

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. А. А. Аскадский, С. А. Тишин, В. В. Казанцева,
О. В. Коврига

О МЕХАНИЗМЕ ДЕФОРМАЦИИ ТЕПЛОСТОЙКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ (НА ПРИМЕРЕ ПОЛИИМИДА)

Исследован механизм релаксационного процесса сокращения образца полимидной пленки ПМ после предварительного нагружения и процесса ползучести. Анализ проводился с помощью использования новых ядер релаксации, учитывающих изменение энтропии системы в ходе релаксационного процесса. Экспериментальную проверку осуществляли методом аннигиляции позитронов. Найдено, что в результате деформации происходит увеличение микрогетерогенностей структуры с образованием высокоупорядоченных и разрыхленных областей; в процессе отдыха образца после снятия нагрузки происходит рекомбинация образовавшихся при деформации субмикропор и появление микрополостей большего размера за счет их слияния. Пленки ароматического полимера ПМ обладают уникальной электронной структурой, характеризующейся высокой степенью однородности функции плотности электронов. Этот факт, по-видимому, и объясняет наличие деформационной способности ароматического полииамида в широком интервале низких температур.

Вопрос о механизме релаксационных процессов, возникающих при деформации стеклообразных полимеров, привлекает пристальное внимание исследователей. Особый интерес приобретает вопрос о возможности сравнительно больших деформаций в теплостойких ароматических полимерах, причем такая возможность проявляется вплоть до гелиевых температур. В этом отношении особенно показательны свойства ароматического полииамида на основе пиromеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксида.

В работе [1] механизм деформации теплостойких ароматических полимеров связывался с перемещением отдельных глобул относительно друг друга без конформационных превращений макромолекул и их разрушения внутри самих глобул. В дальнейшем такой анализ проводился с привлечением ЭПР-спектров в деформированных образцах, имеющих разную степень ориентации [2]. В настоящее время деформация гибкоцепных стеклообразных полимеров на участке кривой растяжения в пределах до 30–40% связывается с «локальным скольжением микрообластей полимера относительно друг друга без заметного изменения микробъема по ходу и в результате такой перегруппировки» [3, 4].

Анализ механизма деформации стеклообразных полимеров может осуществляться помимо использованных в работах [3, 4] теплофизических и других методов такими методами, как аннигиляция позитронов и аппроксимация релаксационных кривых с помощью ядер, учитывающих характер взаимодействия релаксаторов и изменения энтропии системы в ходе релаксационного процесса.

Недавно были предложены [5] ядра релаксации, основанные на учете изменения энтропии смешения релаксаторов и нерелаксаторов в процессе релаксации. Под релаксаторами подразумеваются различные микрополости в материале, сегменты макромолекул и т. д., которые, взаимодействуя друг с другом в ходе релаксационного процесса, переходят в нерелаксирующий материал. Если один из типов релаксаторов оказывает решающее влияние на ход релаксационного процесса, то ядро релаксации

имеет вид

$$T_1(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m_1} \times \\ \times \left\{ \frac{1}{[f_1(\tau) - \alpha_0] \ln [f_1(\tau) - \alpha_0] + [1 - f_1(\tau) + \alpha_0] \ln [1 - f_1(\tau) + \alpha_0]} + \frac{1}{\ln 2} \right\} \quad (1)$$

Здесь k_B — константа Больцмана; S_0 — начальная энтропия системы (образца); m_1 — общее число релаксаторов и нерелаксаторов в единице объема, с точностью до нормирующего множителя, который равен $\int_0^\infty T_1(\tau) d\tau$ ($T_1(\tau)$ — переменная часть ядра $T_1(\tau)$); α_0 — доля нерелаксаторов, образующихся к моменту мгновенного задания постоянной деформации;

$$f_1(\tau) = \frac{1}{(1 + k^* \tau / \beta)}, \quad (2)$$

где k^* — величина, пропорциональная константе скорости взаимодействия релаксаторов; τ — время; $\beta = 1/(n-1)$ (n — порядок реакции взаимодействия релаксаторов); функция $f_1(\tau)$ имеет физический смысл только при $f_1(\tau) \geq 0,5$.

Уравнение (1) с учетом выражения (2) получено при условии взаимодействия релаксаторов в виде необратимой реакции n -порядка. С помощью этого ядра хорошо передается ход релаксационного процесса, если лимитирующей стадией его является скорость взаимодействия релаксаторов. Если лимитирующей стадией является диффузия образовавшихся нерелаксаторов в материале образца, то ядро релаксации таково:

$$T_2(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m_2} \times \\ \times \left\{ \frac{1}{f_2(\tau) \ln f_2(\tau) + [1 - f_2(\tau)] \ln [1 - f_2(\tau)]} + \frac{1}{\ln 2} \right\}, \quad (3)$$

где $f_2(\tau) = a\tau^\gamma$ и характеризует долю мест, занимаемых ко времени τ кинетическими единицами в процессе их беспорядочного блуждания на решетке с препятствиями, причем параметры a и γ характеризуют соответственно скорость элементарного шага блуждания и количество препятствий. Функция $f_2(\tau)$ действует при условии $f_2(\tau) \leq 0,5$.

Далее, в работе [6], было предложено ядро

$$T_3(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m_3} \times \\ \times \left\{ \frac{1}{(\alpha - \alpha_0) \ln (\alpha - \alpha_0) + (1 - \alpha + \alpha_0) \ln (1 - \alpha + \alpha_0)} + \frac{1}{\ln 2} \right\}, \quad (4)$$

отвечающее ситуации, когда процесс взаимодействия релаксаторов описывается обратимой реакцией n -порядка, а величина α определяется из соотношения

$$-\frac{d\alpha}{d\tau} = k^* \alpha^n - k^* (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

(k^* — константа скорости прямой и обратной реакций).

Многократная экспериментальная проверка применимости ядер $T_1(\tau)$, $T_2(\tau)$ и $T_3(\tau)$ была проведена [5—9] на самых разнообразных объектах, в том числе и на теплостойких ароматических полимерах. Было показано, что эти ядра при подстановке в уравнение Больцмана приводят к описанию кривых релаксации напряжения и ползучести с коэффициентом корреляции r , близким к единице, причем, как правило, в случае тепло-

стойких изотропных полимеров наилучшим образом действует ядро $T_1(\tau)$ или $T_s(\tau)$.

Для описания процесса ползучести нужно либо пользоваться резольвентой от ядер релаксации $T_1(\tau)$, $T_2(\tau)$, $T_3(\tau)$, либо использовать эти же ядра, но с другими параметрами, чем те, которые позволяют описать релаксацию напряжения. Поскольку для упомянутых выше ядер резольвенты еще не найдены, проводили аппроксимацию кривых усадки после некоторого периода ползучести с помощью ядер $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$. Уравнение Больцмана для кривых упругого восстановления при отдыхе выглядит следующим образом:

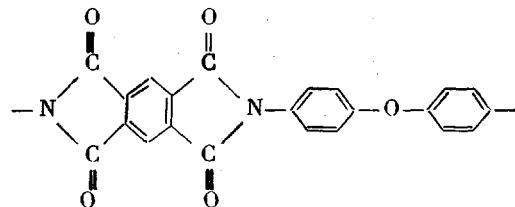
$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \left[1 - \int_0^t T_1(\tau) d\tau \right]$$

или

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \left[1 - \int_0^t T_2(\tau) d\tau \right], \quad (6)$$

где ε_0 — начальная деформация, при которой снимается нагрузка и начинается процесс усадки при постоянной температуре.

Эксперименты проводили следующим образом. Образец пленки полииамида марки ПМ



подвергали растяжению в условиях ползучести до деформации $\varepsilon_0 = 10\%$. Напряжение зависело от температуры и составляло при 20° 99 МПа и при 200° 54 МПа. Затем нагрузку снимали и измеряли сокращение образца. При этом если предварительное нагружение осуществляли при 200° , то перед снятием нагрузки образец быстро охлаждали до комнатной температуры; после этого образец разгружали и записывали кривую восстановления. Такие условия соответствовали условиям эксперимента по аннигиляции позитронов, о чем подробно будет сказано ниже.

Проведенная аппроксимация кривых отдыха по уравнениям (6) показала, что наилучшим образом эти кривые аппроксимируются с помощью ядра $T_1(\tau)$. Параметры данного ядра представлены в табл. 1, из которой видно, что коэффициент корреляции при использовании ядра $T_1(\tau)$ составляет 0,98, в то время как применение ядра $T_2(\tau)$ дает коэффициент корреляции от 0,85 до 0,89. Следовательно, с рассматриваемых позиций релаксационный процесс усадки образца после действия нагрузки лимитируется стадией взаимодействия релаксаторов. Константа скорости при этом имеет малое значение (табл. 1). Чтобы оценить величину, характеризующую количество неоднородностей в образце (релаксаторов) в начальный период процесса, нужно найти величину $k_B t^* / S_0$, которая

получается делением $k_B t^* / S_0$ на интеграл $\int_0^\infty T_1(\tau) d\tau$. Поскольку такой анализ в предыдущих работах [5—9] не проводился, для удобства дальнейших расчетов приведем таблицу значений $\int_0^\infty T_1(\tau) d\tau$, $\int_0^\infty T_2(\tau) d\tau$

и $\int_0^\infty T_3(\tau) d\tau$, где $T_1(\tau)$, $T_2(\tau)$ и $T_3(\tau)$ — переменные части ядер $T_1(\tau)$, $T_2(\tau)$ и $T_3(\tau)$ (табл. 2—4).

Таблица 1

Значения параметров ядер релаксации $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$ для пленки ПМ

Темпера- тура пред- варитель- ного на- гружения, °C	r	$\varepsilon_0, \%$	$\frac{m_1 k_B}{S_0 c}$	$\frac{m_1 * k_B}{S_0}$	$k^*, \text{с}^{-1}$	β	r	$\varepsilon_0, \%$	$\frac{m_2 k_B}{S_0 c}$	$\frac{m_2 * k_B}{S_0}$	a	γ
	$T_1(\tau)$						$T_2(\tau)$					
20	0,984	26,648	22,440	1,045	0,1	0,7	0,848	6,771	118,045	1,266	0,0306	0,5
200	0,980	20,559	31,197	1,338	0,1	0,3	0,887	8,027	92,598	2,652	0,05	0,5

Таблица 2

$$\text{Значения } \int_0^\infty T_1^*(\tau) d\tau$$

k^*	$\int_0^\infty T_1^*(\tau) d\tau \text{ при } \beta$						
	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
0,1	25,9	23,31	22,39	21,94	21,66	21,47	21,34
0,01	258,1	232,0	222,8	218,2	215,4	213,5	212,2
0,001	2579	2319	2227	2182	2154	2135	2121
0,0001	24 090	22 820	22 170	21 780	21 520	21 340	21 210
0,00001	189 700	188 300	187 500	187 100	186 800	186 600	186 500

Таблица 3

$$\text{Значения } \int_0^\infty T_3^*(\tau) d\tau$$

k^*	$\int_0^\infty T_3^*(\tau) d\tau \text{ при } \beta$						
	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
0,1	26,521	23,81	22,85	22,38	22,105	21,93	21,82
0,01	265,39	237,69	228,45	223,91	224,29	219,61	218,48
0,001	2692,5	2409,9	2311,4	2262,9	2234,7	2216,8	2204,5
0,0001	26 080	24 104	23 243	22 789	22 520	22 348	22 230
0,00001	211 967	209 097	207 617	206 718	206 120	205 700	205 393

Таблица 4

$$\text{Значения } \int_0^\infty T_2^*(\tau) d\tau$$

a при $\gamma=0,1$	$\int_0^\infty T_2^*(\tau) d\tau$	a при $\gamma=0,2$	$\int_0^\infty T_2^*(\tau) d\tau$	a при $\gamma=0,3$	$\int_0^\infty T_2^*(\tau) d\tau$	a при $\gamma=0,4$	$\int_0^\infty T_2^*(\tau) d\tau$	a при $\gamma=0,5$	$\int_0^\infty T_2^*(\tau) d\tau$
0,315	1,707	0,199	6,003	0,126	12,56	0,079	22,21	0,05	34,92
0,284	4,808	0,169	13,56	0,104	23,78	0,0642	37,06	0,0403	53,60
0,252	15,85	0,139	35,39	0,0819	52,69	0,0494	71,86	0,0306	93,24
0,220	61,70	0,1096	117,8	0,0598	147,5	0,0346	175,0	0,0209	196,9
0,189	277,4	0,0798	567,1	0,0378	669,0	0,0198	706,5	0,0113	680,2
0,158	1694	0,050	3310	0,0157	12 981	0,005	12 595	0,00158	34 975

В результате аппроксимации и проведения указанных выше расчетов получаем, что величина k_{Bm}/S_0 в случае нагружения при повышенной температуре существенно выше, чем при комнатной температуре.

Таким образом, предложенный ранее аппарат позволяет с хорошей точностью описывать не только кривые релаксации напряжения и ползучести, но и кривые упругого восстановления и выявлять степень неоднородности образца, ответственной за его релаксационное поведение.

Если отмеченный выше механизм релаксационных процессов действительно связан с образованием и перераспределением микронеоднородностей в полимерном материале, то экспериментальным подтверждением такого механизма может быть анализ аннигиляции позитронов в релаксирующем образце, поскольку именно с помощью данного метода можно, на наш взгляд, оценивать размеры и характер микрополостей, имеющих размеры, сравнимые или несколько превышающие объемы повторяющихся звеньев теплостойких полимеров. В связи с этим нами были проведены измерения аннигиляционных спектров как в исходном образце ПИ, так и в предварительно растянутом, а также в процессе его сокращения после снятия нагрузки.

Измерения аннигиляционных спектров проводили на тех же промышленных образцах пленок ароматического ПИ, что и механические релаксационные измерения. Образцы представляли собой пленку толщиной 40 мкм. Кроме исходной отожженной пленки исследовали образцы, подвергнутые растяжению (средняя величина удлинения 10%) при повышенной температуре (150–200°). Спектры аннигиляции позитронов снимали при 25° сразу после деформации (длительность релаксации 1 ч) и по истечении выдержки в течение 24 ч при комнатной температуре. Перед измерением пленку складывали в несколько слоев (общая толщина 1,5 мм) для обеспечения полного поглощения позитронов.

Временные спектры измеряли на установке, реализующей традиционную «быстро-медленную» схему с использованием ФЭУ-36 и пластмассовых сцинтилляторов. Ширина функции временного разрешения на полувысоте составляла $\leq 0,37$ нс. Обработку проводили с помощью программы «Positron Fit» [10] с учетом коррекции на поглощение в источнике позитронов.

Как показали проведенные измерения, процесс аннигиляции позитронов в ПИ существенно отличается от обычно наблюдаемого в большинстве полимеров. Аннигиляционный спектр в полимерах характеризуется наличием, как правило, трех или четырех компонентов со средними временами жизни от 100 пс до 4 нс [11–13]. При этом наибольший интерес с точки зрения исследования свободного объема представляют аннигиляционные характеристики атома позитрония — метастабильной водородоподобной позитрон-электронной системы, образующей наиболее долгоживущие состояния (τ_3 и τ_4 с временами жизни $\geq 0,5$ –4,0 нс). Как известно [14–17], время жизни позитрония возрастает с увеличением радиуса микрополости, в которой он локализуется до аннигиляции, а вероятность образования позитрония — интенсивность позитрониевых компонентов спектров — зависит от химической структуры полимера и концентрации микродефектов — ловушек позитрония. Иную структуру спектра наблюдали для ПИ, где обнаружен лишь один, причем короткоживущий, компонент ($\tau_0 = -0,385$ нс). Это можно видеть из рис. 1, где приведен временной спектр исследованного ПИ. Временное распределение хорошо аппроксимируется одной распадной прямой, угол наклона которой определяет среднее время жизни.

Величина времени жизни и структура спектра позволяют предположить, что аннигиляция в ПИ происходит из позитронного состояния без образования атома позитрония, как это свойственно для металлов и полупроводников с высокой подвижностью электронов и упорядоченной кристаллической структурой. Несмотря на отсутствие свободных электронов ПИ, вероятно, также обладает подвижной электронной структурой и, вследствие удаленности от точки стеклования, стабильной надмолекулярной структурой с малой величиной сегментального свободного объема. Интенсивное межмолекулярное взаимодействие, относительно высокая плотность в сочетании с повышенной подвижностью электронов в ПИ-цикле и бензольном кольце, таким образом, не только определяют хорошие термомеханические свойства ПИ, но и образуют уникальную для полимеров электронную структуру, характеризующуюся высокими показателями величин и степени однородности функций плотности электронов. Энергия межмо-

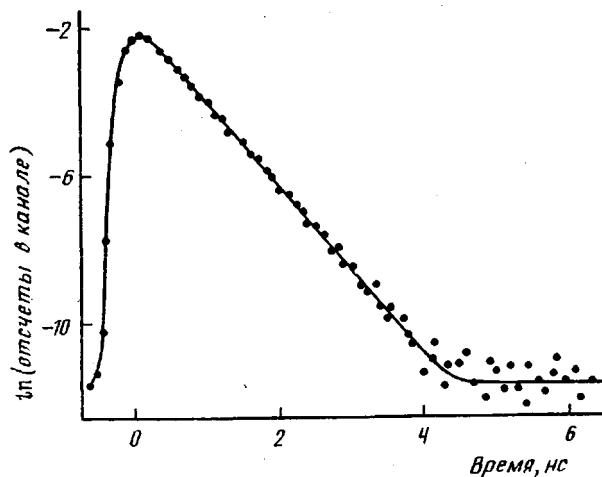


Рис. 1. Спектр времени жизни позитронов в исходной полиимидной пленке

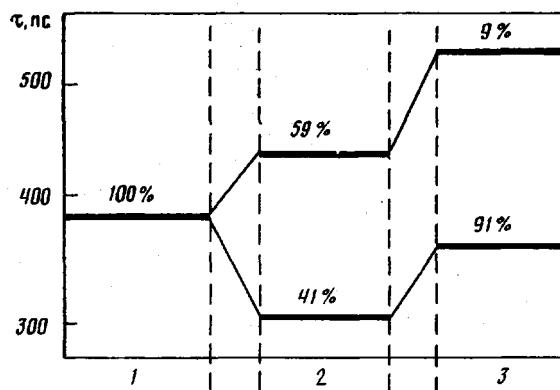


Рис. 2. Времена жизни и интенсивности компонентов в спектрах для исходного (1) и подвергнутых предварительному растяжению образцов, измеренных при длительности отдыха 1 (2) и 24 ч (3)

лекулярного взаимодействия, по-видимому, достаточна для того, чтобы «залечить» флуктуации плотности упаковки макромолекулярных цепей и обеспечить малую величину свободного объема не только в кристаллических, но и в аморфных областях. Величина свободного объема недостаточна не только для образования и локализации атома позитрона, но и для захвата термализованных позитронов. Это может быть одним из объяснений сверхпростой структуры аннигиляционного спектра в исследованном ПИ. Наблюдаемый компонент образуется в результате аннигиляции делокализованных позитронов, и микроструктура исходной равновесной ПИ-пленки и, следовательно, по отношению к взаимодействию с позитронами является бездефектной. Предложенная модель механизма аннигиляции хорошо согласуется с наблюдаемыми изменениями в спектрах времени жизни при деформации исходной ПИ-пленки.

Результаты измерений временных спектров после деформации приведены на рис. 2 и в табл. 5. Видно, что вместо одного в деформированном образце наблюдается два компонента: с меньшим и большим временем жизни. После отдыха в течение 24 ч при комнатной температуре наблюдали увеличение времени жизни обоих компонентов и снижение интенсивности более долгоживущего. Характер происходящих изменений позволяет предположить, что при деформации происходит перестройка надмолекулярной структуры ПИ, межмолекулярные связи разрушаются и образуются микродефекты — свободные объемы, достаточные для локализации позитрона. Величина долгоживущего компонента τ_2 в этом случае должна

Таблица 5

Характеристика спектров аннигиляции позитронов для образцов ПМ

Образец	Длительность отдыха (ц) при 20°	τ_0 , пс	τ_1 , пс	τ_2 , пс	I_2 , %	Скорость захвата $k \cdot 10^{-3}$, с ⁻¹
Исходный	—	385±5	—	—	—	—
Деформированный	1	—	294±30	440±17	59±5	0,60±0,15
Деформированный	24	—	361±10	531±30	9±2	0,12±0,05

отражать изменения среднего размера, а интенсивность I_2 — концентрацию таких дефектов. Аналогичные изменения в спектрах наблюдали при образовании и отжиге дефектов в металлах и полупроводниках [18] и их обычно анализируют с помощью модели захвата позитронов [19].

Допустим, что распад позитронов происходит из двух состояний, свободного — со средней скоростью λ_0 и локализованного в микропорах — λ_2 . Тогда вероятность обнаружить позитрон в свободном P_0 и локализованном P состояниях будет описываться системой кинетических уравнений

$$\begin{cases} dP_0/dt = -\lambda_0 P_0 - kP_0 \\ dP/dt = kP_0 - \lambda_2 P, \end{cases} \quad (7)$$

где k — скорость захвата позитронов дефектами. Из решения системы (7) с начальными условиями $P_0(t=0)=1$; $P(t=0)=0$ можно найти выражение для наблюдаемого временного спектра, являющегося суперпозицией двух распадных кривых [19]

$$I(t) = \frac{(k+\lambda_0)(\lambda_0+\lambda_2)}{k+\lambda_0-\lambda_2} e^{-(k+\lambda_0)t} + \frac{k\lambda_2}{k+\lambda_0-\lambda_2} e^{-\lambda_2 t} \quad (8)$$

Отсюда получим выражения для времени жизни и интенсивности, наблюдавшихся в экспериментальных спектрах, через константу скорости захвата

$$\begin{cases} \tau_1 = \frac{1}{k+\lambda_0} = \frac{1}{\lambda_1} & I_1 = 1 - I_2 \\ \tau_2 = \frac{1}{\lambda_2} & I_2 = \frac{k}{k+\lambda_0-\lambda_2} \end{cases} \quad (9)$$

Величина λ_0 в выражении (9) может быть определена из измерений в исходной бездефектной пленке $\lambda_0 = 1/\tau_0$ (табл. 5).

Видно, что модель захвата позитронов микродефектами качественно хорошо отражает наблюдавшиеся при деформации ПИ изменения во временных спектрах. Уменьшение времени жизни короткого компонента, связанного с аннигиляцией в бездефектной части полимера, обусловлено высокой скоростью захвата $\tau_1 = 1/(\lambda_0+k)$ в деформированном образце. После частичного сокращения в процессе отдыха (образец 3) концентрация дефектов падает и время жизни τ_1 приближается к характерному для исходного полимера. При этом уменьшается и интенсивность долгоживущего компонента I_2 , образованного вследствие аннигиляции позитронов на дефектах. Величины, рассчитанные из спектров скорости захвата для деформированного и частично отрелаксированного образцов, приведены в табл. 5. Рост времени жизни τ_2 можно объяснить коагуляцией, объединением мелких дефектов в более крупные при отдыхе или быстрой релаксацией мелких пор и, следовательно, увеличением среднего радиуса захвата.

С помощью известного соотношения для скорости захвата [19, 20]

$$k = Nv\sigma, \quad \sigma = 2\pi R^2 \quad (10)$$

(N — концентрация дефектов, v — тепловая скорость позитронов, σ — сечение захвата) и, предполагая, что время жизни в дефекте пропорционально его радиусу, можно количественно оценить изменения, происходящие в структуре ПИ при отдыхе. Как показывают оценки, концентрация микродефектов после частичной релаксации падает более чем в 7 раз, а величина

внесенного при деформации свободного объема уменьшается при этом в 4 раза. Полученные значения (учитывая, во-первых, экспоненциальное исходное распределение пор по размерам и, во-вторых, скорость снижения величины свободного объема) указывают на то, что присутствуют оба процесса — слипание микродефектов и релаксация наиболее мелких, хотя интенсивность последнего, видимо, выше.

Таким образом, сильное межмолекулярное взаимодействие, наличие слабосвязанных электронов и высокая плотность в ПИ-полимере препятствуют образованию долгоживущих позитрониевых состояний, характерных для большинства полимеров, однако результаты проведенных исследований свидетельствуют о возможности получения информации о структуре свободного объема по характеристикам аннигиляции позитронов.

Для исходной отожженной пленки ПИ характерен однокомпонентный спектр. В деформированном образце наблюдаются по крайней мере два компонента во временных спектрах, связанные с аннигиляцией позитронов из свободного и локализованного в микропорах состояний, образовавшихся при растяжении. В процессе релаксации структуры возрастает время жизни и снижается интенсивность дефектного компонента. Анализ результатов по модели захвата позитронов хорошо описывает наблюдаемые изменения временного распределения и позволяет предположить, что структура свободного объема при релаксации изменяется не только в результате быстрой рекомбинации наиболее мелких пор, но и вследствие объединения мелких с образованием долгоживущих микрополостей большего размера.

Предложенное выше обсуждение не позволяет, однако, получить удовлетворительное объяснение снижению среднего времени жизни позитронов, наблюдаемого при деформации. Суммарное время жизни для исследованных образцов составляет 0,385 нс для исходного, 0,363 нс для деформированного и 0,378 нс для частично отожженного. Наиболее приемлемое объяснение этому факту — ориентация макромолекул, упорядочение структуры полимера в целом, т. е. следствием деформации является не рост свободного объема, а увеличение микрогетерогенностей структуры: образование высокоупорядоченных и разрыхленных областей. Можно представить себе следующую модель: до деформации все позитроны аннигилируют из захваченного в мелкие ловушки состояния с энергией связи, немногим превышающей тепловую энергию; после деформации появляются достаточно протяженные (в сравнении с длиной диффузии позитрона) области, в которых концентрация мелких ловушек значительно снижается (размер 100 Å), наряду с которыми образуются и разрыхленные области с глубокими центрами захвата позитрона, время жизни которых больше; релаксация идет таким образом, что образованные при деформации поры рекомбинируют и, кроме того, увеличиваются в результате слипания.

В таком рассмотрении качественные выводы, сделанные в рамках модели захвата, не изменятся, если полагать, что в исходном полимере все позитроны аннигилируют из мелких ловушек, в деформированном короткоживущий компонент — это сумма от распада делокализованных позитронов и позитронов, захваченных в мелкие ловушки, а долгоживущий происходит от аннигиляции в неравновесных, более глубоких центрах захвата позитронов.

Авторы выражают благодарность В. Ф. Блинову за предоставление промышленной пленки ПМ, а также А. Р. Групперу за поддержку работы

Список литературы

1. Аскадский А. А. // Дис. ...д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1968.
2. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Казанцева В. В. // Механика полимеров. 1977. № 5. С. 775.
3. Олейник Э. Ф., Руднев С. Н., Саламатина О. Б., Назаренко С. Н., Григорян Г. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 1. С. 135.
4. Назаренко С. Н. // Дис. ...канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1988.
5. Аскадский А. А. // Механика композит. материалов. 1987. № 3. С. 403.
6. Аскадский А. А., Суров Г. В., Немчинов В. В., Блюменфельд А. Л., Вихаус-кас З. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1320.

7. Аскадский А. А., Блюменфельд А. Л., Гальперн Е. Г., Чистяков А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 886.
8. Аскадский А. А., Банявичюс Р. Б., Вихаускас З. С., Марма А. И., Блюменфельд А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1648.
9. Аскадский А. А., Арсланбеков В. А., Андрющенко Т. А., Матвеев Ю. И., Блюменфельд А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1616.
10. Kirkegaard P., Pedersen N. J., Eldrup M. Tech. Rep. Risø-M-2740. 1989. Risø National Laboratory, DK-4000 Roskilde, Denmark. 133 p.
11. Варисов А. З., Кузнецов Ю. Н., Прокопьев Е. П., Филиппов А. И. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 10. С. 1892.
12. Kindl P., Reiter G. // Phys. Stat. Sol. A. 1987. V. 104. P. 707.
13. Malhotra B. D., Pethrick R. A. // Europ. Polymer J. 1983. V. 19. P. 457.
14. Баргешев Г. М., Варисов А. З., Гольданский В. И., Мокрушин А. Д., Цыганов А. Д. // Физика твердого тела. 1970. Т. 12. С. 3454.
15. Eldrup M., Lightbody D., Sherwood J. N. // Chem. Phys. 1981. V. 63. P. 51.
16. Арифов П. У., Тишин С. А., Шевченко А. В., Тишин В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 28. № 1. С. 59.
17. Arifov P., Vasserman S., Tishin S. // Phys. Stat. Sol. A. 1987. V. 102. P. 565.
18. West R. N. Positron Studies of Condensed Matter. L. 1974. P. 104.
19. Hu C. K., Gruzalski G. R. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 1.
20. Brandt W. // Appl. Phys. 1974. V. 5. P. 1.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
01.02.90

A. A. Askadskii, S. A. Tishin, V. V. Kazantseva, O. V. Kovriga

**ON THE MECHANISM OF DEFORMATION OF HEAT-RESISTANT
AROMATIC POLYMERS (FOR POLYIMIDE)**

S u m m a r y

The mechanism of the recovery relaxational process of the polyimide PM film sample after preliminary loading and creep has been studied using the new memory functions taking into account the change of the system entropy in the course of relaxation. The experimental check has been performed by the positrons annihilation method. As a result of the strain the structural microheterogeneities are increased with the formation of high-ordered and friable regions, during the rest of a sample after removal of a load the submicropores formed as a result of deformation recombine and large microholes arise. The aromatic polyimide PM films have the unique electronic structure characterized by the high degree of homogeneity of the electrons density function. Apparently this fact explains the strain capacity of aromatic polyimide in the wide range of low temperatures.