

УДК 541.6:539.382:621.3.0.11.3

**О КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ПРОЦЕССАМИ  
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ  
И РЕЛАКСАЦИОННЫМИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ПОТЕРЯМИ  
В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ**

*A. M. Арьев, A. B. Сотников*

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) относится к числу наиболее изученных полимеров. Ряд работ [1—16] посвящен исследованию структуры и влияния ориентационной вытяжки и термообработки на структуру и физические свойства этого полимера.

При отжиге во всем объеме пленки ПЭТФ, не подвергавшейся травлению, образуются кристаллические сростки. Их температура плавления, определенная по исчезновению двойного лучепреломления, равна 245°, что близко к температуре плавления ПЭТФ 255—264° [17].

Является закономерной постановка вопроса о наличии и характере корреляции между процессами образования и разрушения таких сростков, с одной стороны, и процессами диэлектрической релаксации — с другой. Для решения указанной задачи представляется целесообразным идти двумя путями: 1) подвергнуть пленку ПЭТФ термообработке; 2) деформировать ее, например растянуть.

Термообработку проводили в специальной камере, позволяющей программировать скорость подъема и снижения температуры. Была выбрана скорость нагрева 0,5 град/мин и скорость охлаждения 1,5 град/мин, максимальная погрешность при измерении температуры  $\pm 0,05^\circ$ . Температуру термообработки выбирали с таким расчетом, чтобы охватить интервал кристаллизации полимера с учетом результатов [18]. Продолжительность выдержки при температуре термообработки во всех случаях 3 часа.

В исходном состоянии исследуемая пленка (толщина  $25 \pm 1 \text{ мк}$ ) обладала высокой кристалличностью. Определенная рентгенографически она составляла 77%, а по спектроскопическим данным — 71%.

Рентгенографическое определение кристалличности проводили методом Херманса — Вейдингера [19, 20], используя  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение с никелевым фильтром на аппарате УРС-50И; спектроскопическое выполняли на приборе ИКС-14А согласно [21—23].

При флотационном определении плотности принимали плотность аморфного ПЭТФ, равной 1,335 [21]; использовали методику [24—30]. При измерении  $\text{tg } \delta$  использовали куметр «Тесла». Погрешность измерения добротности  $\leqslant 5\%$ .

Следует отметить, что положение максимумов на графиках температурного хода диэлектрических потерь и их высота, полученные нами, вполне соответствуют литературным данным [31, 32].

Вплоть до температур, близких к 180°, т. е. в области наибольшей скорости кристаллизации, степень кристалличности ПЭТФ, определенная рентгенографически и спектрографически, при термообработке не только не растет, но даже уменьшается. При дальнейшем повышении температуры отжига она начинает возрастать.

Определенные по полуширине пика на рентгенограмме относительные размеры кристаллитов до  $180^\circ$  остаются практически неизменными, а с  $200^\circ$  — довольно быстро растут (рис. 1).

Плотность полимера с повышением температуры термообработки почти непрерывно растет, хотя и с разной скоростью в различных интервалах

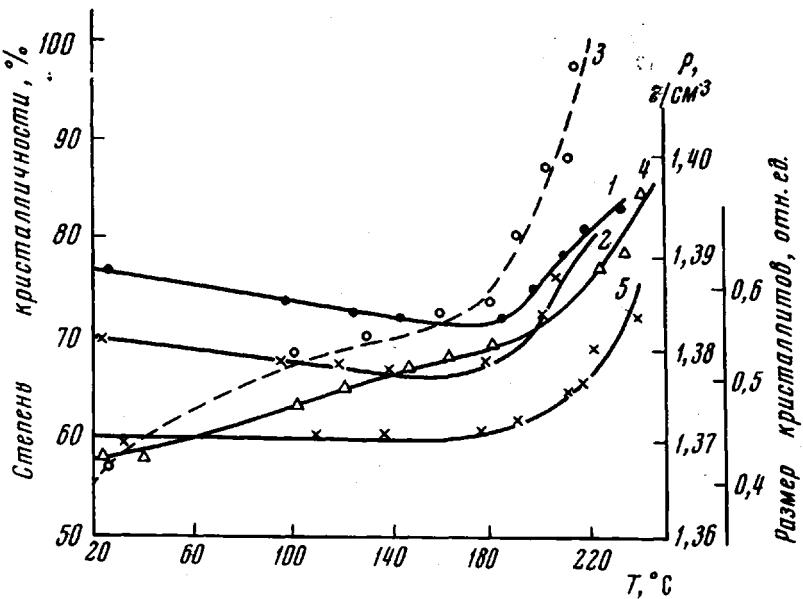


Рис. 1. Зависимость кристалличности, плотности и величины кристаллов от температуры отжига:

1 — кристалличность, определенная рентгенографически; 2 — методом ИК-спектроскопии;  
3 — по плотности; 4 — плотность; 5 — величина кристаллов

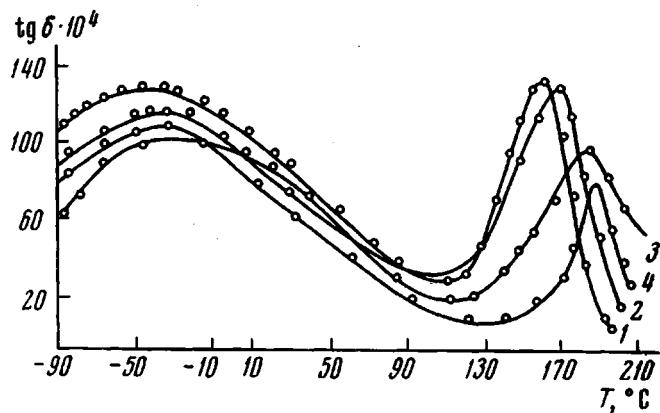


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрических потерь исходной пленки ПЭТФ (1) и пленок, термообработанных в течение 3 час. при  $125^\circ$  (2),  $180^\circ$  (3) и  $205^\circ$  (4)

температуру. Наибольшая скорость ее роста достигается при температурах, превышающих  $180^\circ$ . Известно, что плотность и кристалличность связаны между собой линейно и, следовательно, различные методы определения кристалличности приводят к разным результатам. Причиной указанного противоречия является то обстоятельство, что различные методы определения кристалличности дают оценку развития этого процесса на разных уровнях структурообразования. Естественно, что количественные характеристики развития различных процессов могут не совпадать.

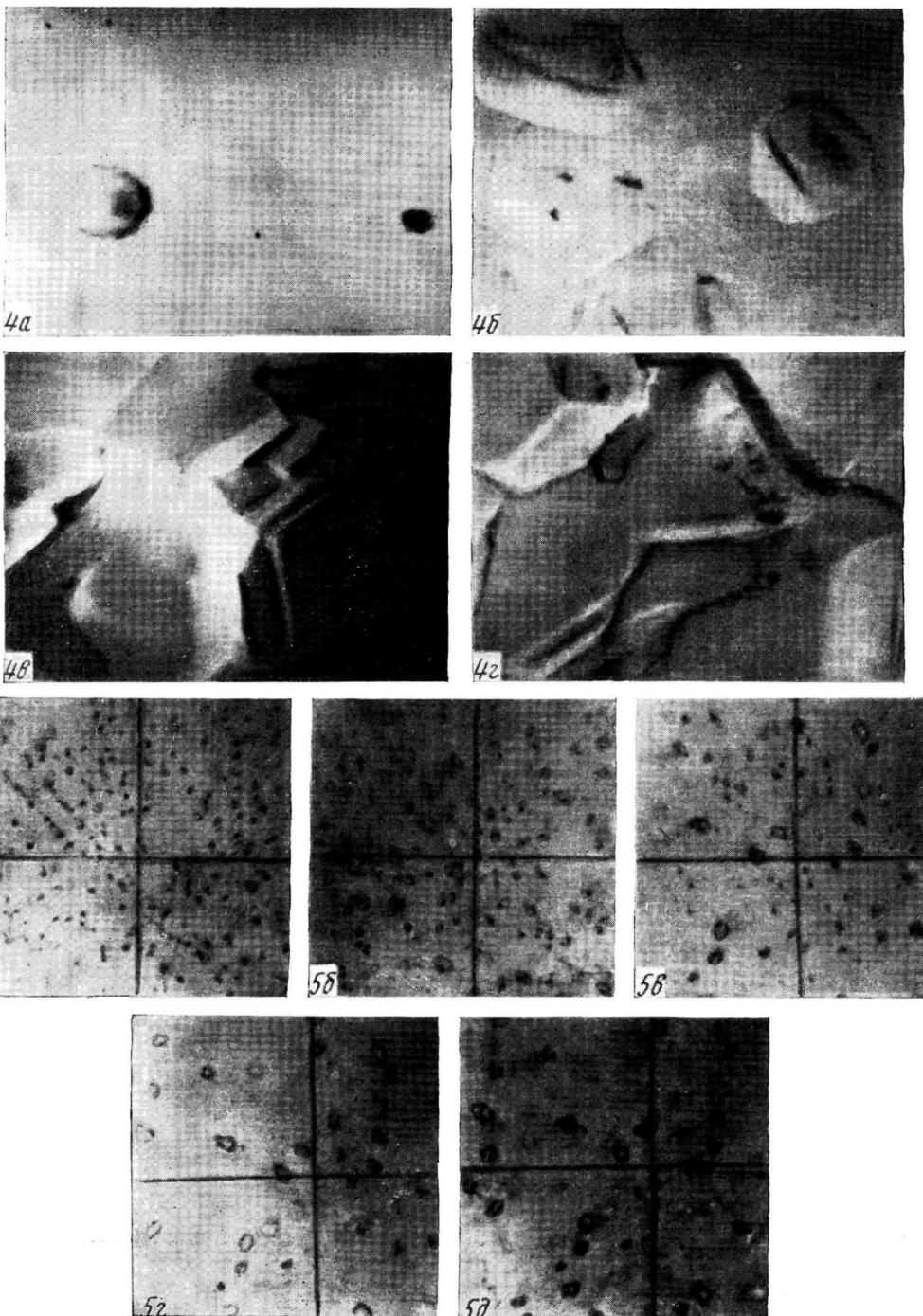


Рис. 4. Надмолекулярная структура исходного ПЭТФ (а) и пленки, термообработанной в течение 3 час. при 125 (б); 180° (в) и 210° (г) ( $\times 15\,000$ , угольная реплика, оттененная хромом)

Рис. 5. Надмолекулярная структура пленки ПЭТФ, термообработанной при 180° при различных выдержках: а — 1; б — 24; в — 48; г — 96 и д — 216 час.

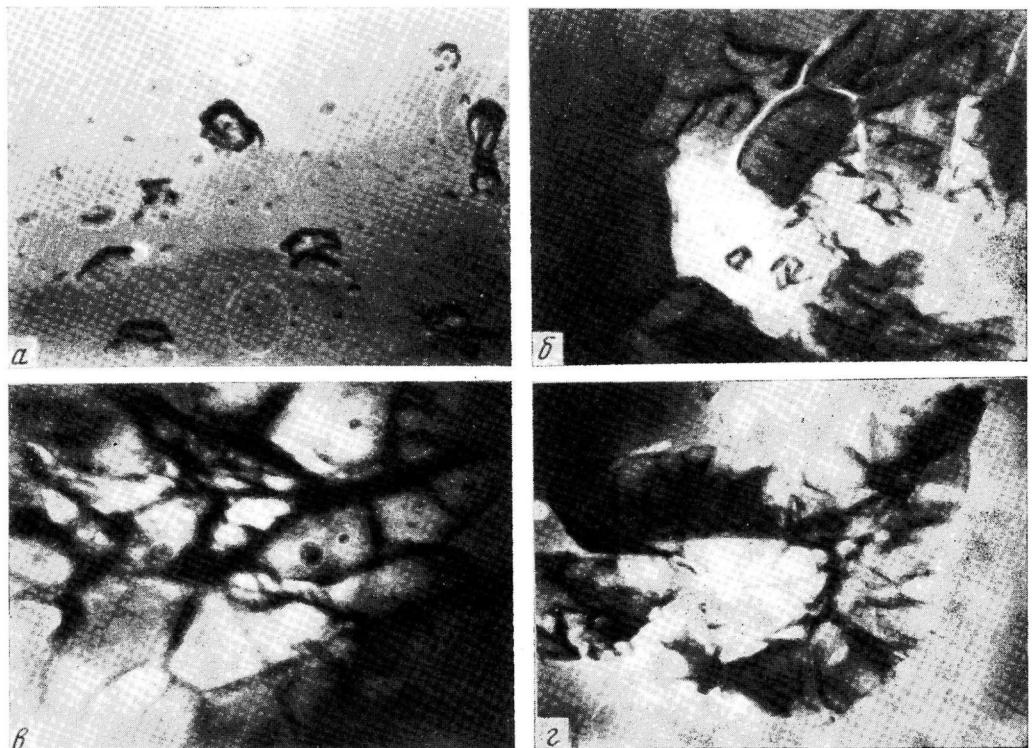


Рис. 7. Микроструктура пленки ПЭТФ при разных степенях растяжения ( $\times 15\ 000$ ):  
а — 5; б — 15; в — 20 и г — 30%

Для того, чтобы выяснить, какие физические процессы играют главную роль в том или ином температурном интервале термообработки ПЭТФ, обратимся к данным диэлектрических измерений.

По мере повышения температуры термообработки положение низкотемпературного максимума диэлектрических потерь смещается сначала в сторону более низких температур, а когда температура термообработки превышает  $180^\circ$ , в сторону высоких температур. Абсолютная величина диэлектрических потерь в этом максимуме с повышением температуры термообработки уменьшается (рис. 2). Поскольку, как известно, низкотемпературный максимум соответствует высокочастотным релаксационным процессам и отвечает за релаксации полярных групп в аморфных областях [31, 32], то полученный результат может свидетельствовать об увеличении порядка в аморфных областях.

Второй максимум относится к низкочастотным релаксационным потерям, соответствует релаксационным дипольно-сегментальным потерям и связан с кристаллическими участками. Можно представить себе, что дипольно-сегментальные потери в основном возникают за счет релаксации сегментов макромолекул вблизи поверхности кристаллических областей, а также в дефектных частях кристаллических областей. По этой причине абсолютная величина дипольно-сегментальных потерь должна зависеть от протяженности границ кристаллических областей или, точнее, от отношения суммарной поверхности кристаллических областей к их объему. Тот факт, что при термообработке при температурах ниже  $180^\circ$  эти потери уменьшаются, а выше  $180^\circ$  растут, свидетельствует, очевидно, о том, что в интервале температур  $20-180^\circ$  отношение суммарной поверхности кристаллических областей к их объему уменьшается, а при более высоких температурах растет. Этого не могло быть в том случае, если бы в интервале  $20-180^\circ$  основным процессом был процесс образования новых центров кристаллизации.

Пользуясь известным методом Коул-Коула, были построены круговые диаграммы и найдены параметры распределения времен релаксации. Оказалось, что как для низкотемпературного максимума диэлектрических потерь, так и для высокотемпературного максимума в интервале температур  $20-170^\circ$  параметр  $\alpha$  растет, а при более высоких температурах уменьшается (рис. 3).

Процессы образования новых кристаллов, как и всякие процессы, приводящие к уменьшению однородности среды, должны вызывать увеличение числа наборов времени релаксации, а значит и уменьшение параметра  $\alpha$  [31, 32]. Таким образом, в интервале температур  $20-170^\circ$  мы имеем процессы, приводящие к увеличению однородности структуры исследуемого полимера. Диаграмма Коул-Коула, построенная по низкотемпературным максимумам, показывает, что при повышении температуры термообработки до  $180^\circ$  набор времен релаксации сужается. Отсюда следует, что упорядоченность в аморфных областях увеличивается.

Этот результат расходится с утверждением [18] о том, что в интервале  $100-140^\circ$  происходит нарушение порядка в аморфных областях ПЭТФ. По нашим данным упорядочение в аморфных областях происходит во всем интервале температур термообработки  $100-180^\circ$ .

При более высоких температурах отжига набор времен релаксации расширяется, порядок в аморфных областях уменьшается. Это может иметь место при кристаллизации из аморфной фазы.

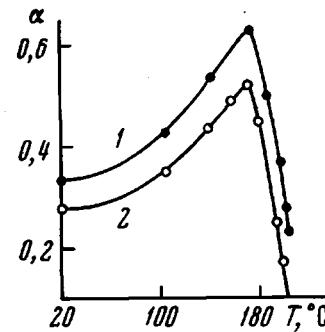


Рис. 3. Зависимость величины параметра  $\alpha$  от температуры отжига.  $\alpha$  определяли по низкотемпературному (1) и высокотемпературному (2) максимумам диэлектрических потерь

Рост  $\alpha$ , определенного по низкочастотным релаксационным максимумам, свидетельствует, очевидно, об увеличении степени порядка в кристаллической фазе за счет слияния мелких кристаллитов друг с другом и с крупными кристаллитами, что и дает уменьшение отношения поверхности к объему, а также упорядочение внутри самих кристаллических областей.

Приведенные данные очень хорошо коррелируют с тем, что дают непосредственные наблюдения в поляризованном свете и с помощью электронного микроскопа.

В области высоких температур термообработки параметр  $\alpha$  уменьшается, что соответствует образованию новых центров, кристаллизующихся из аморфной фазы, уменьшению ее однородности и уменьшению размеров сферолитов за счет большой энергии теплового движения.

Таблица 1  
Активационные характеристики ПЭТФ при разных температурах отжига

Температура термообработки, °С	$\Delta F$ , ккал/моль	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta S$ , кал/град	Наивероятнейшее время релаксации, сек <sup>-1</sup>
По наклону прямой 1				
25	9,1	11	8,9	$6,4 \cdot 10^{-5}$
125	8,9	10	6,9	$8,8 \cdot 10^{-6}$
180	9,0	11	6,4	$2,0 \cdot 10^{-6}$
205	8,6	10	5,4	$2,0 \cdot 10^{-7}$
По наклону прямой 2				
25	40	68	64	
125	39	62	53	
140	37	64	52	
180	35	58	51	
205	40	62	56	
210	44	72	63	

Величины  $\Delta F$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ , вычисленные в соответствии с [33, 34] по наклону прямой 2 рис. 3, характеризуют дипольно-сегментальные потери (табл. 1).

Абсолютное значение активационных характеристик, вычисленных из наклона прямой 1 рис. 3, оказывается типичным для дипольно-групповых потерь, а их постоянство говорит о том, что в данном интервале температур термообработки процессы образования новых кристаллов, по крайней мере, не являются основными. Если бы в данном интервале температур имело место интенсивное кристаллообразование, то термодинамические характеристики должны были бы быстро возрастать.

В интервале температур термообработки 20—180° наблюдается медленное, слабо выраженное убывание  $\Delta F$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ . Этот результат дает еще одно подтверждение отсутствия выраженного процесса образования кристаллов в ПЭТФ при его обработке в данном интервале температур. Увеличение температуры термообработки до 210° приводит к возрастанию численных значений активационных величин. Эти величины становятся больше исходных. Следовательно, если ПЭТФ термообрабатывается при температурах, превышающих 200°, то при этом развивается кристаллизация из аморфной фазы.

С повышением температуры термообработки наивероятнейшее время релаксации  $\tau$  уменьшается. Особенно быстро оно уменьшается при температурах термообработки, превышающих 180°. Действительно, в интервале температур 125—180° ( $\Delta T = 55^\circ$ )  $\tau$  уменьшилось примерно в четыре раза,

а в интервале температур термообработки  $180-205^\circ$  ( $\Delta T = 25^\circ$ ) — в десять раз. Видимо, в этом интервале температур произошли качественные изменения в механизме релаксационных процессов.

Сопоставление результатов всех методов исследования приводит к выводу о том, что термообработка ПЭТФ при температурах ниже  $180^\circ$  приводит к увеличению степени порядка как в аморфных, так и в кристаллических областях, но не к образованию новых центров кристаллизации. Их образование идет интенсивно только при более высоких температурах отжига.

Возник вопрос о том, действительно ли кристаллические сростки, которые в процессе термообработки по мере возрастания ее температуры растут и усложняются, после достижения определенной температуры начинают распадаться на более мелкие кристаллические образования или же при достаточно высокой температуре образование таких сложных агрегатов просто невозможно из-за большой энергии теплового движения. С целью решения поставленной задачи пленка ПЭТФ в исходном состоянии была заложена в термостатирующую камеру и термообрабатывалась непосредственно под микроскопом. Температуру понижали ступенчато с выдержкой на каждой ступени по 3 часа. Рис. 4 показывает рост и усложнение кристаллических агрегатов вплоть до  $200^\circ$ . С момента достижения этой температуры наблюдается постепенный распад крупных сростков и, наконец, при температурах отжига, превышающих  $245^\circ$ , в поле зрения микроскопа совсем не видно крупных сростков.

Выбор температур длительного отжига диктуется следующими, ранее установленными, фактами. Температура  $125^\circ$  лежит в той области, где доминируют процессы упорядочения в обеих фазах и процесс агрегации, но нет кристаллизации из аморфной фазы;  $180^\circ$  — является пограничной температурой, а  $200^\circ$  — относится к той области температур, в которой доминирует процесс кристаллизации из аморфной фазы. На рис. 5 приведены микрофотографии одного и того же места пленки, подвергнутой термообработке при  $180^\circ$ . Друг от друга они отличаются продолжительностью термообработки при этой температуре. Характер видимой в поляризационный микроскоп картины изменяется уже к концу первого часа термообработки. Наряду с образованиями правильной формы появляются и такие образования, которые могут возникнуть вследствие беспорядочного объединения нескольких более мелких. Процесс агрегации кристаллов продолжается в течение первых 2 суток после начала термообработки при  $180^\circ$  (рис. 5, а—в). Дальнейшая термообработка при  $180^\circ$  (рис. 5, г, д) не дает существенного изменения геометрических размеров видимых образований. Аналогичная картина наблюдалась нами также при  $125$  и  $200^\circ$ .

Из табл. 2 видно, что некоторое увеличение кристалличности и размеров кристаллитов имеет место только при весьма длительной термообработке. Плотность  $\rho$ , определенная флотационным методом, непрерывно растет, хотя и с разными скоростями в различных интервалах температур. Скорость роста плотности тем больше, чем выше температура термообработки.

Развитие процесса кристаллизации, естественно, вызывает и уменьшение тангенса угла диэлектрических потерь. Характер изменения  $\operatorname{tg} \delta$  в зависимости от продолжительности термообработки существенно зависит от той температуры, при которой производилась термообработка (рис. 6). Быстрое уменьшение  $\operatorname{tg} \delta$  с увеличением продолжительности отжига при  $200^\circ$  хорошо коррелирует с развитием процесса кристаллизации из аморфной фазы при этой температуре.

При непродолжительной термообработке при  $180^\circ$  основными процессами являются процессы агрегации кристаллических образований, упорядочения в аморфных и кристаллических областях, но не процесс образования новых центров кристаллизации. При продолжительной (свыше 2 суток) термообработке основным кристаллизационным процессом становится процесс образования новых центров кристаллизации.

Таблица 2

Зависимость плотности и кристалличности пленок ПЭТФ от продолжительности термообработки

T, °C	Время, часы	ρ, г/см³	Кристалличность, %			Размеры кристаллитов, отн. ед.
			по плотности	по ИК-спектрам	рентгенографически	
100	24	1,3736	65	63	75	—
100	48	1,3736	65	63	76	—
100	96	1,3744	67	64	78	—
100	216	1,3744	67	64	78	—
125	3	1,3736	65	65	75	—
125	24	1,3736	65	67	76	—
125	48	1,3744	67	68	78	—
125	120	1,3744	67	69	77	—
125	168	1,3748	67	69	80	—
180	1	1,3772	71	65	73	—
180	3	1,3785	73	65	73	—
180	6	1,3782	73	65	74	51
180	8	1,3795	74	65	74	—
180	12	1,3798	75	65	74	—
180	24	1,3800	75	65	73	51
180	36	1,3802	75	65	73	—
180	48	1,3805	76	69	74	52
180	60	1,3810	77	69	77	—
180	72	1,3815	77	70	77	—
180	84	1,3822	78	70	79	—
180	96	1,3825	83	78	81	54
180	216	1,3872	86	74	85	54
200	24	1,3875	86	68	76	52
200	48	1,3928	94	70	78	—
200	96	1,3948	97	72	80	54
200	216	1,4020	74	86	55	—

Согласованность в изменении кристалличности, определенной рентгенографически и по плотности при термообработке продолжительностью свыше 2 суток, свидетельствует о том, что в этом случае кристаллизационные процессы шли на всех уровнях примерно одинаковым образом.

**Деформация.** В работах [35—46] изучалось влияние деформации растяжения на структуру и различные, в том числе и диэлектрические, свойства полимеров и, в частности, ПЭТФ. В большинстве случаев при этом рассматривалось одноосное растяжение, а ПЭТФ специально аморфи-

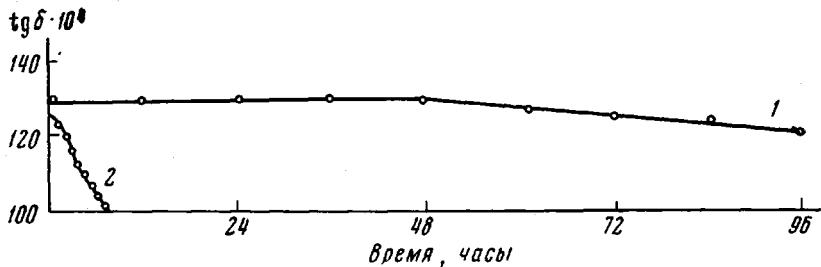


Рис. 6. Изменение абсолютной величины тангенса угла диэлектрических потерь в зависимости от длительности термообработки при 180° (1) и 200° (2)

зировали для получения низкой степени кристалличности. Кристаллических сростков авторы указанных работ не наблюдали. Представляет интерес сопоставить влияние деформации плоскорадиального растяжения на состояние обнаруженных нами сростков и диэлектрические потери ПЭТФ.

Была построена специальная установка, позволяющая осуществлять плоскорадиальное растяжение пленок в вакууме в широком интервале температур и скоростей с изменением  $\text{tg} \delta$  в процессе растяжения. Процессы

Таблица 3

Изменение  $\tan \delta$ , кристалличности и плотности ПЭТФ при растяжении в зависимости от температуры отжига

Temperatura, °C		$\tan \delta \cdot 10^4$		Степень кристалличности, определенная рентгенографически, %		$\rho, \text{g/cm}^3$		
отжига	растяже-	до растя- жения	после растя- жения	до растя- жения	после растя- жения	до растя- жения	после растя- жения	
Исходный	25	171	138	77	76	1,3675	1,3379	
	125	168	157	74	75	1,3770	1,3791	
	125	165	149	76	78	1,3778	1,3796	
	180	158	150	73	75	1,3785	1,3808	
	180	170	101	92	74	1,3791	1,3813	
	200	25	118	115	75	1,3810	1,3820	
	200	175	96	84	76	1,3815	1,3829	
	205	25	117	113	78	81	1,3872	1,3889
	205	175	110	102	79	82	1,3881	1,3894

разрушения крупных кристаллических сростков отчетливо видны уже при деформации порядка 30%. Этим и определялась предельная степень растяжения исследуемой пленки, принятая в настоящей работе.

Если такой деформации подвергается пленка, не проходившая отжига, то изменяется только абсолютная величина, но не положение максимума диэлектрических потерь;  $\tan \delta$  при растяжении увеличивается. Кристалличность, определенная рентгенографически для исходного и растянутого полимеров, практически одинакова. Нет существенного изменения и в плотности (табл. 3).

Полученные данные подтверждают отсутствие глубоких структурных изменений в пленке ПЭТФ, растянутой в исходном состоянии при степени растяжения порядка 30%.

Наблюдаемое изменение  $\tan \delta$  в этом случае, по-видимому, определяется в основном энтропийными процессами.

Определенный по диаграмме Коул-Коула параметр распределения времен релаксации  $\alpha$  при деформации растяжения исходной пленки изменяется: у исходного образца ПЭТФ он равен 0,28, у растянутого — 0,45. Как для дипольно-группового, так и для дипольно-сегментального движения параметр  $\alpha$  после растяжения увеличивается не меньше, чем в 1,6 раза. Увеличение параметра  $\alpha$ , как известно, связано с уменьшением ширины спектра времен релаксации. В данном случае оно может быть связано с энтропийными процессами — процессами ориентации полимерных цепей при растяжении.

Термообработанные пленки ПЭТФ. Как видно из табл. 3 в интервале температур отжига 100—205°  $\tan \delta$  ПЭТФ при растяжении уменьшается при всех температурах деформации. Абсолютная величина изменения  $\tan \delta$  при деформации у термообработанных пленок ПЭТФ оказалась значительно меньше, чем у нетермообработанных. Чем выше температура термообработки, тем меньше абсолютная величина изменения  $\tan \delta$  при деформации растяжения (табл. 4).

Кристалличность, определенная рентгенографически, у термообработанных пленок ПЭТФ при деформации изменяется очень мало, но в сторону возрастания. Плотность у термообработанных пленок после деформации выше, чем до деформации.

Когда деформируется пленка ПЭТФ, прошедшая термообработку, в ней, вероятно, идет не только процесс упорядочения в аморфной и кристаллической фазах, но и процесс кристаллизации из аморфной фазы под действием силового поля. Естественно, что при этом  $\tan \delta$  должен уменьшаться. Уменьшение  $\tan \delta$  по указанным причинам, очевидно, происходит быстрее и пре-

валирует над его энтропийным ростом. Отсюда результирующее уменьшение  $\text{tg } \delta$  при деформации таких пленок. При достаточно больших степенях деформации сростки начинают разрушаться. Этот процесс хорошо виден из рис. 7, представляющего видимую с помощью электронного микроскопа картину постепенного разрушения сростков на разных этапах растяжения. При малых деформациях в сростках образуются трещины, которые постепенно расширяются (рис. 7, б, в) и в конце концов он распадается на ряд осколков (рис. 7, г). Это позволяет предполагать, что сростки являются

Таблица 4

Изменение  $\text{tg } \delta$ , плотности и кристалличности при деформации растяжения на 30%

Temperatura отжига, °C	$\frac{ \Delta \text{tg } \delta }{\text{tg } \delta} \cdot 100\%$	$\rho, \text{г/см}^3$		Кристалличность, определенная рентгенографически, %	
		до растяжения	после растяжения	до растяжения	после растяжения
20	14	1,3680	1,3700	77	79
125	11	1,3778	1,3796	76	78
180	4	1,3791	1,3813	73	75
205	2,5	1,3881	1,3894	79	82

центрами концентрации напряжений в растягиваемой пленке. Ранее в этой статье было показано, что процесс агрегации связан с уменьшением диэлектрических потерь. Естественно, что противоположный ему процесс разрушения агрегатов, приводящий к увеличению отношения площади поверхности кристаллитов к их объему, должен вызывать увеличение диэлектрических потерь. У термообработанных пленок деформации, превышающие некоторую величину  $a$ , приводят уже не к уменьшению, а к увеличению  $\text{tg } \delta$ . Для пленок, термообработанных при  $125-180^\circ$ ,  $a = 10\%$ ; для температуры термообработки  $205^\circ$   $a$  близка к 5 %. По-видимому, при таких деформациях начинается разрушение сростков, что и приводит к росту  $\text{tg } \delta$ . В результате, абсолютная величина изменения  $\text{tg } \delta$  у термообработанных пленок оказывается значительно меньше, чем у нетермообработанных. Скорость деформации не влияет на характер зависимости  $\text{tg } \delta$  от степени деформации.

Параметр распределения времен релаксации  $\alpha$  при деформации плоскорадиального растяжения термообработанных пленок возрастает с 0,56 до 0,68 (температура отжига  $180^\circ$ ). Однако это увеличение значительно меньше, чем для пленок, не проходивших термообработку. В процессе кристаллизации полимеров параметр  $\alpha$  уменьшается [46]. Естественно, что при разрушении сростков он должен расти. Оба указанные процессы в той или иной степени взаимокомпенсируют друг друга. Отсюда и уменьшение изменения параметра  $\alpha$  при деформации по сравнению с тем, что имеет место для нетермообработанной пленки.

Когда термообработка приводит к развитию кристаллизации из аморфной фазы (температуры, превышающие  $180^\circ$ ) все активационные характеристики возрастают. Так, для исходной пленки  $\Delta H = 68$ ;  $\Delta F = -40 \text{ ккал/моль}$ ,  $\Delta S = 64 \text{ кал/град}$ ,  $\tau = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ сек}^{-1}$ ; для деформированной пленки  $\Delta H = 37$ ,  $\Delta F = 29 \text{ ккал/моль}$ ,  $\Delta S = 20 \text{ кал/град}$ ,  $\tau = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ сек}^{-1}$ .

Как видно, деформация образца, подвергнутого плоскорадиальному растяжению, приводит к резкому уменьшению энтропии, теплосодержания и свободной энергии.

Уменьшение численного значения таких характеристик должно свидетельствовать о наличии процесса, обратного кристаллизации,— процесса

разрушения имеющихся в пленке кристаллов. Микрофотографии, полученные в поляризованном свете, и электронно-микроскопические снимки действительно показывают разрушение кристаллических сростков в процессе деформации.

### Выводы

1. Показано, что обнаруженные в пленке полиэтилентерефталата (ПЭТФ) кристаллические сростки оказывают существенное влияние на релаксационные процессы в этом полимере.

2. Результаты диэлектрических измерений и структурных исследований хорошо коррелируют с такими физическими процессами, как слияние мелких кристаллов в крупные агрегаты при термообработке при 125—170°, их разрушение при термообработке при температурах, превышающих 180° или при механической деформации плоскорадиального растяжения. Крупные кристаллические агрегаты существенно влияют на прохождение релаксационных процессов в ПЭТФ.

Ворошиловградский машиностроительный  
институт

Поступила в редакцию  
3 VI 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. Schmidt, J. Polymer Sci., A1, 1271, 1963.
2. Д. Я. Цвакин, Высокомолек. соед., 5, 129, 1963.
3. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цвакин, Л. З. Роговина, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 267.
4. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 2046, 1966.
5. A. Keller, J. Polymer Sci., 21, 363, 1956.
6. R. Bonart, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 199, 136, 1964.
7. В. А. Марихин, А. И. Слудкер, А. А. Ястребецкий, Физика твердого тела, 4, 2534, 1962.
8. Д. Я. Цвакин, Л. Г. Казарян, Седьмой международный конгресс и симпозиум по росту кристаллов, изд-во «Наука», 1966, стр. 222.
9. C. J. Speerchneider, H. Lic, J. Appl. Phys., 33, 1871, 1962.
10. Т. И. Соголова, Диссертация, 1963.
11. В. А. Кагин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 27, 1325, 1953.
12. П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова, Высокомолек. соед., 1, 324, 1959.
13. X. Hisano, F. Saburo, Я. Кохей и др., Kobunsi karaki Chem. High. Polymer, 21, 97, 1964.
14. L. Jamachita, J. Polymer Sci., A3, 3, 1965.
15. R. St. Manley, J. Polymer Sci., 36, 361, 1959.
16. Ю. Я. Томашпольский, Ю. А. Зубов, Г. С. Маркова, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 154.
17. А. М. Арьев, В. В. Мерзляков, А. В. Сотников, Отраслевая технология машиностроения. Термическая обработка полимерных материалов, Цинтихимнефтемаш, ХМ-9, 1966.
18. J. Noyuo, H. Asuhuns, Kobunsi karaki Chem. High. Polymer, 21, 337, 1964.
19. P. H. Hermans, A. Weidinger, Makromolek. Chem., 44/46, 24, 1961.
20. A. Weidinger, P. H. Hermans, Makromolek. Chem., 50, 98, 1961.
21. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, изд-во «Химил», 1965.
22. R. G. Miller, H. A. Willis, J. Polymer Sci., 19, 485, 1956.
23. A. Miyake, J. Polymer Sci., 38, 479, 497, 1959.
24. Н. В. Михайлов, Н. Н. Завьялова, В. О. Горбачева, Химич. волокна, 1960, № 1, 19.
25. R. F. Bayer, R. S. Spenser, J. Polymer Sci., 1, 249, 1946.
26. L. H. Tung, W. C. Taylor, J. Polymer Sci., 17, 441, 1955.
27. M. H. Fortuin, J. Polymer Sci., 45, 505, 1960.
28. L. H. Tung, W. C. Taylor, J. Polymer Sci., 21, 144, 1956.
29. L. H. Tung, W. C. Taylor, J. Polymer Sci., 19, 598, 1956.
30. А. Голик, Н. А. Рындич, М. Ю. Кучинка, С. Ф. Соколовская, Укр. физич. ж., 1964, № 7, 790.
31. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., 1, 9, 1959.
32. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Успехи химии, 29, 864, 1960.
33. С. Глестон, К. Лейдель, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948.

34. Г. И. Сканави, А. Н. Губкин, Ж. экспер. и теорет. физики, 27, 6, 742, 1954.  
35. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 2046, 1966.  
36. Г. Л. Слонимский, Л. З. Роговина, Высокомолек. соед., 6, 314, 1964.  
37. Г. Л. Слонимский, Л. З. Роговина, Высокомолек. соед., 6, 620, 1964.  
38. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 219, 1966.  
39. K. Huff, F. A. Müller, Kolloid-Z., 153, 71, 1960.  
40. F. A. Müller, K. Huff, Kolloid-Z., 145, 157, 1956.  
41. M. Ichiro, J. Sci. Hiroshima Univ., A2, 149, 1961.  
42. M. Ichiro, J. Toshik a, I. Hito shi, J. Sci. Hiroshima Univ., A2, 125, 1964.  
43. F. H. Müller, F. Krum, K. Huff, Kolloid-Z., 152, 74, 1957.  
44. K. Huff, F. H. Müller, Kolloid-Z., 152, 5, 1957.  
45. F. H. Müller, K. Huff, Kolloid-Z., B164, 8, 1959.  
46. Г. П. Михайлов, Ж. техн. физики, 21, 1395, 1951.
- 

CORRELATION BETWEEN PROCESSES OF STRUCTURATION  
ON SUPERMOLECULAR LEVEL AND DIELECTRIC LOSSES  
IN POLYETHYLENETEREPHTALATE

A. M. Ar'ev, A. V. Sotnikov

S y m m a r y

PETPh film has been annealed at temperatures in the range 100–210°C and subjected to flat-radical drawing. Correlation between rising and decay of large crystalline aggregates and dielectric relaxation has been studied.

---