

УДК 541.64:539.3

## СТРУКТУРА КРЕЙЗОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ДЕФОРМИРОВАННОГО В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНОЙ СРЕДЕ, ПОСЛЕ ЗАМЕНЫ СРЕДЫ НА ВОДУ И РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЯ<sup>1</sup>

© 2004 г. Л. М. Ярышева, И. Д. Курашвили, Т. Е. Гроховская, А. А. Долгова,  
О. В. Аржакова, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 05.02.2004 г.

Принята в печать 18.05.2004 г.

Методом проницания жидкостей под действием градиента давления охарактеризована структура ПЭТФ, деформированного в ААС по механизму крейзинга, в зависимости от степени вытяжки полимера, последующей замены среды на воду и релаксации напряжения в образце. Замена среды на воду и релаксация напряжения в образце приводят к уменьшению пористости и эффективных диаметров пор в крейзах ПЭТФ. Методом ДСК исследованы фазовые переходы воды, включенной в пористую структуру крейзов ПЭТФ. Показано, что фазовые переходы воды в крейзах ПЭТФ сдвинуты в область более низких температур. Теплофизические свойства воды в крейзах ПЭТФ исследованы в зависимости от степени вытяжки полимера в ААС и сопоставлены с изменениями пористости и диаметра пор в крейзах.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что вытяжка полимеров в ААС осуществляется по механизму крейзинга и способствует переходу полимера в высокодисперсное ориентированное состояние в локальных зонах деформации называемых крейзами [1–4]. Внутренняя структура крейзов составлена из тяжей ориентированного полимера (фибрилл), соединяющих противоположные стенки крейзов, и пустот между ними. С увеличением степени вытяжки доля полимера, перешедшего в крейзы, а следовательно, и величина пористости деформированного полимера возрастают, достигая 50–60%. Это позволяет рассматривать крейзинг в жидких средах как новый способ придания полимерам пористости. Следует отметить две основные особенности пористой структуры полимера, развивающейся при крейзинге: во-первых, пористая структура крейзов заполнена ориентированным фибрillизованным полимером и, во-вторых, она характеризуется высоким уровнем дис-

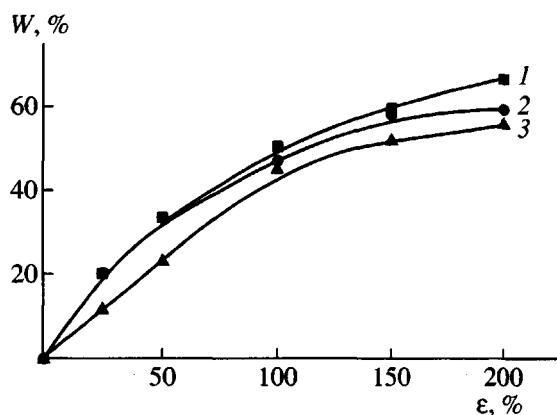
персности. Определенные различными методами диаметры пор и фибрилл в крейзах обычно составляют 2–20 нм.

Формирующаяся при вытяжке фибрillлярно-пористая структура крейзов заполнена той средой, в присутствии которой осуществляется деформирование. Кроме того, возможна последующая замена среды на другие жидкости или растворы, содержащие различные низкомолекулярные добавки. Влияние природы ААС на структуру крейзов как в процессе вытяжки, так и в условиях последующей замены среды исследовано во многих работах [5–11]. Большинство авторов считают, что параметры пористой структуры крейзов (диаметры пор и фибрилл) определяются величиной поверхностной энергии полимера в присутствии среды. Однако в настоящее время нет четкого представления о влиянии воды, являющейся для гидрофобных полимеров инертной средой, на структуру крейзов. Такая оценка особенно необходима при использовании крейзованных полимеров в процессах разделения (в качестве мембран или сорбентов), где во многих случаях предусматривается наличие водной среды.

Высокая степень дисперсности полимера обуславливает избыток поверхностной энергии и де-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32748) и NWO (код проекта 047.009.024).

E-mail: arzhakova@genebee.msu.su (Ярышева Лариса Михайловна).



**Рис. 1.** Зависимость пористости  $W$  от степени вытяжки пленок ПЭТФ толщиной 100 мкм в этаноле в изометрических условиях (1, 2) и в свободном состоянии после замены среды на воду (3). Кривая 1 – теоретически вычисленная зависимость.

ляет структуру крейзов нестабильной. Важным фактором, определяющим структуру полимера, деформированного в ААС по механизму крейзинга, наряду с природой среды, является и напряжение вытяжки [5, 12, 13]. В связи с этим представляло интерес определить, каковы изменения в структуре крейзованного полимера в условиях релаксации напряжения, когда деформированный образец находится в воде как в изометрических условиях (с фиксированными размерами), так и в свободном состоянии.

Таким образом, цель настоящей работы – исследование структуры крейзов ПЭТФ при замене ААС на воду для образцов, находящихся в различных условиях после окончания деформирования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 100 мкм деформировали в ААС до различных степеней вытяжки со скоростью 2.7 мм/мин. В качестве ААС был выбран этанол. Размер рабочей части образца 45 × 40 мм. Для более однородного развития крейзов осуществляли предварительное зарождение крейзов путем изгиба пленок в жидкой среде. После растяжения в этаноле пленки переносили в воду и выдерживали 1 ч в изометрических условиях и в течение 5–7 суток в свободном состоянии, периодически производя замену среды. Пористость определяли измерением геометрических размеров пленок и выражали как

приращение объема (т.е. объем пустот), отнесенное к общему объему деформированного образца. Для исследования эффективных диаметров пор в крейзах использовали метод проницания жидкостей под действием градиента давления согласно методике [14]. Калориметрические исследования осуществляли с помощью термоанализатора TA-4000 фирмы “Mettler” при охлаждении образцов со скоростью 10 град/мин и нагревании со скоростью 5 град/мин. Механические испытания проводили на динамометре “Инстрон-1122” со скоростью вытяжки 5 мм/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [2–4], вода не является активной средой для вытяжки ПЭТФ по механизму крейзинга. Существуют единичные данные о появлении крейзов при растяжении ПЭТФ в воде с малыми скоростями, однако даже в этих условиях не удается вытянуть полимер более чем на 50% [15], что недостаточно для реализации высокой пористости. Деформирование ПЭТФ в воде с более высокими скоростями аналогично вытяжке полимера на воздухе и не сопровождается развитием крейзов. Вследствие этого вытяжку ПЭТФ по механизму крейзинга проводили в типичной ААС (этаноле), после чего находящиеся в изометрических условиях образцы переносили в воду для замены среды и затем освобождали из зажимов растягивающего устройства. Структуру крейзов ПЭТФ изучали на всех последовательных этапах замены среды и релаксации напряжения: в этаноле – в процессе вытяжки полимера; в воде – для образцов, находящихся как в изометрических условиях, так и в свободном состоянии.

Об эволюции структуры крейзов судили по изменению пористости и размеров пор в крейзах деформированных образцов. На рис. 1 представлены данные по пористости ПЭТФ, деформированного в ААС, в зависимости от степени растяжения полимера. Кривая 1 отражает теоретически вычисленное изменение пористости. Расчет проводили в предположении, что при крейзинге деформация сопровождается увеличением объема образца [4]. Чем выше степень вытяжки, тем больше пористость деформированного полимера.

Экспериментально полученная величина пористости ПЭТФ при вытяжке в этаноле для об-

разцов, находящихся в изометрических условиях (кривая 2), также возрастает с увеличением степени вытяжки. Для полимера, деформированного на 200%, пористость достигает 60%. Однако следует отметить, что в области больших деформаций экспериментально определенная пористость оказалась ниже теоретически вычисленного значения. Подобные различия в экспериментальной и теоретической кривых пористости неоднократно наблюдали при вытяжке ПЭТФ в ААС. Причина заключается в увеличении гибкости фибрill по мере возрастания их длины, которая определяется степенью вытяжки полимера и шириной крейзов. Увеличение гибкости фибрill способствует протеканию структурных перестроек в крейзах, обусловленных контактами между отдельными фибрillами [16], что приводит к снижению пористости образцов. Замена этанола на воду в условиях выдерживания образцов в изометрических условиях не сопровождается изменением пористости, и ее зависимость от степени вытяжки выражена той же кривой 2 на рис. 1. При освобождении деформированного полимера из зажимов растягивающего устройства, т.е. в условиях релаксации напряжения, наблюдается усадка деформированных образцов в воде и уменьшение их пористости.

Следует отметить, что система не достигает равновесия в течение длительного времени. Наиболее значительные изменения пористости происходят в начальный период времени – в течение первых 2 суток, при дальнейшем выдерживании образцов в воде в течение 7 суток пористость практически не изменяется. В связи с этим исследование структуры ПЭТФ, находящегося после вытяжки в ААС в свободном состоянии, проводили на образцах, выдерживаемых в среде не менее, чем 7 суток. Как видно из данных, представленных на рис. 1 (кривая 3), в условиях релаксации напряжения после вытяжки ПЭТФ в ААС и замены среды на воду пористость уменьшается для всех степеней деформации полимера. Однако следует отметить, что даже в такой мало активной среде, как вода, ПЭТФ, деформированный по механизму крейзинга и находящийся после вытяжки в свободном состоянии, сохраняет пористость до 40%.

О протекании структурных перестроек в зависимости от степени вытяжки полимера и природы ААС можно судить и по изменению размеров пор

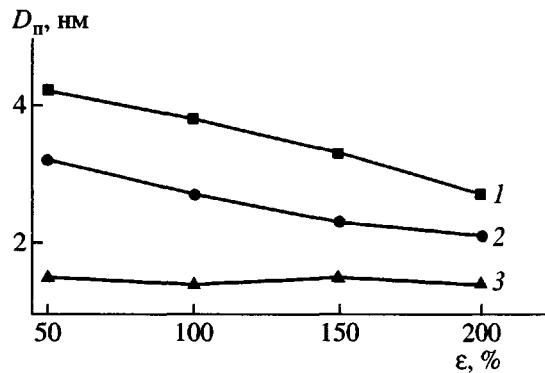


Рис. 2. Зависимость диаметра пор  $D_p$  от степени вытяжки  $\epsilon$  ПЭТФ в этаноле (1) и после замены среды на воду (2) в изометрических условиях (1, 2) и в свободном состоянии (3).

в крейзах. С этой целью использовали метод проницания жидкостей под действием градиента давления, применимость которого для анализа структуры крейзов описана в работе [14]. Из данных по проницаемости жидкостей и пористости по уравнению Пуазейля были определены эффективные диаметры пор, соответствующие среднему расстоянию между фибрillами в крейзах.

На рис. 2 представлены данные по изменению эффективного диаметра пор в крейзах для образцов ПЭТФ, деформированных в этаноле (кривая 1) и выдерживаемых затем в воде как в изометрических условиях (кривая 2), так и в свободном состоянии (кривая 3). Для ПЭТФ, деформированного в этаноле и находящегося в изометрических условиях, диаметр пор уменьшается с увеличением степени вытяжки полимера. Это не противоречит представлению о том, что с повышением степени вытяжки полимера возрастает гибкость фибрill в крейзах, что облегчает завязывание коагуляционных контактов между ними и приводит к уменьшению диаметров пор.

Можно представить следующую картину эволюции внутренней структуры крейзов в процессе вытяжки полимера в ААС. На первых этапах вытяжки структура крейзов может быть описана моделью, в которой фибрillы как жесткие стержни соединяют противоположные стенки крейзов. Однако с увеличением степени вытяжки, когда длина фибрill возрастает, нельзя не учитывать тот факт, что они становятся чрезвычайно асимметричными образованиями с боль-

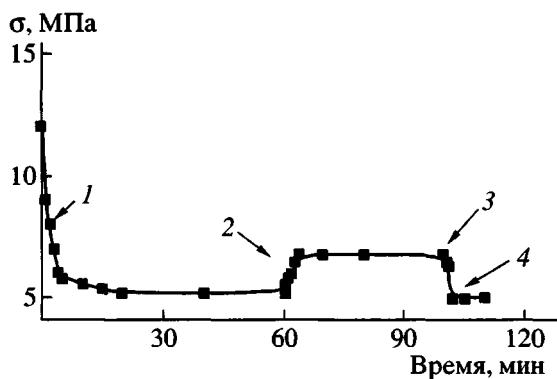


Рис. 3. Изменение напряжения  $\sigma$  во времени для образцов, находящихся в изометрических условиях в этаноле (1-2, 3-4) и в воде (2-3).

шой удельной поверхностью. Возможность возникновения контактов между отдельными фибрillами приводит к тому, что структура крейзов в большей степени становится похожа на структуру сетки, пористость и эффективный размер пор в которой уменьшаются.

Рассмотрим, как меняется структура крейзов при замене этанола на воду в условиях, когда деформированные образцы находятся в изометрических условиях. Известно, что параметры внутренней структуры крейзов определяются величиной поверхностной энергии полимера на границе со средой. Структура крейзов в этих условиях способна как к коагуляции при замене среды на менее адсорбционно-активную, так и к пептизации, если деформированный образец переносится в жидкость, в большей степени снижающую поверхностную энергию полимера [7]. Исходя из этого, можно было предполагать, что размер пор в крейзах ПЭТФ после замены ААС на воду должен увеличиться. Однако, как видно из данных, представленных на рис. 2 (кривая 2), эффективный диаметр пор в крейзах ПЭТФ уменьшается при замене этанола на воду.

Наблюдаемое уменьшение диаметров пор в крейзах, вероятно, связано с тем, что при замене ААС на воду в образце, находящемся в изометрических условиях, возрастает напряжение, что приводит к уменьшению структурных параметров в крейзах, а, возможно, и к дополнительной вытяжке полимера в крейзах. Подобное изменение напряжения при замене среды в деформированных по механизму крейзинга образцах наблюдали для ПК [2] и ПП [17].

На рис. 3 представлено изменение напряжения во времени для образцов, находящихся в этаноле в изометрических условиях и при последующей замене на воду. После окончания вытяжки в этаноле наблюдается релаксация напряжения во времени для образца, выдерживаемого в этаноле в изометрических условиях по сравнению с его первоначальным уровнем в процессе растяжения ПЭТФ. Замена ААС на малоактивную жидкость – воду приводит к повышению напряжения. Эти изменения напряжения при замене среды обратимы. Последующая замена воды на этанол сопровождается уменьшением напряжения в образце. Таким образом, при замене ААС в крейзованном полимере изменяется не только поверхностная энергия, но и напряжения, и структура крейзов определяется суперпозицией влияния этих двух факторов.

Перейдем к рассмотрению структуры крейзов ПЭТФ в условиях, когда образцы освобождены из зажимов растягивающего устройства и находятся в свободном состоянии. Как видно из данных рис. 3, в этом случае зависимость диаметра пор от степени вытяжки лежит ниже по сравнению с аналогичными данными для образцов, находящихся в изометрических условиях. Такое поведение связано с изменением структуры крейзов при релаксации напряжения в образцах. Фибрillы могут сворачиваться и образовывать дополнительные контакты не только между отдельными фибрillами, но и внутри фибрill, что и приводит к снижению пористости и уменьшению размеров пор в крейзах. Характерно, что при выдерживании деформированных образцов в свободном состоянии эффективный диаметр пор практически не зависит от степени предварительной вытяжки полимера в ААС. Это свидетельствует о том, что те структурные перестройки, которые происходили в крейзах ПЭТФ с увеличением его степени вытяжки, не помешали максимальной коагуляции фибрill в образцах, находящихся в свободном состоянии.

Итак, замена этанола на воду и освобождение ПЭТФ, деформированного в ААС, из зажимов растягивающего устройства приводят к снижению пористости и уменьшению эффективного диаметра пор в крейзах. Однако даже в этих условиях в образцах сохраняется пористость до 40%, что делает данные материалы перспективными для практического использования.

Структура крейзов для образцов, находящихся в свободном состоянии, косвенным образом может быть охарактеризована методом ДСК при анализе фазовых переходов воды в объеме крейзов.

На рис. 4 представлены термограммы плавления чистой воды и воды, включенной в пористую структуру ПЭТФ, деформированного в ААС на 200% и находящегося в свободном состоянии после замены среды. Как видно, вид термограмм значительно отличается как по форме, так и по интервалу температур плавления. Термограмма плавления льда для чистой воды выражена унимодальным эндотермическим пиком с температурой плавления в области 0°C и теплотой плавления 334 Дж/г. Плавлению воды, включенной в крейзы ПЭТФ, соответствуют два эндотермических пика. Высокотемпературный пик совпадает по температуре плавления с плавлением чистой воды и соответствует плавлению воды находящейся на поверхности пленки. Интенсивность этого пика невелика и определяется условиями промокания образца перед проведением испытаний. Второй пик с более интенсивным тепловыделением в области более низких температур соответствует плавлению воды, находящейся в крейзах ПЭТФ.

Сравнивая плавление воды в порах ПЭТФ с плавлением воды в свободном состоянии следует прежде всего отметить значительное уширение ее низкотемпературного пика плавления. Постепенное плавление кристаллов льда в структуре крейзов начинается уже при -30°C. Максимум пика плавления наблюдается при температуре на 6–7°C ниже температуры плавления воды в свободном состоянии. Снижение температуры плавления свидетельствует о формировании в пористой структуре крейзов более дефектной кристаллической структуры льда.

Термограммы с бимодальными пиками плавления характерны для систем вода–гидрофильный полимер и обусловлены изменением подвижности наноассоциатов молекул воды, локализованных вблизи полярных групп в полимере (амидные, карбонильные и другие) [18–26]. ПЭТФ нельзя отнести к классу гидрофильных полимеров, поскольку в обычных условиях полимер не способен набухать в воде. Даже при нагревании выше температуры стеклования степень набухания ПЭТФ в воде не превышает нескольких

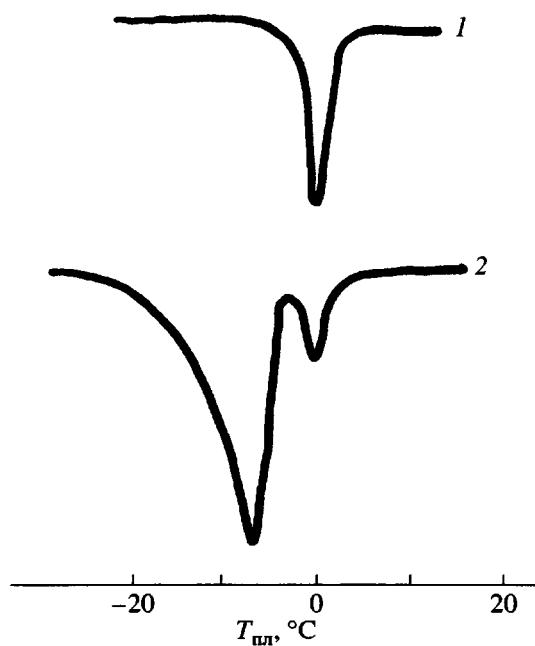


Рис. 4. Калориметрические кривые плавления льда в свободном состоянии (1) и в крейзах ПЭТФ (2).

процентов. В связи с этим можно полагать, что влияние полимера на снижение температуры плавления воды связано с наличием высокодисперсной пористой структуры в крейзах. Это происходит как из-за изменения подвижности воды вследствие ее адсорбции на межфазной границе фибрилл в крейзах, так и в результате влияния малого размера пор. Действительно, если исходить из приведенных выше диаметров пор и пористости ПЭТФ, то удельная поверхность фибрillизованного полимера должна составлять сотни м<sup>2</sup>/г, и ее влияние на подвижность молекул воды вполне вероятно. Но при этом, нельзя не учитывать тот факт, что диаметр пор в крейзах составляет несколько нанометров, т.е. величину, которая соизмерима с величиной зародыша кристаллов льда. Пористая структура в крейзах характеризуется некоторым распределением пор по размерам. Не исключено, что в структуре крейзов могут присутствовать поры, меньшие по величине, чем размер зародыша кристаллов льда. В этом случае часть жидкости вообще останется незакристаллизованной, что наблюдали ранее в нанокомпозитах на основе крейзованных полимеров [25, 27].

Были проведены калориметрические исследования для образцов ПЭТФ, деформированных до

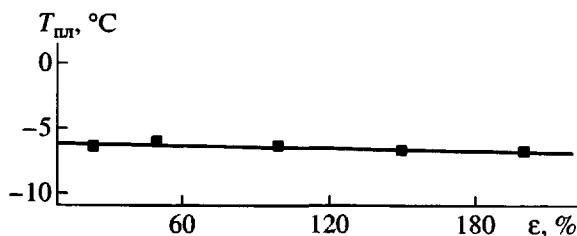


Рис. 5. Зависимость температуры плавления  $T_{пл}$  льда в крейзах ПЭТФ от степени вытяжки  $\epsilon$  полимера в ААС.

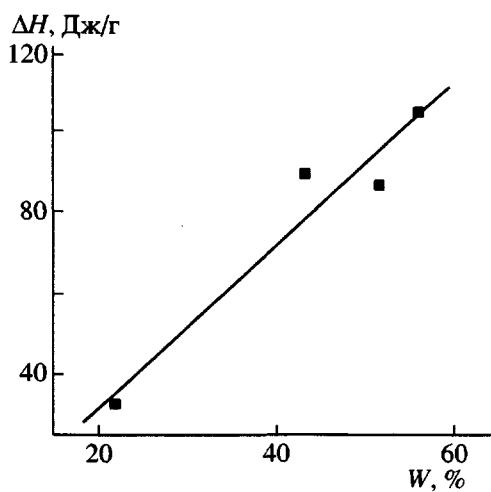


Рис. 6. Зависимость теплоты плавления льда  $\Delta H$  в крейзах ПЭТФ от пористости  $W$  образцов.

различных степеней вытяжки, с последующей заменой среды на воду (рис. 5). Как видно из рис. 5, температура плавления льда в крейзах ПЭТФ не зависит от степени вытяжки полимера. Эти данные хорошо согласуются с результатами, полученными методом проницания жидкостей под действием градиента давления, которые также показали, что диаметр пор в крейзах не зависит от степени деформации образцов, как это представлено на рис. 3.

На рис. 6 приведена зависимость теплоты плавления льда в структуре крейзов ПЭТФ в зависимости от пористости полимера. Теплота плавления воды в крейзах возрастает с увеличением пористости ПЭТФ, что соответствует изменению концентрации воды в деформированном образце. Такое поведение свидетельствует о том, что структура воды, а следовательно и структура крейзов ПЭТФ в интервале вытяжки полимера 50–200% одинакова.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены мембранны на основе ПЭТФ, деформированного в ААС, которые сохраняют пористость в условиях релаксации напряжения и замены среды на воду до 30–45% и имеют эффективный диаметр пор порядка нескольких нанометров. Кинетические исследования характера изменения пористости во времени свидетельствуют о том, что после 7 суток выдерживания мембран в воде в свободном состоянии система приходит к равновесию, и параметры пористой структуры остаются неизменными. Методом проницания жидкостей под действием градиента давления и путем оценки теплофизических характеристик воды в крейзах ПЭТФ охарактеризована эволюция структуры крейзов ПЭТФ при замене ААС на воду и релаксации напряжения. Показано, что структура крейзов в условиях релаксации напряжения не зависит от степени вытяжки полимера в среде.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kambour R.P. // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
2. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
3. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
4. Волынский А.Л., Белов Ю.С., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 813.
5. Kramer E.J. // Developments in Polymer Fracture / Ed. by Andrews E.H. London: Appl. Sci., 1979. Ch. 3. P. 55.
6. Brown H.R., Leonov A.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. № 6. P. 1273.
7. Миронова А.А., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 828.
8. Ефимов А.В., Щерба В.Ю., Озерин А.Н., Ребров А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 456.
9. Кондратов А.П., Громов А.Н., Манин В.Н. Капсулирование в полимерных пленках. М.: Химия, 1990.
10. Kramer E.J., Bubeck R.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1978. V. 16. P. 1195.

11. Синевич Е.А., Быкова И.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1947.
12. Ефимов А.В., Щерба В.Ю., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 644.
13. Аржакова О.В., Миронова А.А., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1166.
14. Ярышева Л.М., Гальперина Н.Б., Аржакова О.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 211.
15. Синевич Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 937.
16. Ярышева Л.М., Миронова А.А., Аржакова О.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 33. № 2. С. 61.
17. Chou C.J., Hilter A., Baer E. // Polymer. 1986. V. 27. № 3. P. 369.
19. Higuchi A., Iijima T. // Polymer. 1985. V. 26. № 8. P. 1207.
20. Fushimi H., Ando I., Iijima T. // Polymer. 1991. V. 32. № 2. P. 241.
21. Roully A., Orliac O., Silvestre F., Rigal L. // Polymer. 2001. V. 42. № 8. P. 1011.
22. Кириш Ю.Э., Януль Н.А., Карапутадзе Т.М., Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 10. С. 2629.
23. Кириш Ю.Э., Януль Н.А., Карапутадзе Т.М., Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 51.
24. Квливидзе В.И., Ананян А.А., Краснушкин А.В., Курзаев А.Б. // Связанная вода в дисперсных системах. М.: МГУ, 1974. № 3. С. 120.
25. Матяш И.В. Вода в конденсированных системах. Киев: Наукова думка, 1971.
26. Rowland S.P. Water in Polymer. New York: Am. Chem. Soc., 1980.
27. Аржакова О.В., Ермущева С.Ю., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 955.

## Structure of Crazes in Solvent-Crazed Poly(ethylene terephthalate) after Removal of an Active Solvent and Stress Relaxation

L. M. Yarysheva, I. D. Kurashvili, T. E. Grokhovskaya, A. A. Dolgova,  
O. V. Arzhakova, A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev

Faculty of Chemistry, Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

**Abstract**—The structure of solvent-crazed samples based on poly(ethylene terephthalate) samples was studied by the method of pressure-driven liquid permeability as a function of tensile strain for the samples after their tensile drawing in the presence of an adsorptionally active liquid medium via the mechanism of solvent crazing, subsequent removal of the active solvent and its substitution with water in the formed craze structure, and stress relaxation. It was shown that, as the active solvent in crazes is substituted with water, the porosity and effective pore diameter of solvent-crazed poly(ethylene terephthalate) samples decrease. Phase transitions of water involved in the porous structure of crazes in poly(ethylene terephthalate) samples were investigated by DSC. Phase transitions of water in the crazes of PET samples are shifted to lower temperatures. Thermophysical properties of water involved in the crazes of PET samples were studied as a function of the tensile strain of solvent-crazed samples and compared with the concomitant changes in porosity and pore diameter in crazes.