

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИМ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

Й. ВАРГА, А. ШОЛТИ, Й. МЕНЦЗЕЛ

Кафедра пластмасс и резины Будапештского Технического Университета

Поступило: 13 марта 1978 г.

Представлено: проф. д-р Д. Харди

Свойства кристаллических полимеров — наряду с химической структурой — определяются физической структурой, возникающей при кристаллизации: степенью кристаллизации, размерами кристаллитов, природой надмолекулярной структуры и т. п. Характеристики кристаллической структуры в значительной степени зависят от условий кристаллизации, от термической и механической предистории расплава. На кристаллическую структуру влияют также добавки, которые могут играть роль зародышей кристаллизации [1, 2].

Изучение закономерностей кристаллизации важно как с теоретической, так и с практической точки зрения. Кинетические исследования кристаллизации дают возможность определить количественные характеристики склонности к кристаллизации полимеров. На основании кинетических исследований можно выяснить влияние макромолекулярного и полимолекулярного характера полимеров на закономерности кристаллизации. С практической точки зрения кинетические исследования кристаллизации могут дать также важную информацию, необходимую для определения оптимальных условий переработки.

В настоящей работе сообщается о кинетических исследованиях кристаллизации отечественного полиэтилена высокого давления. Сравнивались результаты кинетики кристаллизации, полученные двумя наиболее распространенными методами — *дилатометрией* и *калориметрией*. Изучалось влияние добавок, играющих роль зародышей кристаллизации, на кинетику кристаллизации, и в связи с этим выяснялось также влияние термических и механических воздействий, возникающих в процессе переработки.

Экспериментальная часть

Для испытаний применялся полиэтилен высокого давления типа Типолен ФА 2210 (индекс расплава 0,24; плотность $d^{25} = 0,9249$ г/см³; средне-молекулярный вес $\bar{M}_w = 14\ 800$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 11,8$; число разветвлений: количество CH_3 групп на 1000 углеродных атомов 15,3). В качестве добавок —

зародышей кристаллизации применялась бензойная кислота (0,1 вес.%), которая наносилась на гранулят напудриванием, после чего на-экструдере изготавливался шнур диаметром 5 мм (температурная зона 473/383/348 К, давление в головке 160 кгс/см²; число оборотов червяка 20/мин). Для выяснения влияния термических и механических воздействий на кинетику кристаллизации полиэтилена исходный гранулят перерабатывался подобным образом. В одной серии испытаний изучались также воздействия, наступающие при литье под давлением. С этой целью из экструдированного материала при двух различных температурах приготавливались образцы методом литья под давлением. Дилатометрические измерения проводились на дилатометре типа Беккендаль, изготовленном из стекла Пирекс, по списанной нами ранее методик [3].

Калориметрические измерения проводились на приборе Перкина—Элмера, модель 2. Кинетика кристаллизации определялась на основании теплоты кристаллизации.

Результаты и их обсуждение

Кинетические исследования кристаллизации в изотермических условиях. В опытах по кинетике кристаллизации образцы выдерживались при определенных температурах расплавления (T_F) в течение определенного времени (t_F), затем кристаллизовались при температурах (T_c) ниже температуры плавления. В дилатометрических измерениях дилатометры из бани для расплавления быстро переносились в баню кристаллизации, при калориметрических измерениях расплавленный образец охлаждался со скоростью 320°/мин до температуры кристаллизации.

Из-за малой склонности к переохлаждению полиэтилена изотермическая кинетика кристаллизации может быть изучена в сравнительно узком температурном интервале. Кроме того, в результате различной чувствительности дилатометрического и калориметрического методов, температурные интервалы опытов не совпадают полностью. Дилатометрический метод при больших степенях переохлаждения неточен, поскольку из-за сравнительно большого количества вещества и плохой теплопроводности полимера кристаллизация может начаться во время охлаждения до достижения температуры T_c , то есть перед достижением изотермических условий. Поэтому изменения объемов в результате охлаждения и кристаллизации не могут быть разделены. Калориметрический метод непригоден для изучения кристаллизации, протекающей вблизи температуры плавления, т. к. в результате малой скорости кристаллизации регистрация теплоты кристаллизации неточна. Благодаря одновременному применению обоих методов стало возможным изучение кинетики кристаллизации полиэтилена в четырнадцатиградусном интервале.

Изотермы кристаллизации, снятые при различных температурах дилатометрическим и калориметрическим методами, представлены на рис. 1 и 2. На рис. 1 дается изменение объема, отнесенное к единице веса ($\Delta V/G$), во времени; на рис. 2 представлено изменение степени кристаллизации (x_c),

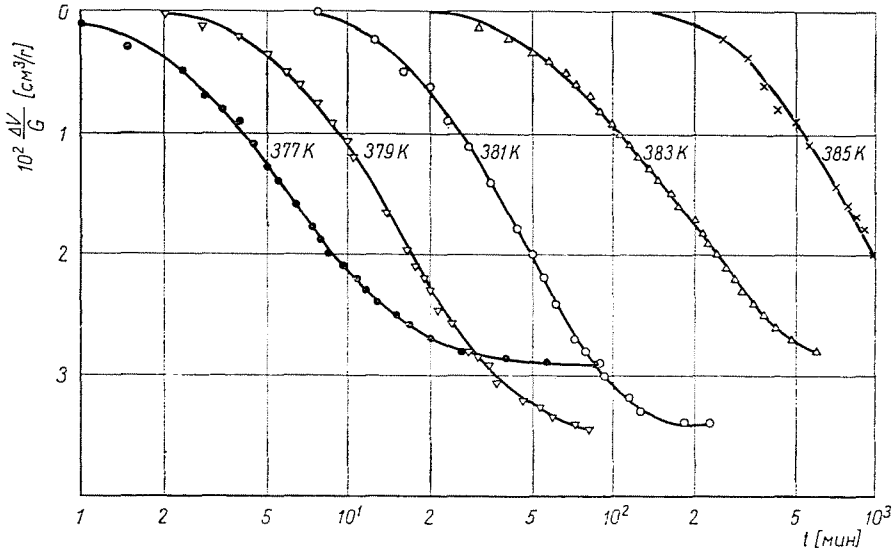


Рис. 1. Изотермы кристаллизации, полученные дилатометрическим методом ($T_F = 393$ К, $t_F = 30$ мин)

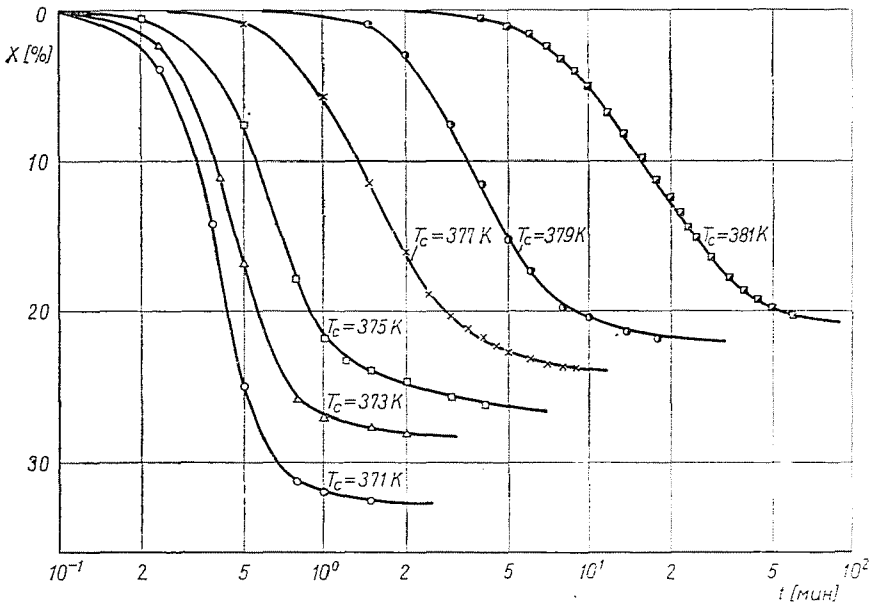


Рис. 2. Изотермы кристаллизации, полученные калориметрическим методом ($T_F = 393$ К, $t_F = 30$ мин)

расчитанное из теплоты кристаллизации, во времени. Из данных рисунков 1 и 2 видно, что с уменьшением температуры кристаллизации увеличивается достигаемая степень кристалличности x_c и пропорциональная ей $\Delta V/G$. (Исключение составляет dilatометрическая кривая, снятая при сравнительно большом переохлаждении при температуре 377 К; начальную стадию этой кривой можно определить лишь приблизительно из-за ранее указанных причин). Это явление, обычно наблюдаемое у полимеров, связано с тем, что полимеры по их размерам и по химической тонкой структуре являются полимолекулярными системами. Температура плавления полимерных молекул различного размера и различной структуры различна [1], и с уменьшением температуры при данных температурах доля полимера, способного к кристаллизации, (для которого $T_m > T_c$) все более возрастает. Особенно ярко это явление проявляется в случае полиэтилена высокого давления потому, что длинные и короткие разветвления в значительной степени расширяют спектр структурных разновидностей, к которому относится широкое распределение равновесной точки плавления.

Подробно изучалось влияние термической предистории расплава — температуры и времени расплавления — на скорость кристаллизации. Увеличение времени расплавления (рис. 3) и температуры расплавления (рис. 4) уменьшает суммарную скорость кристаллизации. Влияние температуры расплавления более заметно, нежели влияние времени расплавления.

На основании полученных результатов предполагалось, что в полимерном расплаве остаются парциально упорядоченные образования, которые при охлаждении расплава ниже точки плавления (T_m) могут играть роль зародышей кристаллизации. С увеличением времени и температуры упорядоченные образования, играющие роль зародышеобразователей, постепенно разрушаются, и их влияние на кристаллизацию уменьшается. Согласно нашим данным, примерно при температуре 520 К зародыши практически полностью исчезают, при этих температурах время плавления уже не влияет на изотермы кристаллизации. Непосредственно выше температуры плавления (393 К) необходимо примерно 60-и минутное температурование для полного исчезновения зародышей кристаллизации.

Скорость процесса кристаллизации можно регулировать добавкой *искусственных зародышеобразователей кристаллизации*. Так для полипропилена в качестве зародышей кристаллизации была с успехом применена бензойная кислота [4].

Согласно нашим предварительным исследованиям, добавка бензойной кислоты увеличивала скорость кристаллизации полиэтилена по сравнению с исходным гранулятом. Гомогенное распределение бензойной кислоты в образце обеспечивалось интенсивным перемешиванием (в червячном экструдере), в результате чего полимер был подвергнут интенсивному термическому и механическому воздействию.

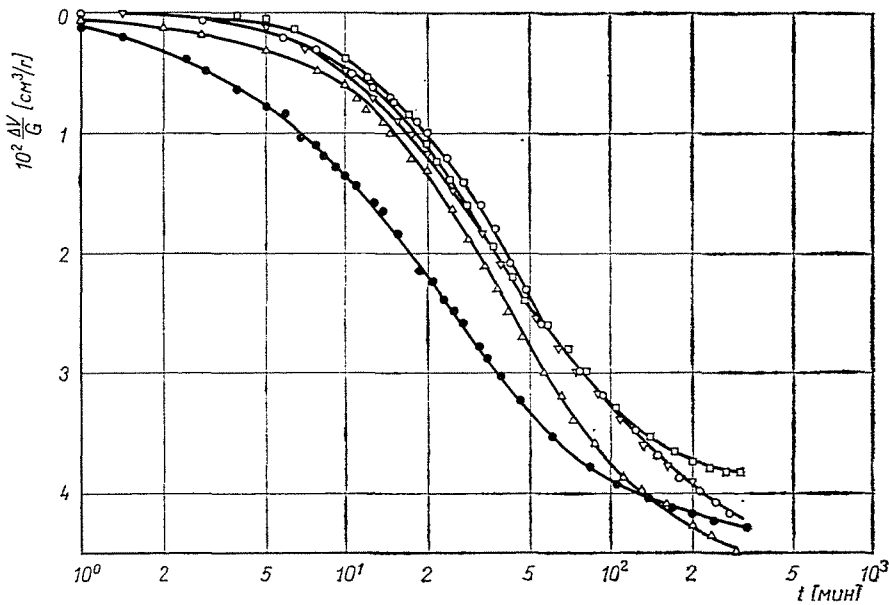


Рис. 3. Влияние времени расплавления на кристаллизацию полиэтилена ($T_F = 393 \text{ K}$, $T_c = 381 \text{ K}$)
 ● — 5 мин; △ — 10 мин; ▽ — 30 мин; ○ — 60 мин; □ — 120 мин

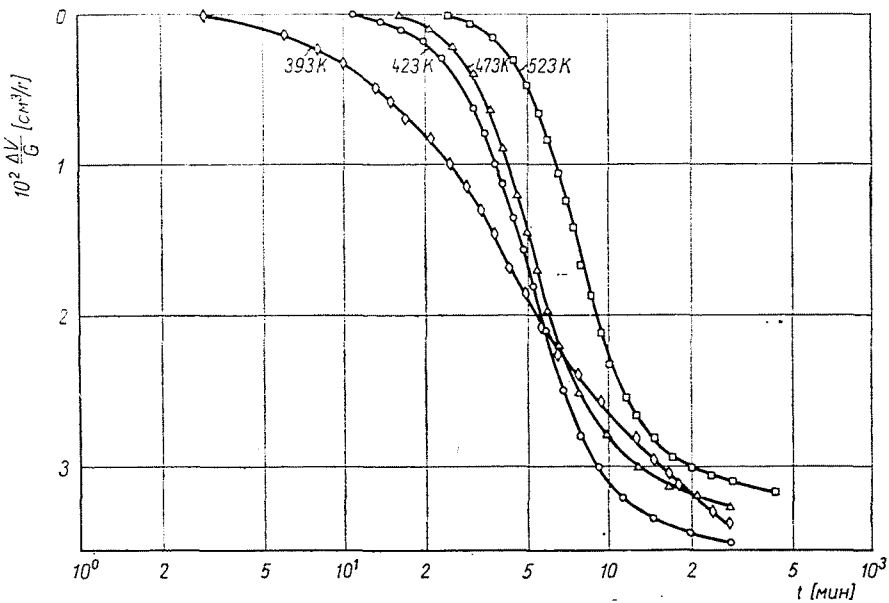


Рис. 4. Влияние температуры расплавления на кристаллизацию полиэтилена ($t_F = 30 \text{ мин}$, $T_c = 381 \text{ K}$)

Действие предварительного термического и механического воздействий на кинетику кристаллизации полиэтилена изучалось в отдельной серии опытов. На рис. 5 представлены изотермы кристаллизации образцов исходного гранулята и различным методом переработанных образцов исходного гранулята и различным методом переработанных образцов, не содержащих добавки (натуральных образцов), а также образцов, содержащих бензойную кислоту. Из данных рис. 5 следует, что в случае образцов, подвергнутых одинаковым предварительным термическим и механическим воздействиям (переработанных одинаковыми методами) добавка бензойной кислоты проявляет слабо выраженное действие на скорость кристаллизации. В то же время предварительное термическое и механическое воздействия значительно увеличивают скорость кристаллизации полиэтилена. Как экструзия, так и следующее за этим литье под давлением увеличивают скорость кристаллизации.

Влияние на кристаллизацию многократного термического и механического воздействий может быть объяснено многими причинами. Вероятным кажется предположение о том, что в результате выше указанных воздействий наступают изменения в структуре молекул, вследствие чего молекулярные разветвления отщепляются, целные молекулы частично разрушаются, и образуется более гомогенная молекулярная структура. Это увеличивает подвижность молекулярных цепей, уменьшая кинетический барьер кристаллизации. Однако это предположение не подтверждается данными измерений

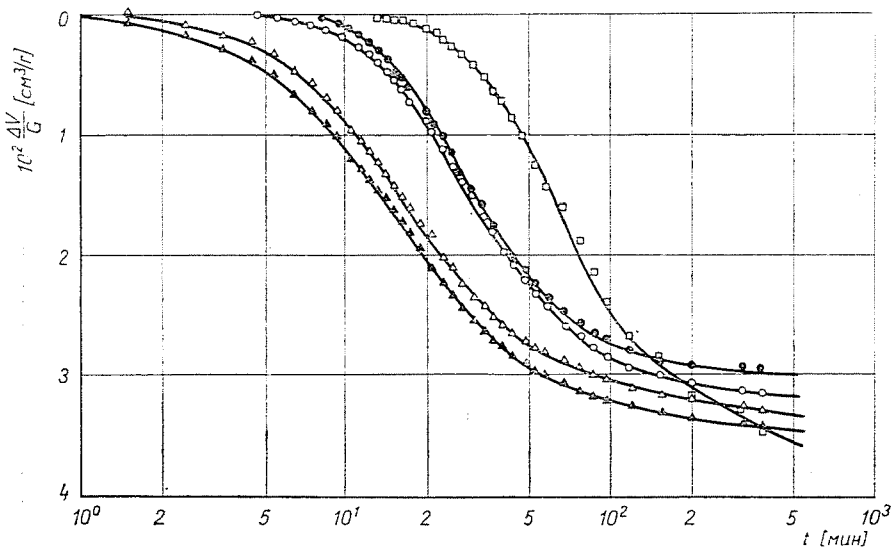


Рис. 5. Кристаллизационные изотермы натуральных образцов и образцов, содержащих бензойную кислоту (0,1 весового %), переработанных различными методами ($T_F = 423$ К; $t_F = 600$ мин; $T_c = 381$ К) \square — гранулят; \circ — образец, полученный экструзией; \bullet — образец, полученный литьем под давлением; \triangle — образец, полученный литьем под давлением и содержащий бензойную кислоту

молекулярного веса, ибо молекулярный вес образцов после переработки не изменяется. Более высокая скорость кристаллизации переработанных образцов может быть объяснена также и тем, что в результате переработки под влиянием большого напряжения сдвига или под влиянием давления (при литье под давлением) образуются ориентированные структуры [5], которые благодаря их большей упорядоченности и стабильности более трудно распадаются во время расплавления, предшествующего исследованию кинетики кристаллизации. Другими словами, подвергнутый переработке материал как бы обладает эффектом «памяти» и в состоянии расплава.

Кинетические данные кристаллизации количественно обработали с помощью уравнения Авраами [6]:

$$\Theta = 1 - X = \exp(-Kt^n), \quad (1)$$

где

x — доля кристаллического вещества,

Θ — доля незакристаллизовавшегося вещества,

K — константа кристаллизации,

n — показатель Авраами.

Поскольку кристаллизация полимеров никогда не протекает полностью, уравнение Авраами может быть применено для описания скорости кристаллизации полимеров в видоизменной форме [1]. Доля незакристаллизовавшегося вещества может быть выражена по дилатометрическим или калориметрическим данным следующим образом:

$$\Theta = \frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} = \frac{\Delta H_\infty - \Delta H_t}{\Delta H_\infty}, \quad (2)$$

где h_0 , h_t , h_∞ — начальная, актуальная и конечная высота мениска дилатометра,

ΔH_∞ , ΔH_t — полная и измеренная за время t теплота кристаллизации.

На рис. 6 представлены дилатометрические, а на рис. 7 калориметрические измерения, обработанные с помощью уравнения Авраами. Из данных рис. 6 и 7 следует, что изотермы кристаллизации не могут быть линеаризованы по уравнению Авраами, наклон кривой уменьшается по мере протекания кристаллизации. (Подчинение закону Авраами подтверждается лишь до 15—30%-ного превращения.) Поэтому показатель Авраами (n) и константы кристаллизации были определены по начальному участку изотерм, обработанных по уравнению Авраами. Полученные результаты показаны в таблицах 2 и 3. Поскольку значения n и K изменяются монотонно, целесообразно применить для количественной характеристики скорости кристаллизации время полукристаллизации ($\tau_{1/2}$). В таблицах 1, 2, 3 приведены значения времен полу-

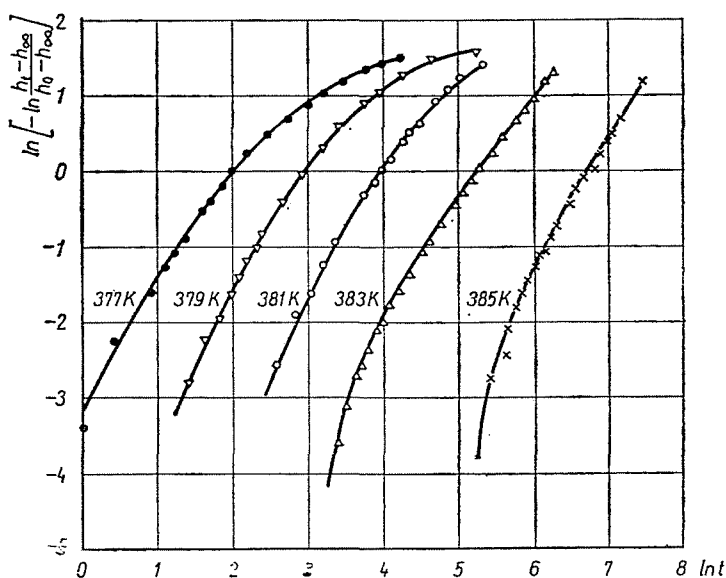


Рис. 6. Обработка изотерм кристаллизации, полученных dilatометрическим методом согласно уравнению Авраами

кристаллизации $\tau_{1/2}$, а также кажущиеся индукционные периоды кристаллизации (τ_i).

Аномальная кристаллизация полиэтилена (изменение значений n и K) было обнаружено многими исследователями (3, 7—12), и объяснялась с помощью разветвленной структуры. По нашему мнению, аномалия, проявляющаяся при кристаллизации полиэтилена высокого давления, может быть объяснена тем, что в начале процесса кристаллизуются молекулы с более правильной структурой (фракция с более высокой точкой плавления), и расплав насыщается молекулами с менее правильной цепной структурой (фракция с более низкой точкой плавления). В результате этого степень переохлаждения оставшегося расплава ($\Delta T = T_m - T_c$) уменьшается из-за монотонного уменьшения T_m . Это ведет за собой уменьшение значения K , а параметр n становится формальным.

Изменения значений n , вычисленных на основании начальных стадий изотерм кристаллизации, в зависимости от условий кристаллизации, расплавления и переработки может быть связано с изменением характера зародышеобразования. Увеличение температуры кристаллизации (таблица 1), а также увеличение времени и температуры плавления (таблица 2) увеличивает значение n . Это объясняется тем, что постепенно на первый план выдвигается гомогенное зародышеобразование.

Более низкие значения n и более высокие значения K переработанных образцов (таблица 3) (по сравнению с исходным гранулятом) могут быть

Таблица № 1

Параметры кинетики кристаллизации полиэтилена высокого давления марки ТИПОЛЕН ФА 2210, полученные dilatометрическим и калориметрическим методами

T_c	Дилатометрия				Калориметрия			
	τ_1 (мин)	$\tau_{1/2}$ (мин)	n	K	τ_1 (мин)	$\tau_{1/2}$ (мин)	n	K
373					0	0,45	2,9	4,71
375					0,1	0,7	3,0	2,68
377	0	5,5	1,7	$4,17 \cdot 10^{-2}$	0,3	1,5	3,3	$2,42 \cdot 10^{-1}$
379	0	15,5	2,4	$2,14 \cdot 10^{-3}$	0,7	3,5	3,6	$1,06 \cdot 10^{-2}$
381	1	45,0	2,5	$1,65 \cdot 10^{-4}$	2,5	17,0	3,3	$1,71 \cdot 10^{-4}$
383	8	158,0	3,6	$1,42 \cdot 10^{-7}$				
385	180	727,0	4,0	$2,02 \cdot 10^{-11}$				

Таблица № 2

Влияние термической предистории расплава на параметры кристаллизации полиэтилена ($T_c = 381$ K)

Расплавление		Параметры кристаллизации			
температура T_F (K)	время t_F (мин)	τ_1 (мин)	$\tau_{1/2}$ (мин)	n	K
393	5	0	19	2,0	$5,48 \cdot 10^{-4}$
	10	1	35	2,1	$8,27 \cdot 10^{-4}$
	30	1	38	2,7	$1,98 \cdot 10^{-5}$
	60	1	42	2,5	$9,32 \cdot 10^{-6}$
	120	1	41	2,5	$9,10 \cdot 10^{-6}$
423		11	42	3,5	$1,62 \cdot 10^{-7}$
473	30	16	52	3,5	$4,79 \cdot 10^{-7}$
523		20	74	4,0	$1,49 \cdot 10^{-7}$

Таблица № 3

Действие добавки бензойной кислоты (0,1 весового %) и предварительной переработки на параметры кристаллизации полиэтилена ($T_F = 423$ K, $T_F = 600$ мин, $T_c = 381$ K)

Образец	Параметры кристаллизации			
	τ_1 (мин)	$\tau_{1/2}$ (мин)	n	K
Гранулят	14	78	3,5	$8,71 \cdot 10^{-8}$
Экструдированный	5	33	2,7	$1,48 \cdot 10^{-5}$
Экструдированный с добавкой бензойной кислоты	7	31	2,8	$9,04 \cdot 10^{-6}$
Полученный литьем под давлением	2	18	2,6	$5,21 \cdot 10^{-4}$
Полученный литьем под давлением с добавкой бензойной кислоты	1	16	2,2	$6,21 \cdot 10^{-4}$

объяснены выше указанными причинами: более упорядоченные и более стабильные образования, возникающие под воздействием напряжений сдвига и давления, только частично распадаются в процессе плавления и при кристаллизации играют роль гетерогенных зародышеобразователей.

В одинаковых условиях кристаллизации dilatометрическим и калориметрическим методами были получены различные значения n и K . Осо-

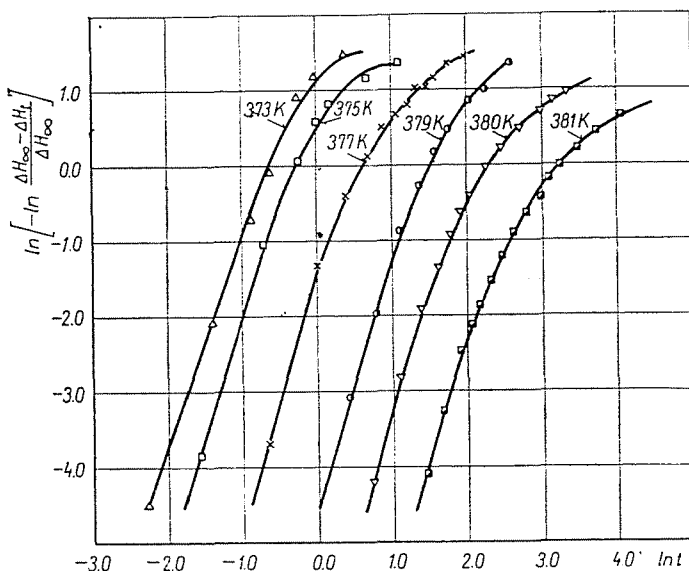


Рис. 7. Обработка изотерм кристаллизации, полученных калориметрическим методом, согласно уравнению Авраами

бенно значительно различие между значениями n . При dilatометрическом измерении значения n меньше. Эти отклонения не могут быть объяснены неполностью одинаковой термической предистории расплава (различные условия охлаждения в случае dilatометрических измерений из-за большего количества используемого вещества) или неточностью в калибровке температуры.

На различие результатов кинетики кристаллизации, полученных dilatометрическим и калориметрическими методами, указал Годовский [13, 14]. Согласно его представлению, различия объясняются морфологическими особенностями кристаллических полимеров, и вытекают из принципиального различия между двумя методами измерения. На основе выделения тепла в процессе кристаллизации регистрируется образование lamellarных кристаллитов, а в случае dilatометрического измерения, сверх того, перестройка lamellarных кристаллитов в сферолиты.

Зависимость скорости кристаллизации (G) от температуры может быть описана уравнением Турнбуля и Фишера [15]:

$$G = G_0 \exp \left(- \frac{E_D}{RT_c} - \frac{\Delta F^*}{RT_c} \right), \quad (3)$$

где G_0 — константа, температурной зависимостью которой можно пренебречь,
 E_D — энергия активации переноса на поверхность раздела кристалл-расплав,
 ΔF^* — работа образования зародышей критических размеров.

С помощью различного моделирования процессов зародышеобразования [16—20] пришли к выводу, что величина ΔF^* пропорциональна значениям

$$\frac{T_m^0}{T_c \Delta T} \quad \text{или} \quad \frac{(T_m^0)^2}{T_c (\Delta T)^2},$$

где T_m^0 — равновесная температура плавления полимера.

Авторы [18, 19] отождествляют энергию активации транспортных процессов с энергией активации вязкого течения (ΔF_{WLF}), которая может быть определена из уравнения Вильямса—Ландела—Ферри [21]. Годовский и Слонимский [14], учитывая модель, предложенную Гоффманом [18, 23], а также выводы Сузуки и Ковача [22], относящиеся к оценке константы скорости кристаллизации (K), вывели следующее уравнение:

$$\frac{1}{n} \lg K + \frac{\Delta F_{WLF}}{2,3 RT_c} = A_n - \frac{K_g T_m^0}{2,3 T_c \Delta T}, \quad (4)$$

где

$$K_g = \frac{4b_0 \sigma \sigma_e}{k \Delta H_F},$$

σ, σ_e — свободные поверхностные энергии поверхностей кристаллов, параллельных и перпендикулярных осям молекул.
 b_0 — толщина поверхностного зародыша,
 ΔH_F — теплота плавления,
 k — постоянная Больцмана,
 A_n — параметр, включающий число гетерогенных центров кристаллизации и максимальную скорость роста зародышей.

Принимая во внимание, что

$$K = \frac{\ln 2}{(\tau_{1/2})^n} \quad (5)$$

уравнение [4] может быть приведено к следующему виду:

$$\log 1/\tau_{1/2} = A_n - \frac{\Delta F_{WLF}}{2,3 RT_c} - \frac{1}{n} \log \ln 2 - \frac{K_g}{2,3 T_c \Delta T} \frac{T_m^0}{T_c} \quad (6)$$

Для обработки опытных данных, согласно уравнению (6), необходимо знать величины ΔF_{WLF} и термодинамическую равновесную температуру плавления (T_m^0). В наших расчетах мы пользовались уравнением используемым Гоффманом [18, 19] в форме:

$$\Delta F_{WLF} = \frac{4,12 T_c}{51,6 + (T_c - T_g)} \quad (7)$$

Для разветвленного полиэтилена значение $T_g = 250$ К [24, 25].

По Гоффману и Виксу [23] $T_m^0 = 416 \pm 2$ К. На основании свойств плавления образцов, полученных изотермической кристаллизацией, (об особенностях плавления полиэтилена будет сообщено позже) значение T_m^0 , определенное по методу Гоффмана и Вика [23], равнялось 395 К для исследуемого нами типа разветвленного полиэтилена (рис. 8).

По определению [23] T_m^0 является температурой плавления ламелярных кристаллов бесконечного размера, содержащих равновесное количество дефектов. Более низкое значение T_m^0 для полиэтилена разветвленной структуры, по всей вероятности, объясняются тем, что на температуру плавления влияют дефекты решетки, вызванные разветвлениями, т. е. молекулярно-структурными причинами. Согласно этому полученное значение T_m^0 , равное 395 К, является равновесной температурой плавления, соответствующей данной молекулярной структуре.

На рис. 9 представлены экспериментальные результаты, обработанные по уравнению (6). Показаны результаты, рассчитанные с помощью литературного [23] и экспериментальным путем найденного значения T_m^0 . Из рис. 9

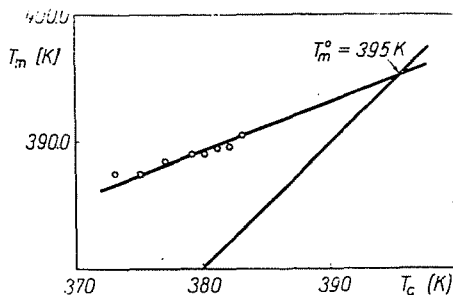


Рис. 8. Изменение температуры плавления (T_m) в зависимости от температуры кристаллизации (T_c). На рисунке представлено также значение равновесной температуры плавления (T_m^0)

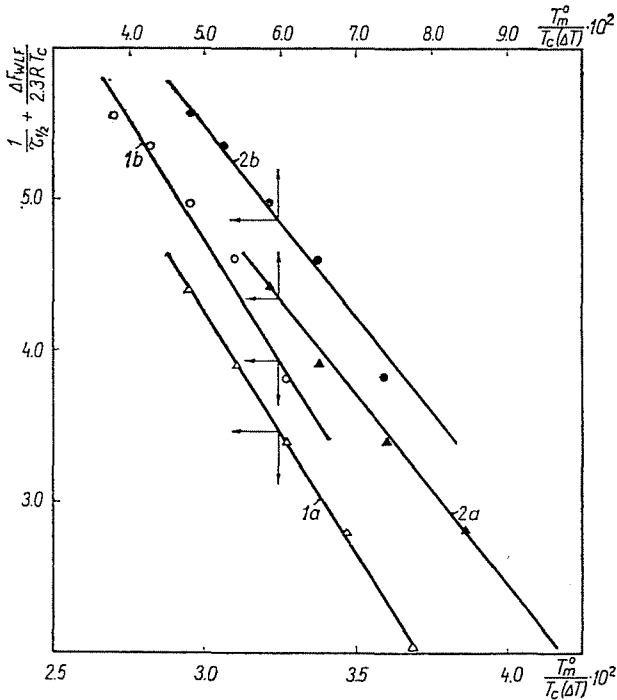


Рис. 9. Обработка опытных данных согласно уравнению (6). 1 — $T_m^0 = 416$ К; 2 — $T_m^0 = 395$ К; а — дилатометрические данные; в — калориметрические данные

следует, что опытные результаты могут быть линеаризованы по уравнению [6] хотя в случае калориметрических данных наблюдается больший разброс. Справедливость так называемого « $(\Delta T)^{-1}$ закона» подтверждает, что кристаллизация полиэтилена основывается на когерентном вторичном зародышеобразовании [19].

С помощью рис. 9 определили два значения K_g , относящиеся к двум различным значениям T_m^0 : $K_g(395) = 150$ К и $K_g(416) = 736$ К. Используя известное из литературы значение b_0 [26] и ΔH_F [27], получили, что произведение $\sigma \sigma_e$ составляет 345 эрг²/см⁴ и 1730 эрг²/см⁴. Значения K_g и $\sigma \sigma_e$, рассчитанные на основании $T_m^0 = 395$ К, кажутся более вероятными на фоне данных, полученных для линейного полиэтилена и других полимеров [14]. Расхождение от данных, полученных для линейного полиэтилена [23], может быть объяснено тем, что на значения σ и σ_e могут влиять нерегулярности цепи молекулы.

Резюме

Дилатометрическим и калориметрическим методами исследовалась кинетика кристаллизации полиэтилена высокого давления. Изучалось действие предистории расплава, добавки бензойной кислоты, а также условия предварительной переработки на кинетику кристаллизации. Изотермы кристаллизации обрабатывались по уравнению Авраами, и было установлено, что показатель Авраами изменяется в зависимости от времени и температуры кристаллизации. Для описания зависимости скорости кристаллизации от температуры применялся метод Годовского и Слонимского. Было установлено, что кристаллизация полиэтилена может быть описана моделью, основанной на когерентном вторичном зародышеобразовании.

Литература

1. MANDELKERN, L.: *Crystallization of Polymers*. McGraw-Hill Book Co., New York, San Francisco, Toronto, London. 1964.
2. GEIL, P. H.: *Polymer Single Crystals*. Interscience Publ. New York, London, Sydney. 1963.
3. SOLTÍ, A.—VARGA, J.—MOLNÁR, I.: *Műanyag és Gumi*, **14**, 1 (1977)
4. БЕК, Н. Н.: *J. Appl. Pol. Sci.* **11**, (1967)
5. SOLTÍ, A.—VARGA, J.—MOLNÁR, I.—BODOR, G.: *Műanyag és Gumi (sajtó alatt)*
6. AVRAMI, M.: *J. Chem. Phys.* **7**, 1103 (1939); **8**, 212 (1940); **9**, 177 (1941)
7. KOVÁCS, A. J.: *Ric. Sci.* **25**, 668 (1955)
8. COLLINS, R. L.: *J. Polym. Sci.* **27**, 75 (1958)
9. BUCHDAL, R.—MILLER, R. L.—NEWMAN S.: *J. Polym. Sci.* **36**, 215 (1959)
10. RABESLAKA, F. P.—KOVÁCS, A. J.: *J. Appl. Phys.* **32**, 2314 (1961)
11. READING, F. P.—BROWN, A.: *J. Appl. Phys.* **25**, 848 (1954)
12. PRICE, F. P. in Doremus R. H., Roberts B. W., Turnbull D. A.: *Growth and Perfection of Crystals*. J. Wiley, New York. 1958. p. 533.
13. GODOVSKY, Ju. K.—SLONIMSKY, G. L.—GRABAR, N. M.: *J. Polym. Sci. C*, **38**, 1 (1972)
14. GODOVSKY, Ju. K.—SLONIMSKY, G. L.: *J. Polym. Sci. A-2*, **12**, 1053 (1974)
15. TURNBULL, D.—FISCHER, J. C.: *J. Chem. Phys.* **17**, 71 (1947)
16. MANDELKERN, L.: *Chem. Revs.* **56**, 903 (1956)
17. KAHLE, B.—STUART, H. A.: *J. Polym. Sci.* **25**, 485 (1957)
18. HOFFMAN, J. D.: *SPE Trans.* **4**, 315 (1964)
19. HOFFMAN, J. D.—WEEKS, J. J.: *J. Chem. Phys.* **22**, 1471 (1962)
20. HOFFMAN, J. D.—KOLL, Z. u. Z. *Polymere*, **231**, 564 (1969)
21. WILLIAMS, M. L.—LANDEL, R. F.—FERRY, J. D.: *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 3701 (1955)
22. SUZUKI, T.—KOVÁCS, A. J.: *Polymer J.* **1**, 82 (1970)
23. HOFFMAN, J. D.—WEEKS, J. J.: *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **66A**, 13 (1962)
24. FISCHER, E. W.—KLOOS, F.: *J. Polym. Sci.* **B8**, 685 (1970)
25. WUNDERLICH, B.: *J. Chem. Phys.* **37**, 1203, 1207, 2429 (1970)
26. BUNN, C. W.: *Trans. Faraday Soc.* **35**, 482 (1939)
27. MANDELKERN, L.: *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 3178 (1958)

Др Йожеф Варга Агнеш Шолти Др Йожеф Менцел	}	Н-1521 Будапешт
--	---	-----------------