

МЕХАНИЧЕСКИЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

УДК 541.64:539(2+3)

© 1992 г. А. А. Аскадский, С. А. Тишин, М. И. Цаповецкий,
В. В. Казаницева, О. В. Коврига, В. А. Тишин

КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ДЕФОРМАЦИОННЫХ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИИМИДЕ

Методом позитронной диагностики анализируются изменения макро- и микропараметров полиимидной пленки в процессах релаксации напряжения и восстановления после деформации. Обнаружены немонотонные изменения характеристик спектров времени жизни позитронов и угловых распределений аннигиляционных фотонов в течение времени восстановления. Обсуждается происхождение различных компонентов аннигиляционных спектров. Выделяются два интервала изменения позитрон-чувствительных свойств полиимида, связываемые с «быстрыми» и «медленными» релаксационными процессами. Обнаружены отличия в характере релаксации микропористой структуры полимера в зависимости от условий деформации и «отдыха». Наблюдаемые эффекты связываются с образованием областей «локального размораживания молекулярной подвижности».

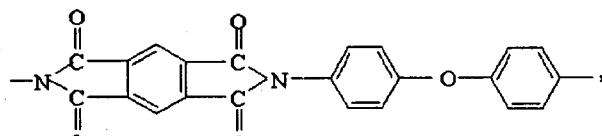
Вопрос о механизме деформационных и релаксационных процессов в полимерах продолжает привлекать пристальное внимание. Особый интерес в этом отношении представляют полиимиды, которые обладают способностью к развитию больших деформаций не только в области умеренных температур в стеклообразном состоянии, но и в области низких температур, вплоть до гелиевых. Нам представляется, что одним из информативных методов исследования механизма деформационных и релаксационных процессов в полимерах, позволяющим прослеживать эволюцию изменений микропористой структуры полимеров, тонкие превращения субмикронеоднородностей является позитронная диагностика. Естественно, что методы аннигиляции позитронов должны быть применены в сочетании с прямыми методами наблюдения изменений деформации (в процессе ползучести и отдыха) и напряжения (в процессе релаксации напряжения при постоянной деформации). В настоящей работе проведено комплексное исследование процессов ползучести и релаксации напряжения в пленочных образцах ароматического полиимida с анализом аннигиляционных спектров и параметров ядер релаксации, с помощью которых проводилась аппроксимация релаксационных кривых и определялись физические характеристики процессов.

Как было установлено в ранее проведенных исследованиях, метод измерения времени жизни позитронов позволяет получить данные об изменениях в структуре незанятого объема, происходящих после деформации полиимидной пленки [1]. Однако для трактовки полученной информации необходимо детальное изучение происхождения компонентов сложного временного спектра аннигиляции, характерного для неравновесного состояния

полимера [1]. Решить поставленную задачу с помощью одного из позитронных методов не удается [2—4], поэтому было проведено комплексное наблюдение аннигиляции позитронов в деформированном полиииде с помощью измерения времени жизни позитронов и угловой корреляции аннигиляционного излучения.

Метод аннигиляции позитронов является одним из немногих, который позволяет «увидеть» наиболее мелкие микропоры. Необходимость изучения незанятого объема на таком структурном уровне обусловлена тем, что в настоящее время описание деформации и разрушения теплостойких гетероциклических полимеров предполагает не только учет межмолекулярного взаимодействия и конформационных превращений макромолекул, но и характера распределения микронароднодностей и пор радиусом менее 10 Å [6—10].

Исследовали образцы аморфного полииида марки ПМ



для которого несмотря на относительно высокую степень упорядоченности наблюдается сравнительно бедная дифракционная картина [10].

Толщина полииидной пленки составляла 50—60 мкм.

Проводили две серии экспериментов. В первой серии пленку подвергали одноосной деформации растяжения на 20%. Скорость деформации составляла 20 мм/мин. Затем пленку освобождали из зажимов и она свободно релаксировала. Исследования проводили при комнатной температуре. Спектры времени жизни снимали на свободнорелаксирующей пленке через каждые 1,5 ч. Для повышения скорости получения характеристик углового распределения снимали короткие спектры (5 точек в центре и 10 точек на крыльях кривой через 1 мрад, скорость счета в максимуме составляла 7—8 тысяч отсчетов). Параметры угловых распределений определяли через каждый час в течение 24 ч.

Во второй серии экспериментов изучали процесс релаксации напряжения при деформации $\epsilon_0 = 20\%$. Характеристики угловых распределений определяли для пленки с закрепленными концами. Измерения проводили с помощью устройства, позволяющего деформировать образцы непосредственно в измерительной камере. Одновременно снимали сами кривые релаксации напряжения (зависимости напряжения σ от времени t), а также кривые восстановления (зависимости деформации ϵ от t).

Измерение времени жизни позитронов проводили с помощью модернизированного спектрометра с отобранными по временному разрешению фотоумножителями [11] с применением систем термостабилизации измерительного тракта и компьютерной стабилизации положения пика. Временные спектры аппроксимировались тремя компонентами. В проведенных измерениях не обнаружено статистически значимых изменений самого долгоживущего компонента с временем жизни $1,1 \pm 0,1$ нс и интенсивностью 0,9—1,2%. Этот компонент частично может быть связан с функцией источника позитронов и из-за своего малого вклада в дальнейшем не обсуждается. Следует отметить, что при двухкомпонентном анализе спектров для 1 и 24 ч восстановления деформированного образца были получены результаты, подобные ранее опубликованным [1].

Спектры угловой корреляции аннигиляционного излучения измеряли на установке, реализующей точечно-линейную геометрию эксперимента с угловым разрешением в 1 мрад. Компьютерное управление программой измерений позволило обеспечить необходимое для наблюдения кинетики релаксации полимера повышение точности методики. Измерения спектров проводили в многопроходном режиме по Д-оптимальному плану с одновременным вычетом фона случайных совпадений.

В проведенных измерениях на полииидных образцах не обнаружено узкого позитронного компонента. Угловой спектр имел нехарактерную для полимеров колоколообразную форму и не описывался суммой двух или трех центральных гауссиан. Удовлетворительную аппрокси-

Таблица 1

Изменение аннигиляционных характеристик полиимидной пленки в зависимости от времени релаксации после деформации на 20%

Длительность релаксации после деформации, ч	Время жизни		$I_2 \pm 1,5\%$, %	Угловая корреляция			
	$\tau_{cp} \pm 1$, пс	$\tau_1 \pm 10$, пс		FWHM $\pm 0,05$, мрад	$\Gamma_1 \pm 0,07$, мрад	$\theta_p \pm 0,07$, мрад	$I_p \pm 1,5$, %
0	365	201	74,3	10,44	10,49	7,14	28,2
1	360	176	73,6	10,77	—	—	—
5	368	208	77,2	10,60	—	—	—
24	362	205	73,0	10,48	10,64	7,14	34,7
240	364	200	74,1	10,43	10,72	6,95	32,3
Отожженный	368	220	76,3	—	—	—	—

Примечание. τ_{cp} , τ_1 и I_2 — характеристики спектров времени жизни позитронов; FWHM — полная ширина на половине высоты полного спектра, Γ_1 — FWHM первого гауссiana, θ_p и I_p — характеристики параболического компонента спектра угловой корреляции.

мацию («variance of the fit» 1,0—1,3) удалось получить с помощью модели: два центральных гауссiana плюс размытая парабола. Размытие значительно превышало угловое разрешение и составляло 4 мрад. Угол отсечки параболы θ_p , ее интенсивность I_p и характеристики первого гауссiana приведены в табл. 1. Широкая гауссова кривая для исследованных образцов характеризовалась полной шириной на полувысоте (FWHM) 25 мрад и интенсивностью 3—4%.

Анализ аннигиляционных спектров проводили с помощью известных программ «Resolution», «Positron Fit» и «ACAR Fit» [12].

Аппроксимацию кривых релаксации напряжения в линейной и нелинейной областях механического поведения осуществляли с помощью новых ядер релаксации, предложенных в работе [13]. Эти ядра основаны на анализе изменения энтропии смешения релаксаторов и нерелаксаторов в образце твердого тела в ходе релаксационного процесса, причем под релаксаторами подразумеваются различного рода неоднородности и микрополосы, имеющиеся в образце. Под нерелаксаторами подразумеваются те места в материале, в которых релаксационный процесс завершен или проходит с пренебрежимо малой скоростью. Изменение энтропии в ходе релаксационного процесса за счет смешения релаксаторов и нерелаксаторов считается движущей силой процесса, хотя, разумеется, происходит и изменение внутренней энергии системы. Однако проведенный в работах [13—15] анализ релаксационного поведения разнообразных полимеров показал, что учет изменения энтропии достаточен для хорошего описания хода релаксационных кривых.

Если кинетика релаксации напряжения или ползучести лимитируется скоростью взаимодействия релаксаторов, то ядро релаксации имеет вид

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

где S_0 — начальная энтропия системы (образца); k_B — константа Больцмана;

$m_l = m_l^* \int_0^\infty T_1^*(\tau) d\tau$ (m_l^* — общее число неоднородностей в образце, $T_1^*(\tau)$ — переменная часть ядра, заключенная в фигурных скобках уравнения (1); α_0 — доля нерелаксаторов, образующихся в момент окончания задания постоянной деформации).

Функция $f_1(\tau)$ описывается соотношением

$$f_1(\tau) = \frac{1}{(1 + k_1^* \tau / \beta)^\beta} \quad (2)$$

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

Под взаимодействием релаксаторов подразумевается физическое взаимодействие, заключающееся, например, в слиянии двух или нескольких микрополостей в одну. При этом, если в случае химического взаимодействия в жидкости или газе активное соударение сразу трех или более молекул маловероятно, то в случае твердого тела слияние сразу нескольких неоднородностей при деформации вполне возможно.

Если лимитирующей стадией релаксационного процесса является скорость диффузии релаксаторов и нерелаксаторов при их взаимодействии и смешении, то ядро релаксации имеет вид

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

где функция $f_2(\tau) = a^\gamma$ характеризует долю мест, занимаемых ко времени τ кинетическими единицами в процессе их беспорядоченного блуждания на решетке; при этом параметр a характеризует скорость элементарного шага блуждания, а параметр γ — влияние препятствий.

Чтобы практически воспользоваться ядрами (1) и (3), необходимо иметь табулированные значения переменных частей ядер, которые содержатся в работе [14]. Эти данные приведены при различных значениях пар параметров k^* и β , a и γ .

С учетом ядер (1) или (3) уравнения Больцмана для описания процесса релаксации напряжения приобретают вид

$$E(t) = E_0 \left[1 + \frac{S_0}{k_B m_1} \int_0^t T_1^*(\tau) d\tau \right] \quad (4)$$

$$E(t) = E_0 \left[1 + \frac{S_0}{k_B m_2} \int_0^t T_2^*(\tau) d\tau \right], \quad (5)$$

где $E_0 = \sigma_0/\varepsilon_0$ — начальный модуль; σ_0 — начальное напряжение, которое развивается в материале после окончания «мгновенного» задания деформации ε_0 .

Уравнения (4) и (5) действуют в линейной области механического поведения. Для практического их использования в память ЭВМ были занесены все значения $\int_0^t T_1^*(\tau) d\tau$ и $\int_0^t T_2^*(\tau) d\tau$ при различных парах параметров k^* и β , a и γ . Далее экспериментальные зависимости $E(t)$ аппроксимировались прямой в координатах $E(t) - \int_0^t T_1^*(\tau) d\tau$ или $E(t) - \int_0^t T_2^*(\tau) d\tau$ и автоматически выбирались такие значения пар параметров k^* и β , a и γ , при которых сумма квадратов отклонений расчетных данных от экспериментальных была минимальной, а коэффициент корреляции r максимальным.

Для случая нелинейного механического поведения принцип аппроксимации кривых релаксации напряжения изложен в работе [15]. Константа скорости взаимодействия релаксаторов записывается в виде

$$k^* = k_0^* \exp \left[-\frac{\Delta U_0 - \delta E(\tau) \varepsilon_0}{RT} \right] \quad (6)$$

Здесь $E(\tau)$ — релаксирующий модуль; ΔU_0 — начальная энергия активации процесса взаимодействия релаксаторов; ε_0 — постоянная деформация; ϱ — флюктуационный объем, в котором происходит элементарный акт процесса взаимодействия релаксаторов.

В этом случае функция $f_1(\tau)$ приобретает вид

$$f_1(\tau) = \frac{1}{\left[1 + \frac{k^* \exp(\delta E(\tau) \varepsilon_0)}{RT} \right]^\beta} \quad (7)$$

и, таким образом, релаксирующий модуль входит как в левую, так и правую части уравнения (4).

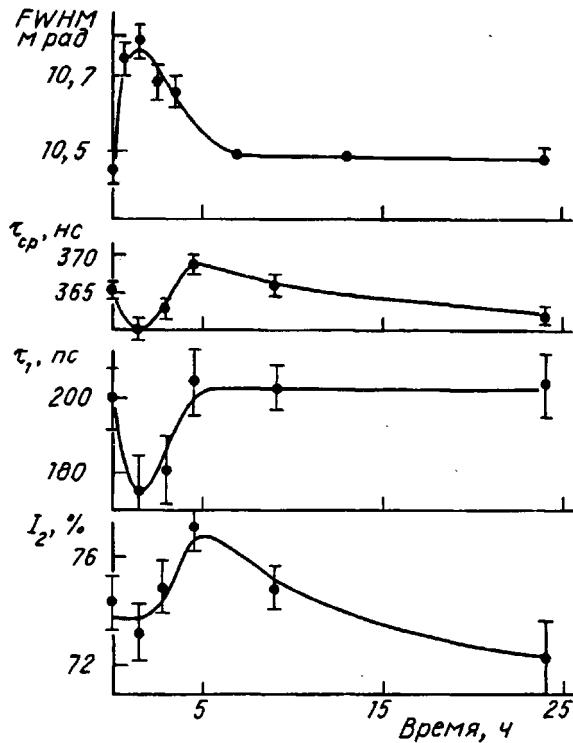


Рис. 1. Полная ширина на половине высоты углового распределения — FWHM, среднее время жизни позитронов — τ_{cp} , время жизни короткоживущего компонента τ_1 и интенсивность промежуточного I_2 в зависимости от времени релаксации свободной полиимидной пленки

Процедура аппроксимации в этом случае состояла в определении значений δ , при которых сумма квадратов отклонений расчетных значений релаксирующего модуля от экспериментальных была минимальной. Детально физический смысл такого подхода и процедура расчета описана в работе [15]. Все расчеты проводили на IBM PC/XT.

В случае кривой восстановления образца при снятии нагрузки уравнения Больцмана с учетом ядер (1) и (3) выглядят следующим образом:

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \left[1 + \frac{S_0}{k^* m_1} \int_0^t T_1^*(\tau) d\tau \right] \quad (8)$$

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \left[1 + \frac{S_0}{k^* m_2} \int_0^t T_2^*(\tau) d\tau \right], \quad (9)$$

где ϵ_0 — начальная деформация, при которой образец освобождается от нагрузки и свободно релаксирует при постоянной температуре.

Полученные из спектров значения времени жизни позитронов показаны в табл. 1 и на рис. 1. Подобно ранее приведенным результатам двухкомпонентного анализа [1] в структуре временного спектра, аппроксимированного тремя компонентами, после деформации наблюдались изменения аннигиляционных характеристик, которые затем постепенно релаксировали к характерным для исходного образца полиимида.

Были выделены три компонента: величина времени жизни первого, короткоживущего (170–220 пс) сильно зависела от длительности релаксации; время жизни второго (388 ± 10 пс), как показали проведенные исследования, не зависит или слабо зависит от состояния образца, однако

наблюдаются заметные изменения интенсивности этого компонента. Характеристики третьего компонента, как уже отмечалось, не изменялись в течение эксперимента.

На приведенных зависимостях можно выделить две области, которые различаются скоростью изменений аннигиляционных характеристик со временем и проявляются на разных участках временного спектра.

Сразу после деформации величина среднего времени жизни позитронов τ_{cp} уменьшается (рис. 1). Этот эффект, как видно из результатов обработки спектров, связан с существенным уменьшением времени жизни короткоживущего компонента τ_1 . Релаксация τ_1 к исходному значению происходит в течение 4—5 ч «отдыха» полимера, и этот процесс характеризует, вероятно, первую область сравнительно быстрого изменения позитрончувствительных свойств полииамида после деформации.

Снижение среднего времени жизни позитронов после деформации хорошо коррелирует с наблюдаемым уширением углового распределения аннигиляционных фотонов (рис. 1). Такая связь при отсутствии изменений химического состава может указывать на увеличение средней электронной плотности в области локализации позитрона в момент аннигиляции [4, 16].

Более медленный релаксационный процесс проявляется во временных спектрах после 4—5 ч «отдыха» образца. Как видно из рис. 1, среднее время жизни вновь начинает уменьшаться, причем данное снижение обусловлено уменьшением интенсивности второго более долгоживущего компонента спектра. Следует отметить, что величина среднего времени жизни после 24 ч релаксации становится меньше исходного значения (до деформации) и полного восстановления аннигиляционных характеристик в течение времени наблюдения не обнаружено (рис. 1, табл. 1).

Происхождение компонента со временем жизни 0,388 нс обычно объясняется аннигиляцией позитронов из локализованного в микропоре состояния [1, 17—19]. Самый короткий компонент временного спектра имеет более сложную природу и обусловлен, по крайней мере, вкладом от двух каналов аннигиляции. Короткоживущие состояния могут происходить от аннигиляции свободных позитронов при столкновениях с молекулами среды в областях с повышенной плотностью упаковки, от аннигиляции позитронов из связанного с молекулой состояния (возможность существования такого короткоживущего комплекса предполагается многими авторами [2, 18, 19]) и от самоаннигиляции атомов парапозитрония. Последний канал можно не принимать во внимание, так как в полииамиде вероятность образования позитрония очень мала [1].

Конкуренция между локализацией позитронов в плотноупакованных областях, захватом в комплексы $[e^+ M]$ и микропоры с пониженной электронной плотностью будет определять интенсивность наблюдаемых компонентов I_1 и I_2 и величину времени жизни τ_1 . В рамках такой модели уменьшение τ_1 до 170—180 пс на первой стадии «отдыха» полииамида можно связать с ростом вклада аннигиляции из молекулярных комплексов из-за образования свободных радикалов или с увеличением доли позитронов, аннигилирующих в кристаллических областях. Однако первое предположение маловероятно, учитывая практическое отсутствие долгоживущих свободных радикалов и изменений ММР при деформациях в использованных режимах [20] и низкую чувствительность аннигиляционных характеристик к концентрации радикалов в твердых полимерах. Второе предположение не согласуется с характером изменения структуры временного спектра. В соответствии с моделью захвата позитронов микрополостями упорядочение должно сопровождаться ростом I_1 и τ_1 [1, 17], однако в экспериментах на начальной стадии релаксации, даже учитывая «маскирующее» влияние аннигиляции из комплексов, подобной корреляции не обнаруживается.

Более предпочтительно выглядит предположение о появлении нового короткоживущего состояния, не характерного для исходного, недеформированного полимера. Возможно, наблюдаемый эффект связан с взаимодействием позитронов с быстрыми колебательными модами — «областями локального размораживания молекулярной подвижности», введение которых позволяет в рамках некоторых современных моделей объяснить механизм макромолекулярных перегруппировок ниже температуры стеклования [6, 7, 9, 10]. Мезоморфная структура гетероциклического полииимида должна способствовать возникновению и распространению коллективных колебаний макромолекул. Так как скорость колебаний может быть сравнима с временем жизни свободного позитрона, эффективная электронная плотность возрастает и, следовательно, время жизни уменьшается. Отсутствие заметного уменьшения τ_2 (от аннигиляции позитронов из локализованного состояния в порах разрыхленных областей), по-видимому, объясняется тем, что разрыхленные области могут быть стоком, но не источником локальных возбуждений и, кроме того, в аморфных областях гибкость макромолекул, вероятно, достаточна для того, чтобы позитрон сам образовал себе полость необходимого размера.

Если связывать появление короткоживущего состояния с образованием динамической, неравновесной популяции таких возбужденных областей, то можно полагать, что «быстрая релаксация» является результатом снижения концентрации «областей локального размораживания», образовавшихся в процессе деформации. Косвенным свидетельством в пользу такого заключения может служить величина диэлектрических потерь, которая после снятия нагрузки также лишь в течение нескольких часов снижалась до «преддеформационного» значения [21].

Вторая стадия релаксации (после 4–5 ч, рис. 1) может быть описана в рамках модели захвата позитронов микродефектами. Наблюданное снижение интенсивности долгоживущего компонента I_2 , возможно, связано со снижением концентрации «крупных» микрополостей — центров захвата позитронов, вследствие чего падает скорость захвата k :

$$\tau_1 = \frac{1}{k + \lambda_0}; \quad \tau_2 = \frac{1}{\lambda_2}; \quad I_2 = \frac{k}{k + \lambda_0 - \lambda_2}, \quad (10)$$

где λ_0 — скорость аннигиляции в «бездефектной» пленке. Методика измерений угловой корреляции в отличие от измерений времени жизни позитронов позволяет проводить измерения не только на сложенной в несколько слоев свободной пленке, но и на деформированных образцах с закрепленными концами (т. е. в условиях релаксации напряжения) без снижения точности эксперимента или увеличения вклада фоновой аннигиляции. Результаты измерений скорости счета в максимуме и полной ширины на половине высоты угловых спектров при различных длительностях релаксации напряжения представлены на рис. 2.

Как видно из приведенных данных, в условиях релаксации напряжения аннигиляционные характеристики заметно отличаются от таковых в процессе «отдыха». Главное отличие — снижение вклада «быстрой» аннигиляции, которая проявлялась в уширении спектра после деформации. Напротив, для пленки, находящейся в напряженном состоянии, обнаружено, что скорость счета в максимуме вначале даже возрастает (рис. 2, а) а угловое распределение сужается (рис. 2, б).

Можно предположить, что генерация свободных радикалов или областей с повышенной молекулярной подвижностью происходит интенсивнее в момент, когда снимается нагрузка и упругая составляющая деформации быстро уменьшается, чем при медленном растяжении образца. Мы полагаем, что в полииимиде необратимое «сколь-

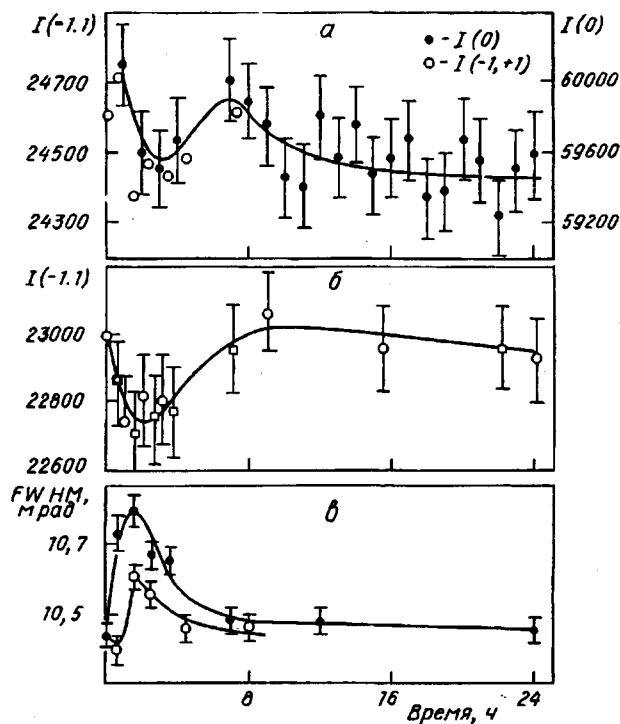


Рис. 2. FWHM, скорость счета в максимуме $I(0)$ и площадь центральной части $I(-1,1)$ углового распределения в зависимости от условий и времени релаксации.
б: разные точки соответствуют результатам двух серий измерений площади под кривой -1 и $+1$ мрад

жение микрообластей» при деформации является причиной возбуждающего влияния упругой конформационной релаксации.

Из рис. 2, а также видно, что в экспериментах с закрепленными концами (в условиях релаксации напряжения) хорошо проявляется увеличение незанятого объема после деформации и последующая его медленная релаксация, происходящая, как показали результаты измерения времени жизни позитронов, за счет снижения концентрации микропор.

Как отмечалось, в течение всего времени наблюдения не обнаружено полного восстановления аннигиляционных характеристик после деформации (табл. 1). Для изучения релаксации долгоживущих надмолекулярных образований и для изучения изменений незанятого объема с температурой были проведены измерения характеристик временного спектра в диапазоне от 22 до 330°. Пленки помещали в вакуумную камеру, оснащенную системой нагревания и поддержания температуры. Средняя скорость изменения температуры в цикле нагревания составляла 10 град/ч, в цикле охлаждения 20 град/ч.

При медленном нагревании в области температур до 220° обнаружен (рис. 3) рост интенсивности I_2 и небольшое увеличение времени жизни τ_1 . При более высоких температурах наблюдались незначительные изменения во временных спектрах. Величина τ_2 в исследованном температурном интервале в пределах статистической погрешности не изменялась. Поэтому среднее значение $\tau_2 = 0,388$ нс фиксировалось при обработке.

В цикле охлаждения получена отличная от кривой нагревания зависимость. Отличия проявляются ниже 200° и заключаются в отсутствии восстановления исходных величин τ_{cp} , τ_1 и I_2 .

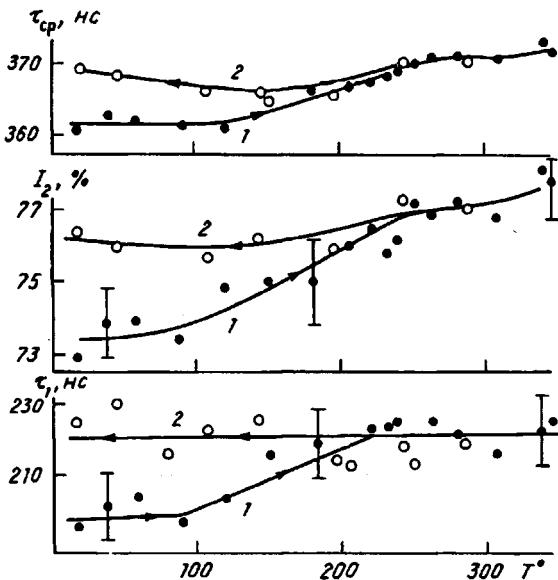


Рис. 3. Температурные зависимости характеристик спектра времени жизни позитронов в полиимиде марки ПМ. 1 — закрепленный образец, 2 — свободный образец

Наблюдаемая гистерезисная кривая свидетельствует о снижении степени упорядоченности в отожженной пленке, проявляющегося в повышении концентрации микрополостей (табл. 1). Важно заключить, что исходная пленка, по-видимому, характеризуется неравновесной структурой, а низкая скорость релаксационных процессов ниже температуры стеклования является причиной того, что аннигиляционные параметры зависят от термической и деформационной предыстории образцов.

Область насыщения величины I_2 (200°) соответствует температуре β -перехода, наблюдаемого в полиимиде традиционными методами исследования [22]. Учитывая рост I_2 , можно предположить, что β -переход, как и стеклование [19], происходит при накоплении достаточного флюктуационного незанятого объема.

Трудно объяснить, как происходит релаксация ниже температуры стеклования. Из результатов позитронных измерений можно лишь констатировать важную роль β -перехода для полиимидов. Вероятно, уникальные физико-механические свойства этого полимера в широком температурном интервале объясняются большой остаточной долей свободного объема ниже T_c , и β -переход в полиимидах может иметь отличную от традиционных представлений природу. Можно предположить, что наблюдаемый переход связан с изменениями конформационного порядка, например с переходом от одной мезоморфной модификации в другую. Существование энергетически близких вариантов упаковки диаминных фрагментов в полимере [5] позволяет объяснить и сравнительно быструю релаксацию после деформации, наблюданную методом аннигиляции позитронов ниже T_c .

Возможно и принципиально иное объяснение роста I_2 выше 100° . Известно, что в полиимиде указанной структуры имеются «крупные» поры со средним радиусом порядка 150 \AA [23], содержание которых после деформации увеличивается [21]. Как показано в работе [24], при $T < T_c$ возможно рассасывание таких пор, причем чем выше температура, тем рассасываются поры большего диаметра. Можно предположить, что при рассасывании крупных пор образуются микрополости размерами $3\text{--}10 \text{ \AA}$, фиксируемые

Таблица 2

Результаты аппроксимации кривых релаксации напряжения и отдыха пленочных образцов полимида

Режим	E_0 , МПа	k^* , мин ⁻¹	β	n	$S_0/k_B m_1$, мин	$m_1^*/k_B S_0$	r
	$T_1^*(\tau)$						
Релаксация напряжения Восстановление	2600,7 —	10^{-4} 10^{-2}	0,2 0,7	6 2,3	$1,84 \cdot 10^{-5}$ $1,84 \cdot 10^{-3}$	2,26 2,55	0,987 0,998
Режим	E_0 , МПа	α	γ	$S_0/k_B m_2$, мин	$m_2^*/k_B S_0$	r	$T_2^*(\tau)$
	$T_2^*(\tau)$						
Релаксация напряже- ния Восстановление	2177 —	0,0113 0,05	0,5 0,5	$3,88 \cdot 10^{-4}$ $6,0 \cdot 10^{-3}$	3,79 4,77	0,993 0,978	

позитронным зондом. Рост концентрации приводит к повышению скорости захвата, и величина I_2 должна увеличиваться.

При понижении температуры I_2 слабо снижается с уменьшением незанятого объема, однако концентрация избыточных микрополостей недостаточна для конденсации в крупные поры, содержание которых, по данным малоуглового рентгеновского рассеяния [21], после отжига уменьшается. Следовательно, мы можем наблюдать гистерезис на температурной зависимости, глубина которого будет зависеть от термодинамической предыстории образца.

Такое рассмотрение позволяет объяснить небольшое увеличение I_2 после 150° снижением скорости диффузии и, таким образом, скорости образования крупных пор и структурной релаксации внутренних напряжений с уменьшением температуры. В рамках такой модели можно ожидать большего увеличения концентрации позитрончувствительных микрополостей с ростом скорости охлаждения из-за увеличения степени неравновесности и возникновения новых пор на границе раздела квазиупорядоченных и разрыхленных структур, концентрация которых при комнатной температуре спадает очень медленно.

Результаты аппроксимации с помощью ядер релаксации (1) и (3) представлены в табл. 2. В случае релаксации напряжения в линейной области механического поведения коэффициент корреляции r при использовании ядра (1) близок к величине r при использовании ядра (3) и составляет величину 0,99. Следовательно, процессы взаимодействия релаксаторов и диффузии микронароднородностей в образце проходят примерно с одинаковой скоростью. Величина флюктуационного объема δ при деформации ~20% составляет 25,6 Å³ на одно повторяющееся звено полимера, причем для нелинейной области механического поведения коэффициент корреляции приближается к единице, что свидетельствует о хорошей возможности описания релаксационного поведения в этой области с помощью новых ядер релаксации и подхода, предложенного в работе [13].

Что касается величин $m_1^*/k_B S_0$ и $m_2^*/k_B S_0$, пропорциональных количеству микронароднородностей в образце, то в условиях релаксации напряжения и восстановления размеров образца после снятия нагрузки эти величины примерно одинаковы; в то же время величина $m_2^*/k_B S_0$ больше значения $m_1^*/k_B S_0$, что указывает на большее число активных неоднородностей, участвующих в процессе их диффузии в материале. Константа скорости взаи-

модействия релаксаторов в случае релаксации напряжения существенно ниже (в линейной области механического поведения), чем в случае релаксационного процесса восстановления.

Так как понятия «релаксатор» и «микропора» сопоставимы, можно заключить, что полученные релаксационные параметры находятся в хорошем согласии с микроструктурными характеристиками, которые были определены методами аннигиляции позитронов. При релаксации свободной пленки создаются более благоприятные условия для диффузии микропор и образования крупных и стабильных дефектов упаковки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскадский А. А., Тишин С. А., Казанцева В. В., Коврига О. В.//Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2437.
2. Arifov P., Vasserman S., Tishin S.//Phys. Stat. Sol. A. 1987. V. 102. P. 565.
3. Тишин С. А., Шипилевский Б. А., Тишин В. А.//Механика композ. материалов. 1990. № 1. С. 3.
4. Варисов А. З., Кузнецов Ю. Н., Прокопьев Е. П., Филиппьев А. И.//Успехи химии. 1981. Т. 50. № 10. С. 1892.
5. Олейник Э. Ф., Руднев С. Н., Саламатина О. Б., Назаренко С. Н., Григорян Г. Н.//Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 1. С. 135.
6. Bauwens J. C.//Polymer. 1980. V. 21. № 6. P. 699.
7. Poliks M. D., Gullion T., Schaffer G.//Macromolecules. 1986. V. 23. № 10. P. 2764.
8. Rudnev S. N., Salamatina O. B., Voenniy V. V., Oleynik E. F.//Colloid Polym. Sci. 1991. V. 269. № 5. P. 460.
9. Oleynik E.//Progr. Colloid and Polym. Sci. 1989. V. 80. P. 140.
10. Лукашева Н. В., Зубков В. А., Милевская И. С., Баклагина Ю. Г., Струнников А. Ю.//Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1313.
11. Тишин С. А.//Приборы и техника эксперимента. 1990. № 5. С. 171.
12. Kirkegaard P., Pedersen N. J., Eldrup M.//Tech. Rep. Riso-M-2740. 1989. Riso National Laboratory. DK-4000 Roskilde Denmark.—133 р.
13. Аскадский А. А.//Механика композит. материалов. 1987. № 3. С. 403.
14. Аскадский А. А., Блюменфельд А. Л., Гальперн Е. Г., Чистяков А. Л.//Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 886.
15. Аскадский А. А., Валецкий М. П.//Механика композит. материалов. 1990. № 3. С. 441.
16. Positron and Positronium Chemistry/Eds. by Schrader D. M., Jean Y. C. Amsterdam. 1988. 395 p.
17. Doyle E. S., Malboubian-Jones G. M. B., Petrich R. A.//Polym. Commun. 1985. V. 26. P. 262.
18. Balta Calleja F. J., Serna J., Vicente J., Segolia M. A.//J. Appl. Phys. 1985. V. 51. № 1. P. 253.
19. Kindl P., Reiter G.//Phys. Stat. Sol. 1987. V. 104. P. 707.
20. Лашков Г. И., Шацева Л. С., Козел С. П., Шелехов Н. С.//Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 1683.
21. Tsapovetsky M. I., Lavreniev V. K., Tishin S. A.//Prague Meetings on Macromolecules 13 Discussion conference. Materials of Conference. Prague, 1990. P. 59.
22. Sazanov Yu. N.//J. Term. Anal. 1988. № 133. P. 25.
23. Russell T. R.//Polym. Eng. Sci. 1984. V. 24. № 5. P. 345.
24. Wendorff J. H.//Colloid and Polym. Sci. 1979. V. 66. P. 135.

Институт электроники
Академии наук Узбекистана,
Ташкент

Поступила в редакцию
11.03.92

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук,
Москва

Ташкентский политехнический
институт