

УДК 541.64:539.2

РЕГЕНЕРАЦИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРЫ СУХИХ КРЕЙЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ¹

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

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

Поступила в редакцию 16.12.93 г.

Повторная вытяжка на воздухе позволяет восстанавливать микрофибриллярную структуру крейзов, образующихся при первичном растяжении полимеров в жидкких средах и коллапсирующих при высушивании. После такой регенерации материал имеет высокоразвитую внутреннюю поверхность и хорошую проницаемость, что делает его пригодным для использования в качестве компонентов газоразделительных мембран, фильтров и т. п. Повышение прочности полимера в промежутках между крейзами и снижение уровня напряжений при повторной вытяжке способствует получению структуры с наибольшей пористостью и дисперсностью. Свойства полимеров, содержащих крейзы, при повторной вытяжке во многом определяются наличием адсорбционных слоев в сколлапсированной структуре крейзов.

Крейзование полимеров в различных средах позволяет получать микропористые материалы с высокодисперской структурой. При деформации полимеров в газообразных средах зарождение крейзов наблюдают довольно часто (в аморфных ПС, ПММА, ПК [1 - 3], в кристаллических ПЭТФ [4] и ПП [5, 6], ударопрочных АВС-пластиках [7], композиционных материалах [8]). Но получить в таких средах крейзованные материалы с большой пористостью удается лишь в отдельных случаях, например, используя кристаллические полиолефины со специально созданной структурой типа "хард эластик" [1, 2, 9 - 11]. Напротив, обычная вытяжка самых разных полимеров в жидкких средах дает возможность получить крейзованные материалы с пористостью, превышающей $1 \text{ см}^3/\text{г}$ полимера [1, 12]. Однако микропоры крейзов оказываются заполненными жидкостью, и в процессе сушки микрофибриллярная структура крейзов коллапсирует. При высушивании крейзованных образцов в свободном состоянии (свободная сушка) происходит сильная продольная усадка, достигающая 95 - 98% от величины деформации в жидккой среде [1, 12]. Высушивание образцов при постоянной длине (изометрическая сушка) приводит к агрегации микрофибрилл крейзов в более грубые тяжи, увеличению размера микропор и другим нежелательным эффектам, например к образованию уплотненных слоев вблизи выходов крейзов на поверхность образца аморфного ПЭТФ [13]. В результате пористость и дисперсность системы изменяются так, что микроструктура крейзованного полимера после изометрической сушки может значительно отличаться от той, которая образовалась при вытяжке в жидккой среде.

Подобные явления объясняют действием капиллярных сил [1] и стремлением высокодисперской системы уменьшить свою поверхностную энергию [12] при удалении жидкости из крейзов. Но если влияние первого фактора иногда можно устранить путем сложного процесса замораживания и сублимации среды, находящейся в микропорах крейзов [14], то предотвратить резкое изменение межфазной поверхностной энергии высокодисперской системы при замене жидкой среды на воздух кажется нереальным. Однако эти трудности можно обойти.

Действительно, при свободной сушке крейзованных образцов внешние напряжения отсутствуют, так что действие капиллярных сил практически не затрагивает недеформированный материал в промежутках между крейзами. В то же время присутствие в крейзах жидкой среды должно препятствовать объединению фибрилл в грубые тяжи, характерному для изометрической сушки, и усадка в этом случае будет сопровождаться лишь возникновением более или менее редкой сетки физических связей между сворачивающимися или сокращающимися фибриллами внутри крейзов. Если крейзованный полимер после свободной сушки растягивают на воздухе, т. е. проводят повторную вытяжку, то характер кривых напряжение σ -деформация ϵ указывает на возможность регенерации нативной микропористой структуры крейзов [15]. Цель настоящей работы — изучение закономерностей повторной вытяжки и выяснение условий, благоприятствующих получению при повторной вытяжке максимальной дисперсности сухого крейзованного материала.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код 93-03-4689).

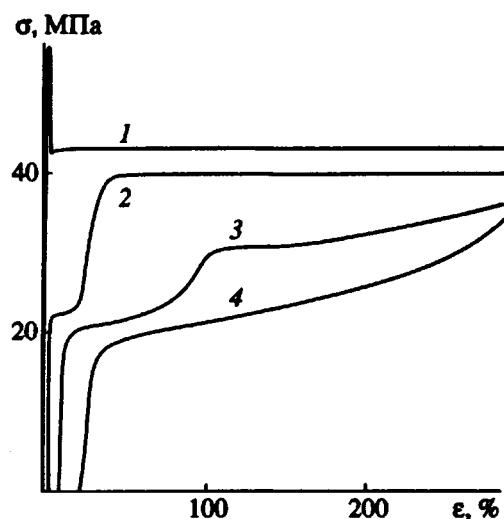


Рис. 1. Кривые растяжения на воздухе исходных пленок аморфного ПЭТФ (1) и крейзованных образцов, предварительно растянутых в пропаноле на 30 (2), 100 (3), 175% (4) и высушившихся в свободном состоянии.

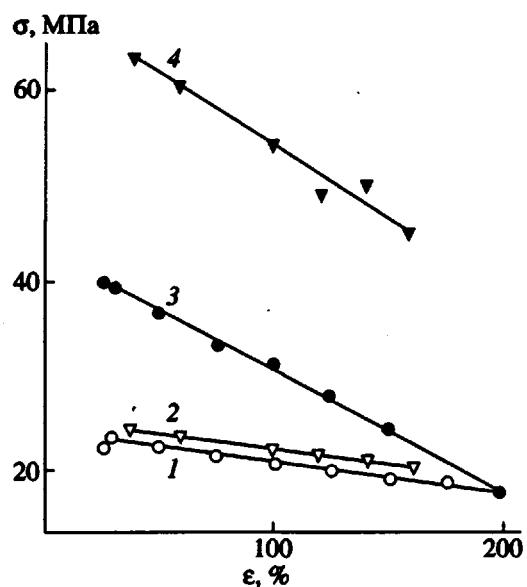


Рис. 2. Влияние предварительной деформации ϵ_1 на параметры повторной вытяжки σ_1 (1, 2) и σ_2 (3, 4) для аморфного (1, 3) и кристаллического ПЭТФ (2, 4).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали промышленные пленки аморфного ПЭТФ (ГУ 6-19-138-79) толщиной 100 мкм без наполнителя или с небольшим содержанием наполнителя (~0.1% TiO₂), а также пленки ПЭТФ со степенью кристалличности 22 - 43%, получаемые отжигом аморфного материала (в течение 1 ч при 380 - 420 К в среде азота).

Образцы для механических испытаний вырубали в виде двусторонних лопаток с рабочей частью 5.3 × 18.5 мм. Растяжение до заданных степеней деформации проводили на испытательной машине "Инстрон" при комнатной температуре. После вытяжки до деформации $\epsilon = \epsilon_1$ в жидкой среде (алифатические спирты и углеводороды) и высушивания в свободном состоянии (1 сут на воздухе) образцы повторно растягивали до $\epsilon \geq \epsilon_1$ на воздухе при комнатной или повышенной температуре (в термокамере, (303 - 353) ± 1 К).

Параметры микропористой структуры крейзов — удельную внутреннюю поверхность S_i , диаметр фибрill d_f и расстояние между ними (размер пор) d_p — рассчитывали по данным малоуглового рентгеновского рассеяния, полученным на камере КРМ-1 с щелевой коллимацией пучка. Исследуемые образцы закрепляли на специальной зажимной рамке, позволяющей проводить изометрическую съемку образцов во влажном состоянии (в тонком слое жидкости между двумя пленками аморфного ПЭТФ толщиной 5 мкм) или в сухом виде. Значения плотности материала фибрill, необходимые для расчета величин S_i и d_f по методу Порода [16] оценивали независимо по оригинальной методике [17] с использованием метода градиентных труб. Значение S_i во влажных образцах оценивали и по величине адсорбции ПАВ (олеата натрия) из водных растворов [18].

Газопроницаемость крейзованного материала по N₂, O₂ и CO₂ измеряли в ячейке с диаметром рабочей зоны 25 мм при перепаде давлений 1 - 5 атм. Для этого использовали специальные широкие образцы с начальным размером 50 × 80 мм. После вытяжки в жидкой среде, сушки и повторного растяжения на воздухе их обычно освобождали из зажимов и выдерживали перед измерением газопроницаемости в течение ~1 ч. Изменение объема $\Delta V/V_0$ и пористость $W_p = \Delta V/(V_0 + \Delta V)$ растянутых образцов определяли по геометрическим размерам и(или) по привесу образцов при заполнении пор силоксановой жидкостью ПМС-100.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При повторной вытяжке крейзовых образцов обнаружили, что характер вытяжки зависит от величины предварительной деформации ϵ_1 . Для малых ϵ_1 , как правило, деформация на первых стадиях осуществлялась путем раскрытия крейзов, появившихся в образце при вытяжке в жидкой среде и "захлопнувшихся" при свободной сушке. Лишь после того, как деформация при повторной вытяжке превышала ϵ_1 , на образце появлялись шейки. При этом на кривых σ - ϵ можно было четко выделить две ступеньки. Первая (при $\sigma = \sigma_1$) соответствовала началу разрушения сетки физических связей, возникшей при свободной сушке, а вторая (при $\sigma = \sigma_2$) — завершению

процесса распрямления фибрилл в крейзах и началу образования шейки [15], т.е. развитию сдвиговой деформации в промежутках между крейзами. При повторной вытяжке образцов с $\epsilon \geq 150\%$ процесс раскрытия крейзов сопровождался образованием шеек, появлявшихся задолго до того, как деформация достигала величины ϵ_1 . Соответственно на кривых $\sigma - \epsilon$ вместо двух четких ступенек наблюдали сглаженный переход (рис. 1). Однако во всем интервале деформаций ϵ_1 , для которого при повторной вытяжке образцов можно было определить значения σ_1 и σ_2 , первая величина при росте ϵ_1 изменялась незначительно, тогда как вторая довольно резко падала (рис. 2). Это явление наблюдали как для аморфного ПЭТФ, так и для образцов, предварительно закристаллизованных отжигом (420 K, 1 ч, $\chi = 43\%$), а также для повторной вытяжки крейзованных образцов ПП и ПВХ.

Зависимости σ_1 и σ_2 от ϵ_1 оказались линейными (рис. 2). Аналитическая обработка данных показала, что в простейшем случае (для аморфного ПЭТФ) экстраполяция величины σ_2 к $\epsilon_1 = 0$ дает значение 42 МПа, что совпадает с экспериментально полученной величиной напряжения стационарного развития деформации σ_u (42 МПа) для вытяжки исходных пленок аморфного ПЭТФ на воздухе. Таким образом, σ_2 действительно характеризует прочность материала в промежутках между крейзами, а снижение σ_2 при увеличении ϵ_1 означает, что утончающиеся промежутки требуют все меньших усилий для разрушения. Когда прочность материала в этих промежутках снижается до величины σ_1 , т.е. сравняется с напряжением раскрытия крейзов, повторная вытяжка сразу приведет к появлению шеек на образце. Судя по рис. 2, для аморфного ПЭТФ в идеальном случае это должно происходить при $\epsilon \geq 200\%$. Как уже отмечалось, реальные значения ϵ_1 оказываются несколько меньшими ($\epsilon_1 \geq 150\%$). Это нетрудно объяснить неравномерностью распределения крейзов по образцу из-за его неоднородности по толщине и т.п. После кристаллизации ПЭТФ величины σ_2 заметно возросли. Упрочнение полимера в промежутках между крейзами препятствовало коллапсу микропористой структуры после повторной вытяжки, в результате чего удавалось добиться более высокой газопроницаемости крейзованного материала (рис. 3). Однако значение $\epsilon_1 \approx 350\%$ для точки пересечения экстраполированных графиков σ_1 и σ_2 кристаллического ПЭТФ намного превышает экспериментально полученную величину (~200%). Образование шеек при таких деформациях было отмечено и в ходе первичной вытяжки ПЭТФ в крейзующей среде.

По-видимому, при малой толщине промежутков начинает играть роль структурная микронеоднородность кристаллических образцов. Действительно, оценка ширины промежутков по числу

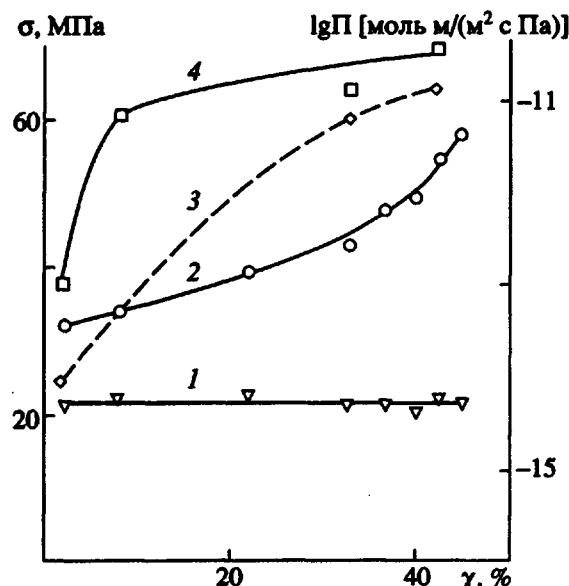


Рис. 3. Влияние степени кристалличности χ ПЭТФ на величины σ_1 (1), σ_2 (2) и на коэффициент газопроницаемости Π крейзовых образцов после изометрической сушки (3) или повторной вытяжки (4). $\epsilon_1 = 50\%$, пропанол.

крейзов на единицу длины растянутого образца ($\sim 70 \text{ мм}^{-1}$ [19]) дает значение $\leq 15 \text{ мкм}$, соизмеримое с размерами сферолитов в кристаллическом ПЭТФ. Естественно, что при разрушении тонкого промежутка толщиной "в один сферолит" влияние между сферолитами границ и других элементов надмолекулярной структуры должно приводить к резкому снижению прочности материала по сравнению с разрушением однородного полимера или слоев кристаллического ПЭТФ большей толщины, намного превышающей размер структурных неоднородностей. Таким образом, возникающая при кристаллизации ПЭТФ гетерогенность не давала в полной мере использовать повышение прочности полимера для увеличения предельных ϵ_1 , при которых повторная вытяжка позволяла еще регенерировать структуру крейзов без образования крейзов.

В отличие от σ_2 величины σ_1 для кристаллического и аморфного ПЭТФ практически совпадали. Это означало, что прочность системы физических связей, возникающих между сворачивающимися фибриллами в крейзах при свободной сушке, не зависит от степени кристалличности исходного полимера, т.е. фибриллы в крейзах аморфного и кристаллического ПЭТФ имеют сходные форму и свойства поверхности. Такой вывод хорошо согласуется с данными работы [17] о том, что фибриллы в крейзах этих материалов имеют одинаковую внутреннюю структуру.

Незначительное снижение σ_1 , наблюдаемое при росте ϵ_1 (рис. 2), свидетельствует об уменьше-

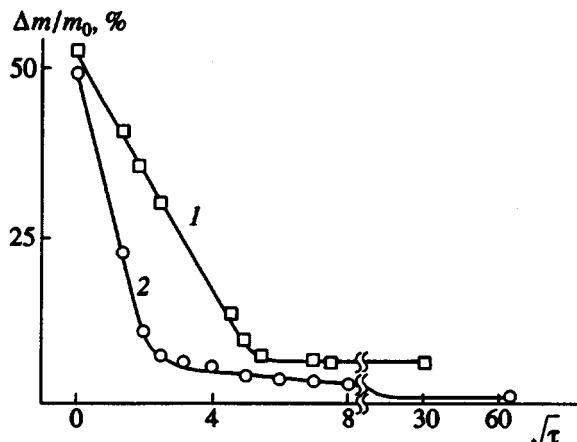


Рис. 4. Кинетика улетучивания октанола (1) и воды (2) из крейзов аморфного ПЭТФ ($\epsilon = 100\%$) при свободной сушке. Для кривой 1 время сушки указано в часах, для кривой 2 – в минутах.

нии плотности сетки связей между фибриллами в коллапсирующих при сушке крейзах. Но это вряд ли обусловлено тем, что увеличение гибкости более длинных фибрилл позволяет их фрагментам давать менее плотную упаковку при коагуляции [12]. Уже при $\epsilon \sim 25\%$ среднее расстояние между стенками крейза (длина фибрилл l_f) в аморфном ПЭТФ может составлять несколько микрон [19]. Это дает при диаметре фибрилл $d_f \sim 10$ нм отношение $l_f/d_f > 300$, так что дальнейший рост ϵ не должен существенно влиять на гибкость фибрилл. Однако удлинение таких фибрилл может приводить к увеличению числа коагуляционных контактов, которые возникают между фибриллами на первых стадиях свободной сушки и в дальнейшем препятствуют достижению максимальной плотности упаковки. Данное предположение подтверждается линейным характером зависимости σ_1 от ϵ_1 (рис. 2).

Образование коагуляционного контакта при сушке означает локальное удаление жидкой среды с поверхности соприкасающихся полимерных фибрилл. Измерения массы образцов показали, что при изометрической сушке крейзованные материалы в растянутом состоянии жидкая среда удаляется из крейзов полностью. Усадка крейзованных образцов после такой сушки резко снижается. Это свидетельствует о возникновении прочной системы межмолекулярных связей, которая стабилизирует размеры микропористого образца несмотря на относительно высокую дисперсность материала и наличие внутренних напряжений. Соответственно сама возможность регенерации структуры крейзов путем повторной вытяжки должна зависеть от наличия разделительного слоя жидкой среды между соседними фибриллами. Известно [12], что в крейзованном

полимере после свободной сушки может сохраняться заметное количество жидкости, которую трудно удалить даже вакуумированием. Для алифатических спиртов $C_3 - C_8$ эта величина составляет $\sim 5\%$ от веса полимера (рис. 4). Данные по адсорбции ПАВ показывают [18], что удельная внутренняя поверхность крейзов аморфного ПЭТФ при $\epsilon = 100\%$ составляет $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$. Если весь оставшийся пропанол окажется в адсорбционном слое на этой внутренней поверхности, то толщина такого слоя не превысит $3 - 4 \text{ \AA}$, т.е. окажется меньше длины молекулы пропанола. Это примерно соответствует расположению молекул пропанола параллельно поверхности адсорбента.

Таким образом, имеющегося количества пропанола вполне достаточно, чтобы образовать на поверхности фибрилл в крейзах сплошной (хотя и не с “вертикальным” расположением молекул, т.е. не предельно плотный) адсорбционный слой. Поэтому следовало ожидать, во-первых, что свойства крейзованных полимеров при повторной вытяжке во многом определяются наличием таких слоев; во-вторых, удаление даже сравнительно небольшой части оставшегося пропанола из адсорбционного слоя может сделать его не-плотным, существенно увеличить число коагуляционных контактов между фибриллами и тем самым затруднить развитие крейзов при повторной вытяжке ПЭТФ.

Для проверки этих предположений мы решили избавиться от адсорбционных слоев в крейзах. Однако нагревать аморфный ПЭТФ было нежелательно, так как повышение температуры могло вызвать значительные структурные перестройки вследствие кристаллизации и самопропицательного удлинения крейзованных образцов [12, 20]. Поэтому после крейзования ПЭТФ мы заместили пропанол в крейзах растянутого образца на воду, которая плохо смачивает ПЭТФ и не обладает по отношению к нему заметной поверхностной активностью. При свободной сушке такого материала масса образцов со временем не стабилизировалась, а продолжала падать, хотя и с меньшей скоростью (рис. 4). Через 1 сут в материале оставалось всего лишь $\sim 1\%$ воды, тогда как при равновесном набухании аморфного ПЭТФ в воде привес достигал 1.9%. По-видимому, вся оставшаяся вода была адсорбирована объемом полимера и не могла образовать достаточно плотные адсорбционные разделительные слои на фибриллах. В полном соответствии с нашими предположениями при повторной вытяжке таких образцов сразу возникала шейка, т.е. напряжение раскрытия крейзов σ_1 возрастало и достигало по крайней мере уровня прочности материала в промежутках между крейзами (рис. 5).

Аналогичным образом вели себя при повторной вытяжке и образцы ПВХ, в которых крейзывающая среда (метанол) перед высушиванием была заменена на воду. В обоих случаях регене-

рация структуры крейзов оказывалась невозможной. Однако если мы упрочняли материал (например, использовали ПЭТФ, предварительно закристаллизованный при 420 К), это повышало величину σ_2 , и при повторной вытяжке удавалось восстанавливать микропористую структуру материала даже после высушивания образцов с водой в крейзах. Отметим, что кривые повторной вытяжки $\sigma-\epsilon_2$ для этого случая оказались такими же, как для крейзованных образцов кристаллического ПЭТФ, из которых остатки пропанола были удалены нагреванием в вакууме вблизи температуры кипения пропанола. Следовательно, замещение пропанола в крейзах водой действительно устранило адсорбционные оболочки вокруг фибрилл. Это в свою очередь повышало величину σ_1 почти вдвое и могло фатальным образом влиять на результаты повторной вытяжки.

Снижение прочности несущего каркаса (промежутков между крейзами) также затрудняло регенерацию высушенных крейзов. Когда повторную вытяжку кристаллического ПЭТФ проводили вблизи температуры стеклования полимера, сразу появлялась шейка и раскрыть крейзы не удавалось. Пористость и проницаемость материала при этом резко падали (рис. 6), тогда как упрочнение материала способствовало повышению проницаемости после повторной вытяжки (рис. 3).

Таким образом, соотношение величин σ_1 и σ_2 во многом определяет характер повторной вытяжки крейзованных полимеров. Это можно использовать как для оптимизации свойств получаемых микропористых систем, так и при прогнозировании влияния различных факторов на процесс повторной вытяжки. Например, ожидается положительный эффект, если проводить повторную вытяжку при отрицательных температурах. Следует ожидать также, что снижение скорости первичной вытяжки ЭПЭТФ в жидкой среде при постоянной величине ϵ_1 вызовет вначале некоторое возрастание σ_2 , так как при снижении $\dot{\epsilon}$ число образующихся крейзов падает [12] и толщина промежутков между ними увеличивается. Однако дальнейшее снижение $\dot{\epsilon}$ может привести к прекращению роста значений σ_2 . Действительно, при достаточно большом расстоянии между крейзами материал в промежутках будет в ходе повторной вытяжки деформироваться не как плоская пластина, а как удлиненный бруск, сдвиговая деформация которого не зависит от длины. По грубой оценке в пленках толщиной a расстояние между крейзами должно превысить $a_1 = a/\tan\alpha$, где α – угол между направлением растяжения и полосой сдвига. При $\alpha = 52^\circ$ [21] это дает $a_1 = 0.78a$, т.е. для пленок толщиной 50 мкм a_1 составляет ~40 мкм, что сопоставимо с экспериментальными данными (рис. 3.8 [12]). С достижением такого порога может быть связано постоянство

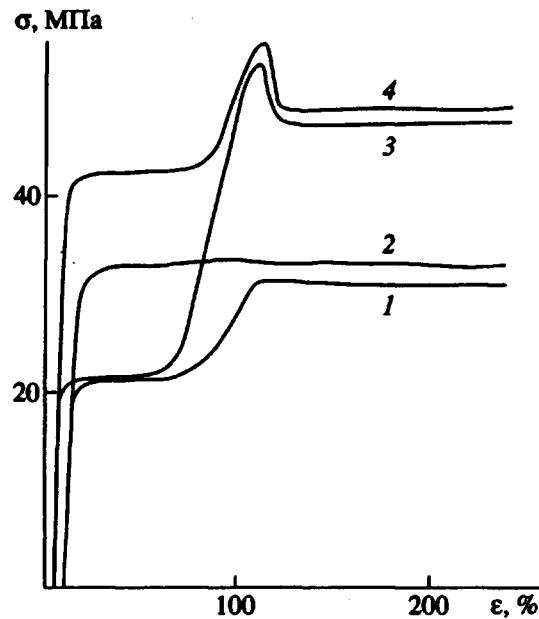


Рис. 5. Кривые повторной вытяжки образцов аморфного (1, 2) и кристаллического ПЭТФ (3, 4), предварительно растянутых на 100% в пропаноле и высушенных в свободном состоянии. Кривые 2, 4 отвечают случаю, когда перед сушкой пропанол в крейзах заменяли на воду.

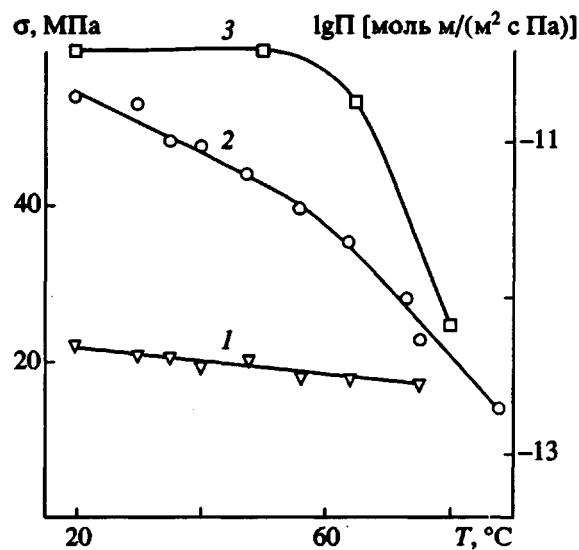


Рис. 6. Влияние температуры повторной вытяжки на величины σ_1 (1), σ_2 (2) и коэффициент газопроницаемости (3) образцов для кристаллического ПЭТФ. $\epsilon_1 = 50\%$, пропанол.

величины σ_2 при изменении ϵ_1 , наблюдавшееся в работе [15].

Для количественной характеристики структуры крейзованных образцов до и после повтор-

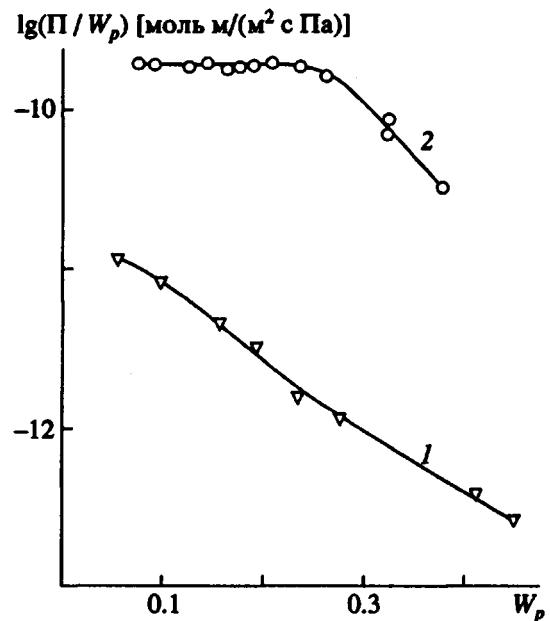


Рис. 7. Зависимость нормированного коэффициента газопроницаемости повторно вытянутых образцов аморфного (1) и кристаллического ПЭТФ (2) от пористости образца.

ной вытяжки использовали метод малоуглового рентгеновского рассеяния. Полученные данные (таблица) показывают, что повторная вытяжка позволяет в значительной степени восстанавливать исходную высокодисперсную структуру крейзов. При этом можно получать по крайней

Параметры микропористой структуры крейзованного в пропаноле ПЭТФ

ПЭТФ	$\epsilon, \%$	$d_f, \text{ \AA}$	$d_p, \text{ \AA}$	$S_i, \text{ мм}^2/\text{г}$
Изометрически закрепленные, "влажные" образцы				
Аморфный	50	30	31	105
Кристаллический	50	37	36	90
Аморфный	100	33	30	222
Кристаллический	100	33	30	218
После повторной вытяжки (в изометрическом состоянии)				
Аморфный	50	66	73	42
Кристаллический	50	75	64	50
Кристаллический	100	81	74	95
После повторной вытяжки (в разгруженном состоянии)				
Кристаллический	100	113	73	60
После изометрической сушки				
Аморфный	50	—	—	20
Аморфный	100	—	—	29
Кристаллический	100	—	—	45

мере вдвое большую удельную поверхность образцов, чем при изометрической сушке крейзованного ПЭТФ.

Отметим, что при первичной вытяжке ПЭТФ в крейзующей жидкой среде напряжение вытяжки при увеличении ϵ (т.е. ϵ_1) от 50 до 100% остается неизменным. В соответствии с известным выражением $\sigma d_f = \text{const}$ [22] и общими представлениями о механизме крейзования ПЭТФ [12] это означает, что диаметр фибрill в растущих крейзах не должен изменяться. Приведенные в таблице величины d_f и d_p хорошо согласуются с этим предположением, что свидетельствует об отсутствии значительных перестроек микропористой структуры в указанном интервале деформаций. Однако выяснилось, что некоторые выводы, основанные только на данных малоуглового рентгеновского рассеяния, могут давать неполные и даже неверные представления о структуре сухих крейзованных образцов.

Более эффективным оказалось сочетание данных малоуглового рассеяния и результатов измерения газопроницаемости. Так, "рентгенографическая" величина S_i аморфных образцов после повторной вытяжки была всего лишь на 15% меньше, чем у кристаллических. Не очень различались и другие параметры микропористой структуры этих материалов (таблица). Тем не менее увеличение пористости W_p при повышении ϵ_1 приводило к снижению относительного коэффициента проницаемости Π/W_p , аморфных образцов, тогда как для кристаллического ПЭТФ в интервале ϵ_1 от 15 до 50% эта величина оставалась неизменной (рис. 7).

Представляя систему сквозных каналов между фибрillами крейзов в виде длинных плоских щелей, можно оценить их эффективный поперечный размер b по формуле

$$\Pi = \frac{4S}{3H} \sqrt{8/(\pi \mu kT)} = \frac{2}{3} b \sqrt{8/(\pi \mu kT)},$$

где Π – коэффициент газопроницаемости, S и H – площадь и периметр щели, μ – молекулярная масса газа. Для кристаллического ПЭТФ при $\epsilon_1 \sim 15 - 50\%$ это дало значение $b \approx 45 \text{ \AA}$. Если ввести поправку на извилистость каналов, то полученное значение b возрастает и приближается к "рентгенографическому" размеру пор d_p . При дальнейшем росте ϵ_1 проницаемость резко падала и у кристаллических образцов. Соответственно уменьшался эффективный размер пор b , хотя, по рентгеновским данным, величина d_p возрастила. Можно заключить, что при повышении ϵ_1 все больше образующихся каналов оказываются тупиковыми. Это может быть следствием частичного разрушения промежутков между крейзами, что согласуется с данными об увеличении d_f . Отметим, что поток газа прерывается при закупорке даже небольшого участка сквозного канала. Поэтому проницаемость может быть более

чувствительным индикатором перестройки микропористой структуры крейзованных образцов, чем другие их параметры. Графики на рис. 6 показывают, что повышение температуры повторной вытяжки изменяет прочность не так резко, как проницаемость. Уменьшение прочности материала при снижении степени кристалличности также приводит к резкому падению проницаемости (рис. 3).

Характерно, что после изометрической сушки крейзованного ПЭТФ проницаемость оказывается на порядок меньшей, чем при повторной вытяжке таких же образцов (рис. 3), хотя вид зависимостей $\Pi - \chi$ в обоих случаях аналогичен. И в том и в другом случае упрочнение полимера позволяет получить материал с большой пористостью и дисперсностью, но действие капиллярных сил при изометрической сушке создает в образце гораздо более высокий уровень напряжений, достаточный для коллапса высокодисперсной микропористой структуры.

Таким образом, повторная вытяжка крейзованных полимеров на воздухе позволяет получать микропористые материалы с высокоразвитой внутренней поверхностью и хорошей проницаемостью, пригодные для использования в качестве компонентов газоразделительных мембран, фильтров и т.п. Повышение прочности в промежутках между крейзами и снижение уровня напряжений при повторной вытяжке способствуют получению материалов с наибольшей пористостью и дисперсностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kambour R.P. // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
2. Kramer E.J., Berger L.L. // Adv. Polym. Sci. 1990. 91/92. P. 1.
3. Kambour R.P., Kopp R.W. // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. № 1. P. 183.
4. Синевич Е.А., Быкова И.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1947.
5. Olf H.G., Peterlin A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. № 11. P. 2209.
6. Brown N. // Phil. Mag. 1975. V. 32. № 5. P. 1041.
7. Beahan P., Thomas A., Bevis H. // J. Mater. Sci. 1976. V.11. № 7. P. 1207.
8. Gebizoglu O.S., Argon A.S., Cohen R.E. // Polymer. 1985. V. 26. № 4. P. 519.
9. Druin M.L., Loft J.T., Plovan S.G. Pat. 3801404 USA. 1974.
10. Anazawa T., Hasumi K., Ono Y. Pat. 4919856 USA. 1990.
11. Tanigami T., Jamaura K., Matsuzawa S., Ohsawa K., Mijasaka K. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. № 4. P. 4491.
12. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
13. Синевич Е.А., Аржаков М.С., Крыкин М.А., Тимашев С.Ф., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 969.
14. Kambour R.P., Holik A.S. // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. P. 1393.
15. Волынский А.Л., Герасимов В.И., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2461.
16. Paredes E., Fischer E.W. // Makromol. Chem. 1979. B. 180. № 11. S. 2707.
17. Prazdnichnyj A.M., Sinevich Ye.A., Bakeev N.F. // 25th Europhys. Conf. on Macromolec. Physics. St. Petersburg, 1992. V. 16D. P. 237.
18. Синевич Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 744.
19. Синевич Е.А., Быкова И.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 349.
20. Синевич Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 293.
21. Sternstein S.S., Ongchin L., Silverman A. // Appl. Polym. Symp. 1968. № 7. P. 175.
22. Kramer E.J. // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52/53. P. 1.
23. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. М.: Мир, 1964.

Regeneration of Highly Disperse Structure in Crazed Polymers

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

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

Abstract – Repeated drawing in air of the crazed polymers was shown to regenerate microfibrillar structure of the crazes, which were formed upon first drawing of polymer films in liquid environments and collapsed upon subsequent drying. As a result of such regeneration, the resultant material showed a well-developed inner surface in crazes and high gas permeability. Such regenerated porous materials can be used as components in gas-selective membranes, filters, etc. In the case of repeated drawing of the crazed polymers, an increase in strength of the bulk polymer in between the crazes and a decrease in post-yield stress of repeated drawing were shown to favor the development of highly porous and disperse structure. The properties of the crazed polymers as realized in the course of the repeated drawing were controlled by the existence of adsorption layers in the collapsed craze structure.