

УДК 541.64:539(2+3)

ОБРАЗОВАНИЕ РАЗВИТОЙ МИКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ВЫТЯЖКЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ВОДЕ

© 1994 г. Е. А. Синевич, А. М. Праздничный, Н. Ф. Бакеев

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
103064 Москва, ул. Обуха, 10

Поступила в редакцию 04.08.93 г.

Обнаружено, что вытяжка ПЭТФ в воде позволяет получать крейзованные материалы с высокодисперсной микропористой структурой. Предварительное набухание ПЭТФ повышает кристаллическую скорость, выше которой аморфные образцы деформируются в воде с формированием шейки. Крейзинг закристаллизованного ПЭТФ наблюдали при всех скоростях вытяжки в воде ($0.0025 - 2.5 \text{ мин}^{-1}$). Образование крейзов связано с локальной пластификацией напряженного полимера водой. Рассмотрена модель развития крейзов в набухшем полимере. Показано, что замена воды разбавленными растворами длинноцепочечных ПАВ увеличивает предельную деформацию, после которой крейзы начинают колапсировать, с 50 - 70 до 150 - 200%.

Зарождение крейзов нередко происходит при деформации полимеров на воздухе [1 - 3]. В ряде случаев это явление используют для снижения хрупкости конструкционных материалов (АБС-пластики, ударопрочный ПС и т.п.) [4]. Однако только создание в полимере специфической надмолекулярной структуры (например, типа "хард эластик") позволяет при вытяжке на воздухе получать крейзованные материалы с достаточно высокой пористостью [5, 6].

Более универсальным способом получения развитой системы крейзов с большой суммарной пористостью, необходимой при изготовлении мембранных, фильтрующих и композиционных материалов, является вытяжка полимеров в физически активных жидких средах. При этом эффективнее других действуют жидкости, близкие к полимеру по параметру растворимости и значительно снижающие поверхностную энергию на межфазной границе, однако не приводящие к сильному набуханию полимера [7, 8]. Соответственно для крейзования гидрофобных полимеров (ПЭТФ, ПК, ПП) использовали органические жидкости с невысокой полярностью или их водные растворы. При вытяжке более гидрофильных полимеров (ПА, ПВС) вода облегчала деформацию, но пластифицированный материал растягивали "через шейку", как на воздухе. Поэтому для получения крейзованного ПА с хорошо развитой системой микропор его растягивали в органических жидкостях [7, 9], хотя образование типичных крейзов, сопровождающееся уменьшением деформации до разрыва ϵ_p , наблюдали и при вытяжке ПА в водно-солевых растворах [10, 11].

Показано также, что рост заранее созданных трещин в гидрофобных полимерах (ПС и ПММА) может значительно ускоряться при контакте ста-

тически нагруженных образцов с водой [12, 13]. Напротив, на развитие трещины в надрезанном образце ПЭ вода не влияет [14]. При равновесном набухании ПС и ПММА поглощают 1 - 2% воды [13, 15], причем вытяжка образцов в сухом и влажном состоянии сопровождается "серебрением", свидетельствующим о возникновении множества крейзов. Однако величины ϵ_p не превышают 10 - 15%, и даже в органических жидких средах ПС удается растянуть лишь на 20 - 30%.

Образцы аморфного и кристаллического ПЭТФ, набухающего в воде так же слабо, как ПС и ПММА, при контакте с органическими жидкостями могут быть растянуты на сотни процентов. Аналогичным образом ПЭТФ деформируется и в водно-спиртовых растворах. При этом сама вода практически не изменяет процесса деформации по сравнению с вытяжкой на воздухе, а действие растворов нормальных алифатических спиртов на механические свойства ПС и ПЭТФ подчиняется адсорбционным закономерностям [16 - 18].

Настоящая работа посвящена выяснению роли воды в процессе крейзования аморфного и кристаллического ПЭТФ, а также изучению возможности получения развитой микропористой структуры при вытяжке ПЭТФ в этой экологически чистой жидкой среде.

Использовали промышленные неориентированные пленки аморфного ПЭТФ (ГУ 6-19-138-79) толщиной 100 мкм. Кристаллический ПЭТФ со степенью кристалличности 40% получали отжигом (147°C , 1 ч) в атмосфере азота. Образцы для механических испытаний вырубали в виде двусторонних лопаток с рабочей частью 5.3×20 или 2.7×9 мм. Растяжение на воздухе, в воде и в водных растворах олеата натрия (квалификация ч.) проводили на испытательной машине

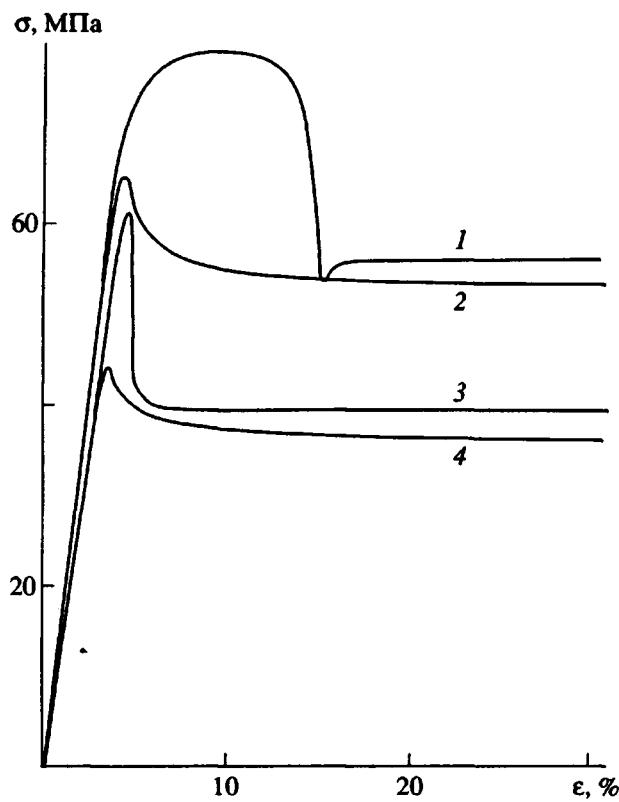


Рис. 1. Кривые растяжения кристаллического (1, 2) и аморфного (3, 4) ПЭТФ на воздухе (1, 3) и в воде (2, 4) со скоростью 2.5 (1, 2) и 0.005 мин^{-1} (3, 4).

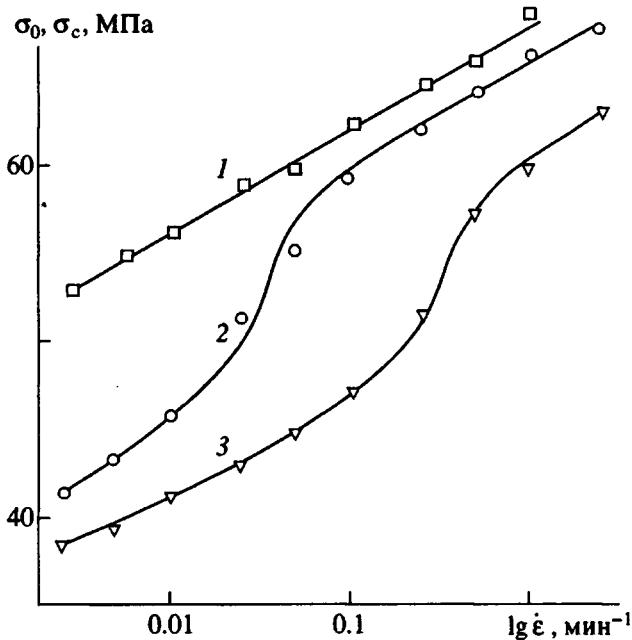


Рис. 2. Зависимость предела вынужденной эластичности аморфного ПЭТФ от скорости деформации на воздухе (1) и в воде (2, 3). 3 – после предварительного набухания в воде.

"Инстрон" со скоростью $0.0025 - 2.5 \text{ мин}^{-1}$ при комнатной температуре.

Микроскопическое изучение пленок, растянутых на воздухе, показало, что мелкие крейзы могут возникать и на поверхности аморфных образцов, но при малых скоростях деформации ($\dot{\epsilon} < 0.01 \text{ мин}^{-1}$). В кристаллическом ПЭТФ поверхностные крейзы появлялись и при $\dot{\epsilon} = 5 \text{ мин}^{-1}$. Внешние загрязнения (отпечатки пальцев, например) способствовали образованию крейзов, но даже после тщательной очистки поверхности пленки крейзы при вытяжке все-таки возникали. Деформация ПЭТФ, предварительно высушенного в вакууме в течение нескольких дней, также приводила к образованию поверхностных крейзов. Однако во всех случаях вытяжки на воздухе возникающие крейзы дальше не развивались и поглощались растущей шейкой [3].

Контакт образцов с водой резко изменял механизм деформации кристаллического ПЭТФ. При напряжениях, близких к пределу вынужденной эластичности полимера в среде σ_c , возникали крейзы классического типа, которые прорастали через все поперечное сечение образца, а затем продолжали расти в ширину с увеличением расстояния между стенками крейза. При этом кривые растяжения $\sigma - \epsilon$ имели вид, характерный для вытяжки ПЭТФ в пропаноле, гептане и других крейзующих средах (рис. 1), хотя вытяжка заканчивалась обрывом по крейзу. Оказалось, что в аморфном ПЭТФ возникающие крейзы также могут развиваться, но при более низких скоростях вытяжки в воде. Так, деформация пленок аморфного ПЭТФ в воде при $\dot{\epsilon} < 0.05 \text{ мин}^{-1}$ осуществлялась путем крейзинга. Лишь при $\dot{\epsilon} > 50\%$ на образце появлялись перетяжки (шейки), т.е. микропористая структура начинала колапсировать.

При скоростях вытяжки, обеспечивающих развитие крейзов в аморфном ПЭТФ, вода снижала величину σ_c по сравнению с таковой при вытяжке на воздухе. При повышении $\dot{\epsilon}$ влияние воды ослабевало, и S-образный график зависимости $\sigma_c - \lg \dot{\epsilon}$ сближался с линейным графиком $\sigma_0 - \lg \dot{\epsilon}$, характерным для вытяжки ПЭТФ на воздухе (рис. 2). Критическая скорость $\dot{\epsilon}_{kp}$, выше которой на образце сразу возникала хорошо различимая шейка, попадала в область перегиба. Значительное снижение эффективности действия воды при $\dot{\epsilon} > \dot{\epsilon}_{kp}$ хорошо согласуется с данными [16 - 18] о том, что при скоростях деформации $0.3 - 0.5 \text{ мин}^{-1}$ вода не оказывает влияния на вытяжку ПЭТФ и ПС.

Ранее было показано, что положение перегиба, соответствующего переходу от крейзинга к деформации через шейку при вытяжке полимеров в жидких средах, может определяться вязкостью

жидкости [7]. Прекращение роста крейзов при высоких $\dot{\epsilon}$ было связано с тем, что скорость движения жидкости по крейзу к его вершине оказывалась меньше скорости роста крейза, и полимер деформировался "всухую", как на воздухе. Однако такую схему трудно использовать при рассмотрении деформации ПЭТФ в воде. Действительно, значение $\dot{\epsilon}_{kp}$ для воды (около 0.05 мин^{-1}) оказалось на 2 - 3 порядка меньшим, чем для декана, CCl_4 или пропанола [7], хотя вязкость этих жидкостей (0.907, 0.969, 2.234 сП) примерно равна или даже превышает вязкость воды (1.003 сП). Кроме того, в кристаллическом ПЭТФ крейзы нормально развивались при вытяжке в воде со скоростями, намного превышающими $\dot{\epsilon}_{kp}$ для аморфного ПЭТФ. Таким образом, кинетические затруднения при проникновении воды к вершинам растущих крейзов не могут быть причиной изменения механизма вытяжки при $\dot{\epsilon} > \dot{\epsilon}_{kp}$.

По-видимому, лимитирующей стадией процесса крейзования аморфного ПЭТФ в воде является взаимодействие жидкости с полимером, облегчающее перестройку межмолекулярных связей при деформации. Вода, плохо смачивающая поверхность ПЭТФ, не может значительно снизить межфазную поверхностную энергию и таким образом способствовать образованию высокоразвитой поверхности в крейзах. Однако жидкости с малым размером молекул, например жидкие азот и кислород, способны облегчать крейзование, локально пластифицируя узкую зону напряженного полимера перед растущим крейзом и снижая там температуру стеклования полимера T_c [19]. Аналогичным образом может облегчать крейзование ПЭТФ и вода, по размеру молекул находящаяся между сжиженными газами и органическими жидкими средами. Ускоренное прорастание крейзов через образец связывали с механизмом локальной пластификации полимера водой даже в таком гидрофобном полимере, как ПС [12].

Еще легче этот механизм может быть реализован в ПЭТФ, который при вымачивании в воде способен [15] поглотить 6.8% жидкости (наши образцы аморфного ПЭТФ при равновесном набухании содержали 1.8%, а кристаллические – 0.9% воды). Вода может не только абсорбироваться на полярных группах ПЭТФ, но и заполнять межмолекулярные пустоты, т.е. она действует как типичный пластификатор [20]. Однако влияние воды на деформацию ПЭТФ не связано с набуханием всего объема образца, так как снижение модуля упругости аморфного материала происходит в основном при скоростях вытяжки, гораздо меньших $\dot{\epsilon}_{kp}$ (рис. 3).

Все это показывает, что именно локальная пластификация является основным механизмом влияния воды на деформацию ПЭТФ, а возможность развития крейзов лимитируется скоростью

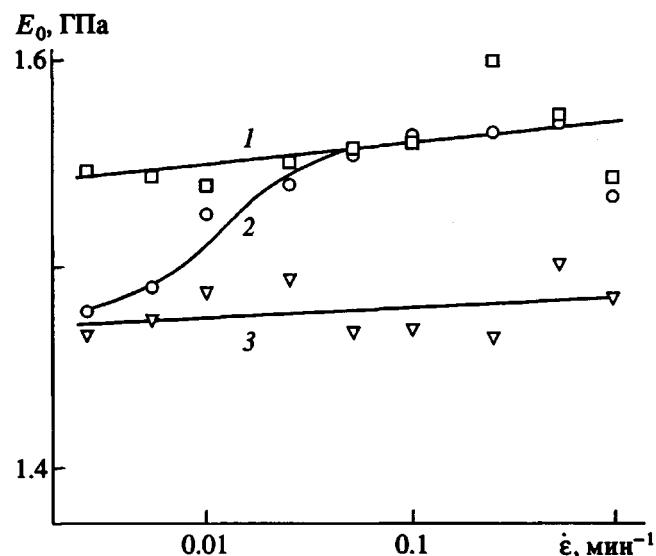


Рис. 3. Зависимость начального модуля аморфного ПЭТФ от скорости деформации на воздухе (1) и в воде (2, 3). 3 – после предварительного набухания в воде.

диффузии воды в напряженный полимер. Следовало ожидать, что при предварительном насыщении полимера водой ускоренный транспорт воды в зону деформации перед крейзом будет облегчен. В результате повышенная локальная концентрация пластификатора, необходимая для роста крейза, будет достигаться быстрее, т.е. развитие крейза станет возможным и при более высоких $\dot{\epsilon}_{kp}$. Именно это мы наблюдали при вытяжке в воде аморфного ПЭТФ, предварительно выдержанного в воде до равновесного набухания. Для таких образцов величина $\dot{\epsilon}_{kp}$ оказалась примерно на порядок большей, чем для исходного (сухого) ПЭТФ (рис. 2).

Показательно, что при высоких $\dot{\epsilon}$ совпадали графики зависимости пределов вынужденной эластичности от $\dot{\epsilon}$ для вытяжки сухого аморфного ПЭТФ в воде и на воздухе, а набухший ПЭТФ давал более низкие σ_c и E_0 . При $\dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_{kp}$, напротив, сближались значения σ_c для набухших и сухих образцов, растигиваемых в воде. Разница уменьшалась при снижении $\dot{\epsilon}$, когда время контакта с водой и возможность достижения равновесного набухания возрастили. Вытяжка набухших образцов на воздухе также приводила к образованию многочисленных крейзов при всех использованных $\dot{\epsilon}$, однако шейки на образцах появлялись при $\dot{\epsilon} \leq 5\%$. Эти деформации примерно соответствовали пределу текучести, т.е. моменту, когда хотя бы один крейз или цепочка крейзов, растущих вглубь, проходит через все поперечное сечение образца и начинает развиваться "в ширину"

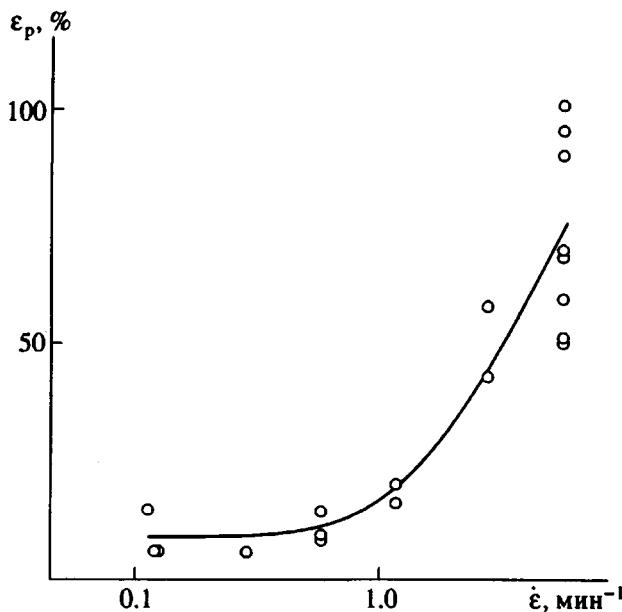


Рис. 4. Зависимость разрывной деформации кристаллического ПЭТФ от скорости деформации в воде.

(с увеличением расстояния между стенками крейза). Таким образом, количество воды в набухшем полимере было достаточным для зарождения крейзов, но не обеспечивало их развитие вширь, хотя механизмы фибрillизации полимера у вершины растущего крейза и вытяжки фибрill из стенок расширяющегося крейза считаются однотипными [1].

Ситуацию, при которой расширение крейзов в набухших образцах окажется прерванным, можно смоделировать следующим образом. Для прорастания крейза через поперечное сечение набухшего образца аморфного ПЭТФ нужна, по-видимому, избыточная концентрация молекул активной среды перед вершиной крейза. Если это осуществляется путем активированной диффузии пластификатора (вода) из окружающего материала [19], то по обеим сторонам крейза на некотором расстоянии от его стенок образуются слои "осущенного" и соответственно более прочного полимера. Они не препятствуют перемещению вершины растущего крейза и могут даже способствовать этому процессу, играя роль своеобразных направляющих, локализующих деформацию. Однако при расширении крейза образующиеся фибрillы должны вытягиваться из такого упрочненного материала. Для этого нужны более высокие напряжения, при которых начинается сдвиговое разрушение пластифицированных промежутков между крейзами и возникает шейка.

Устойчивость этих промежутков при крейзовании полимера очень важна для получения развитой микропористой структуры. Для вытяжки

полимеров на воздухе было показано [21], что в недеформированной части образца может появляться дополнительная шейка, если продолжительность эксперимента превышает время зарождения шейки в испытаниях на ползучесть при том же уровне напряжений. Поэтому факторы, способствующие развитию ползучести в неориентированном материале промежутков (повышение действующих напряжений и температуры, снижение $\dot{\epsilon}$, пластификация и т.п.), будут снижать деформацию ϵ_p , при которой в крейзующемся полимере появляются шейки. Эти факторы зачастую взаимосвязаны, так что оптимизация условий крейзования для получения максимальной пористости может оказаться непростой задачей. Как отмечалось выше, аморфный ПЭТФ не крейзовался в воде при $\dot{\epsilon} > \dot{\epsilon}_{kp}$. Снижение скорости вытяжки в воде до $\dot{\epsilon} \leq 0.05 \text{ мин}^{-1}$ дало возможность растягивать образцы через крейзы на 50 - 70%, прежде чем на них появлялись шейки и фибрillлярная структура крейзов колapsировала. Но дальнейшее снижение $\dot{\epsilon}$ привело к уменьшению ϵ_p . При вытяжке кристаллического ПЭТФ в воде максимальные значения ϵ_p достигались при наибольших $\dot{\epsilon}$ (рис. 4).

Фоторентгенограммы показали, что после вытяжки в воде фибрillизованный материал внутри крейзов оказывается ориентированным и кристаллическим, как и при вытяжке ПЭТФ в других физически активных жидких средах. Это весьма существенно для получения крейзованных материалов с большой пористостью, так как кристаллизация снижает ползучесть в фибрillах, упрочняет их и в результате повышает деформацию до разрыва [22]. Некристаллизующиеся ПС и ПММА не удавалось растянуть в воде более чем на несколько процентов, хотя вода ускоряла развитие крейзов [12, 13].

Если ПЭТФ подвергали предварительной кристаллизации, то после крейзования в воде кристаллические образцы давали такие же фоторентгенограммы, как аморфные. Однако существенным отличием крейзинга в аморфном и кристаллическом ПЭТФ является то, что в кристаллическом ПЭТФ развитие крейзов происходит в негомогенном (по сравнению с поперечными размерами пор и фибрill) материале. Прорастание щелевидных крейзов классического типа через такой образец связано с разрушением элементов надмолекулярной структуры, отличающихся по прочности (кристаллические ламели различной ориентации, аморфные прослойки). При этом аморфные области могут подвергаться пластифицирующему действию среды, тогда как диффузия жидкости в кристаллическую fazу затруднена. Соответственно скорость роста крейзов будет определяться процессом разрушения и перестройки кристаллической фазы при переходе

де в ориентированное фибрillлярное состояние внутри крейза. Напряжение, обеспечивающее развитие крейза, оказывается более высоким, чем для аморфных образцов. Это интенсифицирует активированную диффузию жидкой среды в межкристаллитные области и, следовательно, облегчает развитие крейзов. К тому же высокая жесткость кристаллического ПЭТФ затрудняет релаксационные процессы возле концентраторов напряжений и тем самым даже в отсутствие жидкой среды способствует локализации деформации, необходимой для образования крейзов.

По-видимому, повышение температуры вытяжки кристаллического ПЭТФ в воде или использование жидких сред, вызывающих более сильное набухание, может привести к тому, что деформация при крейзинге будет локализована в аморфных областях, т.е. изменится характер крейзинга. Такие переходы от классического к "межкристаллитному" типу крейзов наблюдали, например, в ПП при температуре $T > T_c$ [23]. Прочность аморфных и кристаллических областей в закристаллизованном ПЭТФ различается при комнатной температуре ($T < T_c$) не столь резко, как в ПП, и вытяжка в воде приводит к образованию крейзов классического типа во всем изученном интервале $\dot{\epsilon}$. Крейзованный ПЭТФ хорошо прокрашивается водными растворами красителей, а усадка при удалении воды из крейзов достигает тех же значений, которые получают [7] после крейзования полимеров в органических адсорбционно-активных средах.

Отметим, что добавки длинноцепочечных ПАВ (олеата натрия, ОП-7) практически не приводили к снижению предела вынужденной эластичности σ_c по сравнению с чистой водой. Более того, при высоких концентрациях олеата натрия ($c > \text{ККМ}$) величины σ_c возрастили (рис. 5). Такой рост мог быть связан с ухудшением подачи жидкой среды к вершинам крейзов в результате повышения вязкости раствора и(или) закупорки узких межфибрillлярных каналов в крейзах мицеллами ПАВ. Напряжение развития крейзов при повышении концентрации раствора ПАВ оставалось прежним или снижалось, причем более заметно – в области малых $\dot{\epsilon}$ (рис. 6).

Так как при $c > \text{ККМ}$ повышение концентрации ПАВ в растворе приводит в основном к увеличению количества ПАВ в мицеллярной форме, главную роль в изменении σ_c играли именно мицеллы ПАВ. Образующие их молекулы олеата натрия ориентированы в водном растворе гидрофильной частью наружу, и адсорбция в микрофибрillлярной структуре крейза должна включать стадию перестройки или распада мицелл. На это требуется дополнительное время. Кроме того, из-за большой длины углеводородного радикала замедляется десорбция ПАВ и установление адсорбционного равновесия при смачивании

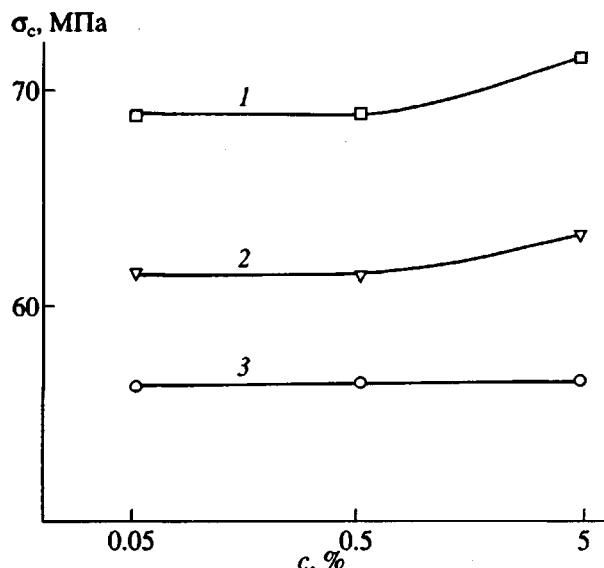


Рис. 5. Зависимость предела вынужденной эластичности кристаллического ПЭТФ от концентрации олеата натрия в воде при скорости деформации 0.5 (1), 0.05 (2) и 0.005 мин^{-1} (3).

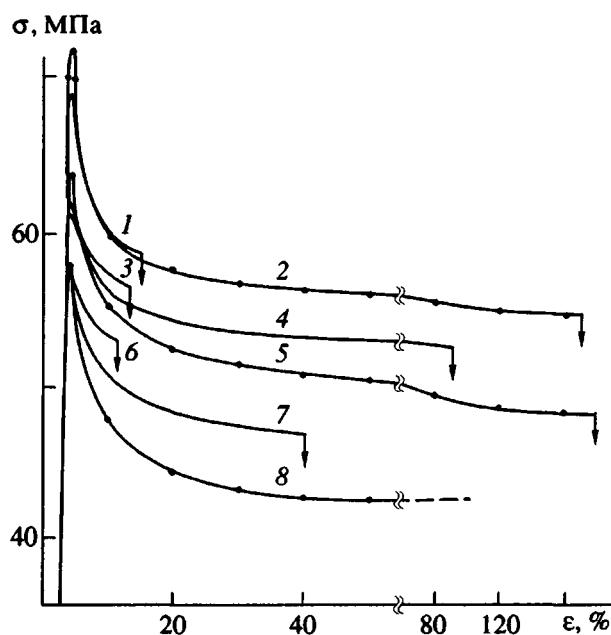


Рис. 6. Кривые растяжения кристаллического ПЭТФ со скоростью 0.5 (1, 2), 0.05 (3 - 5) и 0.005 мин^{-1} (6 - 8) в воде (1, 6) и в водных растворах олеата натрия с концентрацией 5 (2, 5, 8), 0.05 (3) и 0.5% (4, 7). 8 – растяжение остановлено при $\epsilon = 54\%$.

новых поверхностей вблизи вершины растущего крейза. Поэтому адсорбционное влияние ПАВ, связанное с изменением поверхностной энергии на границе среда–полимер, в данном случае не проявляется, и величина σ_c оказывается такой же, как в чистой воде. При дальнейшей вытяжке

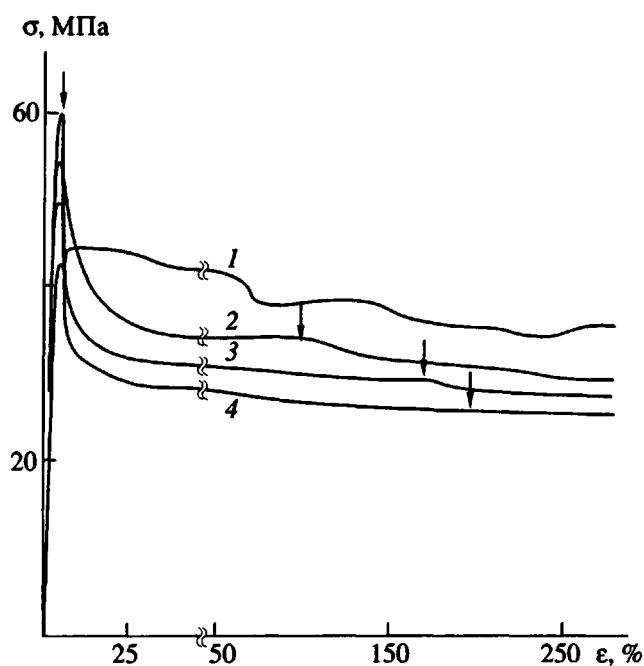


Рис. 7. Кривые растяжения аморфного ПЭТФ в растворе олеата натрия ($c = 5\%$) со скоростью 2.5 (1); 0.5 (2); 0.25 (3) и 0.1 мин^{-1} (4). Начало образования шейки ϵ_n указано стрелками над кривыми.

развитие деформации в ПЭТФ связано в основном с расширением уже существующих крейзов [7], и фибрillы в них уже окружены жидкостью. Это облегчает проникновение среды к местам перехода материала стенок в фибрillлярное состояние внутри крейза, т.е. становится возможным проявление адсорбционного и(или) пластифицирующего влияния среды.

Адсорбция является неизбежной начальной стадией процессов набухания и пластификации полимера в жидкой среде. При вытяжке полимера в растворах низкомолекулярных ПАВ изменение механических свойств хорошо коррелирует с адсорбционным снижением поверхностной энергии на межфазной границе со средой [16 - 18]. Результаты вытяжки ПЭТФ в растворах олеата натрия показывают, что "адсорбционное" действие ПАВ с длинными и плохо десорбирующими молекулами на величину σ_c оказывается несущественным. По-видимому, не является адсорбционным и наблюдалось в растворах олеата натрия снижение напряжений вытяжки. Те же причины – большой размер и малая подвижность молекул ПАВ – делают маловероятным и объяснение этого эффекта активируемой диффузией молекул олеата натрия в полимер, хотя быстро идущая пластификация материала другим компонентом раствора (водой) в принципе может увеличивать коэффициент диффузии ПАВ в полимере [24].

Возможно, что напряжение вытяжки снижается в результате локальной пластификации ПЭТФ молекулами низкомолекулярных лиофильных примесей, солюбилизованных в мицеллах ПАВ. По данным работы [14], такие примеси могут оказывать существенное влияние на скорость роста трещины при статическом нагружении надрезанных образцов ПЭ в мицеллярных растворах ПАВ. Но чем бы ни было вызвано дополнительное снижение напряжения при вытяжке ПЭТФ в растворах ПАВ, оно должно замедлять разрушение промежутков между крейзами и фибрillами при дальнейшей деформации. Кроме того, образование адсорбционных слоев ПАВ снижает поверхностную энергию фибрill и препятствует коагуляции высокодисперсной фибрillлярной структуры при вытяжке. В результате растворы олеата натрия повышают величину ϵ_n аморфного ПЭТФ до 150 - 200%, т.е. в 3 - 4 раза по сравнению с вытяжкой ПЭТФ в чистой воде (рис. 7). При этом количество жидкой среды в крейзах достигало $1.4 \text{ см}^3/\text{г}$ полимера, т.е. пористость составляла ~60 - 70%. Увеличение ϵ_n наблюдали и при вытяжке аморфного ПЭТФ в растворах оксиэтилированных алкилфенолов. Для кристаллического ПЭТФ растворы олеата натрия повышали ϵ_p до 170 - 180% даже при $\dot{\epsilon} \approx 0.5 \text{ мин}^{-1}$, когда вытяжка в чистой воде (рис. 4) приводила к быстрому обрыву.

Таким образом, вода и разбавленные водные растворы ПАВ могут в ряде случаев оказаться хорошей альтернативой органическим жидким средам при получении высокодисперсных микропористых полимерных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kramer E.J., Berger L.L. // Adv. Polym. Sci. 1990. 91/92. P. 1.
2. Wellinghoff S.T., Baer E. // J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. P. 2025.
3. Синевич Е.А., Быкова И.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1947.
4. Beahan P., Thomas A., Bevis H. // J. Mater. Sci. 1976. V. 11. № 7. P. 1207.
5. Tanigami T., Jamaura K., Matsugawa S., Ohsawa K., Mijasaka K. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. № 4. P. 4491.
6. Druin M.L., Loft J.T., Plovan S.G. Pat. 3801404 USA. 1974.
7. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
8. Нарисава И. Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987.
9. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Уколова Е.М., Козлова О.В., Вагина Т.М., Кечекян А.С., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2614.

10. Wyzgoski M.G., Novak G.E. // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. № 5. P. 1707, 1715.
11. Burford R.P., Williams D.R.G. // J. Mater. Sci. Lett. 1988. V. 7. № 1. P. 59.
12. Kefalas V.A., Argon A.S. // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. № 1. P. 253.
13. Sauer J.A., Smith L.S.A. // 6th Int. Conf. "Deformation, Yield and Fracture Polym". Cambridge, 1985. London. P. 80/1.
14. Tonyali K., Rogers C.E., Brown H.R. // Polymer. 1987. V. 28. № 9. P. 1472.
15. Фьюзек Дж. // Вода в полимерах / Под ред. Роуланда С. М.: Мир, 1984.
16. Синевич Е.А., Огородов Р.П., Бакеев Н.Ф. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. № 6. С. 1383.
17. Рыжков А.А., Синевич Е.А., Валиотти Н.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 3. С. 212.
18. Рыжков А.А., Синевич Е.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1626.
19. Peterlin A. // J. Macromol. Sci. B. 1975. V. 11. № 1. P. 57.
20. Ito E., Kobayashi Y. // J. Appl. Polym. Sci. 1980. V. 25. № 10. P. 2145.
21. Pink E., Kronthaler A., Valtingoier P. // J. Mater. Sci. 1989. V. 24. № 1. P. 183.
22. Kambour R.P., Chu C., Avakian R.W. // J. Polym. Sci. 1986. V. 24. № 9. P. 2135.
23. Шматок Е.А., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1750.
24. Уколова Е.М., Шматок Е.А., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1750.

Formation of Microporous Structure upon Drawing Poly(ethylene Terephthalate) in Water

E. A. Sinevich, A. M. Prazdnichnyi, and N. F. Bakeev

Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – Drawing of PET in water was found to produce crazed materials with a well-developed microporous structure. Preliminary swelling PET was shown to increase critical rate, above which drawing of amorphous samples in water was accompanied by necking. Upon drawing of semicrystalline PET in water, crazing was observed at all strain rates used ($0.0025 - 2.5 \text{ min}^{-1}$). The development of crazes was related to local plasticization of the stressed polymer with water. The substitution of water with dilute solutions of long-chain surfactants was shown to increase a critical strain, above which crazes experience collapse, from 50 - 70 to 150 - 200%.