Classification

Physics Abstracts

81.40E — 81.40G — 62.20

Effets des traitements thermiques sur les propriétés micromécaniques d'un polymère semi-cristallin : cas du polyéthylène haute densité

N. Alberola ⁽⁺⁾ et S. Etienne ⁽⁺⁺⁾⁽⁺⁾ Laboratoire de Technologie des Surfaces, Ecole Centrale de Lyon,
36, avenue Guy de Collongue, 69131 Ecully, France⁽⁺⁺⁾ Groupe d'Etudes de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux,
INSA, avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 5 août 1986, révisé les 20 octobre et 9 décembre, accepté le 5 février 1987)

Résumé. — Le spectre de relaxation mécanique de polyéthylène haute densité, déterminé au moyen d'un pendule de torsion inversé basse fréquence (0,1 Hz), montre l'existence de trois phénomènes de relaxation notés à température décroissante α , β et γ . La trempe de cet échantillon depuis 130 °C jusqu'à 15 °C provoque une diminution significative du module de rigidité dans l'intervalle de température étudié (– 150 °C, 80 °C) associée à une augmentation de l'intensité des relaxations γ et β . Comme le montre l'étude calorimétrique, ce traitement thermique conduit à une diminution du taux de cristallinité lié à un appauvrissement en cristallites de tailles les plus réduites. Ces petites cristallites joueraient, au sein de la phase amorphe, le rôle de nœuds physiques entre cristallites de taille plus importante. La comparaison des spectres de relaxation d'échantillons de polyéthylène haute densité, trempé ou non trempé, réalisés lors de cyclages thermiques montre, lors du refroidissement, une augmentation significative du module de rigidité associée à une diminution des intensités de relaxations α , β et γ . Dans l'intervalle de température, où se situe la relaxation α (0 °C, 80 °C), apparaîtrait un phénomène supplémentaire lié à la formation de cristallites de taille réduite. Cette interprétation est appuyée par l'analyse calorimétrique. Ainsi, l'évolution de la morphologie avec la température et les traitements thermiques pourrait être à l'origine des écarts à la simplicité rhéologique de la relaxation α .

Abstract. — Dynamic mechanical measurements carried out on high density polyethylene, using a low frequency inverted torsion pendulum (0.1 Hz), show three relaxation regimes designated α , β and γ in order of decreasing temperature. Sample quenching from 130 °C to 15 °C exhibits a decrease of the modulus in the temperature range (– 150 °C, 80 °C) and an increase in magnitude of respectively β and γ loss peaks. As shown by differential calorimetric analysis, this thermal treatment exhibits a decrease of the crystalline mass fraction due to a loss of the most tight crystals. In the amorphous phase, these small crystals could be seen as physical ties between the larger crystals. Mechanical relaxation measurements, at increasing and decreasing temperature, performed on high density polyethylene samples (as received or quenched) show a significant increase of the modulus and a decrease in the magnitude of respectively the α , β and γ loss peaks during the cooling. In the temperature range (0 °C, 80 °C), where α relaxation is located, an additional phenomenon due to the formation of tight crystals would take place. This explanation is according to calorimetric analysis. The non rheological simplicity of the α relaxation could, thus, be due to the modification of the sample texture by temperature and thermal treatments.

1. Introduction.

Le spectre de relaxation mécanique du polyéthylène montre l'existence de trois phénomènes de relaxation principaux notés à température croissante γ , β et α [1, 2]. Pendant plusieurs années, la relaxation γ a été attribuée à la transition vitreuse du polyéthylène [3, 4], et la relaxation β , bien définie dans le cas du polyéthylène basse densité, à une mobilité des chaînes ramifiées [5, 6]. D'après des travaux plus

récents, il apparaîtrait que la relaxation β correspondrait plutôt à la transition vitreuse du polyéthylène basse densité et également à celle du polyéthylène haute densité (PEhd) [7]. La relaxation γ serait caractéristique d'une mobilité particulière de segments de chaînes de la phase amorphe [8, 9]. A très basse température apparaîtrait un quatrième pic de relaxation noté δ dont l'existence et l'amplitude seraient conditionnées par le procédé de mise en forme [10]. Le phénomène de relaxation α serait

composé de deux processus d'anélasticité notés à température croissante α_1 et α_2 [11-14]. Selon Iwayanagy [12], McCrum et Morris [13] et Hideshima et Kakizaki [14] le mécanisme de relaxation α_1 serait lié aux joints de grains et caractériserait une relaxation interlamellaire tandis que le mécanisme α_2 serait lié à un processus de relaxation apparaissant dans la phase cristalline. De façon contradictoire, Kajiyama *et al.* [15], s'appuyant sur les travaux de Hoseman et Wilke [16], ont suggéré que la relaxation α_1 serait plutôt liée à la déformation de régions « paracristallines » reliant les cristallites entre elles. Une autre interprétation du mécanisme α pourrait être apportée d'après les travaux de Reneker et Mazur [17]. Ceux-ci considèrent, en effet, que la diffusion de défauts, appelés « dispirations », dans les cristallites, pourrait être à l'origine d'un phénomène de relaxation.

Quelle que soit l'interprétation proposée des différents phénomènes de relaxation observés, il apparaît, d'après les travaux de Jang *et al.* [18], que la morphologie du polymère semi-cristallin joue un rôle déterminant. Ces auteurs ont montré comment la texture déterminée lors de la mise en œuvre pouvait influencer le comportement micromécanique du polymère. Ainsi, dans le cas d'échantillons de polyéthylène basse densité moulés (donc non orientés), les composantes réelles E' et imaginaire E'' du module d'Young dynamique dans les régions α et β sont respectivement plus faibles que celles mesurées pour des échantillons orientés. Ces derniers présentent, en effet, d'une part une cristallinité plus élevée et d'autre part une taille moyenne des sphérolites plus importante. D'autre part, Capaccio *et al.* [9] ont analysé les effets d'un recuit à haute température (130 °C) sur les propriétés micromécaniques d'un polyéthylène haute densité.

Ainsi, ce traitement thermique provoque une chute de module significative dans l'intervalle de température étudié associée à une augmentation de l'intensité de la relaxation γ . Selon ces auteurs, ces modifications seraient liées à la présence de cristallites, formées au cours du refroidissement suivant le recuit, qui ne présenteraient pas le même degré d'orientation que celles développées lors de la mise en forme. Les modifications de structure du polyéthylène provoquées par des recuits à hautes températures ont été analysées par diffraction de rayons X et interprétées en termes de relaxation de contrainte de la phase amorphe [20], de migration de défauts cristallins vers la surface des lamelles, d'une réorganisation des surfaces lamellaires qui deviendraient plus régulières, d'une croissance en épaisseur des cristallites [21]. D'autres travaux ont été réalisés par calorimétrie différentielle. Ainsi, Mead et Porter [22] ont observé la présence d'un double pic de fusion sur les thermogrammes d'échantillons recuits de polyéthylène extrudé. Ces auteurs ont établi,

également, une corrélation entre la chute de module observée et la fraction cristalline ayant fondu.

En nous appuyant sur ces différents travaux, nous avons centré notre étude sur les effets des traitements thermiques — trempe et cyclage thermique — sur le spectre de relaxation mécanique d'un polyéthylène haute densité. Cette étude s'appuyera essentiellement sur la spectroscopie mécanique et sera complétée par des mesures calorimétriques.

2. Matériels et méthodes.

2.1 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS. — Les échantillons de polyéthylène haute densité (Ertacetidur) tranchés (PEhd) ont un poids moléculaire de 300 000 et une masse spécifique de 0,96 g/cm³. Ils se présentent sous forme de : — parallélépipèdes de 60 × 6 × 1 mm³ pour l'étude micromécanique ; — parallélépipèdes de 2 × 2 × 1 mm³ pour l'étude calorimétrique.

2.2 SPECTROSCOPIE MÉCANIQUE. — L'étude micromécanique a été réalisée au moyen d'un pendule de torsion inversé très basse fréquence [23]. Les mesures ont été réalisées par balayage dans un intervalle de température s'étendant de -150 °C à 100 °C, à la fréquence de 0,1 Hz et à température croissante et décroissante. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont fixées dans tous les cas à 0,5 °C/min. Les échantillons étudiés sont les suivants : — PEhd n'ayant pas subi de traitement thermique préalable ; — PEhd trempé dans l'eau à 15 °C après avoir subi une montée en température linéaire jusqu'à 130 °C en 10 min.

2.3 CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — Cette étude a été réalisée sur le PEhd au moyen d'un calorimètre différentiel Perkin Elmer DSC 1B. Les thermogrammes ont été obtenus à température croissante et décroissante dans un intervalle de température s'étendant de 20 °C à 150 °C avec une vitesse constante de 8 °C/min. Les échantillons étudiés sont les suivants : — PEhd n'ayant pas subi de traitement thermique préalable ; — PEhd trempé à l'eau après avoir subi un chauffage préalable jusqu'à des températures s'échelonnant depuis 100 °C jusqu'à 140 °C (vitesse de chauffage 8 °C/min) ; — PEhd ayant subi une montée lente en température (0,5 °C/min) jusqu'à 90 °C non suivie par un refroidissement.

3. Résultats.

3.1 SPECTROSCOPIE MÉCANIQUE. — Les paramètres mesurés en fonction de la température sont d'une part le module de rigidité en cisaillement G ($G = |G' + jG''|$) et d'autre part la tangente de l'angle de perte $\tan \phi$ ($\tan \phi = G''/G'$).

3.1.1 Echantillon non traité thermiquement. Cyclage thermique (Fig. 1). — Les spectres $\text{tg } \phi = f(T^\circ\text{C})$ déterminés à température croissante et décroissante mettent en évidence deux phénomènes de relaxation, l'un situé vers -130°C noté γ , l'autre s'étendant de 0°C à 100°C noté α . La comparaison des spectres obtenus à la montée et à la descente en température fait apparaître deux faits notables lors du refroidissement : — une diminution significative de $\text{tg } \phi$ associée à une augmentation du module G dans la région α (+ 40 %) ; — une diminution de l'amplitude du pic γ (− 15 %) associée à un déplacement de ce pic vers les hautes températures d'environ 5°C .

Fig. 1. — Spectres de relaxation mécanique d'un échantillon de polyéthylène haute densité non traité thermiquement déterminés à température croissante ($\rightarrow$) et décroissante ($\leftarrow$) à la fréquence de 0,1 Hz. Tangente de l'angle de perte $\text{tg } \phi = f(T^\circ\text{C})$; ● à température croissante —●— ; ● à température décroissante —◆—. Module de rigidité $G = f(T^\circ\text{C})$ (exprimé en unités arbitraires (ua)) ; ● à température croissante —○— ; ● à température décroissante —◇—.

[Dynamic mechanical spectra for an « as received » high density polyethylene sample at 0.1 Hz carried out at increasing temperature ($\rightarrow$) and decreasing temperature ($\leftarrow$). Loss tangent $\text{tg } \phi = f(T^\circ\text{C})$; ● at increasing temperature —●— ; ● at decreasing temperature —◆—. Storage modulus $G = f(T^\circ\text{C})$ (G in arbitrary units (ua)) ; ● at increasing temperature —○— ; ● at decreasing temperature —◇—.]

3.1.2 Echantillon trempé (Fig. 2). — Non traités thermiquement, les échantillons de PEhd sont translucides (forte diffusion de la lumière). Portés à des températures supérieures à 110°C , ces échantillons ne diffusent plus la lumière (état transparent dans le visible). Trempé, le PEhd présente une diffusion de lumière moins forte que l'échantillon non traité. Ces observations indiquent que la trempe a provoqué une modification de morphologie non seulement en surface mais aussi à cœur [24].

Fig. 2. — Spectres de relaxation mécanique d'un échantillon de polyéthylène haute densité trempé depuis 130°C jusqu'à 15°C déterminés à température croissante ($\rightarrow$) et décroissante ($\leftarrow$) à la fréquence de 0,1 Hz. Tangente de l'angle de perte $\text{tg } \phi = f(T^\circ\text{C})$; ● à température croissante —●— ; ● à température décroissante —◆—. Module de rigidité $G = f(T^\circ\text{C})$ (exprimé en unités arbitraires (ua)) ; ● à température croissante —○— ; ● à température décroissante —◇—.

[Dynamic mechanical spectra for a quenched (from 130°C to 15°C) high density polyethylene sample at 0.1 Hz carried out at increasing temperature ($\rightarrow$) and decreasing temperature ($\leftarrow$). Loss tangent $\text{tg } \phi = f(T^\circ\text{C})$; ● at increasing temperature —●— ; ● at decreasing temperature —◆—. Storage modulus $G = f(T^\circ\text{C})$ (G in arbitrary units (ua)) ; ● at increasing temperature —○— ; ● at decreasing temperature —◇—.]

3.1.2.1 Effet de trempe. — Le spectre obtenu lors de la montée en température d'un échantillon de PEhd trempé se distingue de celui d'un échantillon de PEhd non traité thermiquement par les cinq faits suivants : — déplacement de l'ensemble du spectre vers les basses températures ; — diminution importante du module de rigidité, environ 30 %, dans l'intervalle de température étudié ; — augmentation de l'intensité des relaxations α et γ respectivement de 8 % et de 18 % environ ; — présence d'un pic de relaxation β d'amplitude modérée vers -75°C ; — apparition d'un pic d'anélasticité bien défini dans la région α et situé vers 60°C .

3.1.2.2 Cyclage thermique. — L'examen des spectres obtenus à température croissante et décroissante de cet échantillon trempé montre au cours du refroidissement les quatre modifications suivantes : — non réversibilité du maximum de $\text{tg } \phi$ vers 60°C ; — diminution de l'intensité de relaxation d'environ 10 % associée à une augmentation du module G de plus de 100 % dans la région α ; — diminution de l'intensité de la relaxation γ ; — déplacement du pic β vers les hautes températures.

3.2 CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — Les thermogrammes d'un échantillon non trempé sont représentés figure 3. Le pic endothermique, caractéristique de la fusion, est asymétrique vers les basses températures et se situe à 135 °C. Le pic exothermique, caractéristique de la cristallisation, est situé à 114 °C.

Fig. 3. — Endotherme de fusion et exotherme de cristallisation d'un échantillon de polyéthylène haute densité déterminés respectivement avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de 8 °C/min.

[Melting endotherm and crystallization exotherm for high density polyethylene performed respectively with heating rate and cooling rate of 8 °C/min.]

Les endothermes de fusion d'échantillons ayant subi des trempes à partir de différentes températures comprises entre 100 °C et 140 °C sont représentées figure 4. Ces traitements thermiques provoquent un « dédoublement du pic de fusion », un second pic apparaissant à la température à partir de laquelle la trempe a été effectuée. Par contre, l'aire globale sous le pic subit une diminution peu significative, les effets endothermes vers les basses températures étant exacerbés par les différents traitements thermiques. En revanche, les pics exothermiques de cristallisation ne sont pas affectés par les différentes trempes effectuées.

Le thermogramme d'un échantillon de PEhd non trempé ayant subi d'abord une montée lente en température (0,5 °C/min) depuis 20 °C jusqu'à 90 °C est représenté figure 5. Ce chauffage lent, préalable, se traduit par un élargissement du pic de fusion vers les basses températures et par une augmentation d'environ 10 % de l'aire sous le pic.

Fig. 4. — Endothermes de fusion d'échantillons de polyéthylène haute densité ayant subi, préalablement, une montée en température jusqu'à 110 °C (a), 125 °C (b), 130 °C (c) et 135 °C (d) suivie d'une trempe.

[Melting endotherms for high density polyethylene samples, quenched from (a) 110 °C, (b) 125 °C, (c) 130 °C and (d) 135 °C to 15 °C.]

Fig. 5. — Endotherme de fusion d'un échantillon de polyéthylène haute densité ayant subi, au préalable, une montée lente en température (0,5 °C/min) depuis 20 °C jusqu'à 90 °C (—) ; endotherme de fusion d'un échantillon non traité thermiquement (----).

[Melting endotherms for (—) slowly heated sample from 20 °C to 90 °C (0.5 °C/min) and (----) heated sample from 20 °C to 90 °C with a rate of 8 °C/min.]

4. Discussion.

4.1 EFFET DE TREMPE. — L'asymétrie des endothermes de fusion du PEhd, asymétrie exacerbée par la trempe, indique une distribution large des températures de fusion liée à la présence de cristallites de tailles différentes.

En effet, lors d'une trempe à une température $T < T_F$, les fluctuations thermiques peuvent entraîner la formation de cristallites, que nous supposons sphériques de rayon r . Dans ces conditions, l'enthalpie libre $G_c(r)$ de la phase cristalline formée s'écrit :

$$G_c(r) = G_c(\infty) + \gamma_{sl} A$$

où

$G_c(\infty)$ = enthalpie libre du cristal de rayon infini

γ_{sl} = énergie d'interface cristal-liquide

A = aire d'interface par unité de cristal = $2/r$

donc

$$G_c(r) = G_c(\infty) + 2 \gamma_{sl}/r.$$

A T_F , l'enthalpie libre de fusion s'écrit :

$$G_c(\infty) = H_c - T_F S_c = H_L - T_F S_l = G_l \quad (1)$$

où $H_c(H_l)$ et $S_c(S_l)$ sont respectivement l'enthalpie et l'entropie du cristal (liquide).

A $T(r)$

$$G_c(r) = 2 \gamma_{sl}/r + H_c - T(r) S_c = H_l - T(r) S_l \quad (2)$$

$$(2)-(1) \quad 2 \gamma_{sl}/r + (T_F - T(r)) S_c = (T_F - T(r)) S_l$$

donc

$$T_F - T(r) = 2 \gamma_{sl}/r \Delta S$$

avec

$$\Delta S = S_c - S_l$$

or, la chaleur latente de fusion volumique L est égale à $T_F \Delta S$

$$T(r) = T_F(1 - 2 \gamma_{sl}/r). \quad (3)$$

Ainsi, l'expression (3) montre que la taille des cristallites formées sera d'autant plus petite que la trempe est effectuée à une température plus basse.

D'autre part, la structure fine du thermogramme de fusion observée après trempe pourrait indiquer que la cristallisation non isotherme est induite par deux mécanismes de germination, homogène et hétérogène, apparaissant simultanément ou consécutivement [25]. Ainsi, pour des degrés de surfusions importants, la nucléation homogène prédomine et la croissance cristalline qui lui succède apparaît très rapidement. D'après Holden [25], les modifications du thermogramme de fusion induites par la trempe ne seraient pas liées uniquement à un mécanisme de fusion-recristallisation mais également à une élévation locale de température associée à une cristallisation rapide de l'échantillon (nucléation homogène).

La chute du module de rigidité observée après trempe est en accord avec les résultats rapportés par Mead et Porter [22]. En nous appuyant sur l'étude calorimétrique que nous avons réalisée, cette perte de rigidité de l'échantillon après trempe pourrait être causée, non seulement par une diminution (modérée) du taux de cristallinité mais surtout par une modification de la distribution de taille des cristallites. En effet, les petites cristallites jouent, à notre sens, le rôle de nœuds physiques au sein de la phase amorphe entre cristallites de taille plus importante. Leur diminution en nombre, provoquée par le chauffage préalable à 130 °C, serait, ainsi, à l'origine de la chute de module de rigidité observée. Le maximum du coefficient $\tan \phi$ (Fig. 2) situé vers 65 °C lors de la montée en température d'un échantillon trempé serait caractéristique, à notre avis, du phénomène de cristallisation rapide consécutive à la

germination homogène dont on a fait mention précédemment. La non-réversibilité de ce pic à température décroissante va dans le sens de cette interprétation. Il s'agirait, donc, d'un faux pic de relaxation.

D'autre part, le pic β peu défini dans le cas d'un échantillon non trempé se trouve développé après trempe. En d'autres termes, la diminution modérée et/ou la disparition des petites cristallites entraînerait/(aient) une augmentation significative de l'intensité de la relaxation liée à la transition vitreuse de la phase amorphe [7].

L'intensification de la relaxation subvitreuse γ après trempe peut être interprétée comme la conséquence d'une augmentation du nombre de segments de chaînes de la phase amorphe susceptibles d'être mobilisés de façon coordonnée. Une diminution de la cristallinité induite par la trempe irait dans le sens de cette interprétation. Cependant, la disparition des nœuds physiques, à taux de cristallinité constant, permettrait, également, d'expliquer l'augmentation de l'intensité de la relaxation γ : la mobilité des segments de chaînes se trouverait facilitée par la diminution du nombre des réticulations physiques.

Dans la région α , deux phénomènes de relaxation seraient présents [11-13]. Le premier serait lié à la déformation de régions paracristallines et/ou aux joints de grains, le second à la diffusion de défauts dans la phase cristalline [11-17]. Dans notre étude, l'augmentation de l'intensité de relaxation observée, après trempe, dans la région α se trouve être en contradiction, au moins partielle, avec l'interprétation de la relaxation α en termes de joints de grains et/ou de déformation des régions « paracristallines ». En effet, la trempe provoque une diminution du nombre des petites cristallites. Dans ces conditions, le rapport surface/volume des interfaces diminuerait également après trempe. Dans l'hypothèse où l'interface seule est responsable de la relaxation α , l'intensité de celle-ci devrait diminuer également. A notre sens, le mécanisme de relaxation lié aux interfaces se trouverait masqué par un phénomène de cristallisation de la phase amorphe apparaissant dans la région α au cours de la montée en température. Cette cristallisation pourrait conduire à la formation de petites cristallites très riches en défauts amplifiant la relaxation de type α_2 .

4.2 CYCLAGE THERMIQUE. — Les spectres de relaxation mécanique sont réalisés à vitesse de chauffage très lente. Or, l'examen des thermogrammes montre qu'une montée en température à vitesse réduite (Fig. 5) se traduit par une distribution des températures de fusion élargie vers les basses températures associée à une augmentation modérée du taux de cristallinité. A notre avis, l'augmentation du module de rigidité observée à température décroissante (après chauffage jusqu'à 90 °C) serait liée non

seulement à l'augmentation du taux de cristallinité mais également à un enrichissement en cristallites de taille réduite. Dans cette hypothèse, lors du refroidissement la transition vitreuse est repoussée vers les hautes températures : — déplacement du pic β de + 35 °C, la mobilité des segments de chaînes pouvant participer au phénomène de relaxation subvitreux et/ou leur nombre se trouvent réduits : — diminution de l'intensité de la relaxation γ . Par ailleurs, la réduction de l'intensité des phénomènes d'anélasticité dans la région α , au cours du refroidissement, ne conforte pas l'interprétation de ces mécanismes en termes de déformation des interfaces. En effet, le développement de nouvelles petites cristallites dans cette région α devrait conduire à une augmentation relative du rapport surface/volume des interfaces et par conséquent à une augmentation de l'intensité de la relaxation α .

5. Conclusions.

La trempe d'un échantillon de PEhd depuis 130 °C provoque une diminution significative du module de rigidité en torsion ainsi qu'une augmentation notable des relaxations γ et β . A notre sens, ce traitement thermique conduirait à une diminution, en nombre, des cristallites de taille réduite qui jouent le rôle de nœuds physiques au sein de la phase amorphe. Cette

interprétation, qualitative, des modifications morphologiques induites par la trempe, mériterait, cependant, d'être appuyée par une analyse quantitative. En effet, lors de la trempe, un gradient thermique s'installe au sein du PEhd, du fait de la mauvaise conductibilité de celui-ci. Ce gradient de température doit induire, par là même, une morphologie différente à cœur et en surface. Or, comme en torsion, ce sont les fibres les plus externes qui conditionnent de façon préférentielle le comportement dynamique du matériau, un changement de structure notable dans les couches les plus superficielles explique, pour l'essentiel, la variation importante du module après trempe. L'analyse quantitative de ce « gradient de cristallinité » dû à la trempe sera l'objet d'une prochaine étude.

Dans l'intervalle de température (0 °C-80 °C), se superposerait aux mécanismes de relaxation α , classiquement décrits [11-14], un phénomène lié à la formation de petites cristallites. Cette interprétation est appuyée par l'analyse calorimétrique. Cette cristallisation se traduit, à température décroissante, par une augmentation du module de rigidité et une diminution de l'intensité des relaxations α , β et γ .

L'évolution de la morphologie en fonction de la température et des traitements thermiques pourrait être à l'origine de l'écart à la simplicité rhéologique de la relaxation α [26].

Bibliographie

- [1] MCCRUM, N. C., READ, B. E. and WILLIAMS, G., *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids* (Wiley Press, London) 1967.
- [2] SAITO, N., IWAYANAGY, S., OKANO, K. and HIDEISHIMA, T., *Solid State Physics* (Seitz and Turnbull Eds. Academic, New York) 14, 1963, p. 344.
- [3] FAUCHER, J. A. and KOLESKE, J. V., *Polymer* **9** (1968) 45.
- [4] PERENA, J. M. and FATOU, J. M. G., *An. Fisica* **68** (1972) 207.
- [5] NIELSEN, L. E., *J. Polym. Sci.* **22** (1960) 357.
- [6] KLINE, D. E., SAUER, J. A. and WOODWARD, A. E., *J. Polym. Sci.* **22** (1956) 455.
- [7] BOYD, R. H., *Macromolecules* **17** (1984) 903.
- [8] SCHATZKI, T. F., *J. Polym. Sci.* **57** (1962) 496.
- [9] SAYRE, J. A. and BOYD, R. H., *J. Polym. Sci. Phys. Ed.* **16** (1978) 1739.
- [10] MCCALL, D. W., *Molecular dynamics and structure of solids* (Natl. Bur. Stand. Spec. Plu. 301 R. S. Couter and Rush Ed., U.S. GPO Washington) 1969.
- [11] KAKIZAKI, M., KAKUDATE, T. and HIDEISHIMA, T., *J. Polym. Sci.* **23** (1985) 809.
- [12] IWAYANAGI, S., *Abstr. Int. Cong. Rheol. Kyoto* (1968) 40.
- [13] MCCRUM, N. C. and MORRIS, E. L., *Proc. Roy. Soc. A* **292** (1966) 506.
- [14] HIDEISHIMA, T. and KAKIZAKI, M., *Rept. Prog. Polym. Phys. Japan* **8** (1965) 289.
- [15] KAJIYAMA, T., OKADA, T., SAKODA, A. and TAKAYANAGI, M., *J. Macromol. Sci. Phys. B* **7** (3) (1973) 583.
- [16] HOSEMAN, V. R., WILKE, W. and BALTA-CALLEJA, F. J., *Acta Cryst.* **21** (1966) 118.
- [17] RENEKER, D. H. and MAZUR, J., *Polymer* **23** (1982) 401.
- [18] JANG, Y. T., PARIKH, D. and PHILLIPS, P. J., *J. Polym. Sci.* **23** (1985) 2483.
- [19] CAPACCIO, G., CLEMENTS, J., HINE, P. J. and WARD, I. M., *J. Polym. Sci. Phys. Ed.* **19** (1981) 1435.
- [20] SMITH, J. B., MANUEL, A. J. and WARD, I. M., *Polymer* **16** (1975) 57.
- [21] ILLERS, K. H., *Angew., Makromol. Chem.* **12** (1970) 89.
- [22] MEAD, W. T. and PORTER, R. S., *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 4278.
- [23] ETIENNE, S., CAVAILLE, J. Y., PEREZ, J. and SALVIA, M., *Rev. Sci. Instrum.* **53** (1982) 1261.
- [24] STEIN, R. S., *Static and Dynamic properties of the polymeric solid state*, R. A. Dethrick, R. W. Richards Eds. (D. Reidel Publishing Co, Boston) 1982, p. 109.
- [25] HOLDEN, H. W., *J. Polym. Sci.* **6** (1964) 53.
- [26] PERENA, J. M. and FATOU, J. M. G., *An. Fisica* **70** (1974) 348.