

УДК 541.64:541.20

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И СТРУКТУРА
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА*И. И. Перепечко, В. А. Гречишкян*

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) является одним из наиболее удобных для исследования кристаллических полимеров. Образцы ПЭТФ могут быть получены как аморфными, так и закристаллизованными.

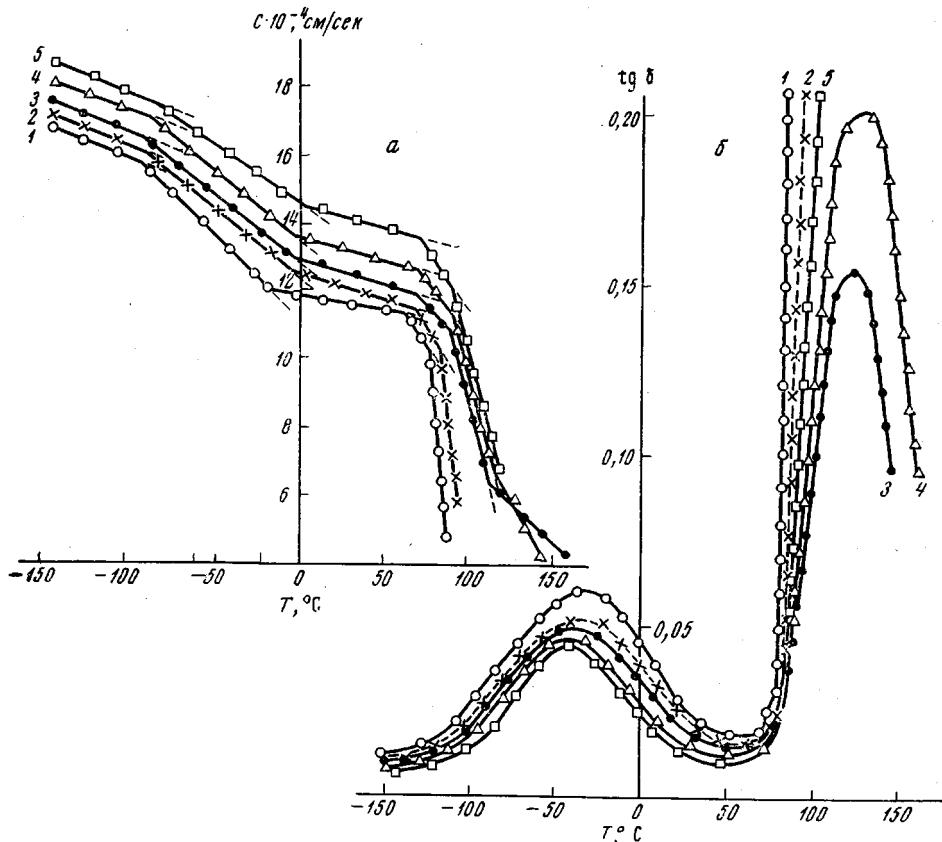
Динамические механические свойства ПЭТФ изучались многими исследователями [4—7]. Было установлено, что в интервале температур $-180 - 200^\circ$ в ПЭТФ имеются две области релаксации — низкотемпературная с пиком при -40° (β -релаксация) и высокотемпературная область с максимумом потерь вблизи 100° (α -релаксация). Было показано, что величина β -релаксации зависит от степени кристалличности [4]; область α -релаксации соответствует переходу из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Наиболее тщательное исследование динамических свойств ПЭТФ было проведено Иллэрсом и Бройером, которые использовали крутильный маятник [2] для неориентированных пленок, имевших различную степень кристалличности. Они установили, что α -пик смещается в сторону более высоких температур при возрастании кристалличности до 30%; при более высокой кристалличности этот максимум смещается в сторону более низких температур. Иллэрс и Бройер связывают это поведение с влиянием кристаллов на аморфные области. При малой степени кристалличности в ПЭТФ имеются мелкие кристаллиты, которые действуют как попечевые спивки, препятствующие сегментальному движению в аморфных областях.

В случае высокой кристалличности размеры кристаллитов возрастают, а число их уменьшается, что создает более благоприятные условия для «размораживания» сегментального движения в аморфной прослойке. Иллэрс и Бройер заметили, что широкий β -пик, который они наблюдали при -65° (на частоте 1 гц), слабо смещается в сторону высоких температур при малых кристалличностях и смещается в сторону низких температур при дальнейшем возрастании кристалличности. Влияние кристалличности и ориентации на β -пик изучал Армениадис с сотр. [8]; зависимость высоты и положения α -пика потерь в ПЭТФ от его структурных особенностей являлась предметом ряда исследований [1, 5, 7]. Тем не менее, особенности вязкоупругого поведения ПЭТФ продолжают привлекать внимание исследователей [9], особенно в связи с новыми работами по морфологии этого полимера [10].

Цель настоящей работы — исследование влияния структурных особенностей на вязкоупругое поведение ПЭТФ в широком интервале температур и проверка ряда теоретических представлений [11, 12], позволяющих, по крайней мере качественно, описать эти эффекты и, используя более современную и чувствительную аппаратуру [13], изучить молекулярную подвижность и обусловленные ею релаксационные процессы в этом полимере.

Экспериментальная часть

Параметры, характеризующие вязкоупругие свойства (динамический модуль Юнга E' , коэффициент механических потерь $\tan \delta$ и низкочастотная скорость звука C), измеряли на автоматическом низкочастотном акустическом спектрометре [13] в интервале температур $-150 - 160^\circ$ на частотах 70—200 гц. При этом использовали колебания консольно закрепленного образца. Температуру регулировали с точностью $\sim 0.1^\circ$. Переход от одной температуры к другой осуществляли по программе со скоростью 1 град/мин. Образцы размерами $30 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ термостатировали при каждой температуре в течение 15—20 мин. В качестве объекта исследования была выбрана неориентированная аморфная пленка ПЭТФ. Образцы с разной кристалличностью были получены в результате отжига аморфной пленки в течение 1 часа при температурах до 160° .



Зависимость скорости звука (а) и тангенса угла механических потерь (б) от температуры:

1 — аморфный образец; 2—5 — образцы, отожженные при 90, 120, 140 и 160° соответственно;
 $K = 0$ (1); 13 (2); 50 (3); 43 (4) и 39% (5)

Ниже приведена зависимость плотности ρ и степени кристалличности K образцов от температуры отжига $T_{\text{отж}}$.

$T_{\text{отж}}, ^\circ\text{C}$	аморфный	90	120	130	140	160
$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	1,335	1,351	1,380	1,382	1,385	1,393
$K, \%$	0	13	39	41	43	50

Результаты измерений представлены на рисунке.

Нами было установлено, что кристаллизация ПЭТФ аномально влияет на его вязкоупругие свойства в весьма широком интервале температур (-150 — 80°). Как видно из рисунка, а, скорость звука вначале возрастает с увеличением кристалличности до 39% (отжиг до температуры 120°), а затем убывает с ростом кристалличности до 50%. Интересно, что такой характер зависимости скорости звука от плотности и кристалличности ПЭТФ наблюдается при температурах, расположенных ниже температуры стеклования T_c аморфной прослойки. Обычно считают [14, 15], что скорость звука и динамический модуль упругости должны возрастать с увеличением плотности и кристалличности полимера, однако в последнее время было показано [16, 17], что ниже T_c аморфной прослойки динамический модуль упругости и скорость звука в таких кристаллических полимерах, как полизтилен и политрифторметилен, аномально зависят от кристалличности, уменьшаясь при увеличении степени кристалличности. Аналогичный эффект мы наблюдали и в ориентированном ПЭТФ [18]. Было показано [11, 12, 19], что такую аномальную зависимость E' и C от кристаллич-

ности можно, по крайней мере качественно, объяснить в рамках феноменологической релаксационной теории. Действительно, если предположить, что релаксационные процессы, протекающие в кристаллическом полимере, можно рассматривать как результат суперпозиции релаксационных процессов в полностью аморфном и полностью закристаллизованном образцах, то выражение для динамического модуля E' может быть записано в виде [11]

$$\frac{1}{E'} = K \left\{ \frac{1}{E_{1q}'} + \int_0^\infty \frac{L_1(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right\} + (1 - K) \left\{ \frac{1}{E_{2q}'} + \int_0^\infty \frac{L_2(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right\}, \quad (1)$$

где E_{1q}' и E_{2q}' – статические модули полностью кристаллического и аморфного образцов; $L_1(\tau)$ и $L_2(\tau)$ – плотность спектра запаздывания в полностью кристаллическом и аморфном образцах соответственно; $\omega = 2\pi f$ – круговая частота. Так как в исследованном нами интервале температур основной вклад в E' вносят динамические составляющие динамической

упругой податливости $\int_0^\infty \frac{L(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$, то для выяснения вопроса о влиянии K

на E' достаточно проанализировать соотношения между интегралами, входящими в формулу (1). Нетрудно показать [19], что если кристаллический полимер находится при температуре $T > T_c$ аморфной прослойки, то

$$\int_0^\infty \frac{L_1(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} < \int_0^\infty \frac{L_2(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2)$$

В этом случае основной вклад в E' вносит второй член формулы (1), и E' будет обычным образом зависеть от кристалличности: с ростом кристалличности E' будет возрастать. Если полимер находится в стеклообразном состоянии, то наиболее интенсивные релаксационные процессы, вносящие основной вклад в релаксационный спектр, будут заторможены, и динамический модуль упругости полностью аморфного образца может оказаться достаточно большим ($10^{10} - 10^{11}$ дин/см²), а динамическая податливость – весьма малой. Обычно это связывают с эффективным межмолекулярным взаимодействием элементов цепей соседних макромолекул при температуре ниже T_c [18, 19]. В то же время можно себе представить такой полностью кристаллический полимер, в котором при этих же температурах возможны достаточно интенсивные релаксационные процессы. Одной из причин этого может быть высокая дефектность кристаллов и сама специфика упаковки полимерных цепей в кристаллах. Следовательно, возможен случай, когда при $T < T_c$ аморфной прослойки будет выполняться неравенство

$$\int_0^\infty \frac{L_1(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} > \int_0^\infty \frac{L_2(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3)$$

Это означает, что больший вклад в E' вносит теперь первый член формулы (1), и, следовательно, с ростом кристалличности E' будет уменьшаться. Именно такая зависимость E' и C от температуры и наблюдалась нами в ПЭТФ при значениях $K = 39 - 50\%$ при $T < T_c$ аморфной прослойки. Сложный характер зависимости скорости звука (динамического модуля) от кристалличности, проявляющийся в том, что в образцах, полученных в результате отжига при температурах до 120° включительно (при значении K до 39%), скорость звука растет с ростом K , а в образцах, закристаллизованных при более высоких температурах, падает, по-видимому, объясняется разной надмолекулярной организацией полимерных цепей, образую-

ших кристаллы. Можно предположить, что отжиг при сравнительно невысоких температурах (до 120°) приводит к возникновению мелких кристаллов, образованных выпрямленными участками полимерных цепей. В этом случае мелкие кристаллиты действуют как поперечные сшивки, приводя к росту C и E' с увеличением K даже при малых степенях кристалличности. Если кристаллы образованы участками распрямленных цепей, то, очевидно, плотности кристаллитов и аморфной прослойки мало отличаются и при увеличении K не происходит заметного уменьшения плотности аморфной прослойки. Таким образом, при повышении температуры отжига растет общая доля кристаллитов в объеме полимера без существенного изменения плотности аморфной прослойки. Отжиг при более высоких температурах приводит не только к увеличению K , но и к росту размеров кристаллитов. Если при этом изменяется еще и характер надмолекулярной организации полимерных цепей и образуются складчатые кристаллы со сравнительно небольшим числом проходных цепей, то, очевидно, зависимость E' от K будет являться результатом конкуренции двух явлений.

С одной стороны, при увеличении K возрастает общая доля кристаллических областей и происходит некоторое упорядочение в расположении цепей внутри кристаллов. Этот процесс будет приводить к увеличению E' ; с другой — с увеличением K уменьшается плотность аморфной прослойки и эффективность межмолекулярного взаимодействия в ней, что должно приводить к уменьшению E' .

Наиболее сильно это будет проявляться в том случае, когда эффективность межмолекулярного взаимодействия в аморфной прослойке достаточно высока, т. е. ниже T_c .

Таким образом, анализ экспериментальных данных, приведенных на рисунке, *a*, приводит к мысли о том, что в ПЭТФ в зависимости от температуры отжига могут возникать два типа кристаллов. К аналогичному выводу пришли и другие исследователи [9, 10], которые наблюдали два эндо-термических пика в области плавления образцов ПЭТФ. В этих работах указывается на то, что в ПЭТФ могут существовать две формы надмолекулярной организации полимерных цепей.

Молекулярная подвижность в ПЭТФ. Об изменении характера молекулярной подвижности мы судили по изменению температурного коэффициента скорости звука [20], а также по температурной зависимости $\text{tg } \delta$ (рисунок). В аморфном ПЭТФ мы обнаружили четыре температурных перехода. Наиболее резкое изменение температурного коэффициента скорости звука наблюдалось при 74°. Этот переход связан с размораживанием микроброуновского сегментального движения и соответствует T_c этого полимера. Значение кажущейся энергии активации, соответствующее этому релаксационному процессу, найденное нами по смещению температуры перехода при увеличении частоты колебаний, составляет 120 ккал/моль. В закристаллизованном ПЭТФ температура стеклования несколько выше и в образце, отожженном при 160°, составляет 87°. Ниже T_c нами был обнаружен еще один температурный переход T_1 , который в аморфном ПЭТФ наблюдается при 62° (рисунок, *a*). Интересно, что ранее в этой области наблюдался лишь один температурный переход, связанный со стеклованием ПЭТФ. Было обнаружено, что при повышении частоты колебаний температура перехода смещается в сторону более высоких температур. Это указывает на релаксационный характер перехода. Кажущаяся энергия активации U этого релаксационного процесса в аморфном ПЭТФ ~ 92 ккал/моль. В отожженных образцах этот переход смещается в сторону более высоких температур. В образце, отожженном при 160°, $T_1 = 66^\circ$, а $U_1 = 76$ ккал/моль. Молекулярный механизм этого релаксационного процесса неясен, однако, по-видимому, он связан с кооперативной подвижностью достаточно больших кинетических элементов полимерной цепи.

При -17° мы наблюдали температурный переход T_2 ($U_2 = 18$ ккал/моль). Этот переход, видимо, обусловлен размораживанием элемента цепи ПЭТФ,

состоящего из двух метиленовых групп (γ -релаксация). Обычно γ -релаксация наблюдается в полимерах, содержащих в основной цепи четыре или более групп CH_2 .

Однако, если метиленовые группы соединяются с остальными элементами цепи через атом кислорода, это приводит к тому, что связь становится более гибкой и γ -релаксация может наблюдаться уже при наличии двух метиленовых групп [21]. На частоте 1 гц γ -релаксация, обусловленная подвижностью двух метиленовых групп, наблюдается при -30° . Так как наши измерения проводились на частоте 200 гц , не удивительно, что температура перехода сместилась в сторону более высоких температур, а кажущаяся энергия активации этого процесса соответственно возросла. Интересно, что в образце, закристаллизованном при 160° , $T_2 = -6^\circ$, а $U_2 = 36 \text{ ккал/моль}$.

Это может быть связано с тем, что группы CH_2 в значительной степени оказываются расположеными в кристаллитах, образовавшихся в процессе отжига.

При $T_3 = -98^\circ$ в аморфном ПЭТФ мы наблюдали температурный переход, который, как мы полагаем, обусловлен заторможенным вращением фенильных групп в основной цепи полимера. В аморфном ПЭТФ для этого релаксационного процесса $U_3 = 18 \text{ ккал/моль}$. В образце, отожженном при 160° , $T_3 = -106^\circ$ и $U_3 = 16 \text{ ккал/моль}$. Такой же переход, связанный с размораживанием подвижности фенильных групп в основной цепи, наблюдался ранее [22] в диановых эпоксидных смолах и поликарбонате при тех же температурах с энергией активации 12–13 ккал/моль . Более высокие значения энергии активации, которые наблюдаются в аморфном ПЭТФ для этого релаксационного процесса, возможно, указывают на существование в этом полимере областей, состоящих из распрямленных более или менее упорядоченно расположенных цепей. Понятно, что внутри таких областей движение фенильных групп соседних цепей будет затруднено вследствие интенсивного межмолекулярного взаимодействия, что должно приводить к возрастанию энергии активации для данного релаксационного процесса. Смещение температуры этого перехода в сторону более низких температур и уменьшение энергии активации в образцах, закристаллизованных при 160° , указывает на связь такого релаксационного процесса с характером надмолекулярной организации ПЭТФ. Ниже приведена зависимость энергии активации от температуры отжига образцов.

$U_3, \text{ ккал/моль}$	18	25	25	15	14	16
$T_{\text{отж}}, {}^\circ\text{C}$	аморфный	90	120	130	140	160

Видно, что отжиг ПЭТФ при 90° приводит к возрастанию энергии активации до 25 ккал/моль . Отжиг при температурах до 120° включительно не изменяет энергию активации этого процесса, а отжиг при более высоких температурах (130 – 160°) приводит к заметному уменьшению ее (до 16 ккал/моль). Анализ зависимости U от температуры отжига указывает, что при отжиге до 120° включительно в ПЭТФ, по-видимому, образуются мелкие кристаллиты, состоящие из элементов распрямленных полимерных цепей. В этом случае изменение K от 0 до 39 % приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия внутри кристаллов, не уменьшая существенно межмолекулярного взаимодействия в аморфной прослойке, так как в случае такой модели плотности кристаллитов и аморфных областей отличаются незначительно (~на 10%). В образцах ПЭТФ, отожженных при 130 – 160° , энергия активации резко уменьшается по сравнению с ПЭТФ, отожженным при 120° . Это уменьшение U_3 , по-видимому, связано с образованием в ПЭТФ складчатых кристаллов. В этом случае плотность аморфной прослойки ПЭТФ в 2–2,5 раза ниже плотности кристаллитов [23]. Таким образом, межмолекулярное взаимодействие в аморфной прослойке в таких образцах будет ослаблено, что должно приводить к уменьшению энергии активации релаксационного процесса, обусловленного размораживанием вращения фенильных групп. Неудивительно, что и температура

этого перехода оказывается смещенной в сторону низких температур. Таким образом, изучение влияния условий кристаллизации на релаксационные процессы в ПЭТФ так же, как и зависимость C и E' от K , указывает на то, что в ПЭТФ в зависимости от термической предыстории возможно существование двух различных форм надмолекулярной организации.

Интересно, что в образцах, отожженных при температурах выше 130° , появляется дополнительный переход при $T_4 = 117^\circ$ с $U_4 = 100 - 110 \text{ ккал/моль}$. Так как этот переход не наблюдается в аморфных и слабо закристаллизованных образцах, то он обусловлен релаксационным процессом, связанным с существованием достаточно крупных кристаллов.

Изучение механических потерь в ПЭТФ (рисунок, б) показывает, что в аморфных образцах наблюдаются три пика $\text{tg } \delta$. Наиболее мощный высокотемпературный пик связан с переходом из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Он располагается в области температур $80 - 85^\circ$. Ввиду большого затухания энергии колебаний нам удалось в аморфном образце наблюдать лишь низкотемпературную ветвь этого пика. Второй очень слабо выраженный высокотемпературный максимум наблюдается в аморфном ПЭТФ при $T_1 = 69^\circ$. В низкотемпературной области имеется один очень широкий максимум $\text{tg } \delta$ при -38° , который обусловлен наложением, по крайней мере, двух релаксационных процессов. Обращает на себя внимание следующая закономерность: максимумы потерь, наблюдаемые на температурной зависимости $\text{tg } \delta$, как правило, расположены при более высоких температурах, чем переходы, найденные на температурной зависимости скорости звука. Тот факт, что температурные переходы, найденные по зависимостям разных вязкоупругих функций, не совпадают, отмечался ранее и на других полимерах [24].

В ПЭТФ, закристаллизованном при 160° , наблюдаются только два пика $\text{tg } \delta$: пик, соответствующий стеклованию и низкотемпературный максимум.

Интересно, что с увеличением кристалличности (повышением температуры отжига) высота пика, соответствующего стеклованию, убывает. Это является доказательством того, что такой релаксационный максимум обусловлен сегментальным движением в аморфной части полимера. Из рисунка, б видно, что с повышением кристалличности этот максимум смещается в сторону более высоких температур. Однако в образцах, отожженных при температурах выше 120° , пик $\text{tg } \delta$ начинает смещаться в сторону более низких температур. Такое поведение высокотемпературного пика также подтверждает высказанное ранее предположение о существовании двух типов кристаллов в ПЭТФ. Действительно, если в ПЭТФ, закристаллизованном при температурах, не превышающих 120° , образуются кристаллиты, состоящие из распрямленных цепей, то увеличение K в этом случае должно препятствовать сегментальному движению в аморфных областях. В связи с этим сегментальная подвижность сможет реализоваться при более высоких температурах. Такое смещение высокотемпературного пика $\text{tg } \delta$ в сторону высоких температур мы и наблюдали в своих экспериментах (рисунок, б).

Если предположить, что отжиг при температурах $130 - 160^\circ$ приводит наряду с повышением кристалличности к образованию складчатых кристаллов, можно ожидать, что плотность аморфной прослойки при этом будет уменьшаться с ростом K . В этом случае энергия межмолекулярного взаимодействия в аморфной прослойке будет уменьшаться с ростом кристалличности, а, следовательно, сегментальное движение в аморфных областях сможет реализоваться при более низких температурах. Такое смещение высокотемпературного пика $\text{tg } \delta$ в сторону низких температур и наблюдалось нами в образцах, отожженных при $130 - 160^\circ$.

Широкий низкотемпературный максимум $\text{tg } \delta$, который обычно связывают [2, 9] с молекулярной подвижностью в кристаллических областях, был обнаружен нами при -38° . Мы полагаем, что этот размытый максимум связан с существованием нескольких накладывающихся релаксационных

процессов. Основной вклад в этот пик, вероятно, вносит релаксационный процесс, связанный с движением фенильных групп, о чем свидетельствует значительное падение скорости звука при температурах, превышающих -100° . Пик $\text{tg } \delta$ убывает с ростом кристалличности для образцов, отожженных при $90-130^\circ$. Это также подтверждает предположение о том, что в образцах ПЭТФ, отожженных при сравнительно невысоких температурах, образуются кристаллы, состоящие из распрямленных элементов цепей. Ясно, что увеличение кристалличности в таком полимере должно демпфировать подвижность фенильных групп вследствие усиления межмолекулярного взаимодействия. Отжиг при более высоких температурах приводит к небольшому возрастанию низкотемпературного пика $\text{tg } \delta$. Такое возрастание можно объяснить, если предположить, что в этом случае образуются складчатые кристаллы со сравнительно небольшим числом проходных цепей. При этом ослабление межмолекулярного взаимодействия в аморфной прослойке должно приводить к возрастанию низкотемпературного пика $\text{tg } \delta$, если учитывать, что релаксационный процесс обусловлен движением фенильных групп в элементах цепи, находящихся как в кристаллитах, так и в аморфной прослойке. Малая величина этого эффекта связана с тем, что он является результатом двух конкурирующих процессов. С одной стороны, повышение кристалличности в полимере со складчатыми кристаллами должно приводить к демпфированию подвижности фенильных групп внутри кристаллов; с другой — уменьшение плотности аморфной прослойки способствует более свободному вращению этих групп; очевидно, второй процесс несколько превалирует.

Выводы

1. Динамическим механическим методом изучено вязкоупругое поведение образцов полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с различной термической предысторией.

2. Показано, что ниже T_c аморфной прослойки динамический модуль упругости и скорость звука сложным образом зависят от кристалличности; аномальное вязкоупругое поведение закристаллизованного в различных условиях ПЭТФ может быть объяснено в рамках феноменологической релаксационной теории.

3. Анализ вязкоупругого поведения закристаллизованного ПЭТФ позволяет сделать вывод о двух формах надмолекулярной организации этого полимера. Предполагается, что отжиг при невысоких температурах ($90-120^\circ$) приводит к образованию кристаллов, состоящих из распрямленных элементов полимерных цепей; отжиг при температурах $130-160^\circ$ — к образованию складчатых кристаллов.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
12 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Dumbleton, T. Murgajima, *Kolloid-Z.*, **220**, 41, 1967.
2. K. H. Illers, H. Breuer, *J. Colloid Sci.*, **18**, 1, 1963.
3. I. Farrow, I. McIntosh, J. M. Ward, *Makromolec. Chem.*, **38**, 147, 1960.
4. T. Kawaguchi, *J. Polymer Sci.*, **32**, 417, 1958.
5. A. B. Thompson, P. W. Woods, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1383, 1956.
6. P. R. Pinnock, I. M. Ward, *Polymer*, **7**, 255, 1966.
7. M. Takayanagi, M. Ioshino, S. Minami, *J. Polymer Sci.*, **61**, 171, 1962.
8. C. D. Armeniades, T. Kurujama, I. M. Roe, E. Baer, in «Cryogenic Properties of Polymers», N. Y., 1968, p. 155.
9. I. P. Bell, T. Murgajima, *J. Polymer Sci.*, **7**, A-2, 1059, 1969.
10. Y. Mitsuichi, M. Ikeda, *Kobunshi Kagaku Zasshi*, **69**, 9, 1966.
11. И. И. Перепечко, *Акустич. ж.*, **13**, 443, 1967.
12. И. И. Перепечко, *Механика полимеров*, 1969, 437.
13. А. В. Малютип, А. А. Павлов, И. И. Перепечко, Л. А. Ушаков, Тр. Все-союзной межвузовской конференции по вопросам ультразвуковой спектроскопии, Каunas, 1969, стр. 17.

14. P. D. Davidse, H. I. Waterman, I. B. Westerdijk, *J. Polymer Sci.*, **59**, 389, 1962.
15. M. Bassareda, *Chem. Ind.*, **44**, 1383, 1962.
16. И. И. Перепечко, Л. А. Квачева, Высокомолек. соед., **Б12**, 484, 1970.
17. И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова, Высокомолек. соед., **Б10**, 148, 1968.
18. И. И. Перепечко, В. А. Гречишгин, Л. Г. Казарян, Ж. Г. Василенко, В. А. Берестнев, Высокомолек. соед., **А12**, 438, 1970.
19. И. И. Перепечко, Л. А. Квачева, Л. А. Ушаков, А. Я. Светов, В. А. Гречишгин, Пласт. массы, 1970, № 8, 43.
20. И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова, Высокомолек. соед., **Б9**, 116, 1967.
21. Т. Р. Дамптон, Т. К. Квей, в кн. «Физическая химия полимеров за рубежом», изд-во «Мир», 1970, стр. 154.
22. И. И. Перепечко, Л. А. Квачева, Высокомолек. соед., **А13**, 702, 1971.
23. В. С. Куксенко, А. И. Слудкер, Физика твердого тела, **10**, 838, 1968.
24. I. M. Crissman, E. Passaglia, в кн. «Переходы и релаксационные явления в полимерах», изд-во «Мир», 1968, стр. 272.
-

MOLECULAR MOBILITY AND STRUCTURE
OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

I. I. Perepechko, V. A. Grechishkin

S u m m a r y

The viscoelastic behavior of poly(ethylene terephthalate) (PETP) samples with different thermal prehistory has been studied by a dynamic-mechanical method. It is shown that below the glass transition temperature of the amorphous interlayer, the dynamic modulus of elasticity and the sound velocity depend anomalously on the crystallinity, which can be explained on the basis of the phenomenological relaxation theory. A conclusion is drawn about the two forms of supermolecular organization of PETP, depending on the annealing temperature: crystals consisting of straightened polymeric chains and folded crystals.