

УДК 678.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО
ДАВЛЕНИЯ И НАПРЯЖЕНИЙ СДВИГА**

A. A. Петров, M. Г. Гоникберг, Дж. Н. Анели

Изучение поведения твердых органических веществ в условиях высокого давления до 100 кбар, сочетаемого с напряжениями сдвига, было начато Бриджменом на созданной им установке, известной под названием «наковален Бриджмена». Оказалось [1, 2], что напряжения, вносимые в вещество сдвигом при высоком давлении, значительно ускоряют как полиморфные превращения твердых органических соединений (эти превращения Бриджмен фиксировал по изломам на кривых зависимости силы сдвига от давления), так и химические превращения в них. Бриджмен предполагал [3], что высокое давление, сочетаемое с напряжениями сдвига, может приводить к разрыву отдельных связей в молекулах органических соединений. В условиях высокого давления и сдвига Бриджмен наблюдал также взрывные явления [2, 4].

Позднее Ларсен и Дрикамер обнаружили в аналогичных условиях появление окраски у фенолфталеина [5] и уменьшение среднего молекулярного веса ряда полимеров [6] (полиэтилен (ПЭ), полиметилметакрилат (ПММА), полиэтилакрилат (ПЭА), поливинилхлорид (ПВХ); в случае полимеров, содержащих кратные связи (ПС, поли-*α*-метилстирол, поли-*cis*-1,4-изопрен), наряду с деструкцией полимерных цепей наблюдалась также «сшивка» последних в результате вторичных реакций образовавшихся радикалов. Авторы на основании этих результатов пришли к заключению, что высокое давление в сочетании с напряжениями сдвига способно приводить к разрыву ковалентных связей (связей С—О в молекуле фенолфталеина, связей С—С — в молекулах полимеров). В опытах Ларсена и Дрикамера [6] пластическая деформация некоторых полимеров при высоком давлении сопровождалась взрывными явлениями.

Ранее авторами настоящей статьи было показано [7, 8], что сдвиг под высоким давлением (до 50 кбар) приводит не только к окрашиванию, но и к разупорядочению кристаллической решетки некоторых соединений типа фенолфталеина, а также к образованию значительного числа неспаренных электронов, фиксируемых методом ЭПР в обычных условиях.

В работе изложены результаты исследования поведения некоторых твердых органических веществ (главным образом, полимеров) при давлениях до 50 кбар, сочетаемых с напряжениями сдвига. В некоторых опытах применялись давления до 100 кбар.

Методика исследования. Опыты проводили на установке типа «наковален Бриджмена» [9] со стальными пулансонами, а также (при более высоких давлениях) с пулансонами из твердых сплавов ВК-4 и ВК-6; на пулансонах из этих сплавов (диаметр рабочей площадки 4,7–4,8 мм) были достигнуты без разрушения давления выше 100 кбар в сочетании со сдвигом. Градуировка установки была проведена по известным полиморфным превращениям висмута (I → II → III и VI → VIII), таллия (II →

\rightarrow III) и бария (II \rightarrow III), рекомендуемых в качестве реперных точек [10]. Полиморфные превращения этих металлов фиксировали по изломам на кривых зависимости силы сдвига (τ) от давления (P). Кроме того, в условиях высокого давления и сдвига нами было исследовано полиморфное превращение сурьмы (I \rightarrow II); давление перехода ~ 72 кбар (рис. 1) близко к найденному в аналогичных условиях [11, 12].

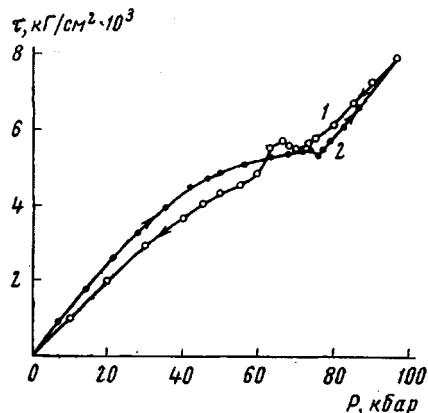


Рис. 1. Зависимость силы сдвига от давления для сурьмы:

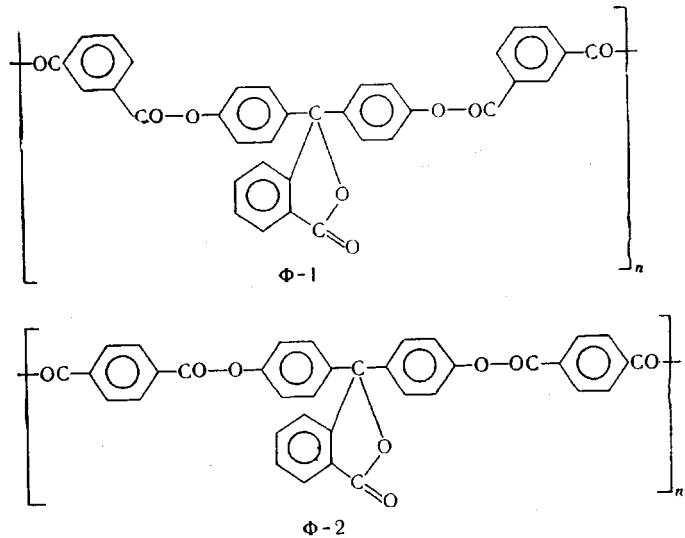
1 — сверху вниз; 2 — снизу вверх

синтезированные [13] на основе фенолфталеина и фталевых кислот.

Рентгенографическое исследование органических веществ до и после воздействия давления со сдвигом проводили методом порошка; ИК-спектры твердых образцов получали на двухлучевом спектрофотометре ДС-301 в области $670\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ (образцы готовили прессованием с КВг). Спектры ЭПР регистрировали радиоспектрометром РЭ-1301; чувствительность прибора при соотношении сигнал / шум, равном 2, составляла $\sim 10^{14}$ неспаренных спинов на грамм вещества.

Результаты исследования

Как уже отмечалось выше, в работах [5, 7, 8] было исследовано поведение фенолфталеина в условиях высокого давления и сдвига. Представлялось интересным изучить влияние давления (со сдвигом и без него) на полимеры,



исходные полимеры рентгеноаморфны, слабоокрашены и не обнаруживают сигнала ЭПР. Воздействие давления 50 кбар без сдвига привело только к появлению желтой окраски. Для образцов, подвергнутых воздействию давления ~ 35 кбар со сдвигом, наблюдалось углубление окраски до темно-красной и появление узкого (~ 8 э) сигнала ЭПР ($10^{17}\text{--}10^{18}\text{ g}^{-1}$). При давлении ~ 50 кбар наложение сдвиговых напряжений сопровождается взрывными явлениями в полимерах, что приводило к деформации и разрушению пулансонов.

Нами было изучено также влияние высокого давления со сдвигом на некоторые синтетические высокомолекулярные соединения, исследованные ранее Ларсеном и Дрикамером [6] (ПЭ, ПВХ, ПММА, ПС), а также полиакрилонитрил (ПАН) и целлофан. В интервале давлений до 50 кбар со сдвигом наблюдалось появление темно-красной окраски лишь у ПС и ПАН, т. е. только у полимеров с кратными связями. Кроме того, для ПАН

отмечено очень большое сопротивление сдвигу (таблица); при давлении 50 кбар со сдвигом у этого полимера наблюдались взрывные явления. Сигнал ЭПР не был обнаружен ни в одном случае. В числе исследованных полимеров два образца (ПВХ), синтезированных при атмосферном давлении

Таблица

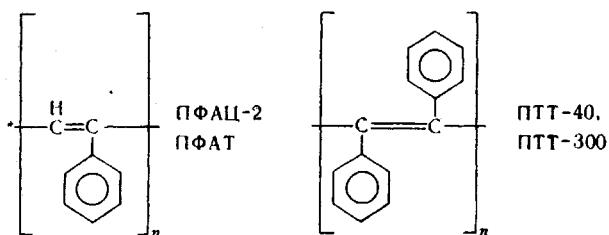
Сила сдвига исследованных соединений при комнатной температуре

Наименование вещества	Сила сдвига при 50 кбар (τ_{50} , кГ/см ² × 10 ³)	Наименование вещества	Сила сдвига при 50 кбар (τ_{50} , кГ/см ² × 10 ³)
Ф-1	~12	ПТТ-40	5,9
Ф-2	~13	ПТТ-300	7,0
ПЭ	7,0	Целлюлоза	7,5
ПВХ	7,0 (6,2) *	Лигнин	8,5
ПММА	8,3 (6,3) *	Зеин	9,0
ПС	2,0 (1,6) *	Диазоаминосоединение II	4,7
ПАН	~20 (>50 кбар взрыв)	Трифенилметилфенилсульфид	4,0; 9,8 (100 кбар)
Целлофан	11,5	Сера	9,0
ПФАЦ-2	9,8	Сахар	7,4; 13,0 (100 кбар)
ПФАТ	8,3		

* В скобках указаны величины силы сдвига, определенные Ларсеном и Дрикамером [6].

ний (частично кристаллический) и при высоком давлении (аморфный); для первого образца после воздействия давления выше 6 кбар наблюдался переход в хрупкое стеклообразное состояние; прессование аморфного ПВХ приводило к образованию прозрачной эластичной пленки (аналогичные пленки получались также из ПС, ПММА и ПАН).

Большой интерес представляло исследование влияния давления со сдвигом на полимеры с системой сопряженных связей — полифенилацетилены ПФАЦ-2 и ПФАТ, а также политоланы ПТТ-40 и ПТТ-300, синтезированные в ИХФ АН СССР.

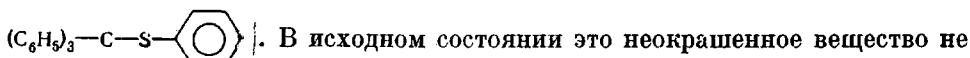


Эти твердые полимеры с длинной цепью сопряжения обладают окраской и обнаруживают узкий (7—10 э) одиночный сигнал ЭПР в исходном состоянии. В результате воздействия давления до 50 кбар без сдвига наблюдалось углубление окраски полимеров (для ПФАЦ-2, ПФАТ и ПТТ-300 окраска изменялась из желтой в красную) и незначительное увеличение интенсивности сигнала ЭПР. Результаты исследования полимеров в условиях давления со сдвигом приведены на рис. 2, 3. Для аморфного темноокрашенного полимера ПТТ-40 отмечены наименьшие изменения окраски и интенсивности сигнала ЭПР при воздействии давления до 50 кбар со сдвигом и без него. Для остальных трех полимеров воздействие давления со сдвигом привело к значительному углублению окраски (до темно-красной), росту концентрации неспаренных электронов и для частично кристаллических полимеров ПФАЦ-2 и ПФАТ к полной аморфизации. ИК-спектры полимеров (исходных и деформированных) не показали каких-либо изменений; не было обнаружено изломов на кривых зависимости силы сдвига от давления. Для полимеров ПФАЦ-2 и ПФАТ наложение

сдвиговых напряжений при высоком давлении (для ПФАЦ-2 давление ≥ 40 кбар со сдвигом; для ПФАТ давление ≥ 50 кбар со сдвигом) привело к взрывным явлениям. Величина сопротивления сдвигу при 50 кбар для изученных полимеров указана в таблице; для ПФАЦ-2 и ПФАТ эта величина была определена при повороте пуансона до взрыва. Была изучена также температурная зависимость (в интервале 77–443° К) спектров ЭПР исследованных полимеров до и после воздействия давления и сдвига. В интервале температур 77–298° К зависимость интенсивности сигналов ЭПР от температуры подчиняется закону Кюри. Повышение температуры

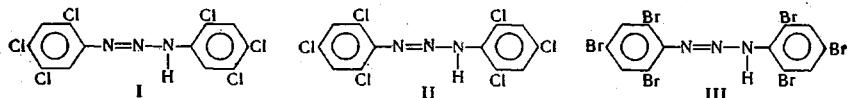
до 433–443° К привело к некоторому увеличению числа неспаренных электронов. Откачка (до $\sim 10^{-4}$ мм) деформированных полимеров приводила к обратимому уменьшению в несколько раз величины сигнала ЭПР. Из природных соединений мы исследовали целлюлозу, лигнин и зеин; в исходном состоянии только у лигнина был обнаружен узкий сигнал ЭПР ($\sim 10^{16}$ Г $^{-1}$). Известно [14], что размалывание высокомолекулярных веществ (ПММА, ПС, зеина, лигнина, целлюлозы и др.) в лабораторных вибромельницах при низких температурах приводит к разрыву химических связей в макромолекулах и к образованию свободных радикалов (для ПС и ПММА образовавшиеся радикалы исчезают при повышении температуры до комнатной; для зеина, лигнина и целлюлозы радикалы могут быть зафиксированы методом ЭПР после размалывания при комнатной температуре). В наших опытах воздействие давления до 50 кбар со сдвигом привело только для зеина к появлению зеленой окраски и узкого сигнала ЭПР (10^{15} Г $^{-1}$); интенсивность сигнала ЭПР для лигнина практически не изменилась.

Приведем результаты исследования влияния давления и сдвига на некоторые соединения, не являющиеся полимерами; изложение этих результатов представляется полезным для последующего обсуждения всего материала в целом. Нами было изучено влияние высокого давления (до 100 кбар) со сдвигом на поведение трифенилметилфенилсульфида



обнаруживает сигнала ЭПР. В результате воздействия давления 50 кбар со сдвигом было отмечено превращение в вязкую массу зеленого цвета; при ~ 80 кбар со сдвигом наблюдалось появление узкого сигнала ЭПР (10^{16} Г $^{-1}$), при еще более высоких давлениях происходило изменение окраски до темнокрасной.

В числе исследованных нами веществ — три диазоаминосоединения следующего строения:



В обычных условиях лишь одно из них (I) окрашено в желтый цвет, а II и III неокрашены. По мнению Лукашевича и Лисицыной [15], синтезировавших эти соединения, отсутствие окраски у веществ II и III обусловлено нарушением сопряжения в результате того, что во всех орто-положениях к атомам азота находятся объемистые заместители, выводящие

сопряженную систему из копланарности. В наших опытах воздействие давления до 50 кбар без сдвига привело к появлению окраски для веществ II и III (желтой и красной соответственно). Диазоаминосоединения неустойчивы к воздействию высокой температуры; в наших опытах наложение сдвиговых напряжений при высоком давлении приводило к взрывному разложению этих соединений. Так, при воздействии давления 50 кбар со сдвигом вещество II выбрасывалось с большой силой из зоны высокого давления; в оставшемся на пуансонах веществе красного цвета был обнаружен узкий одиночный сигнал ЭПР ($\sim 10^{16}$ Гц⁻¹). Аналогичное взрывное разложение было зафиксировано нами для перекиси бензоила и азодинитрила. Таким образом, сдвиговые напряжения в сжатых нестабильных веществах инициируют их взрывное разложение.

Ранее Зубова и Коротаева [16] показали, что за взрывы, сопровождавшие синтез сульфидов металлов при высоких давлениях со сдвигом (впервые это явление отмечено Бридгменом [4]), ответственна сера.

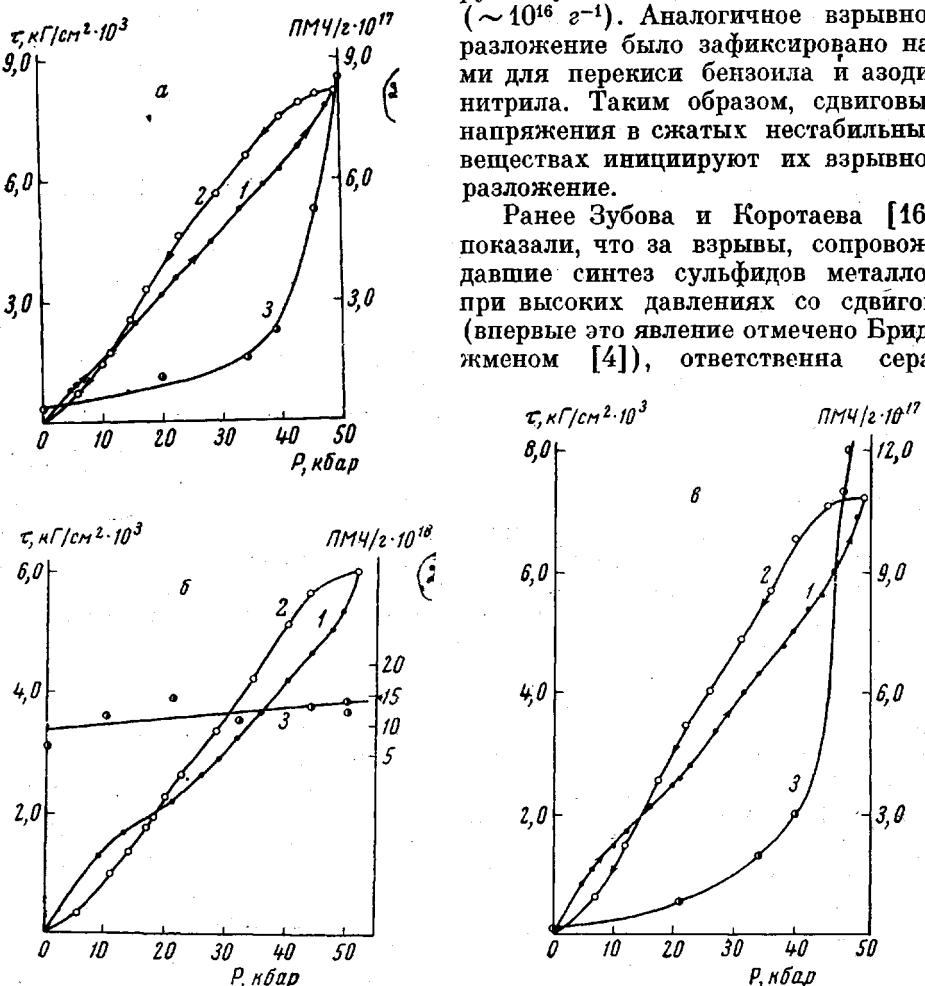


Рис. 3. Зависимость силы сдвига (1, 2) и концентрации ПМЧ (3) от давления для ПФАТ (а); ПТТ-40 (б) и ПТТ-300 (в)

Было выяснено, что сера взрывает при давлении выше 40 кбар как со сдвигом, так и без него. В специальных опытах из серы был удален адсорбированный кислород, и в атмосфере аргона сера была помещена в целлофановый пакет; в этом случае воздействие давления выше 40 кбар без сдвига не привело к взрыву [16]. В наших опытах сера (в тонком слое) не взрывала при сжатии до 60 кбар, но наблюдался взрыв при наложении сдвига в интервале давлений 25—40 кбар (в зависимости от толщины слоя порошкообразной серы); затем был повторен опыт с целлофановыми прокладками с той лишь разницей, что между этими прокладками помещали серу без предварительного удаления из нее кислорода — взрыва не было даже при наложении сдвига при давлении 50 кбар. Следует отметить, что

сопротивление сдвигу для целлофана (см. таблицу) выше, чем для серы; поэтому в описанном опыте сдвиговые напряжения вносились в исследуемую серу. По-видимому, взрыв серы не может быть однозначно объяснен химической реакцией ее с адсорбированным кислородом, как это сделано в работе [16]. На рис. 4 приведены кривые зависимости τ от P для серы и сахара.

Теллер [17] сообщил, что в опытах Григгса и Кеннеди сахар был подвергнут давлению в несколько десятков кбар и разлагался со взрывом

при различных температурах. Нам не удалось воспроизвести такой взрыв при давлении до 100 кбар со сдвигом и комнатной температуре (см. рис. 4); следует отметить, что в аналогичных опытах Бриджмена [4] сахар также не претерпевал взрывных превращений.

В таблице приведены результаты определения силы сдвига при 50 кбар для изученных в настоящей работе веществ; указаны также величины τ при 100 кбар.

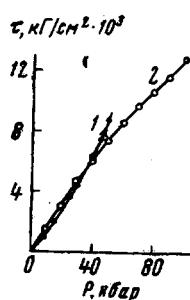


Рис. 4. Зависимость силы сдвига от давления:
1 — для серы; 2 — для сахара

Обсуждение результатов

Поведение твердых веществ в условиях одновременного воздействия высокого давления и напряжений сдвига, осуществляемых на «наковальнях Бриджмена», в значительной мере определяется тем обстоятельством, что исследуемые соединения находятся в сложном напряженном поле, отличающемся значительными радиальными градиентами давления и сдвига (см. [12]).

Можно также полагать, что важным фактором, влияющим на результаты исследования, является кристаллическая структура сжимаемого вещества. Это положение в принципе позволяет ожидать широкого разнообразия эффектов при воздействии давления со сдвигом на различные соединения. Результаты, полученные в настоящей работе, в известной степени оправдывают такие ожидания. Попытаемся вкратце суммировать сделанные наблюдения.

Найдено, что полимеры Ф-1 и Ф-2, подобно фенолфталеину и ряду других соединений этого типа, обнаруживают в изученных условиях появление окраски и интенсивного узкого сигнала ЭПР. Этот результат может получить то же объяснение, которое было выдвинуто и при исследовании самого фенолфталеина: под действием давления в сочетании со сдвигом происходит переход части молекул (звеньев полимерной цепи) фенолфталеина из тетраэдрической в плоскую конформацию с разрывом связи углерод — кислород. Оказалось, что высокое давление, по-видимому, способствует включению в цепь сопряжения фрагментов молекул, выведенных из плоскости в исходном состоянии из-за наличия объемистых заместителей (диазоаминосоединения II и III), а также в результате наличия кристаллических участков в исходных веществах (сопряженные полимеры ПФАЦ-2 и ПФАТ). Увеличение длины цепи сопряжения в молекулах приводит и в этих случаях к появлению (углублению) окраски [18, 19, 20] и к увеличению концентрации неспаренных электронов [20]. Сочетание высокого давления с напряжениями сдвига привело к значительному (на два порядка) росту концентрации парамагнитных частиц (ПМЧ) в молекулах трех сопряженных полимеров (ПФАЦ-2, ПФАТ и ПТТ-300). Представляется очевидным, что в условиях высокого давления и напряжений сдвига имеют место реакции разрыва ковалентных связей углерод — углерод и «сшивки» образующихся радикалов [6]. Для веществ, молекулы которых не обладают длинной цепью сопряжения (ПММА, ПЭ и др.), образовавшиеся радикалы нестабильны и не могут быть зафиксированы методом ЭПР в обычных условиях. Для сопряженных полимеров эти реакции, по-видимому, благоприятствуют образованию макромолекул с разветвленной

цепью сопряжения (или областей сопряжения), в результате чего становится возможным образование комплексов с переносом заряда [21] и стабилизация неспаренных электронов (результаты опытов с полимером ПТТ-40 указывают, что число таких переносов, по-видимому, ограничено). Возможность разрыва химической связи под действием давления со сдвигом подтвердило исследование в указанных условиях трифенилметилфенилсульфида: происшедшие превращения, очевидно, включают разрыв связи углерод — сера и последующую полимеризацию.

В настоящей работе, показано, что пластическое течение в некоторых веществах (полимеры Ф-1, Ф-2, ПФАЦ-2, ПФАТ и ПАН), подвергнутых воздействию высокого давления, сопровождается взрывными явлениями; аналогичные явления в полимерах отмечены ранее Ларсеном и Дрикамером [6]. Результаты наших экспериментов показывают, что взрывам в полимерах Ф-1, Ф-2, ПФАЦ-2 и ПФАТ по времени предшествует накопление значительного числа неспаренных электронов. Не исключена возможность, что причиной указанных взрывов является изменение механических свойств вещества в результате протекания в изученных условиях реакций распада молекул и сшивок образовавшихся радикалов.

В заключение авторы считают приятным долгом выразить благодарность за любезное предоставление веществ С. В. Виноградовой, П. Ю. Бутягину, Е. С. Лисицыной, М. И. Черкашину и В. М. Жулину.

Выводы

1. Изучено поведение ряда синтетических и природных высокомолекулярных соединений, а также некоторых других твердых веществ в условиях сочетания высокого давления (50 кбар, в отдельных случаях — 100 кбар) с напряжениями сдвига при комнатной температуре.

2. Полученные результаты (появление или изменение окраски, появление или усиление сигнала ЭПР, взрывные явления у ряда изученных соединений) позволяют заключить, что в изученных условиях происходят разрывы ковалентных связей и последующие вторичные реакции образующихся радикалов, а также, по-видимому, включение в цепь сопряжения фрагментов молекул, выведенных из плоскости вследствие наличия объемистых заместителей или кристаллических участков в исходных веществах.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию.
13 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci., **72**, 227, 1938.
2. П. В. Бриджмен, Новейшие работы в области высоких давлений, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 147.
3. P. W. Bridgman, J. Chem. Phys., **15**, 311, 1947.
4. P. W. Bridgman, Phys. Rev., **48**, 825, 1935.
5. H. A. Larsen, H. G. Drickamer, J. Phys. Chem., **62**, 119, 1958.
6. H. A. Larsen, H. G. Drickamer, J. Phys. Chem., **61**, 1643, 1957.
7. М. Г. Гоникберг, А. А. Петров, Дж. Н. Анели, И. П. Яковлев, Л. Г. Воронцова, Докл. АН СССР, **166**, 1351, 1966.
8. М. Г. Гоникберг, А. А. Петров, Дж. Н. Анели, Изв. АН СССР, серия хим., 1966, 1090.
9. М. Г. Гоникберг, Г. П. Шаховской, А. А. Петров, Ж. физ. химии, **40**, 2510, 1966.
10. Л. Ф. Верещагин, Е. В. Зубова, И. П. Буймова, К. П. Бурдина, Докл. АН СССР, **169**, 74, 1966.
11. Л. Ф. Верещагин, В. А. Шапочкин, Физ. металлов и металловед., **9**, 258, 1960.
12. Е. В. Зубова, Диссертация, 1963.
13. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., **4**, 339, 1962.
14. П. Ю. Бутягин, Докл. АН СССР, **148**, 129, 1963.

15. В. О. Лукашевич, Е. С. Лисицына, Докл. АН СССР, 160, 129, 1965.
 16. Е. В. Зубова и Л. А. Коротаева, Ж. физ. химии, 32, 1576, 1958.
 17. Е. Teller, J. Chem. Phys., 36, 901, 1962.
 18. А. И. Киприанов, И. К. Ушенико, Изв. АН СССР, серия химич., 492, 1960.
 19. S. Dähne, Monatsber. Dtsch. Acad. Wiss., Berlin, 5, 258, 1963.
 20. Б. Э. Давыдов, Р. З. Захарян, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. А. Лапицкий, Г. В. Хутарева, Докл. АН СССР, 160, 650, 1965.
 21. В. В. Пеньковский, Ю. А. Кругляк, Ж. эксп. и теорет. химии, 1, 818, 1965.
-

STUDY OF BEHAVIOR OF SOME SOLID ORGANIC POLYMERS AT CONDITIONS OF HIGH PRESSURE AND SHEARING STRESSES

A. A. Petrov, M. G. Gontikberg, J. N. Anely

Summary

At high pressure and shear stress in apparatus similar to «Bridgeman's anvil» behaviour of synthetic and native polymers and some other solid substances has been studied. The observed changes (discoloration and variation of colour, rising of ESR signal, in some cases explosion phenomena) are probably related to scission of covalent bonds with successive radical recombination and also to introduction to conjugation the parts of molecules hitherto taken out from plane owing to bulky substituents or crystalline regions in initial substances. The explosion phenomena are proposed to be connected with change of mechanical properties of the compounds.
