду с гомогенными участками (рис. 8а) имеются и хорошо упорядоченные области (рис. 8б). Эти дополнительные упорядоченные участки являются, по-видимому, центрами кристаллизации.

В ряде работ ранее было показано, что пластификация оказывает существенное влияние на характер и размеры вторичных структур в полимере. На примере кристаллического полистирола в работе [22] установлено, что пластификация увеличивает скорость роста сферолитов. Инфракрасной спектроскопией и рентгеноструктурным анализом в работе (23) показано увеличение степени упорядоченности структуры ПВХ при введении 10—15 % пластификатора.

С целью установления, являются ли гетерогенные области в пленках ПВХ, полученных каландровым методом, зародышами кристаллизации, были исследованы пленки с увеличенной дозировкой пластификаторов.

На рис. 9 представлены микрофотографии реплик ПВХ пленок с содержанием пластификатора 45 вес. ч. Видны сферолитоподобные структуры с резкими границами раздела. В то же время при экструзионном способе переработки не наблюдается такой высокой степени упорядоченности структуры пленок. Существенно заметить, что при наличии одинаковых предпосылок для кристаллизации последняя реализуется только при определенных температурах переработки с преобладанием односторонненаправленной деформации. Таким образом, благодаря наличию в структуре каландровых пленок участков с различной степенью упорядочения (рис. 8, а—в) с резко отличающимися модулями упругости, механические напряжения концентрируются в одних областях и ослабляются в других. Этим, вероятно, и объясняются пониженные прочностные и деформационные свойства каландровых пленок сравнительно с экструзионными.

Разница в надмолекулярной структуре каландровых и экструзионных пленок подтверждается данными по кинетике набухания в парах циклогексанона (рис. 10). До определенного времени набухание пленок, полученных экструзионным способом, идет с большой скоростью, и только спустя 13 час. их скорости выравниваются.

Таким образом, экструзионные пленки менее упорядочены и их скорость набухания выше каландровых. Введение растворителя способствует увеличению подвижности и разрыхлению структуры, поэтому через определенное время скорости набухания пленок становятся равными.

Результаты исследования набухания пленок хорошо согласуются с данными по определению их плотности. Плотность определяли пикнометрическим методом титрования. Колбу с этиловым спиртом и кусочками пленки термостатировали, а затем титровали четыреххлористым углеродом при $25 \pm 0,1^\circ$. Конечную точку титрования определяли по всплытию образцов со дна колбы. Плотность смеси растворителей принимали за плотность пленки. Плотность экструзионных пленок составляет 1,35, в то время как плотность каландровых несколько выше — 1,365.

Для более полной идентификации способов переработки ПВХ пленок, кроме изучения механических показателей готовых пленок, исследовались изменения последних во времени. Пленки (модельные и реальные) подвергали тепловому старению при 145° в течение 5 час. с одновременным растяжением. Нагрузка составляла 50 % от разрывной.

В табл. 2 приведены механические характеристики каландровых и экструзионных пленок до и после двух- и пятичасового старения.

Из таблицы видно, что в результате двухчасового старения происходит снижение физико-механических показателей пленок. Дальнейшая термообработка приводит к повышению и выравниванию величины разрушающего напряжения для обоих методов переработки и снижению деформируемости пленок. Можно было предполагать, что изменение этих показателей связано с термодеструкцией ПВХ. На рис. 11 представлены результаты испытаний по определению потерь в весе вальцованных образцов чистого ПВХ при их термообработке при 160° . Незначительные потери в весе вальцованных образцов при старении говорят в пользу преобладания структурных изменений над химическими. Действительно, электронномикроскопическое исследование показало, что в процессе старения

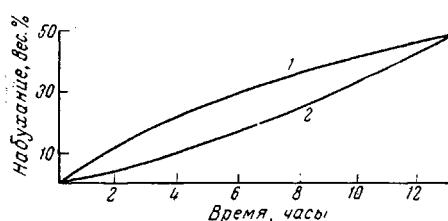


Рис. 10. Кинетические кривые набухания ПВХ пленок в парах циклогексанона:

1 — экструзионная; 2 — каландровая

ков с различной степенью упорядочения (рис. 8, а—в) с резко отличающимися модулями упругости, механические напряжения концентрируются в одних областях и ослабляются в других. Этим, вероятно, и объясняются пониженные прочностные и деформационные свойства каландровых пленок сравнительно с экструзионными.

Разница в надмолекулярной структуре каландровых и экструзионных пленок подтверждается данными по кинетике набухания в парах циклогексанона (рис. 10). До определенного времени набухание пленок, полученных экструзионным способом, идет с большой скоростью, и только спустя 13 час. их скорости выравниваются.

Таким образом, экструзионные пленки менее упорядочены и их скорость набухания выше каландровых. Введение растворителя способствует увеличению подвижности и разрыхлению структуры, поэтому через определенное время скорости набухания пленок становятся равными.

Результаты исследования набухания пленок хорошо согласуются с данными по определению их плотности. Плотность определяли пикнометрическим методом титрования. Колбу с этиловым спиртом и кусочками пленки термостатировали, а затем титровали четыреххлористым углеродом при $25 \pm 0,1^\circ$. Конечную точку титрования определяли по всплытию образцов со дна колбы. Плотность смеси растворителей принимали за плотность пленки. Плотность экструзионных пленок составляет 1,35, в то время как плотность каландровых несколько выше — 1,365.

Для более полной идентификации способов переработки ПВХ пленок, кроме изучения механических показателей готовых пленок, исследовались изменения последних во времени. Пленки (модельные и реальные) подвергали тепловому старению при 145° в течение 5 час. с одновременным растяжением. Нагрузка составляла 50 % от разрывной.

В табл. 2 приведены механические характеристики каландровых и экструзионных пленок до и после двух- и пятичасового старения.

Из таблицы видно, что в результате двухчасового старения происходит снижение физико-механических показателей пленок. Дальнейшая термообработка приводит к повышению и выравниванию величины разрушающего напряжения для обоих методов переработки и снижению деформируемости пленок. Можно было предполагать, что изменение этих показателей связано с термодеструкцией ПВХ. На рис. 11 представлены результаты испытаний по определению потерь в весе вальцованных образцов чистого ПВХ при их термообработке при 160° . Незначительные потери в весе вальцованных образцов при старении говорят в пользу преобладания структурных изменений над химическими. Действительно, электронномикроскопическое исследование показало, что в процессе старения

происходят значительные изменения морфологической картины пленок, по сравнению с исходной. Представленные на рис. 12а микрофотографии реплик с модельных вальцовых образцов ПВХ, подвергнутых тепловому старению с растяжением, указывают на процесс дальнейших структурных превращений с образованием ориентированных в направлении



Рис. 11. Потеря веса во времени вальцованными образцами ПВХ при 160°

растяжения элементов структуры фибриллярного типа. Старение каландровых образцов приводит к более ярковыраженной картине упорядочения надмолекулярной структуры (рис. 12б). Необходимо отметить довольно резкое изменение морфологической картины экструзионных пленок по сравнению с исходными (рис. 12в, г и д).

Наряду с расслоением системы (рис. 12в) происходит ориентация надмолекулярных образований в направлении растяжения и появляются структуры фибриллярного типа со сферическими образованиями на фибриллах (рис. 12г). Аналогичное явление наблюдается на репликах с ка-

Таблица 2
Характеристика пленок

Способ производство	Исходные		Старение 2 часа		Старение 5 час	
	$\sigma, \text{кГ/см}^2$	$\epsilon, \%$	$\sigma, \text{кГ/см}^2$	$\epsilon, \%$	$\sigma, \text{кГ/см}^2$	$\epsilon, \%$
Каландровый	580	33,7	494	28,5	626	25
Экструзионный	780	35,5	495	33	638	30

ландротовых и вальцовых образцов до их старения (рис. 4а, 8б). Таким образом, в процессе эксплуатации изделий из пленок ПВХ именно структурные превращения приводят к изменению всего комплекса физико-механических свойств пленок. В экструзионных пленках начинают идти процессы упорядочения и появляются участки с различной степенью плотности. Следует отметить, что для каландрового метода переработки эти изменения проявляются во времени гораздо раньше, чем для экструзионного. С увеличением времени термостарения эти процессы выравниваются, что может быть объяснено образованием аналогичных морфологических форм в обеих пленках.

Следовательно, при производстве малопластифицированных ПВХ пленок более предпочтительным является экструзионный метод.

Авторы выражают благодарность Г. С. Марковой и В. И. Селиховой за предоставленную возможность и помочь в проведении рентгеноструктурных исследований.

Выводы

1. Различие в механических свойствах ПВХ пленок каландрового и экструзионного методов получения объясняется гетерогенностью структуры каландровых пленок.

2. Гетерогенность структуры пленок является следствием образования участков с высокой степенью упорядочения.

3. При наложении механических напряжений при вальцевании ПВХ происходят глубокие структурные изменения от образования сферолито-подобных структур до полной их фибрillизации.

4. Независимо от способа производства ПВХ пленок в процессе их старения во времени морфологическая картина структуры и механические свойства пленок выравниваются.

Физико-химический институт

им. Л. Я. Карпова

Московский технологический

институт легкой промышленности

Поступила в редакцию

27 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Докл. АН СССР, 142, 844, 1962.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошников, Докл. АН СССР, 156, 1156, 1964.
3. З. Ф. Жарикова, Е. В. Резцова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 569, 1966.
4. Д. Н. Борт, А. Г. Кронман, К. С. Минскер, Б. П. Штаркман, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 143, 1345, 1962.
5. I. Hengstenberg, E. Schuch, Makromolek. Chem., 74, 55, 1964.
6. A. Ytsuo, R. S. Stein, J. Polymer Sci., B3, 49, 1965.
7. Л. А. Игонин, А. В. Ермолина, Ю. В. Овчинников, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1327, 1959.
8. Д. Н. Борт, Ю. В. Овчинников, Е. Е. Рылов, Высокомолек. соед., 4, 935, 1962.
9. А. Бозбелиев, М. П. Михайлов, Докл. Болгарской АН, 1960, № 12, 212.
10. R. I. Clark, J. Polymer Sci., 51, 574, 1961.
11. Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 50, 1965.
12. Д. Н. Борт, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, А. И. Видейкина, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 160, 413, 1965.
13. Д. Н. Борт, Н. А. Окладнов, В. Л. Гуляев, Высокомолек. соед., Б9, 92, 1967.
14. А. И. Видейкина, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 8, 390, 1966.
15. K. Хосода, Коге Караку Дзасси, 63, 9, 1960.
16. Ватанабэ, Хориути, Сб. выступлений на симпозиуме по высокомолекулярным соединениям, Кабунси, 54, октябрь 1957.
17. А. А. Фролова, П. В. Козлов, Докл. АН СССР, 149, 1390, 1963.
18. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. Ю. Марченко, Высокомолек. соед., 1, 94, 1959.
19. В. А. Каргин, И. Ю. Марченко, Высокомолек. соед., 2, 549, 1960.
20. П. В. Козлов, Л. Макарук, В. Н. Фомин, В. Н. Ольховский, Высокомолек. соед., 2, 770, 1960.
21. П. В. Козлов, А. А. Фролова, Л. Ф. Слесарева, Докл. АН СССР, 145, 125, 1962.
22. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Высокомолек. соед., 5, 1809, 1963.
23. В. П. Лебедев, Л. Е. Дерлюкова, И. Н. Разинская, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 8, 333, 1965.

EFFECT OF MANUFACTURING CONDITIONS ON BEHAVIOR OF POLYVINYLCHLORIDE FILMS

*O. V. Lipatov, M. B. Konstantinopol'skaya, M. S. Monastyrskaya,
Z. Ya. Berestneva, V. A. Kargin*

Summary

Dependence of mechanical behavior of PVC films formed by different technological ways on the supermolecular organization is studied. As shown by means of electron microscopy, X-ray analysis, data on density and kinetics of films swelling at comparison of extrusion and calandre methods of PVC processing the latter facilitates rising of heterogeneous structure of films and formation of highly ordered regions. That probably accounts for decreased strength and deformation of calandr films comparing to extrusion.