

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Ягфаров М. Ш.

Проведен сравнительный анализ литературных данных по степени кристалличности при различных температурах неориентированного образца полиэтилентерефталата. Корреляция между результатами, полученными разными методами, отсутствует. Показано, что причина этого обстоятельства заключается в недостатках методов определения степени кристалличности. Рассмотрена обоснованность основных положений, на которых базируется тепловой метод определения кристалличности, свободный от недостатка существующих способов и позволяющий получить действительное значение массы кристаллической фазы. Тепловым методом проведен анализ фазового состава полиэтилентерефталата при различных температурах и условиях кристаллизации.

Цель данной работы — исследование тепловым методом [1, 2] фазового состава полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и анализ причины расхождения данных при определении степени кристалличности различными методами.

ПЭТФ представлял собой полупроизводственный образец с  $M=23\,000$ , с содержанием влаги менее 0,01%. Полимер перед опытом расплавляли в атмосфере аргона при температуре 265° в течение 1 мин. Масса образца составляла 20–100 мг. Исследования проводили методами динамической калориметрии на приборах DSC-2 и «тепловой мост» [3]. Погрешность измерений 1,5%. Плотность определяли методом флотации, используя смесь четыреххлористого углерода и гексана.

Тепловые величины для исследования фазового состава ПЭТФ использованы в значительном количестве работ. В них для определения степени кристалличности  $m_k$  применен способ сравнения тепловых эффектов плавления исследуемого образца  $Q_{пл}$  и идеального кристалла  $\Delta H_0$  (100% закристаллизованного образца)

$$m_k = Q_{пл} / \Delta H_0 \quad (1)$$

Ранее [2] нами была дана критика этого способа. Любой параметр кристаллической фазы полимера, в том числе и  $Q_{пл}$ , является функцией не только массы, но и степени дефектности кристаллической структуры. Формула (1) могла бы дать правильное значение  $m_k$ , если бы сопоставляемые образцы имели одинаковую степень совершенства кристаллических фаз. Однако в рассматриваемом методе это условие не только не обеспечивается, а явно нарушается. В связи с этим определенная таким образом величина  $m_k$  не отражает истинного содержания кристаллической фазы. Она показывает значение «эквивалентности» измеренного теплового эффекта некоторому «количеству» идеального кристалла. Никакого практического значения эта величина не имеет. В сущности значение энтальпии и идеального кристалла тоже неизвестно, поэтому  $\Delta H_0$  рассчитывали, исходя из определения степени кристалличности каким-то другим методом. Тем самым величина  $m_k$ , определенная по формуле (1), становится довольно произвольной величиной, лишенной реального смысла.

Энтальпия кристаллизации полимера определяется степенью совершенства кристаллической структуры, зависящей от многих факторов, в том числе и от предыстории образца. Отсюда ясно, что проблема измерения степени кристалличности по величине теплового эффекта фазового перехода сводится к определению энтальпии кристаллизации (плавления) в том состоянии, в котором находится исследуемый образец. Решение этой задачи дано в работе [1]. Предложенный в ней метод основан на одновременном измерении двух тепловых величин, относящихся к разным фазам: скачку теплоемкости при расстекловывании (стекловании)  $\Delta C_p$  и тепловому эффекту фазового превращения  $Q_{пл}$  для нескольких состояний образца, отличающихся степенью кристалличности, но имеющих одинаковую структуру. В этих условиях соотношение между параметрами кристаллической и аморфной части полимера должно представлять линейную функцию. Это непосредственно вытекает из аддитивности масс. Значение энтальпии фазового перехода для рассматриваемого состояния образца входит в константу линейного уравнения, следовательно, легко вычисляется. В работе [2] показано, что данный способ свободен от недостатков существующих методов определения  $m_k$  и позволяет находить действительное содержание кристаллической фазы.

Идентичность структуры в рассматриваемых состояниях образца контролировали по линейности экспериментальных точек на графике  $\Delta C_p = f(Q)$ . Степень отклонения их от линейной зависимости определяет и погрешность эксперимента, так как в калориметрическом эксперименте точность измерений теплоемкости и тепловых эффектов обычно выше. График удобно использовать и для определения энтальпии фазового перехода. Прямая  $\Delta C_p f(Q)$ , экстраполированная на значение  $\Delta C_p = 0$ , дает

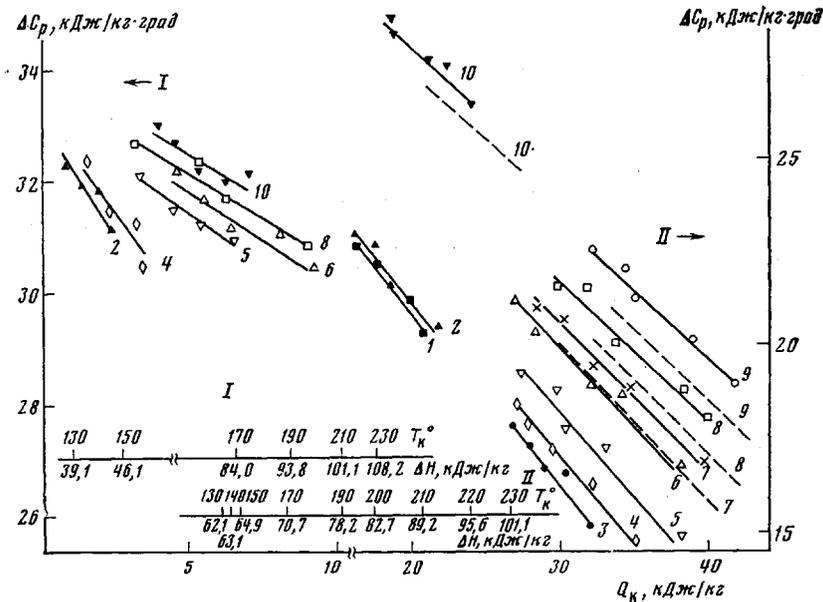


Рис. 1. Зависимость между тепловым эффектом кристаллизации и скачком теплоемкости при растекловывании ПЭТФ при кристаллизации из расплава (штриховые линии) и из аморфного состояния (сплошные линии). I — начало кристаллизации; II — конечный этап первичной кристаллизации. Точки пересечения линии с осью абсцисс и соответствующие значения  $\Delta H$  и  $T_{кр}$  приведены внизу.  $T_{кр}=120$  (1), 130 (2), 140 (3), 150 (4), 170 (5), 190 (6), 200 (7), 210 (8), 220 (9), 230 (10)

величину энтальпии образования кристаллической фазы в рассматриваемом состоянии образца  $\Delta H_i$ . Отношение теплового эффекта фазового превращения  $Q_i$  к этой величине позволяет определить действительное значение степени кристалличности

$$m_{кр} = Q_i / \Delta H_i \quad (2)$$

Смысл уравнений (1) и (2) различен. В уравнении (2)  $\Delta H_i$  представляет энтальпию фазового перехода кристалла в том же состоянии, в котором измеряется тепловой эффект, поэтому соотношение между ними дает фактическое содержание кристаллической фазы.

Отметим, что предложенный способ носит общий характер и может быть использован и в других методах, ибо любой параметр кристаллического полимера, являющийся функцией массы, зависит также от его структуры. Состояние же последней зависит от внешних условий, предыстории, способа получения и т. п. факторов. Без учета этой особенности высокомолекулярного состояния невозможно правильно определять его фазовый состав.

Для нахождения  $m_{кр}$  необходимо выбрать те параметры аморфной и кристаллической фаз, которые отражают качественное отличие между ними. В тепловом методе, например, такому требованию отвечают скачок теплоемкости при растекловывании (стекловании) и тепловой эффект фазового превращения. В этих параметрах суммарно отражается вся масса полимера. Практически любая частица вносит определенный вклад в одну из этих величин. Например, дефекты кристаллической структуры независимо от того, находятся ли они внутри или на поверхности кристаллитов, отражаются на величине теплот фазовых превращений, ибо они приводят к уменьшению удельного теплового эффекта. Точно так же отдельные участки цепей в аморфных областях, лишенные возможности конформационных превращений (например, натянутые проходные участки или звенья, находящиеся на границе аморфных областей), не проявляют непосредственно скачок теплоемкости, однако влияют на его величину, поскольку уменьшают конформационные возможности соседних цепей.

Количественные различия, имеющиеся внутри одной фазы, при сопоставлении состояний образца с различной кристалличностью, но с одинаковой структурой элиминируются. Это, в частности, подтверждается линейностью графика измеренных параметров. Попутно отметим, что количественное различие свойств различных частей частично-кристаллического полимера дало повод некоторым исследователям считать его многофазной системой. Такой подход вносит неопределенность в понятие степени кристалличности не только при сопоставлении различных полимеров, но и в пределах различных состояний одного и того же образца. Само содержание

Параметры кристаллизации и расстекловывания ПЭТФ при различных условиях

T° <sub>к</sub>	Кристаллизация из аморфного состояния								Кристаллизация из расплава						
	Время кристаллизации τ <sub>к</sub> , мин	Полупериод кристаллизации τ <sub>0,5</sub> , мин	Q <sub>к</sub> , кДж/кг	Температурная область расстекловывания			ΔC <sub>p</sub> , кДж/кг·К	Плотность ρ, г/см <sup>3</sup>	τ <sub>к</sub> , мин	τ <sub>0,5</sub> , мин	Q <sub>к</sub> , кДж/кг	T <sub>с</sub> <sup>н</sup>	T <sub>с</sub> <sup>к</sup>	ΔT <sub>с</sub>	ΔC <sub>p</sub> , кДж/кг·К
				начало, T <sub>с</sub> <sup>н</sup>	конец, T <sub>с</sub> <sup>к</sup>	ΔT <sub>с</sub>									
130	24,0	9,1	21,7	71,0	103,0	32,0	0,205	1,360	—	—	—	—	—	—	—
140	16,8	4,4	32,2	71,0	103,0	32,0	0,154	1,376	20,0	5,4	28,7	69,8	103,0	33,2	0,158
150	11,6	2,9	35,0	71,0	103,0	32,0	0,150	1,381	13,2	3,8	30,9	69,8	102,7	32,9	0,156
160	8,5	2,0	35,9	71,0	103,0	32,0	0,149	1,385	9,8	2,5	33,0	69,8	102,0	32,2	0,153
170	7,0	1,4	37,6	70,9	102,4	31,5	0,149	1,388	7,9	1,8	35,0	69,8	100,6	30,8	0,156
180	6,2	1,1	38,6	70,9	101,5	30,6	0,152	1,390	6,2	1,1	36,8	70,6	99,5	28,9	0,156
190	6,3	1,0	39,5	70,7	100,2	29,5	0,166	1,392	6,5	1,4	38,3	70,3	98,2	27,9	0,158
200	6,8	1,2	39,7	70,4	98,9	28,5	0,170	1,392	8,5	1,7	41,2	69,9	97,1	27,2	0,155
210	9,0	2,0	40,2	70,0	97,5	27,5	0,181	1,390	13,0	2,3	42,2	69,5	96,1	26,6	0,163
220	20,6	3,5	42,0	69,2	96,4	27,2	0,191	1,387	27,0	4,7	43,1	68,7	94,8	26,7	0,175
230	45,0	12,1	24,3	67,7	95,4	27,7	0,258	1,379	56,0	18,4	27,9	67,4	95,4	27,4	0,246

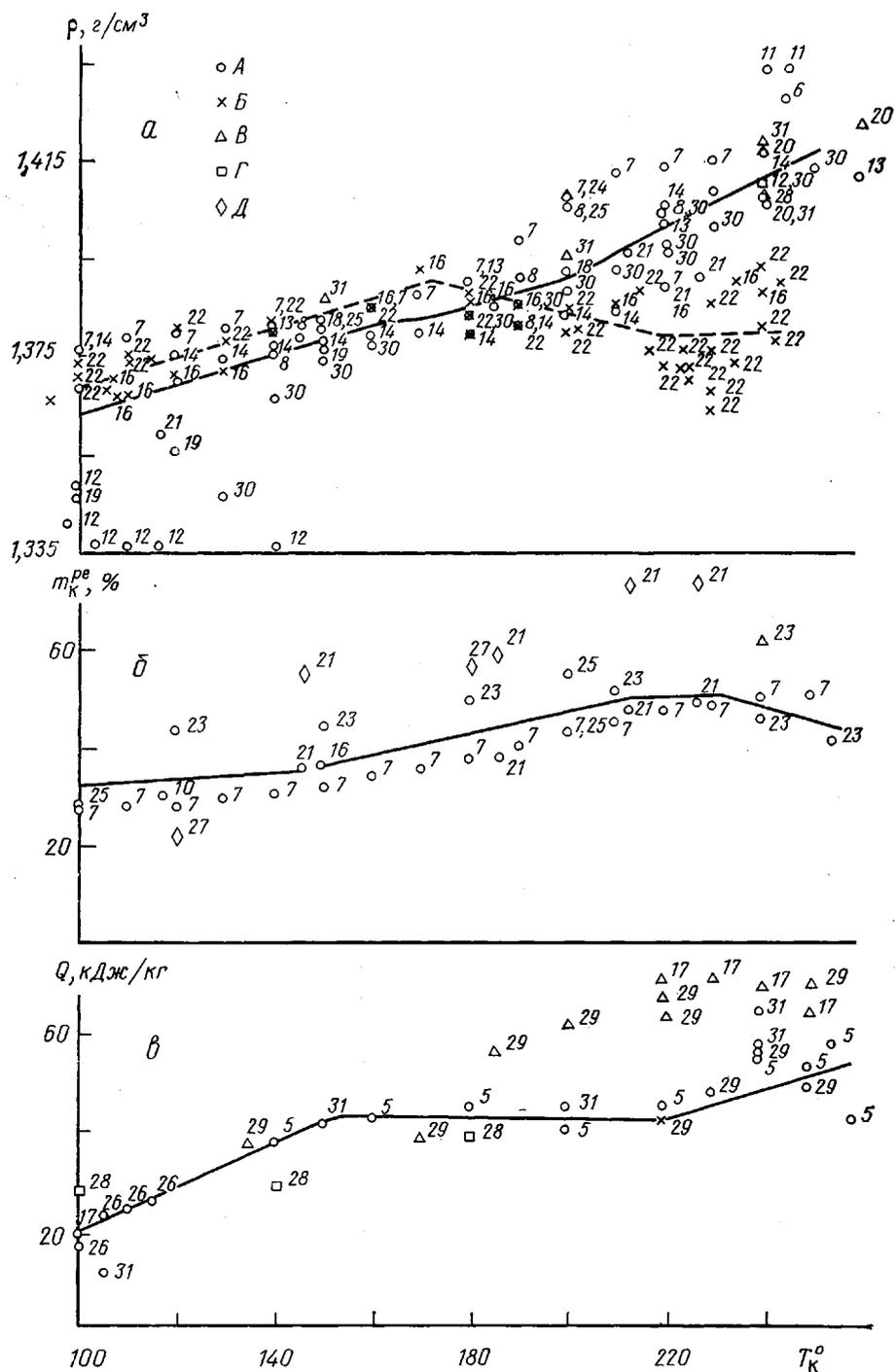


Рис. 2. Литературные данные по плотности (а), степени кристалличности, определенные из данных рентгенографии (б), теплотам плавления (в) недеформированного ПЭТФ при различных температурах и условиях кристаллизации. А — кристаллизация из аморфного состояния; В — кристаллизация из расплава; В — данные для образца с максимальной кристалличностью, достигнутой путем длительного отжига; Г — тепловой эффект кристаллизации; Д — степень кристалличности по данным ИК-спектроскопии. Цифры соответствуют литературному источнику

понятия степени кристалличности требует рассмотрения полимера как двухфазной системы в соответствии с термодинамическим подходом к определению фаз. Тогда величина  $m_k$  становится вполне конкретным, определенным параметром полимера.

Предлагаемый метод базируется на вполне очевидных положениях, при выводе расчетных формул никакие допущения не используются. Он не нуждается также в каких-либо дополнительных данных, т. е. является независимым способом определения  $m_k$ . Но нельзя упускать из виду, что применение его требует получения нескольких состояний образца, различающихся по степени кристалличности, но имеющих одинаковую структуру (т. е. степень совершенства) кристаллических фаз и одинаковую степень упорядоченности аморфных фаз. На эту сторону эксперимента должно быть обращено основное внимание. Применение метода будет корректным тогда, когда полученные значения параметров достаточно точно аппроксимируются

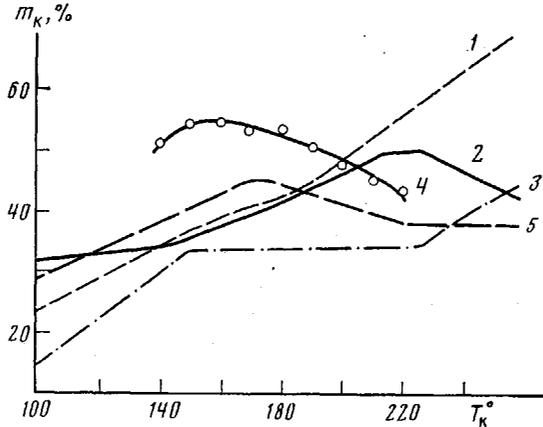


Рис. 3. Усредненные значения литературных данных по  $m_k$ , определенных по результатам измерения плотности (1, 5), по данным рентгенографии (2), по тепловому эффекту плавления (3), для недеформированного ПЭТФ, закристаллизованного в изотермических условиях из аморфного состояния (1—4) и из расплава (5), 4 — значения  $m_k$ , определенные тепловым методом [1, 2]

прямой. Практика показала, что существует несколько способов проведения эксперимента, удовлетворяющих этому требованию. Одна из наиболее простых методик описана ниже.

Предварительно расплавленный образец нагревали со скоростью 320 град/мин до температуры кристаллизации  $T_k$ . Через некоторое время после начала кристаллизации процесс прерывали и полученное состояние образца «закаляли» путем резкого охлаждения до температуры ниже температуры стеклования  $T_s$ , затем при нагревании со скоростью 20 град/мин записывали скачок теплоемкости при расстекловывании. Такую процедуру повторяли несколько раз, изменяя каждый раз время выдержки при  $T_k$ , т. е. изменяя степень кристалличности. По термограмме находили величины теплового эффекта и скачка теплоемкости. Этот способ позволяет сравнивать параметры образца при различной кристалличности, но при одинаковой степени совершенства и упорядоченности структур каждой фазы. Соответствие любой пары  $\Delta C_p$  и теплового эффекта кристаллизации  $Q_k$  одному и тому же фазовому состоянию обеспечивали быстрым охлаждением. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 1. Из него видно, что для каждой  $T_k$  соотношение  $\Delta C_p$  и  $Q_k$  линейно (с погрешностью, не превышающей 3%). Это свидетельствует, во-первых, об одинаковой структуре сопоставляемых состояний образца, во-вторых, о том, что каждая пара значений  $\Delta C_p$  и  $Q_k$  соответствует одному и тому же фазовому состоянию. Параметры кристаллизации и расстекловывания приведены в таблице.

В некоторых работах предполагали, что точность определения может быть оценена по степени совпадения результатов, полученных разными методами. В частности, на этом построены все выводы работы [4]. Степень правомерности такого подхода имеет принципиальное значение. В связи с этим представляет интерес рассмотреть результаты определения  $m_k$  различными методами. Это тем более целесообразно, поскольку ПЭТФ, по причине его важного промышленного значения, был объектом многочисленных и весьма тщательных исследований фазового состава. На рис. 2 собраны литературные данные по определению  $m_k$  неориентированного ПЭТФ. Представлены основные методы определения: по плотности, рентгеноструктурный анализ и тепловой метод, причем в методах, использующих плотность и  $Q_{пл}$ , взяты экспериментальные значения самих параметров. Это сделано для исключения влияния на результаты определения  $m_k$  неодинаковых по значению величин плот-

ности идеального кристалла и  $\Delta H_0$ , использованных разными авторами. Линии на рисунке относятся к усредненным значениям.

Как видно из рис. 2, во всех методах разброс данных при одинаковых условиях и температурах кристаллизации очень большой. В методе определения  $m_k$  по плотности это может быть обусловлено как возникновением неоднородностей (пузырьков, микропустот) при термообработке ПЭТФ, так и недостаточным учетом влияния предыстории образца на фазовый состав. Однако здесь гораздо более существенной является систематическая ошибка, возникающая из-за того, что  $m_k$  определяли путем сопоставления плотности исследуемого образца с плотностью идеального кристалла и полностью аморфизованного образца. Между тем такой подход дал бы правильное содержание кристаллической фазы, если бы кристаллическая фаза в частично-кристаллическом образце полимера состояла из идеальных кристаллов, а аморфная часть была бы такой же, как в полностью аморфном состоянии. Однако

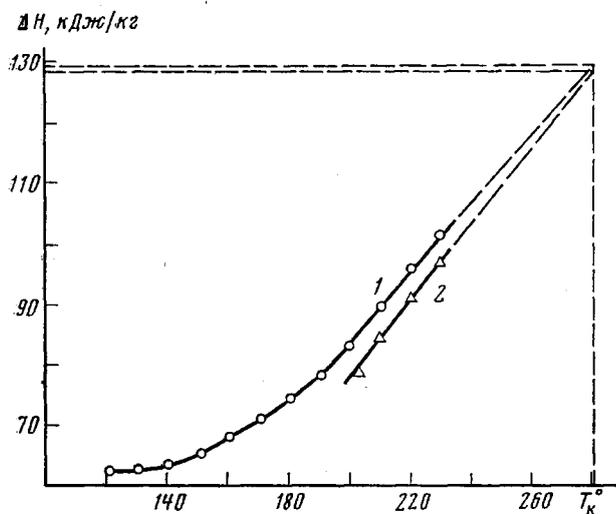


Рис. 4. Зависимость энтальпии кристаллизации ПЭТФ от  $T_K$  кристаллизации из аморфного состояния (1) и из расплава (2). Штриховыми линиями показана экстраполяция значений  $\Delta H$  на равновесную температуру плавления  $282^\circ$

хорошо известно, что полимерные кристаллы представляют собой весьма дефектные образования, а состояние аморфных областей в частично-кристаллическом полимере существенно отличается от состояния полностью аморфного полимера. Тем самым данные  $m_k$  по плотности, найденные по существующему методу, не отражают истинного содержания кристаллической фазы и могут привести к значительному заблуждению относительно фазового состава полимера. В литературе неоднократно обращалось внимание на недостаток определения  $m_k$  из оценок плотности. В частности, по ПЭТФ на это указывается в работах [5–8].

Рентгеноструктурный метод определения  $m_k$  основан на сопоставлении интенсивностей рассеяния кристаллических и аморфных областей. Однако эти рассеяния в значительной степени накладываются друг на друга, разделение их затруднено, результаты во многом зависят от индивидуального подхода. Этим прежде всего объясняется разброс данных, приведенных на рис. 2. Кроме того, часть рассеяния от кристаллических областей теряется из-за дефектности полимерных кристаллов. Систематическая ошибка возникает по той причине, что на рентгенограмме в качестве кристаллической фазы фиксируются лишь те кристаллиты, размер которых не меньше определенной величины. Например, в работах [9, 10] показано, что такой минимальный размер кристаллитов для ПЭТФ составляет 1,5–3,0 нм. Таким образом, величины  $m_k$ , определенные по данным рентгенографии, соответствуют некоторой доле кристаллической фазы, относящейся к кристаллитам достаточной степени совершенства. Чем больше в полимере мелких и дефектных кристаллитов, тем больше различаются значения  $m_k$ , полученные по данным рентгенографии, от истинной степени кристаллическости полимера.

Усредненные данные  $m_k$  разных методов сопоставлены на рис. 3. Видно, что корреляция между значениями, полученными разными методами, отсутствует, разница составляет 25–50% от измеряемой величины. Из вышеизложенного анализа недостатков методов определения  $m_k$  ясно, что ошибки в каждом методе направлены в сторону уменьшения действительного значения степени кристаллическости полимера (исключение могут составить данные  $m_k$  по плотности при высоких  $T_K$ , когда

определяющее значение приобретает ошибка, обусловленная плотностью аморфной части).

Недостатки методов определения  $m_k$ , не позволяющих получить истинное значение степени кристалличности или же дающих по существу бесполезную «эквивалентную» величину, привело к возникновению пренебрежительного отношения к ней. Это не оправдано ни с теоретической, ни с практической точек зрения. Содержание кристаллической фазы в полимере отражается на всех его физико-химических и эксплуатационных свойствах, следовательно, является исключительно важным параметром. Необходимо лишь обеспечить правильное его определение и, как было показано выше, внести четкость в само содержание этого параметра.

Рассматриваемый в данной работе принцип определения тепловых величин позволяет однозначно решить эти вопросы. Рассчитанные по данным таблицы и по уравнению (2) значения степени кристалличности для различных температур и условий кристаллизации показаны на рис. 3. Полученная при этом кривая, как было указано выше, отражает действительное содержание кристаллической фазы в полимере. Наибольшее отличие от данных других методов наблюдали в области низких температур кристаллизации. Это следовало ожидать, так как с понижением  $T_k$  увеличивается дефектность кристаллических образований, растет количество мелких кристаллитов. Указанные обстоятельства приводят к увеличению ошибки определения существующими методами: по плотности (из-за увеличения разности плотностей реального и идеального кристалла), рентгеноструктурным анализом (из-за потери рассеяния на дефектах кристаллов и увеличения количества мелких кристаллов, не фиксируемых рентгеноструктурным анализом), ЯМР (по причине уменьшения упорядоченности в кристаллической фазе), тепловым методом по формуле (1) (из-за увеличения разности между энтальпией плавления реального и идеального кристалла).

Кроме измерения значения  $m_k$  не менее существенной стороной рассматриваемого способа анализа фазового состава является возможность определения энтальпии кристаллизации, что дает непосредственно информацию о степени дефектности кристаллической фазы в данном состоянии. На кривой зависимости энтальпии кристаллизации от температуры (рис. 4), полученной по данным графика 1, достаточно отчетливо выделяются три области: до 140, до 200° и выше. Эти данные, очевидно, коррелируют с работами Казарян и Цванкина [32], обнаруживших в некотором интервале температур в ПЭТФ наличие особых структур типа мезофаз.

При достаточно тщательном проведении эксперимента обнаруживали некоторое различие в наклоне прямых, аппроксимирующих на графике  $\Delta C_p = f(Q)$  точки, соответствующие начальной части и концу кристаллизации. Очевидно, степень совершенства кристаллитов, возникающих в различные моменты кристаллизации, несколько различается.

В интервале  $T_k$  от 160° и выше энтальпия кристаллических образований, возникающих в начале кристаллизации, больше, чем в конце. По-видимому, в этом температурном интервале образование кристаллитов происходит непосредственно, без промежуточных лабильных ступеней. От 150° и ниже наблюдали, напротив, некоторое увеличение энтальпии кристаллизации к концу процесса, что может быть связано с определенным усовершенствованием структуры в процессе кристаллизации.

График  $\Delta C_p = f(Q)$  позволяет обнаружить также различие в аморфной структуре образцов, закристаллизованных при различных значениях  $T_k$ . Экстраполяция прямых до пересечения с осью ординат дает значения  $\Delta C_p$ , уменьшающиеся по мере понижения  $T_k$ , что свидетельствует о большей конформационной ограниченности макромолекул в аморфных областях с меньшим размером кристаллитов. Это подтверждается данными по оценке  $T_c$  (таблица): по мере повышения  $T_k$  температура стеклования понижается.

Зависимость энтальпии кристаллизации от  $T_k$  выше 200° (рис. 4) может быть аппроксимирована линейной функцией. Экстраполяция этой прямой к равновесной температуре плавления  $T_{пл}^0 = 282^\circ$  [33] дает значение энтальпии кристаллизации идеального кристалла, равное  $129 \pm 0,5$  кДж/кг, что несколько больше цифры, обычно используемой в настоящее время и полученной Эдгаром и Хилом (127 кДж/кг) [13], но меньше значения, приведенного недавно Дрешером и Вегнером (136 кДж/кг) [33].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ягфаров М. Ш. Определение кристалличности полимеров на основе измерения тепловых величин.— Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 6, с. 1195.
2. Ягфаров М. Ш. К вопросу определения кристалличности полимеров на основе измерения тепловых величин.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 10, с. 2379.
3. А. с. 190624 (СССР). Способ измерения теплоемкости / Ягфаров М. Ш.— Оpubл. в Б. И. 1967, № 2, с. 103.
4. Hobbs S. J., Mankin G. I. On the determination of polymer crystallinities from thermal measurements.— J. Polymer Sci., 1971, v. 9, N 10, p. 1907.
5. Fakirov S., Fischer E. W., Hoffmann R., Schmidt G. F. Structure and properties of poly(ethylene terephthalate) crystallized by annealing in the highly oriented state. II.

- Melting behaviour and the mosaic block, structure of the crystalline layers.— *Polymers*, 1977, v. 18, N 11, p. 1121.
6. *Statton W. O.* An X-ray crystallinity index method with application to poly(ethylene terephthalate).— *J. Appl. Polymer Sci.*, 1963, v. 7, p. 803.
  7. *Kilian H. G., Halboth H., Jenckel E.* Röntgenographische Untersuchungen über das Schmelz- und Kristallisationsverhalten vom Polyterephthalsäureglykolester (PTGE).— *Kolloid-Z.*, 1960, B. 172, N 2, S. 166.
  8. *Zachmann H. G., Stuart H. A.* Schmelz- und kristallisationserscheinungen bei makromolekularen Substanzen. 4. Haupt- und Nachkristallisation von Terylen aus dem Glaszustand.— *Makromolek. Chim.*, 1960, B. 41, S. 131.
  9. *Bonart R.* Parakristalline strukturen in Polyäthylenterephthalat (PET).— *Kolloid-Z. und Z-für Polymere*, 1966, B. 213, N 1—2, S. 3.
  10. *Bosley D. E.* X-Ray determination of crystallinity in poly(ethylene terephthalate). *J. Appl. Polymer Sci.*, 1964, v. 8, N 4, p. 1521.
  11. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. Кристаллическая структура, морфология, дефекты. М.: Мир, 1976, с. 447.
  12. *Kolb H. I., Izard E. F.* Dilatometric studies of high polymers. 2. Crystallization of aromatic polyesters.— *J. Appl. Phys.*, 1949, v. 20, p. 571.
  13. *Edgar O. B., Hill R.* The *p*-Phenylene linkage in linear high polymers: same structure — property relationships.— *J. Polymer Sci.*, 1952, v. 8, N 1, p. 3.
  14. *Cobbs W. H., Burton R. Z.* Crystallization of polyethylene terephthalate.— *J. Polymer Sci.*, 1953, v. 10, N 3, p. 275.
  15. *Keller A., Lester G. R., Morgan L. B.* Crystallization phenomena in polymers. I. Preliminary investigation of the crystallization characteristics of polyethylene terephthalate.— *Philos. Trans. Roy. Soc. London, A*, 1954, v. 247, N 921, p. 3.
  16. *Hardley F. D., Lord F. W., Morgan L. B.* Crystallization phenomena in polymers. 3. Effect of melt conditions and the temperature of crystallization on the course of the crystallization in polyethylene terephthalate.— *Philos. Trans. Roy. Soc. London, A*, 1954, v. 247, N 921, p. 23.
  17. *Smith C. W., Dole M.* Specific heat of synthetic high polymers. 7. Polyethylene terephthalate.— *J. Polymer Sci.*, 1956, v. 20, p. 37.
  18. *Kawaguchi T.* Dynamic mechanical properties of polyethylene terephthalate.— *J. Polymer Sci.*, 1958, v. 32, p. 417.
  19. *Johnson J. E.* X-ray diffraction studies of the crystallinity in polyethylene terephthalate.— *J. Appl. Polymer Sci.*, 1959, v. 2, N 5, p. 205.
  20. *Zachmann H. G., Stuart H. A.* Schmelz- und Kristallisationserscheinungen bei makromolekularen Substanzen. 5. Partielles Schmelzen und Neukristallisieren von Terylen.— *Makromolek. Chem.*, 1960, B. 41, S. 148.
  21. *Farrow G., Ward J. M.* Crystallinity in poly(ethylene terephthalate): A. Comparison of X-ray, Infra-red and Density measurements.— *Polymer*, 1960, v. 1, N 3, p. 330.
  22. *Rybnikar F.* Kristallisation vom Polyäthylenterephthalat.— *Collection*, 1960, v. 25, N 6, p. 1529.
  23. *Schuhmann H., Holze W.* Röntgenographische Kristallinitätsbestimmungen and Polyterephthalsäureglykolester (PTGE).— *Z. Phys. Chem.*, 1962, B. 219, S. 159.
  24. *Zachmann H. G., Schmidt G. F.* Schmelz- und Kristallisationserscheinungen bei makromolekularen Substanzen. 6. Ergebnisse der Röntgenklein- und Weitwinkeluntersuchungen an Polyglykolterephthalat (Terylen).— *Makromolek. Chem.*, 1962, B. 52, S. 23.
  25. *Dumbleton G. H., Bowles B. B.* X-ray determination of crystallinity and orientation in poly(ethylene terephthalate).— *J. Polymer Sci. A-2*, 1966, v. 4, p. 951.
  26. *Miller B.* Isothermal crystallization measurements on poly(ethylene terephthalate) by differential enthalpic analysis.— *J. Appl. Polymer Sci.*, 1967, v. 11, p. 2343.
  27. *Новак И. И., Сучков В. А., Иванова Е. А.* Определение содержания кристаллической части в полиэтилентерефталате методом инфракрасной спектроскопии.— *Высокомолек. соед. А*, 1967, т. 9, № 12, с. 2742.
  28. *Корогаева Т. Б., Холлер В. А., Козлов П. В.* Экспериментальное определение тепловых эффектов размягчения и кристаллизации полиэтилентерефталата.— *Высокомолек. соед. Б*, 1968, т. 10, № 3, с. 190.
  29. *Roberts R. C.* Poly(ethylene terephthalate). 2 Morphological changes on annealing.— 1967, v. 10, N 22, p. 117.
  30. *Holsworth P. J., Turner-Jones A.* The melting behaviour of heat crystallized poly(ethylene terephthalate).— *Polymer*, 1971, v. 12, N 3, p. 195.
  31. *Coppola G., Tesel C.* Determinazione della frazione cristallina su chips e filati di polietilentereftalato.— *Nuova chim.*, 1972, v. 48, N 2, p. 41.
  32. *Казарян Л. Г., Цванкин Д. Я.* Изучение процесса кристаллизации ориентированного аморфного полиэтилентерефталата.— *Высокомолек. соед. А*, 1967, т. 9, № 2, с. 377.
  33. *Dröscher M., Wegner G.* Poly(ethylene terephthalate) a solid state condensation process.— *Polymer*, 1978, v. 19, N 1, p. 43.

# STUDY OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE PHASE COMPOSITION

Yagfarov M. Sh.

## Summary

The literature data about the crystallinity of non-oriented PETP sample at various temperatures are comparatively analysed. There is no correlation between data obtained by various methods because of the demerits of methods of crystallinity determination. The accuracy of the heat method permitting to obtain the real value of the mass of crystalline phase is discussed. The phase composition of PETP at various temperatures and crystallization conditions are analysed by the heat method.

УДК 541.64:532.5:534.2

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА ДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Рыжкова Е. А., Дорфман И. Я., Бельговский И. М.,  
Маневич Л. И.

Описана методика одновременного определения трех вязкоупругих характеристик полимерного материала по экспериментальным кривым движения конца консольно закрепленного полимерного образца в области  $\alpha$ -перехода.

Движение вязкоупругого тела, выведенного из состояния равновесия путем малой деформации, как правило, представляет собой свободно затухающий колебательный процесс, характеризуемый собственной частотой колебаний  $\omega$  и затуханием  $\alpha$ . Это широко используют для определения динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь материала по известным методикам крутильного маятника, консольно закрепленной пластины [1-5].

При исследовании движения конца консольно закрепленной пластины из густосетчатого эпоксиаминного полимера в определенном интервале температур (область  $\alpha$ -перехода) наблюдали сложный режим движения, не описываемый двумя

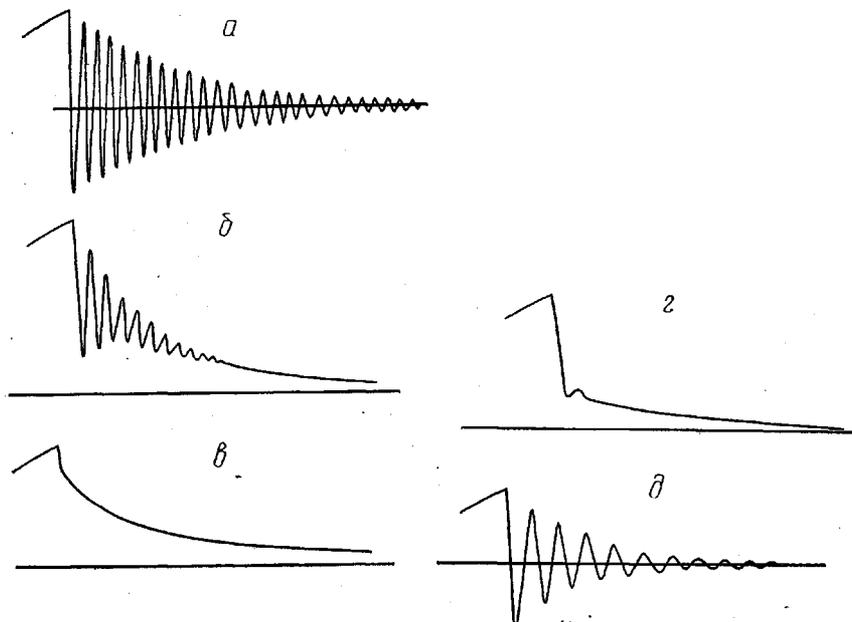


Рис. 1. График движения конца консольно закрепленного образца при различных температурах: а — упругая область ( $T \ll T_c$ ), б-г — область перехода ( $T \approx T_c$ ), д — область высокоэластичности ( $T \gg T_c$ ).