

УДК 678.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ
СТРУКТУРЫ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

B. И. Павлов, A. A. Аскадский, Г. Л. Слонимский

Задачей настоящей работы явились структурно-механические исследования монолитных кристаллических и твердых аморфных полимеров с целью установления количественных связей между характеристиками их надмолекулярных структур и параметрами релаксационных свойств.

Объекты и методика исследования

В качестве объектов исследования были выбраны два полимера, находящиеся в разных фазовых состояниях: кристаллический изотактический полипропилен, в котором сравнительно легко можно получить разнообразные надмолекулярные структуры [1–8], и аморфные полиирилаты — исключительно интересные новые стеклообразные полимеры с жесткими макромолекулами [9–11].

Различные надмолекулярные структуры в блочных образцах полипропилена получали из расплава путем изменения скорости охлаждения при прессовании. Для исследования использовали высококристаллический изотактический полипропилен «Моплен» в виде гранул с характеристической вязкостью $[\eta] = 3,83$, измеренной в тетраглине при 135° . Для приготовления образцов был выбран режим прессования, позволяющий получать структуру, элементами которой являются отдельные сферолиты, и исключающий появление различных надсферолитных образований, оказывающих, как известно [3, 12], влияние на механические свойства полимерного тела. Образцы прессовали при давлении $100 \text{ кг}/\text{см}^2$ и выдержке при 240° в течение 30 мин. Скорость охлаждения прессформы изменяли в пределах от 0,2 до $600 \text{ град}/\text{мин}$. В результате было получено пять типов блочных образцов изотактического полипропилена, различающихся размерами сферолитов, характеристики которых приведены в табл. 1.

Выбранный для изучения полиирилат изофтальевой кислоты и фенолфталеина ($\Phi-1$), в зависимости от условий проведения синтеза был получен в двух формах надмолекулярной структуры — глобулярной и преимущественно фибриллярной (при одинаковом химическом строении цепи) [13]. Полиирилаты, синтезированные в среде дитолилметала, имели устойчивую глобулярную надмолекулярную структуру а в среде α -хлорнафталина — преимущественно фибриллярную. Молекулярный вес для обоих типов полиирилатов был одинаковым (36 000 *). Монолитные образцы этих полиирилатов получали горячим прессованием при 310° и удельном давлении $600 \text{ кг}/\text{см}^2$.

Таблица 1
Влияние условий формования на
структурообразование (средний размер
структурных элементов)
в блочных образцах изотактического
полипропилена

Образец, №	Скорость охлаж- дения образца при прессовании, град/мин	Средний раз- мер структур- ных элементов (сфероли- тов), μ
1	600	25
2	8,5	80
3	1,75	175
4	0,38	350
5	0,2	475

* Определен методом светорассеяния в растворах.

Изучение релаксации напряжения при постоянной деформации однополосного сжатия проводили на образцах размером $4 \times 4 \times 6$ мм (для полипропилена ***) и $3 \times 3 \times 4,5$ мм (для полиарилатов) в широком интервале температур на релаксометре конструкции Регеля [14]. Этот релаксометр характеризуется большой жесткостью измерительной системы и автоматической регистрацией измеряемых величин. Величина задаваемой относительной деформации образцов полипропилена составляла 5,8%, а полиарилатов 4,8%. Релаксационные испытания проводились в течение 1 часа.

Структурные исследования блочных образцов изотактического полипропилена осуществляли на поляризационном микроскопе МИН-8 в проходящем поляризованном свете ($\times 100$). Тонкие срезы с блочных образцов получали при помощи санного микротома. Фотографирование светооптических картин производили фотоаппаратом «Зенит-3М». Микроскопические картины надмолекулярных структур в полиарилатах были получены на электронном микроскопе УЭМВ-100 ($\times 85000$).

Количественные параметры процесса релаксации напряжения определяли по экспериментальным релаксационным кривым при помощи ранее разработанной нами методики [15].

Экспериментальные данные и их обсуждение

Кристаллический изотактический полипропилен. Для выявления количественных связей между характеристиками надмолекулярных структур и параметрами механических свойств кристаллических полимеров было исследовано релаксационное поведение пяти типов блочных образцов изотактического полипропилена, различающихся размером сферолитов, в условиях одноосного сжатия в интервале от 14 до 136°. В результате этого исследования были получены кривые релаксации напряжения для всех размеров сферолитных структур при различных температурах, удовлетворительно описываемые уравнением Кольрауша:

$$\sigma(t) = \sigma_{\infty} + \sigma_0 e^{-at^k} = E_{\infty}\varepsilon + E_0\varepsilon e^{-at^k},$$

где t — время; σ_{∞} и E_{∞} — равновесное напряжение и модуль упругости; σ_0 и E_0 — релаксирующая часть напряжения и модуля упругости соответственно; a и k — константы.

По этим кривым при помощи упомянутой методики [15] были рассчитаны параметры уравнения Кольрауша, характеризующие релаксационные свойства материала (равновесное напряжение σ_{∞} , релаксирующая часть напряжения σ_0 , или равновесный и релаксирующий модули упругости $E_{\infty} = \sigma_{\infty}/\varepsilon$ и $E_0 = \sigma_0/\varepsilon$), время релаксации $\tau = 1/a^k$, константы a и k , а также параметр вязкости $\eta = F_{0T}\Gamma(1 + 1/k)$. Эти данные сведены в табл. 2. Таким образом, были получены количественные зависимости параметров уравнения Кольрауша от температуры (T) и среднего размера сферолитов (d). На рис. 1 приведены эти зависимости для равновесного напряжения в пространственных координатах (σ_{∞} , T , d).

Из рис. 1 видно, что образцы с более крупными сферолитами при температурах ниже 92° имеют большие значения равновесного напряжения (а, следовательно, и равновесного модуля упругости E_{∞}), чем мелкосферолитные, а выше 92° наблюдается обратная картина. При этом уменьшение σ_{∞} (или E_{∞}) с ростом температуры происходит у крупносферолитных структур приблизительно линейно, в то время как кривая температурной зависимости σ_{∞} для мелкосферолитных структур изменяет свой ход в различных температурных интервалах. Эта кривая имеет два резких изгиба и горизонтальный участок стабилизированного равновесного на-

**) Предварительные исследования процесса структурообразования в блочных образцах полипропилена обнаружили большую неоднородность элементов надмолекулярных структур по размерам в разных точках сечения образца, что вызвано наличием градиента скоростей охлаждения по сечению образца. Это обстоятельство значительно осложняет выявление количественных закономерностей между надмолекулярными структурами и механическими свойствами. Поэтому для проведения механических испытаний прессовали сравнительно большие плоские блоки, из центральной части которых вырезали образцы размером $4 \times 4 \times 6$ мм. Это значительно уменьшило структурную неоднородность испытываемых образцов.

Таблица 2

Влияние размеров элементов надмолекулярной структуры в блочных образцах изотактического полипропилена на параметры релаксационных свойств полимера

Образец, №	Температура испытания, °C	E_{∞} , кГ/см ²	E_0 , кГ/см ²	τ , мин.	k	a	η , нуаз
1	18	1413	6580	0,13	0,271	1,739	$7,78 \cdot 10^{11}$
	40	1085	2050	0,21	0,281	1,551	$3,23 \cdot 10^{11}$
	62	1007	2270	0,12	0,234	1,641	$6,05 \cdot 10^{11}$
	87	1027	1077	1,83	0,246	0,862	$2,82 \cdot 10^{12}$
	100	1033	259	5,5	0,477	0,436	$1,87 \cdot 10^{11}$
	128	700	302	53,1	0,441	0,173	$2,49 \cdot 10^{12}$
2	18	1760	3400	5,6	0,2	0,708	$1,37 \cdot 10^{14}$
	40	1518	1117	5,5	0,431	0,480	$1,01 \cdot 10^{12}$
	84	1077	788	9,0	0,295	0,523	$4,25 \cdot 10^{12}$
	100	965	676	1,35	0,202	0,941	$6,0 \cdot 10^{12}$
	129	561	177	13,0	0,588	0,221	$2,17 \cdot 10^{11}$
3	19	1890	6420	0,4	0,114	1,110	$3,24 \cdot 10^{15}$
	51	1510	1213	5,6	0,344	0,553	$2,18 \cdot 10^{12}$
	75	1242	1785	1,5	0,192	0,925	$2,72 \cdot 10^{13}$
	100	932	787	4,8	0,247	0,679	$5,93 \cdot 10^{12}$
	130	500	286	39,8	0,414	0,218	$2,32 \cdot 10^{12}$
4	17	2140	4000	4,8	0,176	0,758	$4,77 \cdot 10^{14}$
	43	1745	1680	5,4	0,319	0,584	$3,85 \cdot 10^{12}$
	77	1077	1505	4,8	0,222	0,706	$2,31 \cdot 10^{13}$
	112	730	511	11,5	0,397	0,379	$1,18 \cdot 10^{12}$
	136	364	200	55,9	0,524	0,121	$1,23 \cdot 10^{12}$
5	14	2650	4140	8,3	0,197	0,659	$2,78 \cdot 10^{14}$
	41	2210	1672	7,3	0,550	0,336	$6,72 \cdot 10^{11}$
	61	1760	1363	7,2	0,474	0,393	$1,31 \cdot 10^{12}$
	82	1207	1085	8,8	0,848	0,158	$1,08 \cdot 10^{12}$
	102	862	743	2,5	0,265	0,785	$1,92 \cdot 10^{12}$
	133	362	359	0,5	0,241	1,182	$3,20 \cdot 10^{11}$

пряжения σ_{∞} (или E_{∞}) в сравнительно большой области температур (от 40 до 100°), что должно иметь определенный практический интерес при применении полимеров в конструкциях и деталях машин, работающих в широком интервале температур под нагрузками. Кроме того, экстраполяция полученных температурных зависимостей для различных сферолитовых структур в сторону повышения температуры показывает, что они сходятся на одной прямой (в которой равновесные напряжения σ_{∞} падают до нуля), соответствующей температуре 160°, которая является температурой плавления изотактического полипропилена. Указанный ход температурных зависимостей равновесного напряжения σ_{∞} (или E_{∞}) свидетельствует о том, что существует некоторая температура $T_{n\infty}$ (в нашем случае $\sim 92^{\circ}$), при которой все сферолитовые структуры обнаруживают одинаковые равновесные упругие свойства. Из рис. 1 также видно, что наибольшая зависимость σ_{∞} от среднего размера сферолитов наблюдается при низких температурах (20—40°), при которых величина σ_{∞} (а, следовательно, и E_{∞}) возрастает приблизительно в 2 раза при увеличении среднего размера сферолитов от 25 до 475 μ . Повышение температуры приводит к постепенному вырождению этой зависимости, которое заканчивается при $T_{n\infty} = 92^{\circ}$, а выше этой температуры изменяется уже ее качественный характер: с увеличением размера сферолитов (в исследованном нами интервале) равновесное напряжение σ_{∞} (или E_{∞}) несколько снижается.

Если монотонный характер зависимости σ_{∞} от температуры для крупносферолитовых структур легко объяснить, исходя из стабильности структурных элементов (совершенные, окончательно оформленные сферолиты не могут более расти), то характер графика температурной зависимости

σ_{∞} для мелкосферолитной структуры, имеющего два изгиба и участок стабилизованных упругих свойств, на первый взгляд дает основание для предположения, что с повышением температуры происходит дальнейший рост мелких сферолитов в силовом поле. Об этом свидетельствуют также некоторые исследования других авторов [16, 17].

Сравнительные светооптические исследования образцов до и после релаксационных испытаний при 92° показали, что внешне (по размерам сферолитов, степени их совершенства и дефектности) они практически

не различаются. Это показывает, что обнаруженные различия в температурных зависимостях напряжения или модуля упругости не связаны с изменением размера сферолитов в процессе опыта. Следовательно, они должны быть обусловлены изменением в тонкой структуре самих сферолитов, что ставит весьма интересные задачи для электронномикроскопических исследований.

Ввиду большого разброса значений остальных параметров уравнения Кольрауша: σ_0 (или E_0), τ , a и k , а также η , зависимости их от температуры и размера сферолитов приведены в табл. 2. Анализ зависимостей кинетических параметров уравнения Кольрауша от температуры и размера сферолитов (табл. 2), а также светооптические наблюдения позволяют сделать вывод о том, что большой разброс их значений связан, во-первых, с большой структурной неоднородностью и дефектностью образцов, которая, хотя и была значительно

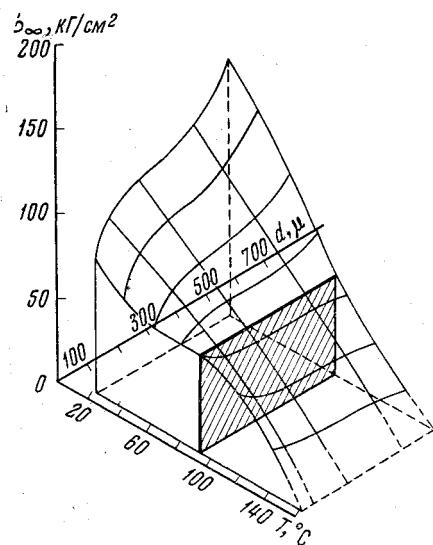


Рис. 1. График зависимости равновесного напряжения σ_{∞} от T и среднего размера сферолитов d в пространственных координатах

уменьшена применением специальных приемов, однако, оставалась все же относительно большой; а, во-вторых, с невозможностью строго соблюсти идеальные условия проведения эксперимента по релаксации напряжения *).

Таким образом, из вышеизложенного видно, что имеется температура (в нашем случае $T_{\infty} = 92^{\circ}$), при которой равновесное напряжение является одинаковым для всех исследованных размеров сферолитов.

Аналогичные температурные зависимости были также получены и для неравновесных напряжений, соответствующих заданным длительностям релаксаций (0, 5, 30, 60 мин.). Следовательно, обнаруженный ход этих температурных зависимостей свидетельствует о том, что при любых заданных длительностях релаксационного процесса существуют значения

*). Необходимыми условиями для проведения эксперимента по релаксации напряжения является мгновенное задание деформации и ее постоянство в процессе эксперимента. Если последнее условие в нашем случае соблюдалось строго (жесткость динамометра велика), то в реальных условиях эксперимента время задания деформации было всегда конечным. Поэтому за время задания деформации образца часть напряжения в нем успевает отрелаксировать. При проведении температурных исследований относительная величина потери напряжения за время задания деформации будет больше при более высоких температурах, чем при более низких. Трудность учета этих потерь и приводит к большему или меньшему отклонению значений кинетических параметров от действительных, т. е. к большому разбросу полученных нами расчетных значений параметров уравнения Кольрауша.

температуры T_{nt} , при которых все сферолитные структуры обнаруживают одинаковые упругие свойства. Эти температуры T_{nt} с увеличением длительности релаксации t снижаются, стремясь к пределу (рис. 2). Интересно заметить, что эта зависимость хорошо описывается той же функцией Кольрауша. Поэтому формально применив это соотношение и используя методику [15], удалось рассчитать равновесное значение температуры $T_{n\infty}$, которое оказалось равным также 92° , т. е. совпадает со значением этой величины, найденным из ранее рассмотренных температурных зависимостей равновесного напряжения для различных по размерам сферолитов структур (рис. 1).

Из всего вышеизложенного очевидно, что при температуре T_{nt} напряжения (а, следовательно, и модули упругости) в момент времени t будут одинаковы для всех структур. Это позволяет, в частности, для двух крайних по размерам сферолитов структур при помощи уравнения Кольрауша записать следующее равенство, которое должно соблюдаться при этой температуре:

$$E_\infty + E_0 e^{-(t/\tau)^k} = E'_\infty + E'_0 e^{-(t/\tau')^{k'}},$$

где t — длительность релаксации напряжения, E_∞ , E_0 , τ и k — параметры релаксационного процесса по Кольраушу для мелкосферолитной структуры, зависящие от температуры; E'_∞ , E'_0 , τ' и k' — соответствующие параметры для крупносферолитной структуры.

Однако в настоящее время не представляется возможным дать это уравнение в форме явной зависимости между t и T_{nt} , так как отсутствуют необходимые для этого точные данные о температурных зависимостях кинетических параметров уравнения Кольрауша. Выяснение этих зависимостей представляется важной задачей дальнейших исследований, которые позволят выявить новые параметры, включающие размеры надмолекулярных структур и количественно характеризующие их влияние на свойства полимеров.

Аморфные полиарилаты. Для выяснения влияния типа надмолекулярной структуры на механические свойства аморфных полимеров была изучена релаксация напряжения при одноосном сжатии в блочных образцах глобуллярного и фибрillлярного полиарилата Ф-1 в интервале 20—245°. При этих температурах для обоих типов надмолекулярной структуры экспериментально были получены кривые релаксации напряжения, по которым при помощи упомянутой методики [15] определяли параметры релаксационных свойств. Почти все релаксационные кривые для глобуллярного полиарилата хорошо описываются уравнением Кольрауша. В то же время для этого же полиарилата, но обладающего преимущественно фибрillлярной надмолекулярной структурой, большинство кривых не подчиняется этому уравнению вообще или подчиняется ему не на всем своем протяжении *). Уже этот факт свидетельствует о том, что релаксационные свойства аморфных стеклообразных полиарилатов определяются не только химическим строением, но и физической структурой на надмолекулярном уровне.

В результате проведенных экспериментов и расчетов для обоих типов полиарилата удалось установить зависимости релаксационного равновесного напряжения σ_∞ от температуры (рис. 3). Как видно, величины σ_∞ монотонно снижаются с ростом температуры, падая до нуля при соответствующих температурах размягчения этих типов полимеров. При этом

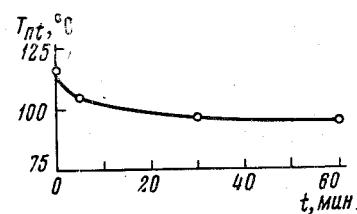


Рис. 2. Зависимость температуры T_{nt} от длительности релаксационного процесса t

*). В связи с этим для последних кривых была рассчитана только величина равновесного напряжения σ_∞ .

для глобулярного полиарилата значения равновесного напряжения больше, чем для фибрillлярного, при температуре $<140^\circ$, а при температуре $>140^\circ$ — наоборот, т. е. эта зависимость аналогична ранее рассмотренной для кристаллического полипропилена. Это значит, что при низких температурах релаксация напряжения идет быстрее и глубже у фибрillлярного полимера, а при высоких — у глобулярного. Такое соотношение скоростей релаксационных процессов, по-видимому, обусловлено тем, что при низких температурах фибрillлярная структура обладает большей внутренней подвижностью (полимер менее тверд), в то время как при высоких температурах глобулярная структура, как оказалось, подвержена более быстрому частичному распаду под напряжением. Особенно заметно это проявляется при температурах размягчения, при которых начинается распад вторичных образований на образующие их элементы.

При этом у глобулярного полиарилата, структура которого образована из свернутых макромолекул, такой распад наступает при более низких температурах (рис. 3), так как шарообразные частицы и «гроздья» из них связаны между собой сравнительно слабо. В случае же фибрillлярной надмолекулярной структуры, образованной продолговатыми пачками, в которых макромолекулы, такой распад наступает при более высокой температуре, так как взаимодействие между элементами структуры здесь сильное.

Таким образом, из вышеизложенного можно сделать вывод о том, что при переходе от низких температур к высоким изменяется соотношение механизмов релаксационных процессов, обусловленное различием надмолекулярных структур. В соответствии с этим происходит и пересечение кривых рис. 3. Аналогичные пересекающиеся зависимости были получены и для неравновесных напряжений (или модулей упругости), соответствующих заданным длительностям релаксации (0, 5, 30 и 60 мин.). Наличие точки пересечения температурных зависимостей напряжения (или модулей упругости) для полиарилата, обладающего различными типами надмолекулярной структуры, свидетельствует о том, что при температуре, соответствующей точке пересечения, изменение типа надмолекулярной структуры не влияет на упругость полимерного тела.

На рис. 4 приведены температурные зависимости кинетических параметров уравнения Кольрауша и параметра вязкости η . С повышением температуры глобулярного полиарилата релаксирующая часть напряжения σ_0 и параметр a плавно увеличиваются, а параметр k линейно уменьшается в пределах от 0,46 до 0,24; η слабо уменьшается в исследованных нами пределах (от $5 \cdot 10^{12}$ до $5 \cdot 10^{11}$ пуз). Для фибрillлярного же полиарилата температурных зависимостей этих параметров установить не удалось из-за большого разброса их значений. Таким образом, наличие довольно четких температурных зависимостей этих параметров для глобулярных структур и их отсутствие для фибрillлярных позволяет заключить, что глобулярный полиарилат является более однородным по физической структуре, чем фибрillлярный, что находится в хорошем согласии с электронномикроскопическими исследованиями [13].

Проведенное нами на количественном уровне исследование показывает, что релаксационные свойства полимеров, находящихся в аморфном состоянии (а не только в кристаллическом), зависят помимо химического строения, также и от их надмолекулярной структуры.

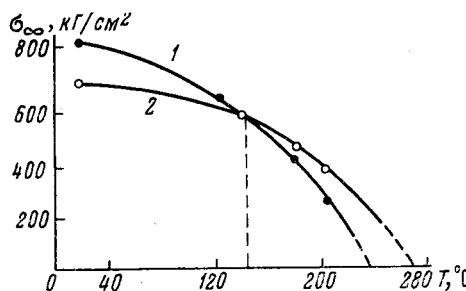


Рис. 3. Температурная зависимость равновесного напряжения σ_∞ для глобулярного (1) и фибрillлярного (2) полиарилатов

ные группируются развернутые макромолекулы, так как взаимодействие между элементами структуры здесь сильное.

Таким образом, из вышеизложенного можно сделать вывод о том, что при переходе от низких температур к высоким изменяется соотношение механизмов релаксационных процессов, обусловленное различием надмолекулярных структур. В соответствии с этим происходит и пересечение кривых рис. 3. Аналогичные пересекающиеся зависимости были получены и для неравновесных напряжений (или модулей упругости), соответствующих заданным длительностям релаксации (0, 5, 30 и 60 мин.). Наличие точки пересечения температурных зависимостей напряжения (или модулей упругости) для полиарилата, обладающего различными типами надмолекулярной структуры, свидетельствует о том, что при температуре, соответствующей точке пересечения, изменение типа надмолекулярной структуры не влияет на упругость полимерного тела.

На рис. 4 приведены температурные зависимости кинетических параметров уравнения Кольрауша и параметра вязкости η . С повышением температуры глобулярного полиарилата релаксирующая часть напряжения σ_0 и параметр a плавно увеличиваются, а параметр k линейно уменьшается в пределах от 0,46 до 0,24; η слабо уменьшается в исследованных нами пределах (от $5 \cdot 10^{12}$ до $5 \cdot 10^{11}$ пуз). Для фибрillлярного же полиарилата температурных зависимостей этих параметров установить не удалось из-за большого разброса их значений. Таким образом, наличие довольно четких температурных зависимостей этих параметров для глобулярных структур и их отсутствие для фибрillлярных позволяет заключить, что глобулярный полиарилат является более однородным по физической структуре, чем фибрillлярный, что находится в хорошем согласии с электронномикроскопическими исследованиями [13].

Проведенное нами на количественном уровне исследование показывает, что релаксационные свойства полимеров, находящихся в аморфном состоянии (а не только в кристаллическом), зависят помимо химического строения, также и от их надмолекулярной структуры.

С практической точки зрения полученные результаты показывают, что при использовании полиарилата Ф-1 в жестких конструкциях при низких температурах под нагрузками *) выгоднее применять полиарилат с глобулярной, а при высоких — полиарилаты с фибрillярной надмолекулярной структурой.

Таким образом, настоящая работа показывает, что изучение релаксационных процессов открывает широкие возможности как для количе-

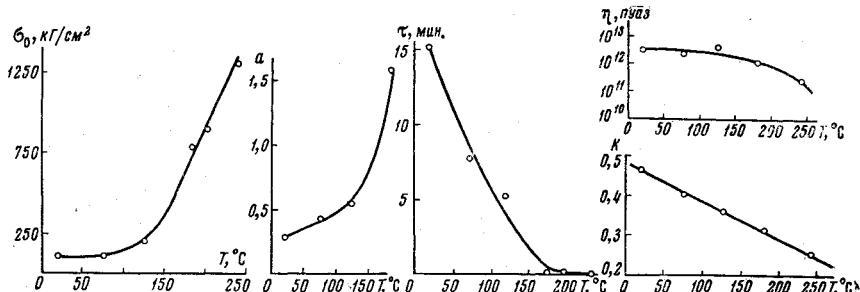


Рис. 4. Температурные зависимости кинетических параметров в уравнении Кольрауша:

σ_0 — релаксирующая часть напряжения; a и k — параметры; τ — время релаксации;
 η — вязкость

ственного исследования связи между механическими свойствами и надмолекулярной структурой полимерных тел, так и для правильного и всестороннего использования полимеров, имеющих определенное химическое строение.

Выходы

1. На примере монолитного кристаллического изотактического полипропилена и аморфного стеклообразного полиарилата изофталевой кислоты и фенолфталеина проведено количественное исследование влияния характеристик надмолекулярной структуры на параметры релаксационных свойств в широком интервале температур.

2. Количественно показано, что релаксационные свойства полимеров, находящихся как в кристаллическом, так и стеклообразном состояниях, зависят, помимо химического строения, также и от типа и размера элементов надмолекулярной структуры.

3. Установлено, что при любой длительности процесса релаксации в исследованных кристаллических и аморфных полимерах существуют температуры, при которых упругие свойства не зависят от надмолекулярной структуры полимерного тела.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
25 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. F. J. Padden, H. D. Keith, J. Appl. Phys., 10, 1479, 1959.
2. Т. И. Соголова, Диссертация, 1963.
3. Г. П. Анидианова, Диссертация, 1963.
4. Л. И. Надарежвили, Диссертация, 1964.
5. В. А. Каргид, Н. Ф. Бакеев, Ли Ли-шэн, Т. С. Очаповская, Высокомолек. соед., 2, 1280, 1960.
6. B. G. Rånby, F. F. Mogehead, N. W. Walter, J. Polymer Sci., 44, 349, 1960.

*) Здесь имеются в виду статические нагрузки, так как при динамических воздействиях глобулярный полиарилат мало пригоден для использования из-за высокой хрупкости.

7. В. А. Каргин, И. И. Горина. Докл. АН СССР, 139, 1371, 1961.
 8. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5.
 9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Авт. свид. СССР 140990, 1.4.1961.
 10. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Т. А. Сидоров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1416.
 11. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
 12. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Раппопорт-Молодцова, Высокомолек. соед., 6, 1559, 1964.
 13. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, Докл. АН СССР, 156, 924, 1964; 164, 1323, 1965.
 14. В. Р. Регель, Г. В. Бережкова, Г. А. Дубов, Заводск. лаб., 25, 101, 1959.
 15. В. И. Павлов, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Механика полимеров, 1965, № 6, 15.
 16. Н. П. Красникова, Диссертация, 1963.
 17. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. П. Павличенко, Сб. Карбоценные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 107.
-

STUDY OF EFFECT OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE ON RELAXATION BEHAVIOUR OF CRYSTALLINE AND AMORPHOUS POLYMERS

V. I. Pavlov, A. A. Askadskii, G. L. Slonimskii

Summary

It has been quantitatively studied the effect of supermolecular structure (type and dimension of structural elements) on relaxation parameters after Kohlrausch for monolithic crystalline polypropylene and amorphous vitreous polyarylate of isophthalic acid and phenonolphthalein in wide temperature interval. Relaxation behaviour of both polymers depends on type and dimensions of supermolecular structures. At any length of relaxation process in the studied polymers there exist temperatures where elastic behaviour do not depend on supermolecular structure.