

УДК 541.64:539.2

ПЕРЕСТРОЙКА СТРУКТУРЫ КРЕЙЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ЛИОФИЛЬНОЙ СУШКЕ¹

© 1995 г. Е. А. Синевич, А. М. Праздничный, Н. Ф. Бакеев

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

Поступила в редакцию 28.07.94 г.

Сублимация замороженной среды (лиофильная сушка) позволяет сохранить в 1.5 - 3 раза большую дисперсность крейзованного ПЭТФ и ПК, чем обычное высушивание. Обнаружено, что при фиксированной длине крейзовых образцов их удельная внутренняя поверхность S_i зависит от поверхностной энергии γ на межфазной границе среда-полимер таким образом, что $S_i\gamma = \text{const}$. Это правило выполняется как при замене одной жидкой среды на другую, так и при сублимации среды из крейзов ПЭТФ. Снижение величины S_i при удалении жидкой среды из ПК обусловлено не слипанием фибрилл при установлении коагуляционного равновесия в квазиколлоидной структуре крейзов, как в случае ПЭТФ, а обрывом части фибрилл. Рассмотрено влияние отжига до и после лиофильной сушки на стабильность микропористых крейзовых систем.

Деформация полимеров в физически активных жидких средах позволяет получать микропористые материалы с высокодисперсной структурой, которую образуют ориентированные микрофибриллы внутри крейзов. Толщина этих фибрилл попадает в область коллоидных размеров, что во многом определяет свойства таких материалов. Хотя в отличие от истинных коллоидных частиц фибриллы закреплены концами на стенках крейзов, крейзованные полимеры можно рассматривать как специфические квазиколлоидные системы. Естественно, что высушивание приводит к существенным перестройкам структуры крейзовых образцов.

Слипание фибрилл внутри крейзов в крупные тяжи, увеличение размера пор и образование уплотненных "крышечек" из слипшихся фибрилл на крейзах при сушке в зажимах, фиксирующих длину образца (изометрическая сушка), объясняют действием капиллярных сил, а также стремлением высокодисперсной системы к уменьшению поверхности энергии. Высушивание незажатых образцов (свободная сушка) сопровождается по тем же причинам почти полной потерей пористости и усадкой образцов, достигающей 95% от заданной деформации [1, 2]. Таким образом, обычные методы удаления жидкой среды из микропор крейзов значительно ухудшают характеристики материала, определяющие возможность использования крейзовых полимеров в типичных областях применения микропористых систем (фильтрация, мембранные процессы, сорбция и т. п.).

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

Для сохранения исходной микроструктуры материалов в промышленности широко используют предварительное замораживание жидкости и удаление ее из материала путем сублимации (лиофильную сушку). Аналогичный метод применяли для предотвращения коллапса и усадки при получении высокодисперсных систем типа аэрогелей [3, 4]. Сублимацию использовали для удаления наполнителей, фиксировавших структуру крейзов при изготовлении тонких срезов для электронной микроскопии [5, 6]. Было также показано [7], что лиофильная сушка позволяет существенно снизить коллапс микропористой структуры крейзовых образцов кристаллического ПЭТФ.

В настоящей работе мы исследовали закономерности поведения высокодисперсной структуры крейзовых полимеров при удалении жидкой среды путем лиофильной и обычной сушки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали неориентированные пленки аморфного (температура стеклования $T_c \approx 353$ К) и закристаллизованного (отжиг 1 ч при 420 К в азоте) ПЭТФ толщиной 100 мкм с небольшим количеством наполнителя (0.1% двуокиси титана), а также пленки аморфного ПК толщиной 70 мкм. Образцы вырубали в виде двусторонних лопаток с размером рабочей части 5.3 × 19 мм. Растижение в пропаноле на 100% (ПЭТФ) или на 50% (ПК) со скоростью 50 мм/мин проводили на испытательной машине "Instron". В ряде случаев после растяжения мы замещали пропанол в крейзах водой, которая сравнительно легко сублимируется в замерзшем виде. Некоторые образцы отжигали в воде или на воздухе при

353 - 368 К в течение 0.5 - 1.5 ч. Лиофильную сушку проводили в вакууме при 243 К сразу после замораживания образцов в жидким азоте.

Рентгенографические измерения выполняли на малоугловой камере КРМ-1 с щелевой коллимацией. Для расчета параметров микроструктуры крейзов (удельная внутренняя поверхность S_i , диаметр фибрилл d_f) использовали метод Порода [8]. Чтобы оценить плотность материала фибрилл, которая входит в уравнения для расчета S_i и d_f и может значительно отличаться от плотности исходного полимера, использовали оригинальную методику [9] с применением градиентных труб. Разброс величин S_i и d_f для разных образцов с одинаковой предысторией не превышал 10%.

Межфазную поверхностную энергию γ на границе полимер-жидкость определяли по уравнению Юнга $\gamma = \gamma_s - \gamma \cos\theta$. При этом величину поверхностной энергии принимали равной $\gamma_s = 72.8 \text{ мДж/м}^2$ для воды, 23.8 мДж/м^2 [10] для пропанола и $\gamma_s = 43 \text{ мДж/м}^2$ [11] для ПЭТФ. Метод сидящей капли давал для воды воспроизводимые значения краевого угла смачивания θ . Попытки измерить аналогичным образом краевой угол для пропанола оказались неудачными. Форма капли быстро изменялась, и не было ясно, связано ли это с растеканием капли или с испарением пропанола. Более удобным в этом случае оказался метод Вильгельми [12], позволяющий рассчитать $\cos\theta$ по изменению веса ΔW тонкой пластиинки с периметром P в момент соприкосновения с поверхностью смачивающей жидкости $\gamma \cos\theta = \Delta W/P$.

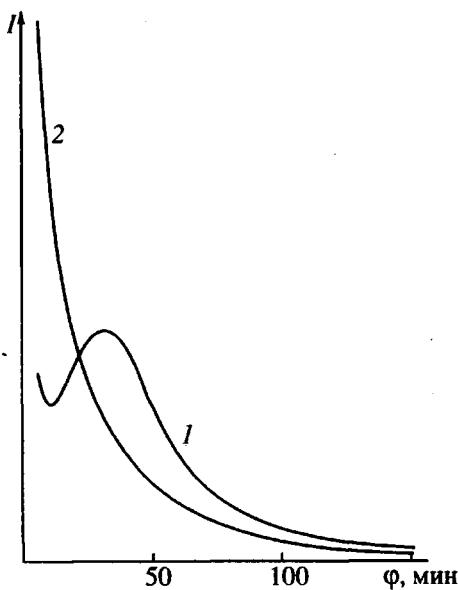


Рис. 1. Экваториальное распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния крейзованных образцов аморфного (1) и кристаллического (2) ПЭТФ, растянутых на 100% и изометрически закрепленных в пропаноле.

Пористость и усадку образца оценивали по изменению его геометрических размеров после крейзования и других операций. Поверхность образцов и низкотемпературных сколов, покрытых тонким слом золота методом ионного распыления, исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-SF-35.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве основного объекта для проведения лиофильной сушки был выбран ПЭТФ, так как вытяжка в крейзующих жидких средах (алифатические углеводороды, спирты и др.) создает в нем развитую микрофибрillярную структуру с большим суммарным объемом пор внутри крейзов. Такая вытяжка приводит к непрерывному нарастанию доли V_f материала, перешедшего в фибрillизованное состояние внутри крейзов, причем, по данным малоуглового рентгеновского рассеяния, диаметр фибрill и расстояние между ними (поперечный размер пор) остаются постоянными в широком интервале деформаций [13, 14]. Поры в крейзах оказываются взаимосвязанными и открытыми к поверхности, что позволяет быстро и полностью замещать одну жидкую среду в крейзах другой [15].

Если такая замена приводит к увеличению поверхностной энергии на межфазных границах полимер-жидкость (как например при замещении пропанола водой), то наблюдают усадку незажатых крейзованных образцов [2]. В образцах с фиксированной длиной могут происходить морфологические изменения, вызванные возрастанием внутренних напряжений. Тем не менее замещение пропанола водой было для нас вполне оправданным. Дисперсность влажных крейзованных образцов ПЭТФ уменьшалась ненамного, а лиофильную сушку материала можно было проводить при более высокой температуре и гораздо быстрее.

Так как параметры микропористой структуры крейзов зависят от предыстории материала, мы провели рентгенографические исследования исходных крейзованных образцов. Типичная кривая экваториального малоуглового рассеяния для влажного образца аморфного ПЭТФ, растянутого на 100% в пропаноле и находящегося в изометрическом состоянии, представлена на рис. 1. Максимум на кривой позволяет определить среднее расстояние между фибрillами (4 - 8 нм) и указывает на регулярное расположение отдельных фибрill относительно друг друга. Удельная внутренняя поверхность наших образцов ПЭТФ составила $220 \text{ м}^2/\text{г}$, а диаметр фибрill 2.8 нм, что хорошо согласуется с результатами адсорбционных измерений [16]. После изометрического высушивания удельная поверхность крейзованных образцов аморфного ПЭТФ сокращалась

Таблица 1. Характеристики микропористой структуры крейзованных образцов

Образец, №	Среда в крейзах, предыстория образца	$S_i, \text{м}^2/\text{г}$	$d_f, \text{нм}$	$\varepsilon_s, \%$	V_f	S_0/S_i	d_f/d_0
ПЭТФ аморфный ($\varepsilon = 100\%$ в пропаноле)							
1	Пропанол, изом, влажный	220	2.8	0	0.23	1	1
2	Вода, изом, субл	85	6.7	0	0.20	2.59	2.68
3	Вода, изом, сушка	29	8.1	0	0.06	7.59	3.24
ПЭТФ кристаллический ($\chi \sim 40\%$, $\varepsilon = 100\%$ в пропаноле)							
4 - 7	Пропанол, влажный	218	2.5	0	0.19	1	1
8	Вода, изом, влажный	190	2.7	0	-	1.15	1.08
9	То же	197	2.6	0	-	1.10	1.04
10	Пропанол, изом, сушка, осв	49.2	10.0	14	0.18	4.43	4.00
11	То же	51.5	10.2	20	0.19	4.23	4.07
12	Вода, изом, сушка, осв	28	12.6	10	0.13	7.78	5.04
13	Вода, изом, отж*, сушка, осв	64.7	9.1	17	0.21	3.37	3.24
14	То же	61.6	8.1	10	0.18	3.54	3.44
15	Вода, осв, субл	48.1	10.5	60	-	4.53	4.20
16	Вода, изом, субл, осв	67.0	9.1	36	0.22	3.25	3.63
17	Вода, изом, субл	92.0	7.3	0	-	2.36	2.92
18	Вода, изом, субл, отж**, осв	76.4	8.1	12	0.22	2.85	3.23
19	Вода, изом, отж**, субл	90.7	7.1	0	0.23	2.40	2.82
20	Вода, изом, отж**, субл, осв	97.9	6.5	20	0.23	2.22	2.60
21	Вода, изом, отж*, осв, субл	90.1	9.3	24	0.28	2.42	3.72
22	То же	88.1	7.7	25	0.24	2.47	3.08
ПК аморфный ($\varepsilon = 50\%$ в пропаноле)							
23	Пропанол, изом, влажный	127	6.4	0	0.25	1	1
24	Пропанол, изом, сушка, осв	54	6.9	11	0.11	2.35	1.08
25	Вода, изом, субл, осв	82	5.8	15	0.14	1.55	0.91
26	Вода, изом, отж***, осв, субл	78	6.9	9	0.15	1.63	1.08

Примечание. Изом – образец изометрически закреплен в зажимах, субл – замороженная среда сублимирована, осв – образец освобожден из зажимов.

* Отжиг 1.5 ч при 368 К.

** Отжиг 1 ч при 353 К.

*** Отжиг 0.5 ч при 353 К.

очень резко – в ~7 раз (табл. 1, образцы 1 и 3). Действие капиллярных сил при изометрической сушке приводило также к образованию приповерхностных уплотненных слоев в крейзах, резко снижающих газопроницаемость микропористой структуры [2, 17, 18]. Кроме того, вследствие значительного повышения внутренних напряжений при сушке на образцах нередко появлялись локальные сужения – микрошайки (рис. 2), т.е. происходила даже деформация неориентированного полимера в промежутках между крейзами.

Сублимация замерзшей воды устранила напряжения, связанные с капиллярными эффектами. Как следствие, удельная поверхность изометрически зажатых образцов аморфного ПЭТФ после лиофильной сушки ($85 \text{ м}^2/\text{г}$) оставалась втрое

большей, чем после обычной. Слабо выраженный максимум на кривых малоуглового рассеяния, смещенный в сторону меньших углов, свидетельствовал о том, что регулярность в расположении фибрилл внутри крейзов сохранялась, хотя расстояние между фибриллами увеличивалось по сравнению с исходным влажным состоянием. Возрастал и диаметр фибрилл (табл. 1). Тем не менее при освобождении лиофильно высушенных образцов из зажимов наблюдали заметную усадку – до 30% от заданной деформации. Это почти совпадает с величиной усадки (30 - 35%) крейзованных образцов аморфного ПЭТФ при разгрузке непосредственно в жидкой среде после вытяжки. Величина усадки ε_s , намного превышающая упругую деформацию ПЭТФ, дает осно-

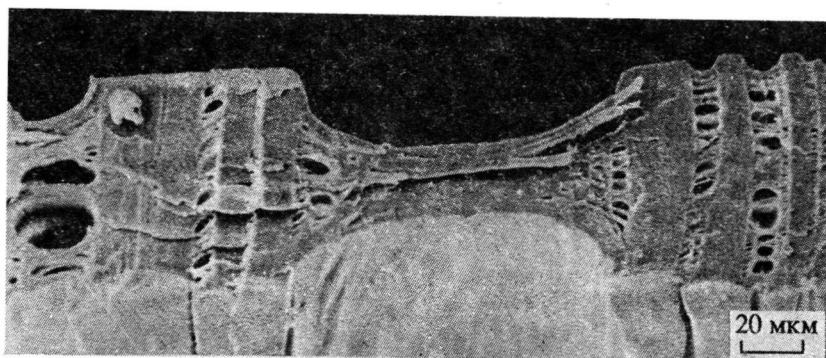


Рис. 2. Низкотемпературный скол крейзованного образца аморфного ПЭТФ после изометрической сушки.

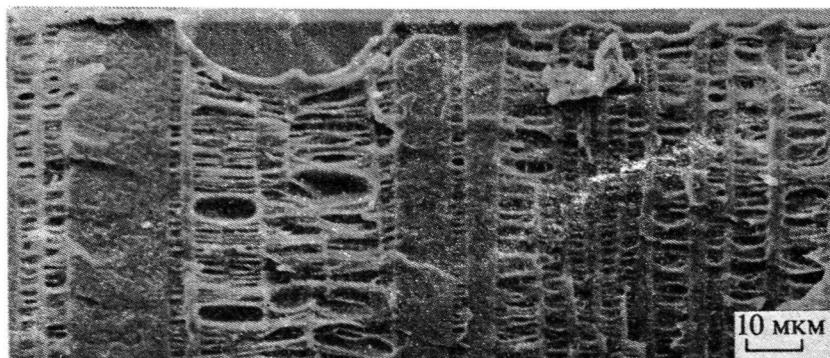


Рис. 3. Низкотемпературный скол крейзованного образца кристаллического ПЭТФ после изометрической сушки.

вания полагать, что лиофильная сушка не приводит к радикальному коллапсу микрофибриллярной структуры крейзов. Отмеченная усадка характерна для квазиколлоидных фибриллярных систем, которые стремятся снизить свою поверхностную энергию путем сворачивания и складывания фибрилл [2]. Однако эта усадка ощутимо снижает суммарную пористость системы.

Классическим способом стабилизации продольных размеров материалов после ориентационной вытяжки является термофиксация. Для аморфного ПЭТФ данный метод оказался неприемлемым, так как отжиг этого полимера после крейзования приводил во многих случаях к специальному явлению – самопроизвольному удлинению образцов на десятки процентов [2, 19]. Оно связано с ориентационной кристаллизацией участков перехода от нерастянутого полимера в промежутках между крейзами к ориентированному материалу фибрилл в крейзах. При отжиге крейзованного ПЭТФ после изометрической сушки такое удлинение наблюдали вблизи T_c сухого полимера, а при отжиге в жидких средах – при более низкой температуре (308 - 313 К для пропанола). Если же температура отжига и выбранная среда вызывали только набухание и пластификацию полимера без его кристаллизации (отжиг при

313 - 318 К в воде), то вместо самопроизвольного удлинения наблюдали поперечную усадку и коллапс микропористой структуры изометрически зажатых образцов. Все это, естественно, затрудняло интерпретацию результатов. В дальнейших экспериментах мы использовали вместо аморфного ПЭТФ закристаллизованные образцы со степенью кристалличности $\chi \approx 40\%$, в которых эффект самопроизвольного удлинения не проявлялся [19]. Кроме того, более высокая прочность кристаллического ПЭТФ позволяла крейзованным образцам выдерживать такие напряжения, которые в аморфном ПЭТФ разрушали стенки крейзов. Электронно-микроскопические снимки показали, что микропористая структура крейзованных кристаллических образцов сохраняется при сушке лучше (рис. 2, 3).

При анализе рентгеновских данных мы обнаружили, что вытяжка на 100% в пропаноле создает в кристаллическом ПЭТФ систему крейзов с теми же параметрами ($S_i = 218 \text{ м}/\text{г}^2$, $d_f = 2.5 \text{ нм}$), что и в аморфном. Однако на кривых I - ϕ малоуглового рассеяния влажных крейзованных образцов отсутствовал интерференционный максимум. Это показывает, что фибриллы в крейзах кристаллического ПЭТФ расположены нерегулярно. Такая нерегулярность может быть связана с тем,

кристаллический полимер обладает анизотропией механических свойств на уровне порядка 10 нм, соизмеримом с расстоянием между фибриллами в процессе их формирования при крейзинге.

Замена пропанола на воду в крейзах зажатых образцов кристаллического ПЭТФ не приводила к существенному ухудшению дисперсности системы, тогда как на результаты изометрической сушки такая замена влияла весьма ощутимо (табл. 1, образцы 10 и 12). Обращает на себя внимание, что при замене жидкой среды во влажных образцах или при изометрической сушке образцов с пропанолом в крейзах величина S_i убывает почти пропорционально возрастанию значений d_f . При сушке образцов с водой в крейзах эта зависимость нарушается. Однако табл. 1 показывает, что резкое уменьшение S_i после изометрической сушки аморфного и кристаллического ПЭТФ с водой в крейзах (образцы 3, 12) сопровождается также значительным уменьшением величины V_f , входящей в уравнение для расчета d_f . Формально это означает уменьшение доли материала, находящегося в фибрillизованном состоянии, хотя при слипании фибрилл в крупные тяжи реальная доля фибрillизованного полимера изменяться не должна. Вероятнее всего, самые крупные тяжи дают рентгеновское рассеяние в области углов, выходящей за пределы возможностей нашей установки, и это занижает рассчитанную величину d_f . Действительно, для таких образцов на кривых $I\phi - \phi$, по которым рассчитывали инвариант рассеяния Q , исчезал максимум в области малых углов, т.е. инвариант "собирали" не полностью (рис. 4).

Поэтому нельзя утверждать, что при изометрической сушке образцов с водой в крейзах фибриллы аморфного ПЭТФ слипаются в тяжи с меньшим поперечным размером, чем в кристаллических образцах. Напротив, более высокое значение d_f показывает, что высушивание кристаллического материала привело к меньшим структурным перестройкам, так что значительная часть рассеяния осталась в пределах регистрации. Величина V_f уменьшилась только в 1.5 раза, тогда как для аморфного ПЭТФ она снизилась почти в 4 раза по сравнению с влажными крейзованными образцами (табл. 1, образцы 1, 3 и 4, 12). При изометрической сушке образцов с пропанолом в крейзах уровень напряжений оказался меньшим, величина V_f не изменилась, а микропористая структура коллапсировала в меньшей степени.

Лиофильная сушка, устранившая действие капиллярных сил, сохраняла дисперсность еще в большей степени. Величины $S_i = 92 \text{ м}^2/\text{г}$ и $d_f = 7.3 \text{ нм}$ (образец 17) примерно совпали с данными для аморфных образцов. Усадка после изометрической сублимации среды и разгрузки кристаллических образцов также оказалась значительной (35%).

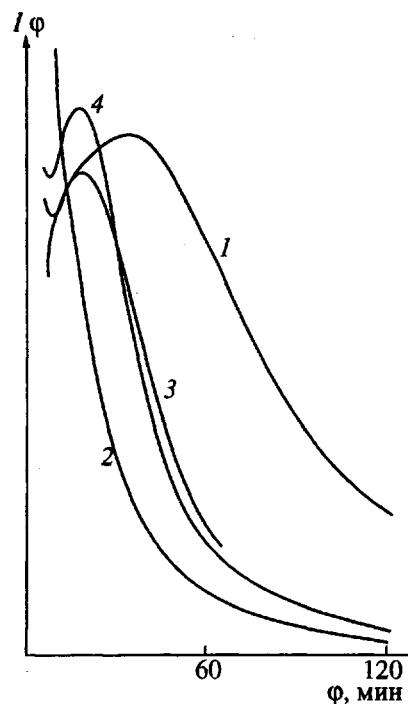


Рис. 4. Зависимости $I\phi$ от ϕ для образцов кристаллического ПЭТФ с пропанолом в крейзах до (1) и после (2) изометрической сушки, после изометрической сублимации воды из крейзов (3), после изометрического отжига в воде и лиофильной сушки в свободном состоянии (4). Кривая 1 расширена по оси ординат в 20 раз.

После сублимации среды из незажатых образцов усадка достигала 60% (образец 15) и оказалась соизмеримой с усадкой при свободной сушке крейзованных полимеров [2]. Другими словами, разобщенные фибриллы в лиофильно высушенных участках крейзов обладали почти такой же способностью к коагуляции, как фибриллы в исходных влажных образцах, т.е. фибрillлярная структура крейзов сразу после сублимации среды имела почти такую же дисперсность, как перед сушкой. Электронная микроскопия подтвердила, что структура "сублимированных" крейзов остается микрофибрillлярной и не содержит крупных тяжей (рис. 5). Усадка при сублимации ощущимо снижала дисперсность крейзованных материалов, но даже изометрическая лиофильная сушка (образец 17) не позволяла полностью сохранить высокие значения S_i , присущие влажным образцам (образцы 4 - 9).

Чем же определялось изменение дисперсности структуры крейзов при изометрической сублимации? Известно, что усадка, напряжение при высушивании и другие свойства крейзованных полимеров во многом зависят от межфазной поверхностной энергии γ на границе среда-полимер [2, 20, 21]. Чтобы выяснить роль этого фактора, мы измери-

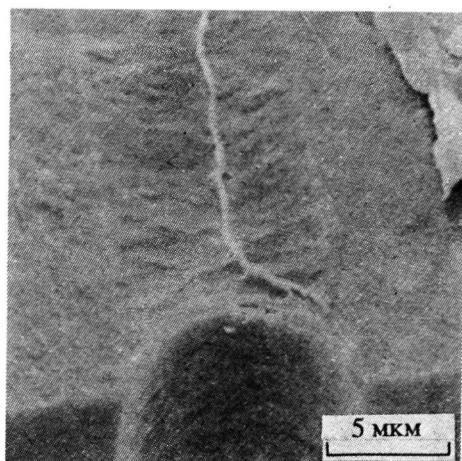


Рис. 5. Низкотемпературный скол крейзованного образца кристаллического ПЭТФ после изометрической лиофильной сушки.

ли краевые углы смачивания и рассчитали значения γ для наших высокодисперсных крейзованных систем. Анализируя полученные данные, мы обнаружили, что изменение величины γ сопровождается таким изменением удельной внутренней поверхности, что общая поверхностная энергия системы остается постоянной (табл. 2). При этом уравнение $S_i\gamma = \text{const}$ выполняется с точностью до нескольких процентов! Таким образом, изменение дисперсности микропористой структуры ПЭТФ при "изометрической" замене или сублимации жидкой среды было целиком связано с установлением коагуляционного равновесия в квазиколлоидной крейзованной системе.

Освобождение из зажимов нарушало уставившееся равновесие и приводило к усадке, снижающей величину S_i в 1.5 - 2 раза (образцы 17 и 15, 16). В соответствии с ожиданиями отжиг крейзованных образцов кристаллического ПЭТФ значительно уменьшал такую усадку (образцы 18, 20 - 22). При этом термофиксация на воздухе (368 К, 1.5 ч), проводимая после сублимации воды, снижала (образец 18) удельную поверхность материала, а предварительный отжиг крейзованного ПЭТФ в

Таблица 2. Влияние межфазной поверхностной энергии на дисперсность крейзованных образцов кристаллического ПЭТФ

Образец, №	Среда в крейзах	Краевой угол θ , град	γ , мДж/м ²	S_i , м ² /г	$\frac{S_i\gamma}{(S_i\gamma)_{\text{субл}}}$
4 - 7	Пропанол	0	19.2	218	1.06
8, 9	Вода	72 ± 2.6	20.4	194	1.00
17	Воздух*	-	43 [11]	92	1

* После изометрической сублимации.

воде (353 К, 1 ч) не изменял (образец 19) величины S_i и d_f . Кроме того, усадка сублимированных образцов при разгрузке была во втором случае почти вдвое большей, чем в первом.

Очевидно, наличие жидкой среды в крейзах при изометрическом отжиге препятствовало агрегации фибрилл в более толстые и жесткие тяжи. Это могло быть связано с вязким сопротивлением среды и с меньшим выигрышем свободной энергии при замене взаимодействия полимер-среда на взаимодействие полимер-полимер во время флюктуаций, приводящих к возникновению контактов между соседними фибриллами. В результате происходило лишь образование отдельных поперечных физических связей, а не слипание достаточно протяженных участков фибрилл с исчезновением рентгенографически различимых границ, как на воздухе. Конечно, такая более или менее редкая сетка поперечных связей не могла служить жестким каркасом, способным предотвратить коагуляцию высокодисперсной фибриллярной системы при сублимации замороженной среды (образцы 17 и 19). Однако при освобождении сублимированных образцов из зажимов остатки этой сетки могли затруднить плотную укладку участков слипающихся фибрилл, и величины S_i после усадки оказывались в 1.5 - 2 раза выше, чем у неотожженных образцов (образцы 15, 16 и 20 - 22).

Результаты исследования крейзованных образцов ПК во многом коррелировали с данными, полученными для ПЭТФ. Отметим, что условия крейзования и дальнейшей обработки ПК были выбраны так, чтобы исключить возможность самопроизвольного удлинения, способного сильно изменять структуру крейзованного полимера [2, 19]. После растяжения ПК на 50% в пропаноле величина S_i составила 127 м²/г для влажных крейзованных образцов, закрепленных изометрически без разгрузки (табл. 1). Изометрическое высушивание снижало S_i более чем в 2 раза, тогда как лиофильная сушка - только в 1.5 раза. По-видимому, это различие было еще более резким, так как перед проведением рентгенографического исследования крейзованные образцы ПК разгружали, освобождая из зажимов. Хотя при этом усадка в абсолютных единицах казалась не очень существенной (образцы 24, 25), она составляла 20 - 30% от заданной деформации и могла заметно снизить величину S_i . Как и в случае ПЭТФ, большая величина усадки свидетельствовала о том, что после лиофильной сушки значительная часть фибрилл остается в разобщенном состоянии и фибриллярная структура крейзов сохраняет достаточно высокую дисперсность. Однако анализ рентгенографических данных выявил существенные различия в характеристиках высокодисперсной структуры ПЭТФ и ПК.

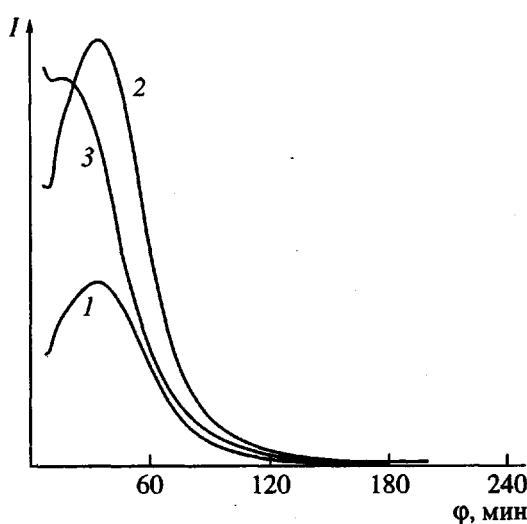


Рис. 6. Кривые экваториального малоуглового рассеяния образцов аморфного ПК после "свободной" (1) и "изометрической" (2) сублимации воды из крейзов и после изометрического высушивания образцов, отожженных в воде (3).

Для крейзованного ПЭТФ снижение S_i происходило в результате слипания фибрill в более толстые тяжи, и нарушение пропорциональности между изменениями S_i и d_f было связано с невозможностью регистрации рентгеновского рассеяния от слишком крупных структурных элементов. Малоугловое рассеяние от крейзованного ПК не выходило за пределы регистрируемого диапазона (рис. 6), но снижение удельной поверхности ПК после удаления среды не сопровождалось изменением диаметра фибрill, а доля фибрillизированного полимера V_f резко падала.

Это заставило предположить, что напряжения, возникающие при обычной или лиофильной сушке изометрически закрепленных образцов, приводят к обрыву части фибрill в крейзах ПК. Оборванные фибрillы в основном сворачиваются у стенок крейза [22] и уже не дают заметного вклада в рассеяние. Более интенсивно процесс обрыва идет при обычной сушке (образец 24), когда проявляется действие капиллярных сил. В ряде случаев изометрическая сушка ПК с водой в крейзах приводила даже к разрыву образца. При лиофильной сушке напряжения не столь высоки. К тому же низкая температура при сублимации повышала прочность и дополнительно снижала ползучесть фибрill ПК, которые в отличие от фибрill в крейзах ПЭТФ являются аморфными. Все это уменьшало вероятность обрыва фибрill, и после установления коагуляционного равновесия величина V_f и удельная поверхность фибрillлярной системы оказывались более высокими (образцы 25, 26), чем при обычной сушке. Отметим, что отжиг в жидкой среде,

как и в экспериментах с ПЭТФ, снижал усадку крейзованного ПК после лиофильной сушки. Однако разница в усадках после обычного высушивания и после сублимации среды (22 и 28% от заданной деформации) оказалась меньшей, чем у ПЭТФ (17 и 36% соответственно). Это хорошо согласуется с гипотезой обрыва фибрill, предотвращающего образование жесткого каркаса из утолщенных тяжей в "сухих" крейзах ПК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kambour R.P. // J. Polymer Sci., Macromol. rev. 1973. V. 7. P. 1.
2. Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
3. Бабкин И.Ю., Китаев К.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 6. С. 420.
4. Виноградова Г.В., Титкова Л.В., Акишинская Н.В., Бебрис Н.К., Киселев А.В., Никитин Ю.С. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 4. С. 881.
5. Kambour R.P., Holik A.S. // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. № 8. P. 1393.
6. Kambour R.P., Russel R.D. // Polymer. 1971. V. 12. № 2. P. 237.
7. Синевич Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 7. С. 536.
8. Paredes E., Fisher E.W. // Makromol. Chem. 1979. B. 180. № 11. S. 2707.
9. Prazdnichnyi A.M., Sinevich Ye.A., Bakeev N.Ph. // 25th Europophys. Conf. on Macromol. Physics. St. Petersburg, 1993. V. 16D. P. 237.
10. Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by Hodgman C.D. 42nd ed. Cleveland. Ohio. The Chemical Rubber Publishing Co., 1960.
11. Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. 2nd. ed. New York: Wiley, 1975. P. 111.
12. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. С. 26.
13. Ефимов А.В., Щерба В.Ю., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 644.
14. Синевич Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1499.
15. Kambour R.P. // Polymer. 1964. V. 5. № 1. P. 143.
16. Синевич Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 744.
17. Вольнский А.Л., Шелехин А.Б., Бекман И.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1731.
18. Синевич Е.А., Аржаков М.С., Крыкин М.А., Тимашев С.Ф., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 969.
19. Синевич Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 293.
20. Ярышева Л.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 368.
21. Brown H.R., Kramer E.J. // Polymer. 1981. V. 22. № 5. P. 687.
22. Friedrich K. // J. Mater. Sci. Lett. 1977. V. 12. № 3. P. 640.

Structural Rearrangements in Crazed Polymers Induced by Sublimation Drying**E. A. Sinevich, A. M. Prazdnichnyi, and N. F. Bakeev***Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia*

Abstract – The freeze-dried (by sublimation drying) solvent-crazed PET and PC samples showed 1.5 - 3 times greater dispersity than the samples obtained by conventional drying. At a fixed length of solvent-crazed samples, their specific inner surface S_i was found to be controlled by the surface energy γ at the polymer–environment interface so that $S_i\gamma = \text{const}$. This relationship was valid when one liquid environment is replaced by another as well as when the frozen liquid environment is sublimated from the crazes in PET. In the case of the removal of liquid environment from the craze structure in PC, a decrease in S_i was shown to be associated with the breakdown of some craze fibril rather than with coagulation of craze fibrils during the attainment of coagulation equilibrium in quasicolloidal structure of the crazes, as was observed in solvent-crazed PET samples. The effect of annealing of the solvent-crazed samples before and after sublimation drying on the stability of microporous crazed structures was considered.