

УДК 541.64:532(135+58)

ПРОЦЕССЫ В ПОЛИМЕРАХ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВАХ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЕ ТЕЧЕНИЕ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ (Обзор)

© 1994 г. В. А. Жорин

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 09.09.93 г.

Совместное воздействие высокого давления и сдвиговых напряжений переводит твердые тела различной химической природы в состояние пластического течения. При этом процессе в твердых телах образуется большое количество структурных дефектов. В результате обработки в различных твердых телах (кристаллических и аморфных) происходит формирование ультрадисперсного состояния, для которого характерно наличие кристаллических областей с размером 30 - 50 Å и аморфной фазы. Наряду с изменением кристаллической структуры в твердых телах происходят изменения электронных свойств. Это проявляется в изменениях электрофизических свойств органических полупроводников и диэлектриков, появлении деформационных токов в металлах и металлокомпозитах, протекании химических превращений. Немонотонный характер зависимостей предела текучести от давления в случае органических соединений также указывает на протекание переходных процессов в электронной подсистеме твердых тел в процессе пластического течения под высоким давлением.

В 30 - 40-х годах нашего столетия П.В. Бриджмен исследовал изменения предела текучести в различных веществах (металлах, неорганических соединениях и органических веществах), вызванные воздействием высокого гидростатического давления. Работа была проведена на удивительно простой экспериментальной установке – аппарате высокого давления типа наковален. Характерной особенностью аппаратуры высокого давления такого вида является то, что она позволяет варьировать давление в диапазоне от 0.1 - 0.2 до 10 - 20 ГПа и при этом подвергать исследуемые твердые вещества практически неограниченным пластическим деформациям. Большие суммарные степени деформации можно получить при различных способах деформирования, однако это можно реализовать только при циклических режимах – после деформации на несколько процентов или десятков процентов следует период релаксации (например, при прокатке). На аппаратуре типа наковален степени деформации 10^2 - 10^3 раз могут быть реализованы без сброса давления, и это обстоятельство, по-видимому, играет решающую роль в формировании необычных свойств твердых тел.

Бриджмен установил [1], что для некоторых металлов на зависимостях предела текучести от давления существуют резкие изломы в диапазоне давления от 0.5 до 2 ГПа, которые он связывал с полиморфными переходами. Детальные исследования поведения таких веществ показали, что физическая природа обнаруженных превращений

связана с переходом электронов с внешних оболочек на внутренние незаполненные [2 - 4]. Таким образом, особенности изменения под давлением чисто механической характеристики вещества (предела текучести) может отражать изменения в состоянии электронных оболочек атомов при совместном воздействии высокого давления и сдвиговых напряжений. Позже было обнаружено [5], что величина предела текучести для элементов периодической системы изменяется периодически с увеличением порядкового номера элемента в периодической таблице.

В дальнейшем интенсивное развитие получили работы по изучению химических превращений в различных веществах (органических и неорганических) в условиях пластического течения под высоким давлением. К настоящему времени известно несколько сотен веществ, в которых удалось наблюдать химические процессы [6, 7]. Обилие чрезвычайно интересного фактического материала о протекании химических превращений надолго привлекло внимание исследователей к изучению превращений в различных соединениях, в основном в органических. При этом сложилась странная ситуация – было известно, что структурные дефекты оказывают решающее воздействие на протекание реакций полимеризации в органических кристаллах при радиационном инициировании процесса; однако практически не исследовались изменения структуры твердых тел после пластического течения и было абсолютно непонятно, существует ли связь между изменениями

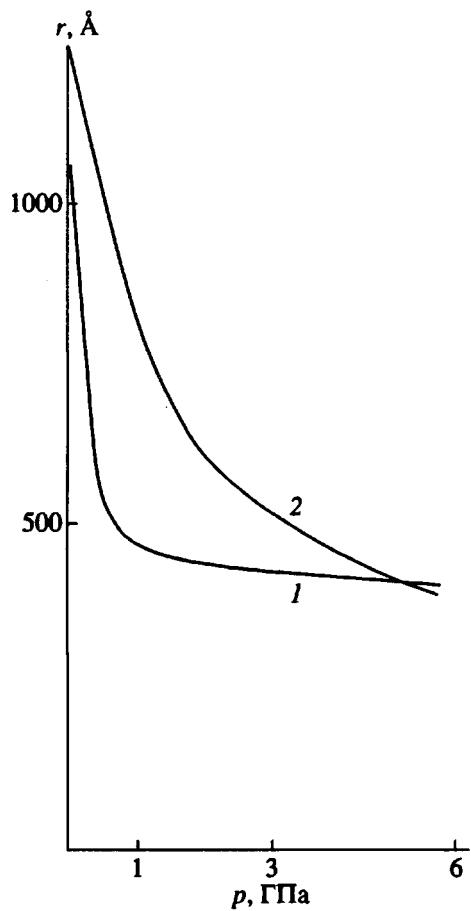


Рис. 1. Изменение размеров областей когерентного рассеяния r в зависимости от давления: 1 – медь, 2 – пентаэритрит.

структуры органических веществ и протеканием химического процесса. В то же время еще Бриджмен отмечал, что структура образцов меди после пластического течения в рентгеноструктурном смысле приближается к аморфной.

СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ

Пластические деформации в твердых телах любой химической природы способствуют размножению структурных дефектов. Воздействие даже гидростатического давления не только на поликристаллические вещества, но и на монокристаллы приводит к увеличению числа структурных дефектов [8, 9]. Воздействие высокого давления также вызывает резкое уменьшение подвижности структурных дефектов [10, 11].

Металлографическое исследование образцов армко железа и стали 45 показало [12], что на начальных стадиях пластического деформирования под давлением 4 ГПа происходит деформирование зерен структуры – зерна вытягиваются в плоскости течения. При увеличении степени дефор-

мации (угла поворота наковален) структура превращается в полосчатую и при углах поворота наковален $\sim 100^\circ$ становится практически неразличимой в оптическом микроскопе. По данным электронной сканирующей микроскопии, в образцах происходило образование пор с размером 1–2 мкм. В образцах меди методом позитронной аннигиляции удалось проследить за процессом образования вакансий и вакансационных кластеров с размером до 50 Å [13]. Таким образом, оказалось, что несмотря на воздействие высокого давления, в металлах в процессе пластического течения происходит образование нарушений сплошности.

Рентгеноструктурные исследования низкомолекулярных веществ (металлов, различных органических соединений) и полимеров [14–17] показали, что после пластического течения под давлением для всех веществ характерно сильное уширение дифракционных максимумов; оценки размеров областей когерентного рассеяния дали для металлов и молекулярных кристаллов близкие значения, которые варьировались от 200 до 500 Å (рис. 1). Наряду с уширением в ряде случаев наблюдали расщепление дифракционных максимумов и смещение их в область малых углов, что свидетельствует об увеличении межплоскостных расстояний. Проведенные для низкомолекулярных веществ оценки показали, что после пластического течения часть материала образца находится в рентгеноаморфном состоянии. В случае полимеров аналогичный эффект фиксировался не только по рентгеноструктурным данным, но и по данным ИК-спектроскопии, а для образцов целлюлозы вывод о частичной аморфизации был подтвержден методом ЯМР ^{13}C в твердой фазе [18].

Исследования образцов TiNi после пластического течения под давлением 4 ГПа показало, что образцы становились рентгеноаморфными; в то же время более чувствительный метод – электронная микродифракция – свидетельствовал о том, что в образцах наряду с аморфными областями содержались кристаллические образования с размерами 30–40 Å, т.е. образец после пластического течения оказался гетерофазным [19]. Аналогичный результат был получен для образцов Nb_3Sn и $\text{Nb}_3\text{Al}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$: рентгеноструктурные данные указывали на аморфизацию структуры, а по данным мессбауэровской спектроскопии структура образцов также была микрогетерогенной – существовали области, в которых параметр упорядоченности не превышал нескольких межатомных расстояний (как в расплаве), и области, в которых размеры упорядоченных областей составляли 20–30 межатомных расстояний, т.е. 50–100 Å [20].

Таким образом, при пластическом течении происходит интенсивное разрушение кристалли-

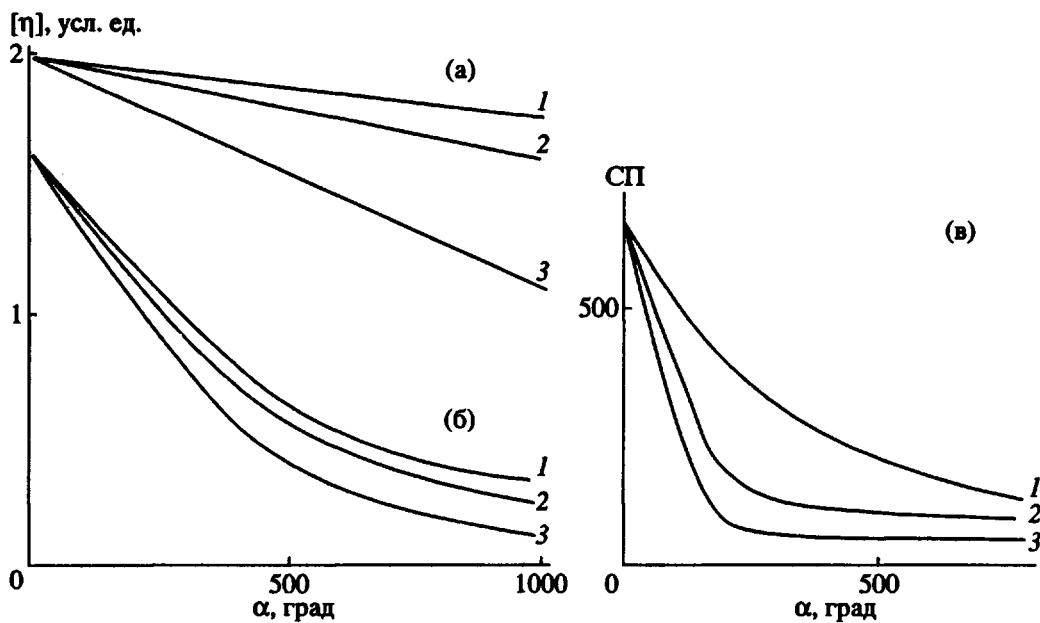


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ ПЭ (а), и ПП (б) и степени полимеризации (в) для целлюлозы от угла поворота наковален α при давлении 0.5 (1), 1 (2) и 2 ГПа (3).

ческой структуры твердых тел различной химической природы. В случае низкомолекулярных веществ было установлено, что часть материала может переходить в ультрадисперсное состояние, для которого характерно наличие кристаллических образований с размером $\sim 30 - 100 \text{ \AA}$.

Для понимания хотя бы в общем виде процессов структурообразования при пластическом течении под давлением было интересно проследить за изменениями структуры в аморфных материалах. В этом случае в качестве объектов исследования были выбраны различные аморфно-кристаллические полимеры, для некоторых из которых ранее были проведены исследования изменений в кристаллической фазе, и некоторые аморфные сплавы металлов.

В работе [21] было показано, что при пластическом течении под давлением в полимерах протекают деструкционные процессы. Позже было исследовано влияние различных давлений на процесс протекания деструкции в различных полимерах (рис. 2) [22, 23] и было показано, что в случае целлюлозы и ПП процесс слабо зависит от давления и определяется в основном величиной пластической деформации – углом поворота наковален; в случае ПЭ влияние давления существенно сказывается на процесс деструкции.

В образцах полимеров после пластического течения в поляризованном свете можно было наблюдать радужную окраску – свидетельство больших остаточных напряжений. Разрушение образцов ПЭ и ПП после пластического течения происходило практически без удлинения, что может быть связано с разрывом проходных цепей в

аморфной фазе. При нагревании таких образцов до $\sim 100^\circ\text{C}$ в течение 5 - 10 мин происходил их распад на отдельные порошкообразные частицы размером от 0.1 до 0.5 мм.

Результаты исследования образцов ПЭ методами ЯМР-спектроскопии в твердой фазе (измеряли спады свободной индукции) [24], ЭПР-спектроскопии (исследовали вращательную и поступательную подвижность стабильного радикала, введенного в образцы до обработки под давлением и после) [24], радиотермолюминесценции (высвечивание в видимой области при рекомбинации ионов, образовавшихся при радиолизе образцов) [25] свидетельствовали о том, что аморфная фаза в образцах после пластического течения была более плотной. По данным радиотермолюминесценции T_g смешалась в сторону высоких температур на 15°C в образцах ПЭ и на 18°C в образцах ПП.

В то же время при исследовании образцов ПЭ на крутильном маятнике было установлено, что T_g смешается на 20°C в сторону низких температур – такие изменения в рамках данной методики бывают при кристаллизации и связаны с уменьшением плотности цепей в аморфной фазе [26]. Смещение T_g в сторону низких температур на $10 - 15^\circ\text{C}$ было обнаружено методом ДСК в ПА-6, полиэтиленоксиде, ПЭТФ [27].

Таким образом, в результате пластического течения аморфная фаза полимеров становится как бы “двухфазной”: появляются области с плотностью как большей, так и меньшей, чем плотность исходной аморфной фазы. Такая перестройка может быть связана с деструкцией проход-

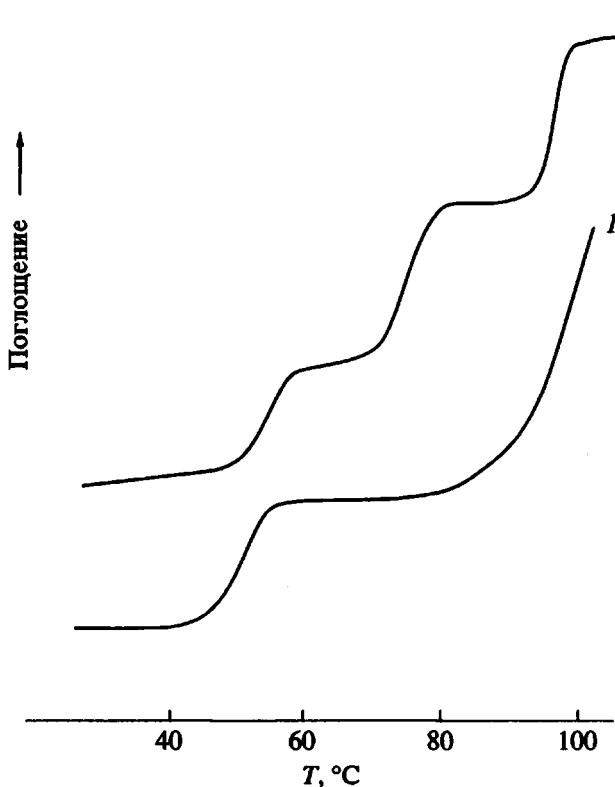


Рис. 3. Зависимости поглощения ультразвука от температуры для ПЭВП: 1 – исходный образец, 2 – после пластического течения при 2 ГПа; $f = 660$ кГц.

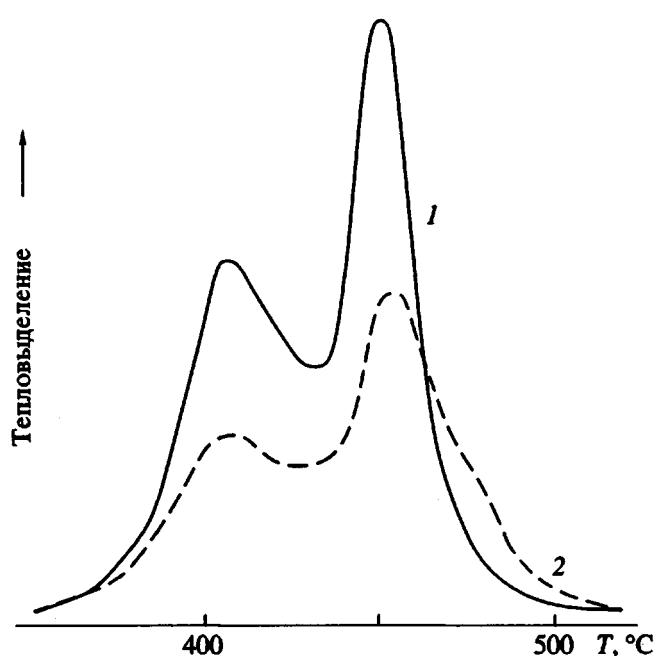


Рис. 4. Термограммы аморфного сплава FeB₁₅: 1 – исходный образец, 2 – после пластического течения при 4 ГПа.

ных цепей и последующей переупаковкой концов разорванных цепей. При этом вблизи поверхности кристаллитов образуется более плотная прослойка полимерных цепей, а плотность оставшихся проходных цепей, которые не переупаковались по каким-либо причинам, уменьшается по сравнению с плотностью исходной аморфной фазы. Если действительно имеет место такой процесс, то это может означать, что аморфная фаза полимера становится микрогетерогенной. В пользу такой модели свидетельствуют данные ультразвукового [28] и калориметрического [27] исследования полимеров (ПЭ, ПП, целлюлозы, полиуретана). На температурных зависимостях поглощения ультразвука в образцах полимеров после пластического течения четко наблюдался ступенчатый характер поглощения ультразвука, что указывает на формирование в образцах новых межфазных границ (рис. 3).

При исследовании ПЭ и ПП методом ДСК было установлено, что на термограммах образцов после пластического течения присутствуют эндотермические пики при температурах на 70 - 100°C ниже $T_{\text{пл}}$ кристаллической фазы. Прогревание образцов выше температуры, при которой проявляется новый пик, но ниже $T_{\text{пл}}$ способствует повышению температуры перехода и уменьшению его теплоты так, что при приближении температуры отжига к $T_{\text{пл}}$ низкотемпературный пик сливаются с пиком плавления и полностью исчезает при прогревании образцов выше $T_{\text{пл}}$. Такая зависимость поведения эндотермического пика от температуры отжига указывает на то, что этот пик может быть связан с плавлением кристаллов малых размеров.

Обработке на наковальнях при давлении 4 - 6 ГПа были подвергнуты аморфные сплавы Fe-B с различным содержанием В [29]. Оказалось, что теплота кристаллизации сплавов после пластического течения при последующем нагревании была в 2 раза меньше, чем в исходных образцах – это означает, что часть материала закристаллизовалась (рис. 4). Электронная микроскопия показала, что размеры кристаллических образований составляли 20 - 30 Å. В аморфном сплаве Fe₄₀Ni₄₀P₁₆B₆ в результате пластического течения также происходила кристаллизация – на это указывала меньшая теплота кристаллизации сплава после обработки под давлением, а также появление широких линий в рентгеновском спектре на фоне размытых максимумов [30].

ПРЕДЕЛЫ ТЕКУЧЕСТИ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Одним из немногих характеризующих вещество параметров, который может быть измерен непосредственно в процессе пластического течения, является предел текучести. Его величина для

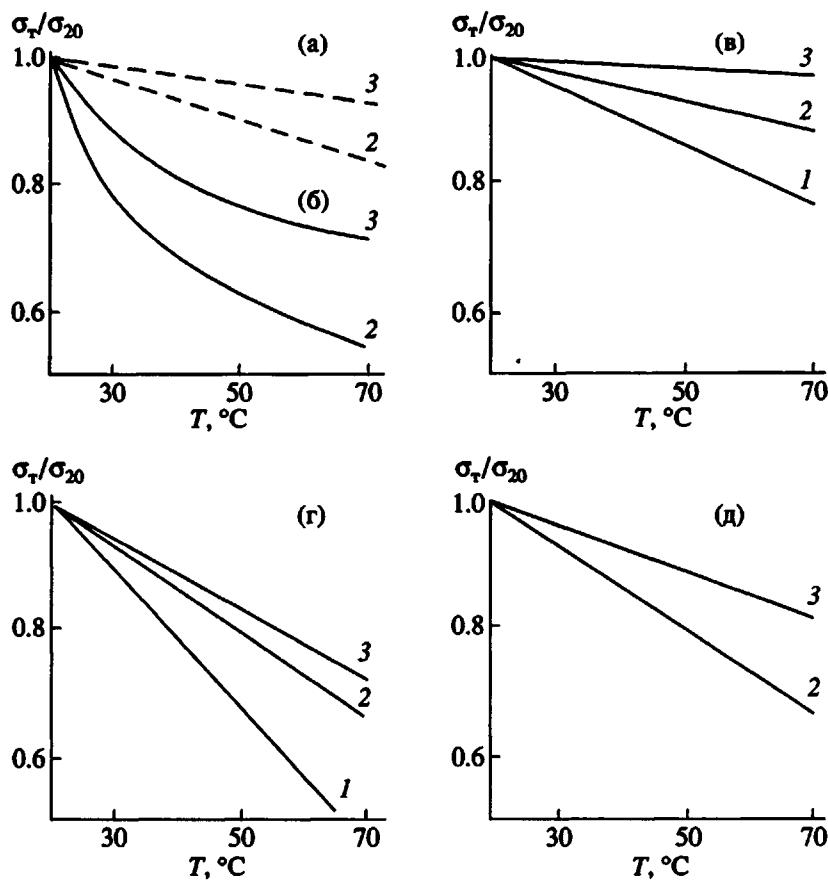


Рис. 5. Температурные зависимости относительной величины напряжения течения σ_r/σ_{20} для Al (а), Bi (б), ферроцена (в), ПП (г) и ПММА (д) при давлении 0.5 (1), 1 (2) и 2 ГПа (3).

веществ, не претерпевающих химических превращений при деформировании под давлением, не меняется с увеличением степени деформации (угла поворота наковален). В полимерах величина предела текучести также не зависит от степени деформации, несмотря на интенсивные процессы деструкции. Предел текучести в ПЭ одинаков для полимеров с $M = 10^3 - 10^6$, а для ПП – с $M = 10^4 - 10^6$ [31].

Увеличение скорости деформирования при постоянном давлении как в металлах, так и в полимерах в диапазоне скоростей $10^{-3} - 1$ рад/с могло приводить к небольшому (на 10 - 15%) увеличению предела текучести [32, 33].

С ростом температуры величина предела текучести как в металлах, так и в полимерах и низкомолекулярных органических веществах уменьшалась; при увеличении давления температурные изменения этого параметра становились менее выраженным и в ряде случаев повышение давления приводило к вырождению температурных зависимостей (рис. 5).

Для всех веществ величина предела текучести возрастает с увеличением давления. По данным Бриджмена, для химических элементов прира-

щение величины предела текучести с увеличением давления на 0.1 ГПа варьируется на ~0.015 (Sn, Mg) до ~0.29 (Cr, W). В случае полимеров (ПЭ, ПП, ПММА) предел текучести линейно возрастает с ростом давления в диапазоне 0.3 - 8 ГПа; при этом приращение этой величины составляло 0.02 для ПЭ и 0.15 для поливинилциклогексана.

Результаты для металлов, полимеров и молекулярных кристаллов по влиянию различных факторов на изменения предела текучести свидетельствуют об удивительной схожести экспериментальных зависимостей, описывающих поведение столь разных по своей природе веществ не только по характеру, но и в количественном проявлении. Это позволяет предположить, что в основе такого подобия лежит единство механизма пластического течения в условиях воздействия высокого давления. Для металлов величину напряжения течения не удается связать с кристаллографическим строением решетки; в полимерах предел текучести не зависит от степени кристалличности (ПЭВП и ПЭНП) и степени полимеризации. Ранее приведенные данные свидетельствуют о весьма близких изменениях в структуре различных объектов в результате воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций –

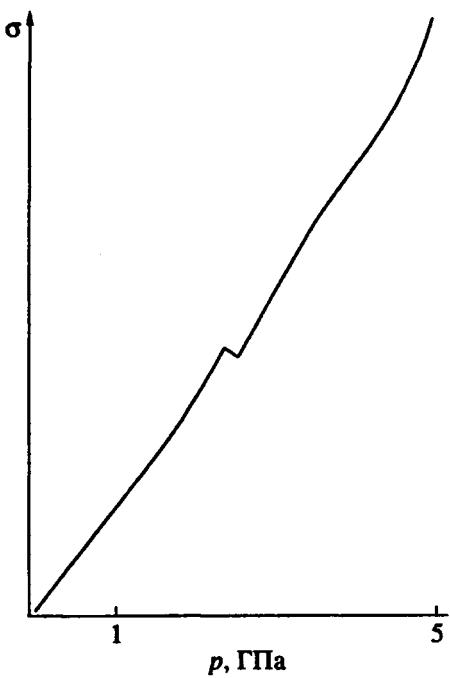


Рис. 6. Зависимость предела текучести от давления для нафталина (по данным работы [35]).

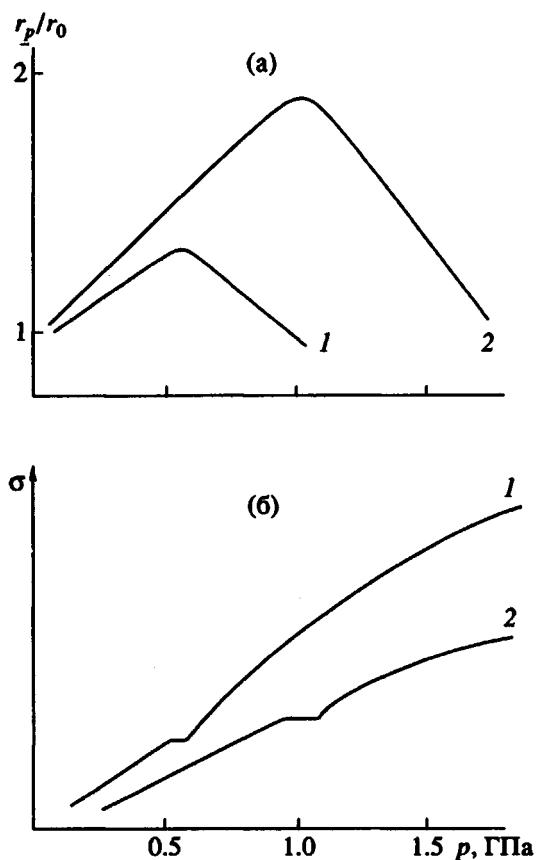


Рис. 7. Зависимости от давления относительной электропроводности r_p/r_0 (а) и предела текучести σ (б) для пентаэритрита (1) и ферроцена (2).

сильном диспергировании структуры. Здесь также уместно напомнить результаты работы [5], свидетельствующие о связи величины предела текучести в металлах со строением внешних электронных оболочек атомов.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных указывает на то, что в различных веществах при пластическом течении под давлением существенным изменениям подвергается не только кристаллическая структура, могут затрагиваться и наружные электронные уровни и молекулярные орбитали, т.е. определяющую роль в протекании процесса деформирования может играть электронная подсистема твердого тела.

В работах [34 - 36] при исследовании зависимостей предела текучести от давления для производных нафталина, антрацена и терфенила на зависимостях были обнаружены резкие изломы (рис. 6). Подобные аномалии на зависимостях связывали с разупорядочением кристаллической решетки органических соединений. Хотя к тому времени уже было известно, что аналогичные аномалии на зависимостях предела текучести от давления в случае некоторых металлов связаны с переходом электронов с внешних электронных оболочек на внутренние незаполненные.

При рентгеноструктурном исследовании пентаэритрита под давлением был обнаружен скачок сжимаемости при 0.56 ГПа по одной из кристаллографических осей [37]; при этом тип решетки до скачка и после него оставался одним и тем же. Авторы сделали вывод о том, что такое поведение связано с электронным фазовым переходом.

Для пентаэритрита были получены зависимости предела текучести и проводимости от давления [38] (рис. 7). Сопоставление данных различных методов относительно поведения пентаэритрита свидетельствует об электронной природе изменений, которые происходят в веществе при давлении 0.56 ГПа.

Для ферроцена также были получены зависимости предела текучести и проводимости от давления [38] и, как и в предыдущем случае, экстремальной зависимости проводимости от давления, описывающей изменения в электронной подсистеме твердого тела, соответствовала аномалия на зависимости предела текучести от давления. Итак, изломы на зависимости предела текучести от давления являются отражением электронных процессов, протекающих в твердых телах при пластическом течении под высоким давлением.

Аналогичное поведение (наличие изломов на зависимости предела текучести от давления) проявляли многие другие органические соединения (рис. 8).

Проведенные измерения позволяют заключить, что протекание процессов электронной пе-

рестройки при пластическом течении под давлением присуще большинству органических соединений.

Однако, пожалуй, наиболее интересным является тот факт, что изломы на зависимостях предела текучести от давления появляются в смесях веществ, в каждом из которых в отдельности такие изломы отсутствуют, в частности, в смесях ПЭ с различными металлами (рис. 9). Аналогичную картину можно было наблюдать в бикомпонентных смесях металлов и молекулярных кристаллов (рис. 9).

Эти результаты свидетельствуют о протекании процессов взаимодействия электронных подсистем в гетерогенных смесях твердых веществ, протекающих при пластическом течении.

МАССОПЕРЕНОС ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОМ ТЕЧЕНИИ

При обычных условиях массоперенос в твердых телах контролируется диффузией. Увеличение температуры приводит к экспоненциальному возрастанию коэффициента диффузии, а повышение давления резко замедляет процесс массопереноса. Так, в металлах коэффициент диффузии может линейно уменьшаться в 10^{10} раз при увеличении давления до 1 ГПа, как это имеет место, например, при диффузии индия в сплаве олово–германий [39].

Исследования молекулярной подвижности в ПЭ под действием давления до 0.2 ГПа, проведенные методом paramagnитного зонда, показали, что при увеличении давления происходит линейное уменьшение коэффициента поступательной диффузии стабильного иминоксильного радикала в матрице полимера в 10^2 раза [40].

Таким образом, воздействие высокого давления должно препятствовать протеканию процессов, в которых требуется высокая подвижность атомов и молекул. В этой связи чрезвычайно странными выглядели результаты работы [41], в которой были исследованы продукты превращения в смеси стирола и метилметакрилата при пластическом течении под давлениями 1 - 2 ГПа. В жидкой фазе эта пара мономеров образует статистические сополимеры; при радиационной полимеризации смеси замороженных мономеров образуются либо смеси гомополимеров, либо привитые сополимеры. По данным ИК-спектроскопии, в смеси твердых мономеров, когда размеры кристаллов индивидуальной фазы составляли несколько десятков микрон в условиях воздействия высокого давления, но при пластическом течении происходило образование сополимеров статистического строения (рис. 10). Подобный результат указывал на протекание интенсивных процессов массопереноса на уровне, близком к молекулярному, в результате которых за не-

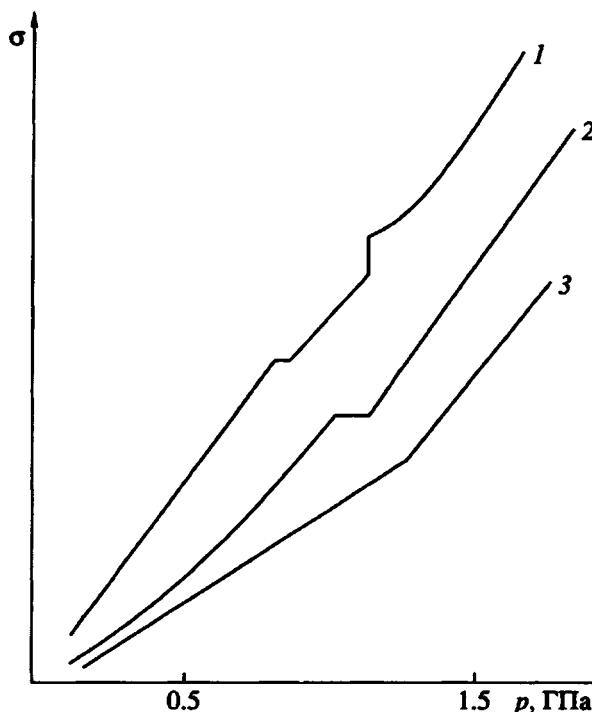


Рис. 8. Зависимости предела текучести от давления для пиромеллитовой кислоты (1), меламина (2) и нафтацена (3).

сколько десятков секунд происходило полное перемешивание компонентов в гетерогенной смеси.

В дальнейшем было исследовано несколько десятков бикомпонентных реакций, протекающих в условиях пластического течения под высоким давлением (сополимеризация [42], поликонденсация [43, 44], образование комплексов в смесях металлов и солей металлов с различными органическими соединениями [45 - 48], полипри соединение [49, 50]), которые также свидетельствовали о протекании процессов интенсивного перемешивания компонентов в гетерогенных смесях на молекулярном уровне за чрезвычайно короткое время.

Протекание химического взаимодействия между органическими молекулами, с одной стороны, помогло обнаружить необычный эффект, а с другой стороны, оставляло сомнения в общности обнаруженного эффекта. В этой связи было предпринято исследование поведения стабильного иминоксильного радикала в матрице триэтилендиамина – каждый из компонентов смеси ни сам по себе, ни в смеси не испытывали химических превращений в процессе пластического течения [51].

В твердой фазе стабильный радикал обладает сигналом ЭПР в форме синглета, а в растворах, когда расстояние между радикалами увеличивается, сигнал расщепляется в триплет. Радикал и триэтилендиамин перемешивали в ступке для по-

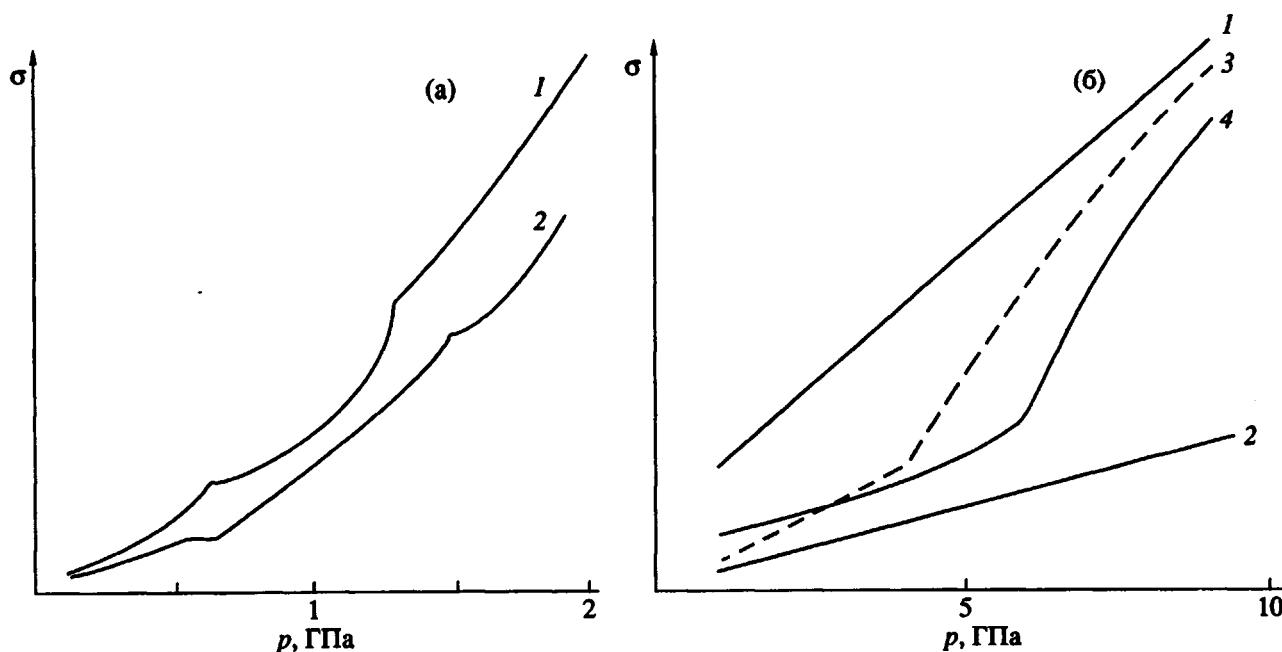


Рис. 9. Зависимости предела текучести от давления. а: смесь ПЭ с графитом (1), никелем (2); б: 1 – никель, 2 – олово; 3, 4 – смесь никель–олово состава 30 : 70 (3) и 70 : 30 (4).

лучения гетерогенной смеси с размером частиц 10 - 40 мкм. После пластического течения под давлением 4 ГПа сигнал ЭПР смеси представлял собой триплет (рис. 11); таким образом в процессе обработки под давлением фаза стабильного

радикала диспергировалась на молекулярном уровне.

Аналогичные изменения формы сигнала ЭПР были обнаружены в смесях триэтилендиамина и спин-меченного полимера (на полимерную цепь прививали стабильный иминоксильный радикал) – это означало, что в процессе течения произошло изменение конформации спин-меченной макромолекулы.

Результаты исследования при пластическом течении химических реакций в бикомпонентных смесях свидетельствовали о том, что даже при больших глубинах превращения исходных низкомолекулярных веществ, когда содержание образовавшегося полимера могло достигать 50 - 70%, реакция протекает с такой же скоростью, как и на начальной стадии. Исследование олигомеров, способных участвовать в процессе поликонденсации, показало, что и в этом случае увеличение молекулярной массы идет так же интенсивно, как это имело место в смеси низкомолекулярных реагентов. Полученные результаты указывали на то, что и в полимерных материалах возможно протекание интенсивных процессов гомогенизации.

Исследования смесей ПЭВП с ПЭНП, проведенные методом ДСК [52], и ПЭНП с дейтерированым ПЭ, проведенные методом ИК-спектроскопии [53], свидетельствовали о том, что в процессе пластического течения произошло образование сокристаллов, т.е. произошло перемешивание участков макромолекул на уровне, близком к сегментальному (рис. 12).

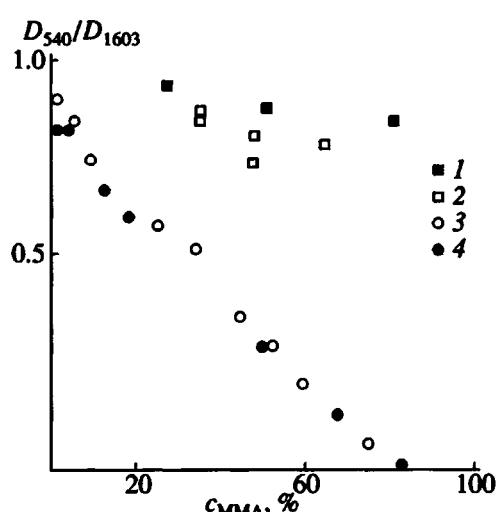


Рис. 10. Зависимость отношения оптических плотностей полос в ИК-спектре, характеризующая длину последовательности звеньев стирола в сополимере стирол–метилметакрилат, от содержания метилметакрилата в исходной смеси мономеров: 1 – смесь гомополимеров; 2 – радиационный твердофазный процесс; 3 – радикальный жидкофазный процесс; 4 – сополимер получен при пластическом течении при давлении 2 ГПа.

Используя методы радиотермолюминесценции, ДСК, ЭПР-спектроскопии, удалось показать, что смеси термодинамически несовместимых в обычных условиях полимеров, например, ПЭ и ПП, ПП и каучука СКЭП можно совместить при пластическом течении в аморфной фазе на уровне, близком к сегментальному [54, 55, 27, 56]. При этом смеси, полученные при давлениях до 1 ГПа, при нагревании до температуры плавления гетерогенизовались, а при более высоких давлениях оставались однофазными даже после растворения полимерной смеси (по-видимому, образование таких устойчивых смесей связано с химическими процессами, протекающими в процессе пластического течения) (рис. 13).

Процесс гомогенизации полимерных смесей можно было регулировать путем введения различных добавок. Так, например, введение аморфного SiO_2 , асбеста, сажи приводило к снижению давления, при котором происходила гомогенизация, и уменьшению степени деформации, необходимой для получения однородной смеси. В то же время введение в исходные образцы талька и TiO_2 существенно тормозило протекание процесса образования однородного состояния [57].

Процессы аномально быстрого массопереноса наблюдали при пластическом течении под давлениями 2 - 8 ГПа на аппаратуре типа наковален в большом числе бикомпонентных смесей металлов [58 - 61]. На примере образования твердого раствора в смеси медь-никель методом РСА проследили за динамикой образования фазы твердого раствора (рис. 14) [14, 32]. Было также установлено, что протекание процесса не зависит от давления в диапазоне 1 - 6 ГПа, температуры от -70 до +120°C, скорости деформирования в интервале 10^{-3} - 1 c^{-1} , а определяется только величиной деформации – углом поворота наковален.

Образование твердых растворов при пластическом течении под высоким давлением наблюдали в смесях неорганических соединений – $\text{KBr}-\text{CsBr}$, $\text{KBr}-\text{RbBr}$ методами рентгеновской дифракции и сканирующей калориметрии [62, 63].

Резкое возрастание скорости массопереноса в твердых телах различной химической природы при пластическом течении под давлением, осуществляемом на аппаратуре типа наковален, не является исключительным свойством данного метода пластического деформирования. Аналогичные изменения в процессе массопереноса были обнаружены в металлах и солях металлов при различных способах пластического деформирования: прессовании порошков [64, 65], осаждении [66 - 68], экструзии под давлением [69], прокатке [70], обработке в ударных волнах [71 - 73].

Существующие экспериментальные данные в процессе массопереноса в различных веществах при пластическом течении под высоким давлением свидетельствуют о том, что эксперименталь-

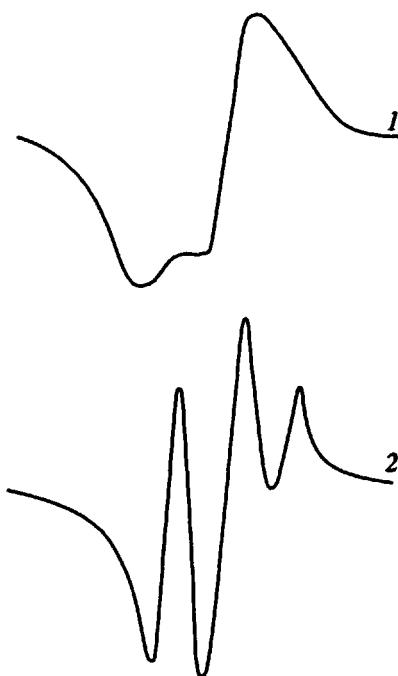


Рис. 11. Форма сигнала ЭПР стабильного радиала в матрице триэтилендиамина: 1 – исходная смесь, 2 – после обработки при давлении 4 ГПа.

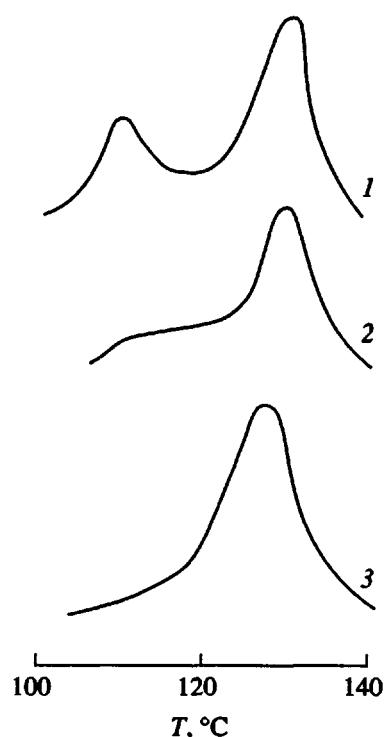


Рис. 12. Термограммы смесей ПЭВП-ПЭНП (60%): 1 – исходная смесь; после пластического течения при давлении 0.5 ГПа и углах поворота наковален 200° (2) и 500° (3).

ные условия (давление, угол поворота), при которых протекают процессы гомогенизации гетерогенных смесей, практически одинаковы для металлов, неорганических соединений, молекулярных кристаллов и полимеров. Такое единобразие, возможно, является следствием другого более общего свойства, присущего различным твердым телам – единству механизма пластического течения.

Во многих работах при исследовании структуры низкомолекулярных веществ после пластического течения отмечалось образование вакационных кластеров с размерами до 500 Å. Образование таких флюктуаций свободного объема в низкомолекулярных веществах сближает их с полимерами, для которых наличие флюктуаций свободного объема является неотъемлемым свойством; пластическое деформирование в полимерах осуществляется путем перемещения участка макроцепи через флюктуации свободного объема. Величина свободного объема в полимерах в нормальных условиях может составлять несколько тысяч ангстрем и для разных полимеров может

различаться в несколько раз. При увеличении давления свободный объем уменьшается, разница в объемах для разных полимеров также уменьшается, и при давлении 2 ГПа величина свободного объема может лежать в пределах 500 - 800 Å³. Таким образом, пластическое течение по мере увеличения давления переходит на все более мелко-масштабный уровень.

На основе данных о структуре различных твердых тел, формируемой в процессе пластического течения под давлением, естественно предположить, что в низкомолекулярных веществах механизм пластического течения связан с переносом целых групп атомов и молекул, размеры которых сравнимы с флюктуациями свободного объема, возникающими в процессе пластического течения.

ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОМ ТЕЧЕНИИ

Поведение электронов в твердых телах тесно связано со структурой; так, фазовые переходы,

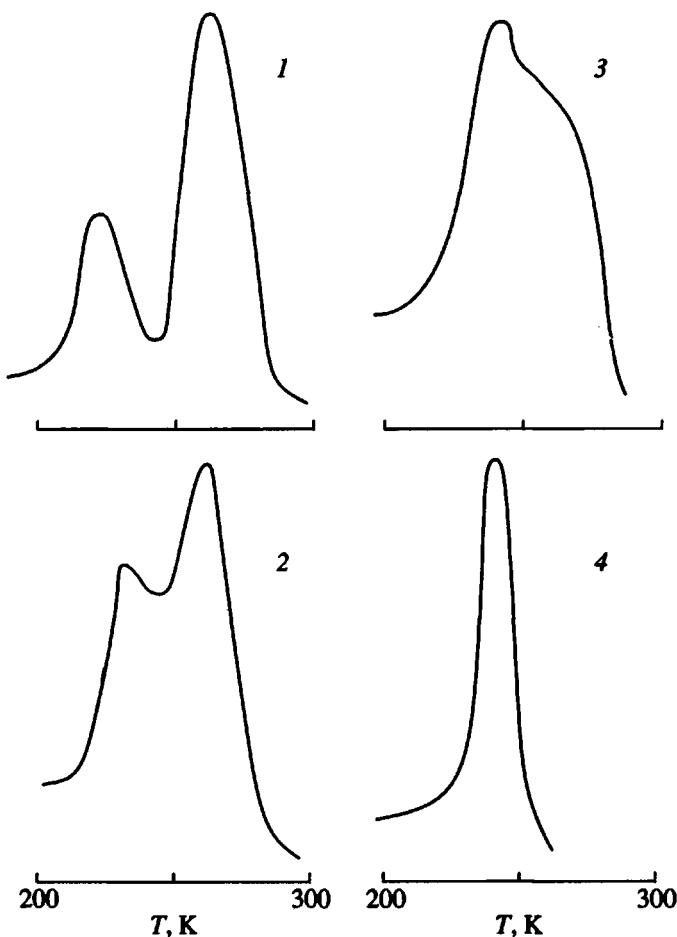


Рис. 13. Температурные зависимости интенсивности высыпивания радиотермолюминесценции для смеси ПЭ-ПП (90%) после пластического течения при давлении 2 ГПа и разных углах поворота наковален: 1 – исходная, 2 – 100°, 3 – 500°, 4 – 1000°.

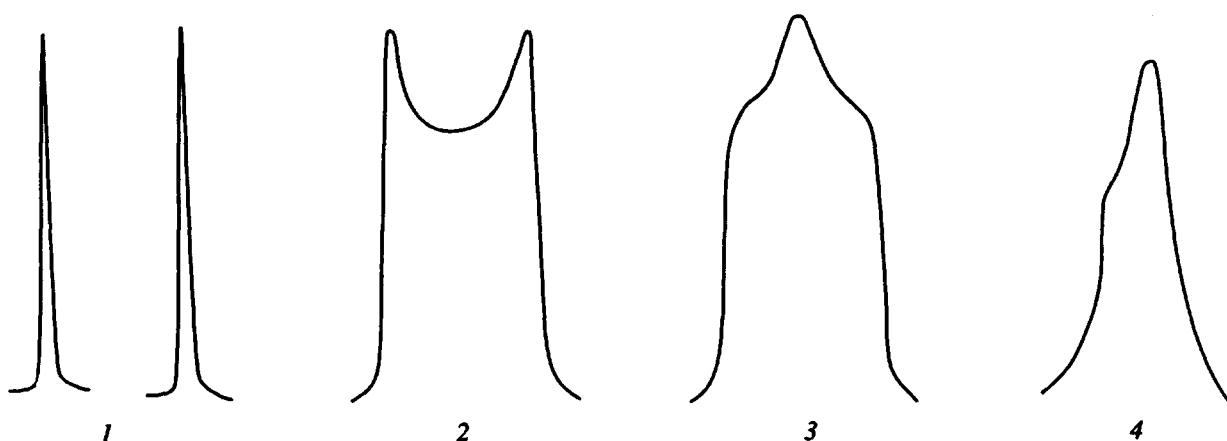


Рис. 14. Участок дифрактограммы смеси Cu-Ni (состав 50 : 50): 1 – исходная смесь, после пластического течения при давлении 2 ГПа и углах поворота наковален 100° (2), 300° (3) и 500° (4).

инициируемые высоким давлением, сопровождаются изменением электропроводящих свойств [74 - 76]. Известно также, что структурные дефекты являются ловушками для носителей тока.

При воздействии на органические диэлектрики одного только высокого давления до 4 ГПа наблюдали увеличение диэлектрической константы в 2 - 2.5 раза; сброс давления приводил практически к ее полному восстановлению. В момент пластического течения значение диэлектрической константы возрастало в 2 - 2.5 раза по сравнению с той величиной, которая была при воздействии одного только высокого давления, при котором осуществлялось пластическое течение; при остановке вращения наковален значение диэлектрической константы было на 10 - 15% выше первоначального значения, что может быть связано с изменением геометрии образца за счет его частичного вытекания. Постоянное значение диэлектрической константы при пластическом течении устанавливалось практически сразу с началом пластического деформирования [77].

По модели Дебая рост диэлектрической константы при сжатии может быть связан как с повышением плотности вещества, так и с увеличением эффективных дипольных моментов молекул. Известно, что сжимаемость органических веществ в диапазоне давлений до 4 ГПа не превышает 15 - 20%; таким образом, наблюдаемые изменения диэлектрической константы невозможно связать с увеличением плотности вещества. Скорее всего основной вклад в изменение диэлектрической постоянной вносит изменение дипольных моментов молекул.

В этом же диапазоне давлений проводимость исследованных веществ уменьшалась в 10 - 40 раз. Так как проводимость в исследованных веществах имела примесный характер, появление структурных дефектов под действием давления, должно приводить к уменьшению проводимости.

В процессе пластического течения, когда подвижность структурных дефектов возрастает, наблюдали возрастание проводимости в органических диэлектриках на 20 - 100%.

В таблице приведены значения энергий активации для различных исследованных веществ, из которой видно, что при увеличении давления, несмотря на уменьшение уровня проводимости, энергия активации уменьшается, и можно сказать, что при 4 ГПа она практически совпадает для разных диэлектриков. Пластическое деформирование приводило к тому, что величина энергии активации для малениновой кислоты уменьшилась еще в 1.5 раза, а для фумаровой – в 5 раз [78].

Для исследованных веществ вольт-амперные характеристики в диапазоне давлений до 4 ГПа имели типичный для диэлектриков вид. В то же время для кристаллогидрата щавелевой кислоты было установлено, что при увеличении давления до 4 ГПа характер вольт-амперных характеристик изменился таким образом, что можно было предположить появление ионной составляющей проводимости [78].

При пластическом деформировании таких веществ как акриламид и малениновая кислота в них протекали химические реакции, приводящие к образованию высокомолекулярных продуктов,

Значения энергии активации для различных веществ

Вещество	E_a (кДж/моль) при давлении, ГПа				
	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
Акриламид	5	3	1.7	1.2	–
Малениновая кислота	4	3	1.2	–	0.7
Фумаровая кислота	5.5	2.6	1.2	–	0.7
Триизтилендиамин	2	–	2	–	2

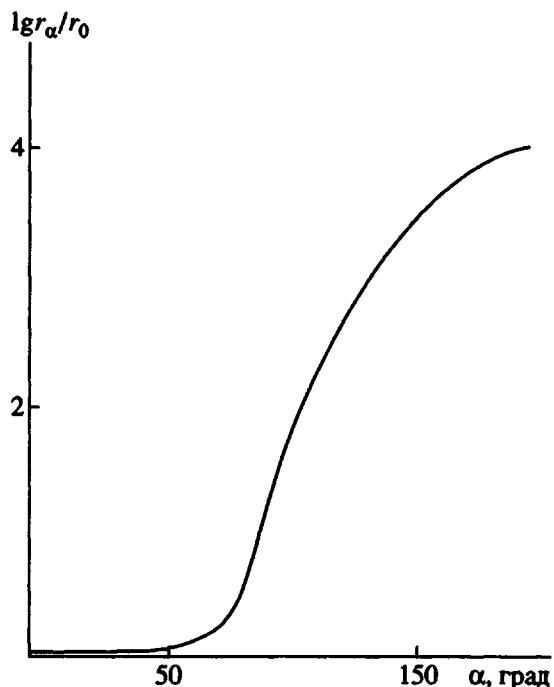


Рис. 15. Зависимость относительной проводимости тетрацианхинодиметана от угла поворота наковален при давлении 2 ГПа.

однако это не отражалось на электрофизических характеристиках исследуемых веществ. Химическое превращение тетрацианхинодиметана приводило к почернению вещества и сопровождалось возрастанием проводимости в 10^4 раз и уменьшению энергии активации с 2.4 до 0.2 кДж/моль (рис. 15) [79].

Для фталоцианинов и порфиринов, вещества, которые по своим электропроводящим свойствам относятся к полупроводникам, характерно наличие системы сопряженных связей; было установлено, что оба класса веществ не претерпевают химических изменений при пластическом течении под давлением. Воздействие давления до 6 ГПа на тетрафенилпорфирин (ТФП) приводило к обратимому возрастанию проводимости в ~10 раз [80]. Проводимость образцов ТФП, измеренная после пластического течения при 2 ГПа, оказалась в $\sim 10^6$ раз выше проводимости, измеренной при том же давлении до пластического течения, а температурная зависимость проводимости практически отсутствовала (рис. 16). Удельная электропроводность таких образцов, находящихся под воздействием высокого давления, составляла $10 - 10^2 \Omega^{-1}/\text{м}$, что по своему уровню сравнимо с проводимостью "плохих" металлов. При сбросе давления проводимость образцов релаксировала к своему первоначальному состоянию. Образцы, подвергнутые пластическому деформированию, выдерживали при комнатной температуре и нормальном давлении в течение 16 ч, а

затем подвергали сжатию — при достижении давления, при котором проводилось деформирование, проводимость образцов скачкообразно достигала того значения, которое в них наблюдалось сразу после пластического течения.

Воздействие высокого давления на метокситетрафенилпорфин, отличавшегося от ТФП тем, что к боковым фенильным группам присоединены метоксигруппы, создающие стерические затруднения, мало отличалось от воздействия на сам ТФП, но в результате пластического деформирования проводимость в образцах метокситетрафенилпорфина возрастала лишь в 100 раз. В случае гематопорфирина, не содержащего боковых фенильных групп, увеличение проводимости при сжатии не превышало 10 раз, а после пластического течения — 2 - 3 раза [81].

Сравнение результатов изучения проводимости после пластического течения при давлении 2 ГПа в ряду медный комплекс ТФП-кобальтовый комплекс ТФП-ТФП показало, что в случае двух первых веществ изменения проводимости практически одинаковые. Наличие Со в макролыце порфина исключает из цепи внутримолекулярного сопряжения четыре электронные пары координирующих атомов азота и вызывает смещение π -электронной плотности в направлении атома Со, ослабляя таким образом межмолекулярное перекрывание. В случае же медного комплекса перераспределения π -электронной плотности не происходит, поэтому и свойства медного комплекса практически совпадают со свойствами исходного ТФП.

Результаты исследования влияния высокого давления (до 6 ГПа) на проводимость Со-Си и TiCl-комплексов фталоцианинов (ФТЦ) свидетельствуют о том, что высокое давление практически не влияет на проводимость Со-ФТЦ, увеличивает проводимость Си-ФТЦ в ~60 раз, а проводимость TiCl-ФТЦ в ~1000 раз. После пластического течения при давлении 2 ГПа проводимость, измеренная при этом же давлении в случае Со-ФТЦ была такой же, как и до пластического течения, а в случае Си-ФТЦ и TiCl-ФТЦ возрасала в $\sim 10^5$ раз [82, 83] (рис. 17).

Таким образом, если в случае диэлектриков изменения проводимости под действием высокого давления и при пластическом течении можно объяснить взаимодействием примесных носителей с дефектами структуры, то результаты исследования поведения органических полупроводников свидетельствуют о более глубоком воздействии высокого давления и в особенности сдвиговых деформаций на вещество — усилии перекрывания π -электронных орбиталей соседних молекул.

Воздействие высокого давления до 6 ГПа на некоторые полифталоцианины приводило к увеличению проводимости в 100 - 1000 раз; после

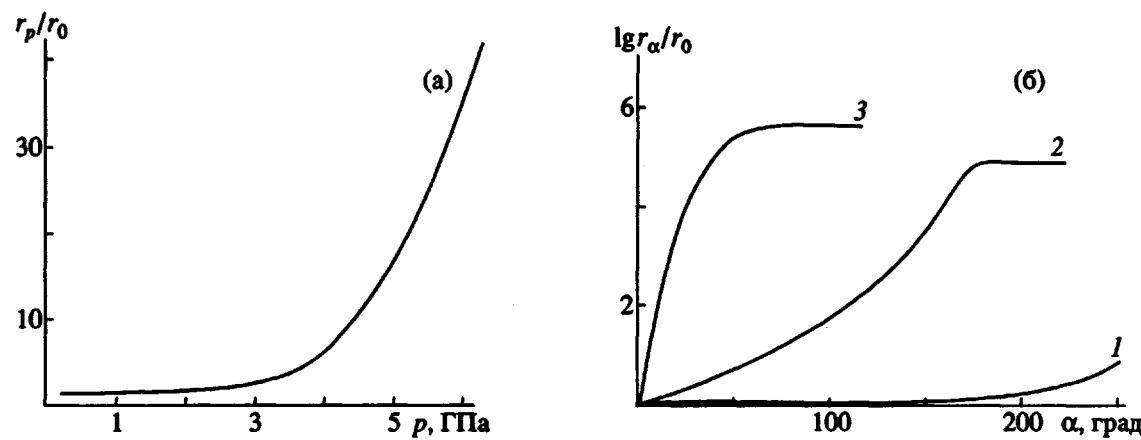


Рис. 16. Зависимости относительной проводимости от давления (а) и от угла поворота наковален при давлении 1 (1), 2 (2) и 4 ГПа (3) (б).

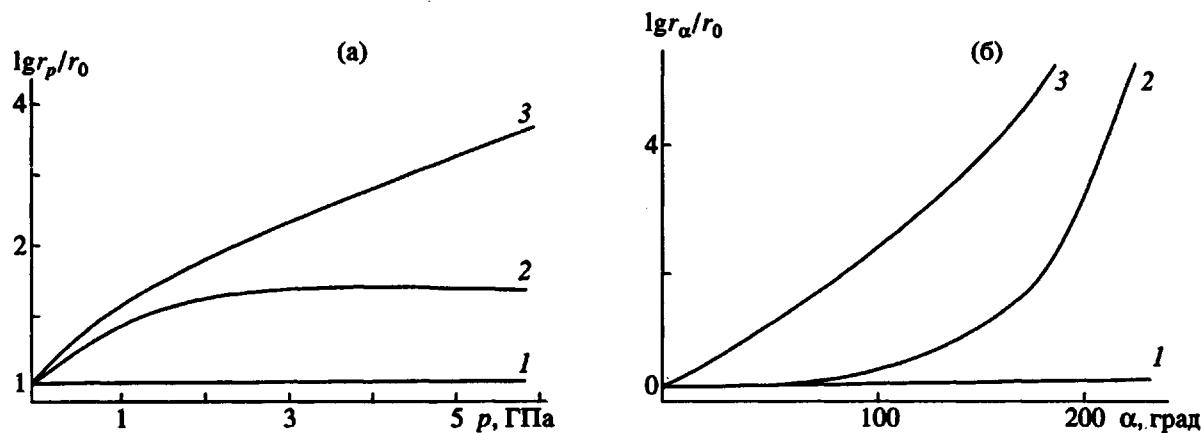


Рис. 17. Зависимости относительной проводимости от давления (а) и от угла поворота наковален при давлении 2 ГПа (б) для комплексов ФТЦ–Со (1), ФТЦ–Cu (2), ФТЦ–TiCl (3).

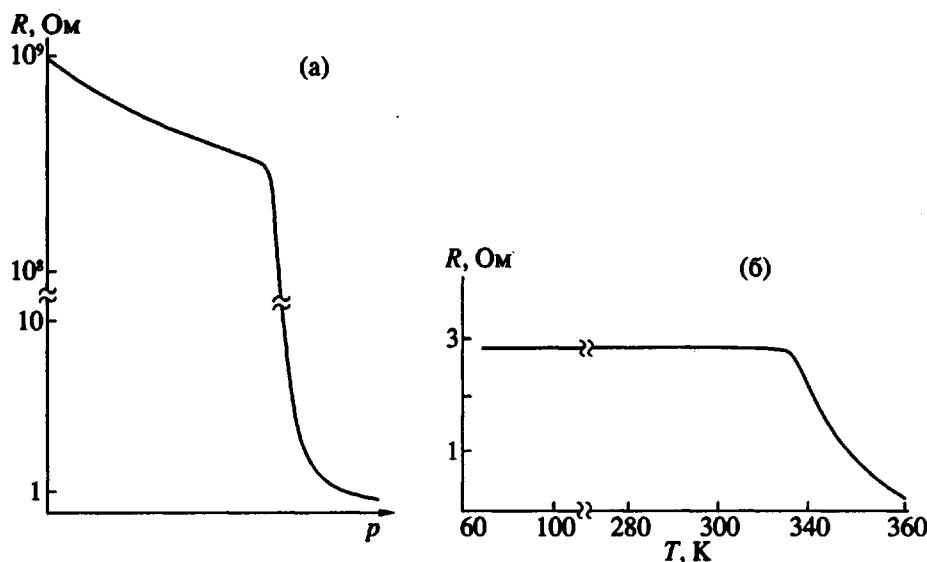


Рис. 18. Зависимости электросопротивления тонких пленок полимеров от давления (а) и температуры в высокопроводящем состоянии (б).

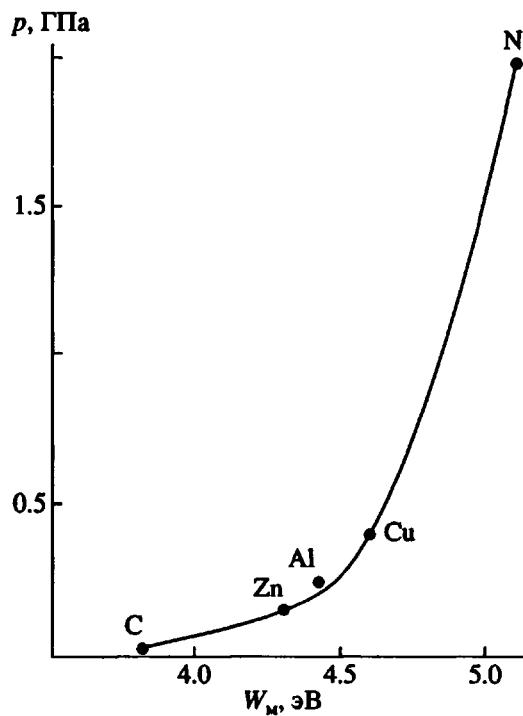


Рис. 19. Зависимость давления перехода в высокопроводящее состояние от работы выхода электрона в проводящей добавке в смесях металл-полимер.

пластического течения при 2 ГПа проводимость увеличивалась в ~10 - 30 раз [84].

Воздействию высокого давления были подвергнуты тонкие пленки (2 - 30 мкм) полимеров – ПЭТФ, ПИ, ПП, ПТФЭ [85]. При этом было установлено, что увеличение давления приводит при определенном для каждого полимера давлении p_{kp} к скачкообразному переходу в высокопроводящее состояние – сопротивление образцов изменялось от нескольких МОм до нескольких десятых долей Ом в чрезвычайно узком диапазоне давлений (рис. 18). Такой переход был полностью обратимым – при сбросе давления образцы возвращались в непроводящее состояние с небольшим гистерезисом; при последующих циклах сжатия одного и того же образца величина p_{kp} хорошо воспроизводилась. Значение p_{kp} было различным для разных полимеров, оно уменьшалось с повышением температуры экспоненциально и возрастало с увеличением толщины пленки. Температурные зависимости сопротивления образцов до перехода были типичными для диэлектриков – сопротивление уменьшалось с увеличением температуры; после перехода в высокопроводящее состояние сопротивление в интервале 77 - 340 К слабо зависело от температуры, а затем падало по обычному для диэлектриков закону; в случае металлов сопротивление должно было бы возрасти в этом температурном интер-

вале в ~3 раза. Было установлено, что при постоянном давлении и комнатной температуре сопротивление образцов в высокопроводящем состоянии зависит от толщины по закону

$$R = A \exp(l/l_0)^2,$$

где A и l_0 – эмпирические параметры [86, 87].

Рабочие поверхности стальных наковален гальваническим способом покрывали Zn, Cu, Ni и исследовали величину p_{kp} в зависимости от работы выхода электрона из металла, покрывавшего рабочую поверхность наковален. Оказалось, что чем выше работа выхода электрона, тем больше p_{kp} , необходимое для перевода полимерной пленки в высокопроводящее состояние [88].

Для определения типа носителей в экспериментах под давлением был измерен коэффициент Зеебека на примере пленок ПТФЭ. Оказалось, что при давлениях ниже p_{kp} основными носителями заряда являются дырки, при p_{kp} коэффициент Зеебека скачком уменьшался, а в ряде случаев удалось зарегистрировать изменение его знака. Такие изменения свидетельствуют о том, что при p_{kp} в образцах появляется значительное количество электронов.

Для объяснения обнаруженного эффекта была предложена гипотеза, основанная на том, что при увеличении давления происходит понижение дна зоны проводимости диэлектриков и выравнивание ее с уровнями Ферми металлов, с которыми соприкасается полимерная пленка [88].

При исследовании вопроса о прямом касании наковален при сжатии тонких пленок различных полимеров были проделаны опыты с многослойными образцами на примере полиимидных пленок толщиной 20 мкм. Для таких образцов p_{kp} составляло 1 ГПа. Были приготовлены образцы, состоящие из семи полиимидных пленок толщиной 20 мкм, разделенных слоями медной или алюминиевой фольги. Оказалось, что для таких многослойных образцов p_{kp} с точностью 15% совпадало с p_{kp} для однослоиного образца; в то же время полимерную пленку толщиной 140 мкм не удалось перевести в высокопроводящее состояние даже при 8 ГПа.

Идея увеличить общую толщину образцов путем создания многослойной конструкции получила свое развитие в смесевых композициях полимерный порошок-мелкодисперсная проводящая добавка. Были исследованы смеси порошкообразных ПТФЭ, ПП, ПЭ, ПВХ, ПАА с порошкообразными С, Cu, Sn, Al, Fe, Ni (содержание проводящих добавок варьировали от 1 до 30 мас. %). Оказалось, что такие композиты при воздействии высокого давления скачкообразно переходят в высокопроводящее состояние. Характерные особенности поведения композитов практически полностью совпадают с зависимостями, описываемыми поведение тонких полимерных пленок

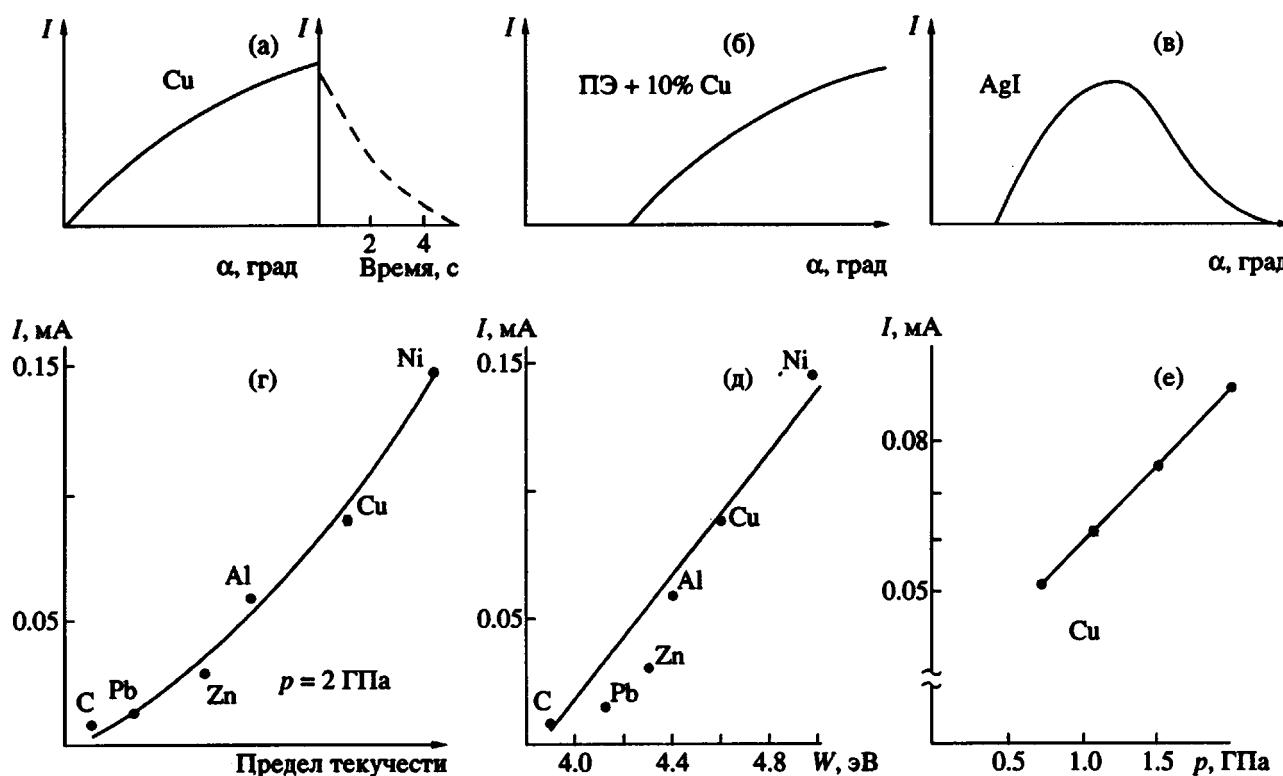


Рис. 20. Зависимости величины деформационного тока от угла поворота наковален (а - в), от предела текучести металлов (г), от работы выхода электронов (д) и от давления (е).

при сжатии – обратимость перехода, температурные зависимости сопротивления и зависимости p_{kp} от работы выхода электрона из металла проводящей добавки (рис. 19), экспоненциальная зависимость сопротивления образца от толщины и т.д. [89, 90].

При исследовании металлополимерных композитов была обнаружена интересная особенность их поведения – образцы, находившиеся под давлением ниже p_{kp} , удавалось перевести в высокопроводящее состояние путем пластического деформирования; при этом высокопроводящее состояние под давлением сохранялось как минимум несколько суток. При сбросе давления проводимость образцов возвращалась к значениям, характерным для исходных образцов. Последующие циклы сжатия образцов даже спустя 1 сут после пластического течения переводили вещество в высокопроводящее состояние именно при том давлении, при котором они подвергались деформированию, но уже без дополнительных сдвиговых деформаций. Было установлено, что чем ниже было давление по отношению к p_{kp} , тем большей деформации надо было подвергнуть образцы, чтобы перевести их в высокопроводящее состояние.

Как уже отмечалось выше, структурные дефекты в твердых телах являются ловушками электронов. При пластических деформациях струк-

турные дефекты при своем движении увлекают захваченные электроны – этот эффект проявляется в виде деформационных токов [91, 92].

Обработке под давлением до 2 ГПа были подвергнуты следующие металлы – Pb, Zn, Al, Cu, Ni; оказалось, что в процессе пластического течения через образцы протекал электрический ток, максимальная величина которого составляла 0.015; 0.025; 0.06; 0.09; 0.15 мА соответственно. Появление тока в металлах регистрировалось сразу после начала пластического течения, величина его монотонно возрастала, и достигнув предельного значения за 10 - 15 с (угол поворота наковален 60° - 80°), далее не менялась в процессе течения. После остановки вращения наковален величина тока экспоненциально спадала до нуля за 3 - 5 с. При последующем после остановки возобновлении вращения наковален вид зависимости тока от деформации полностью воспроизводился. Величины предельных значений токов для исследованных металлов коррелировали с величинами напряжений течений и работой выхода электрона из этих металлов. При увеличении давления величина тока линейно возрастала [93] (рис. 20).

Совершенно аналогичное поведение наблюдалось в металлополимерных композитах. Если композит перед началом пластического течения уже находился в высокопроводящем состоянии, то протекание тока начиналось сразу при начале де-

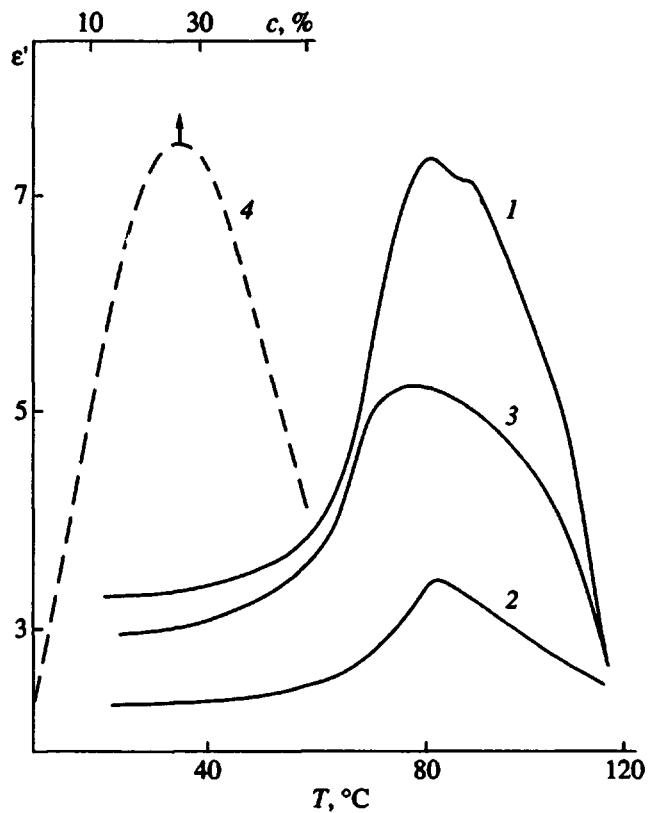


Рис. 21. Зависимость диэлектрической константы от температуры для смеси ПЭ + 20% акриламида после пластического течения при 2 ГПа: 1 – свежий образец, 2 – через 26 сут хранения, 3 – образец во время пластического течения находился в магнитном поле ~ 10 кЭ, 4 – зависимость диэлектрической константы от содержания акриламида в смеси.

формирования. Если же давление было ниже p_{kp} , то протекание электрического тока регистрировали после того как образец под действием сдвиговых деформаций переходил в высокопроводящее состояние. В металлокомпозитах величина тока возрастала с увеличением давления и количества проводящего компонента и уменьшалась с повышением температуры.

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОМ ТЕЧЕНИИ

Среди огромного количества различных веществ, в которых удалось наблюдать химические превращения при пластическом деформировании под высоким давлением, основную часть составляют органические соединения. Наиболее изученным процессом является полимеризация виниловых мономеров [94]. Наряду с этим удалось провести реакции поликонденсации [44], полиприсоединения к активным двойным связям [95] и эпоксидным группам [96, 97], Дильса–Альдера [98, 99], этерификации [100] и некоторые другие.

Для неорганических веществ наиболее характерны реакции восстановления окислов металлов [101, 102], разложения сложных соединений [103, 104], синтез соединений из элементов [101, 105] и образование комплексов [59], образование более плотных модификаций [106].

Известно, что роль дефектов структуры в твердофазных процессах чрезвычайно велика. Одной из характерных особенностей химических процессов при пластическом течении под давлением является то, что они протекают в веществах с чрезвычайно дефектной кристаллической структурой.

Известно также, что уменьшение межатомных и межмолекулярных расстояний при воздействии высокого давления приводит к деформации электронных оболочек атомов и изменению распределения электронной плотности молекул, что вызывает относительное смещение уровней энергии; при этом энергия возбуждения электронных уровней понижается. Об этом свидетельствуют данные спектрального анализа, полученные непосредственно при воздействии на вещества высокого давления.

Возбужденное состояние молекул более поляризовано, чем основное [107]. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в процессе пластического течения величина диэлектрической константы возрастает в 4–5 раз по сравнению со значением в нормальных условиях. Это относится не только к реакционноспособным молекулам, а практически ко всей органике. Приведенный факт означает, что молекулярные орбиты органических веществ находятся в возбужденном (предвозбужденном) состоянии в процессе пластического деформирования.

Для ароматических соединений в ряду бензол–нафталин–антрацен–нафтацен хорошо известно положение основных и возбужденных электронных уровней в нормальных условиях и динамика снижения энергии возбуждения под воздействием высокого давления. Экспериментально показано, что в нафтацене слияние основного и возбужденного уровней происходит при 20 ГПа; при этом вещество меняет окраску, что свидетельствует о протекании химической реакции [108].

В ряду названных веществ были определены “пороговые” значения давления, при которых начинались химические превращения; последние определяли по появлению окраски в образцах, подвергнутых совместному воздействию сдвиговых деформаций и высокого давления. Оказалось, что величина “порогового” давления уменьшается по мере увеличения количества ароматических ядер в исследуемом веществе, т.е. изменяется симбатно с изменением положения возбужденных уровней в ряду выбранных веществ.

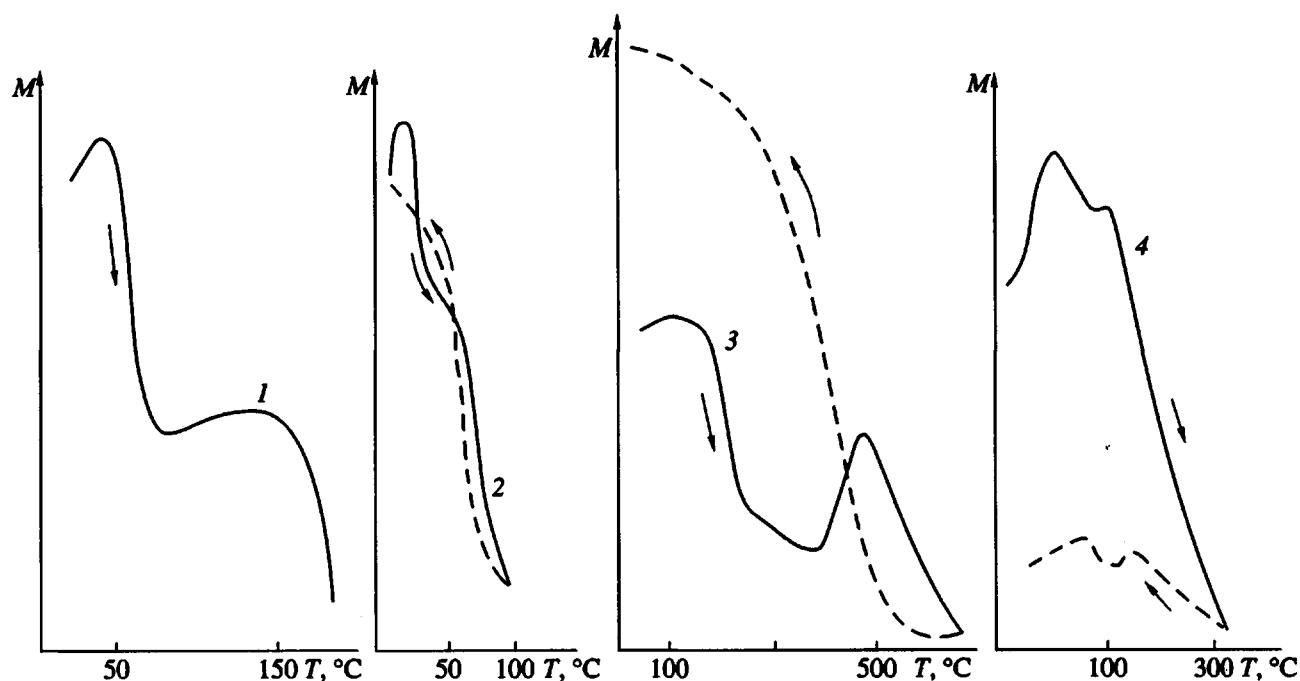


Рис. 22. Температурные зависимости магнитных моментов в смесях ПЭ + акриламид (1), медь + + акриламид (2), графит + ПС (3) и медь + цинк (4).

Уменьшение энергии возбуждения электронных уровней, вызванное воздействием одного только высокого давления, не превышает 20% от величины энергии, необходимой для возбуждения.

“Пороговые” давления, определенные для ряда линейной конденсированной ароматики, удивительно близки к тем давлениям, при которых в этих веществах на зависимостях напряжения течения от давления проявляются изломы. Анализ данных об изломах на зависимостях напряжения течения от давления и химической активности различных веществ показал, что интенсивное протекание химических реакций наблюдается при давлениях выше давления, при котором проявляется излом.

Для всех перечисленных химических процессов характерно то, что они протекают только в процессе пластического деформирования; воздействие одного только высокого давления при комнатной температуре не приводит к каким-либо изменениям; все процессы протекают без катализаторов и инициаторов; глубина конверсии может достигать 90 - 98%; протекание процесса слабо зависит от скорости деформирования и определяется только суммарной величиной деформации (углом поворота наковален); для процессов как в органических, так и в неорганических веществах характерна крайне слабая температурная зависимость – кажущаяся энергия активации составляет всего лишь 0.5 - 1 кДж/моль; повышение давления приводит к увеличению скорости

химических процессов, которое описывается одним и тем же уравнением

$$C_p = C_0 \exp(aP),$$

где C_p – глубина конверсии при данном давлении; a – константа, значение которой составляет 4.8×10^{-3} ГПа⁻¹.

Химические превращения в веществах различных классов, которые могут существенно отличаться друг от друга механизмом процесса, причем часть из них в обычных условиях либо не идет вообще, либо идет только в присутствии катализаторов, невозможно объяснить на основе обычных представлений о реакционной способности. Основным вопросом в этом смысле является вопрос о механизме перехода механической энергии в энергию электронных возбуждений. В работе [104] была предложена гипотеза о электрон-фононном взаимодействии в процессе пластического течения, а в работе [109] высокую реакционную способность объясняли возникновением флуктуаций энергии при релаксации упругой энергии, запасенной в твердом теле в процессе деформирования.

В процессе пластического течения под давлением в твердых телах различной химической природы формируется структура, для которой характерны чрезвычайно малые размеры кристаллографически упорядоченных областей. В этом случае поверхность таких частиц является сосредоточием структурных дефектов. В обычных твердых телах соотношение числа внутренних

атомов и лежащих на поверхности несомненно в пользу внутренних. Но при сильном измельчении зерен это соотношение резко меняется. Если учесть, что структурные дефекты являютсяловушками электронов, то вполне реально возникновение следующей структуры – кристаллографически упорядоченное ядро, обедненное электронами, и граница, содержащая большое количество структурных дефектов, несущая отрицательный заряд за счет захваченных электронов. Подобная структура должна быть метастабильной, так как захваченные электроны находятся не в основном состоянии, а в возбужденном благодаря энергии, подводимой в процессе пластического деформирования. В подобной структуре между составляющими ее элементами возможно возникновение обменного взаимодействия, а возможна и коллективизация захваченных электронов. По-видимому, следствием таких процессов при пластическом течении является возникновение диэлектрической [110] (рис. 21) и акустической аномалий [111] в смесях ПЭ с акриламидом, которые наблюдали после обработки образцов под давлением.

Возможно, что и ферромагнитные свойства, которые обнаруживаются в различных образцах после пластического течения, являются остаточными проявлениями тех процессов взаимодействия, которые имеют место в процессе пластического течения [112 - 115] (рис. 22).

Как видно из этого обзора, многие идеи и конкретные результаты в области открытия и изучения химических реакций при деформации твердых тел связаны с именем Н.С. Ениколопова. Область эта и сегодня представляет большой интерес для исследователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bridgman P.W. // Phys. Rev. 1935. V. 48. № 9. P. 825.
2. Lawson A.W., Ting-Yuan Tang // Phys. Rew. 1949. V. 76. № 2. P. 301.
3. Bridgman P.W. // Proc. American Acad. Arts Sci. 1952. V. 81. P. 165.
4. Лихтер А.И., Рябинин Ю.Н., Верещагин Л.Ф. // Журн. эксперим. и теоретич. физики. 1957. Т. 33. № 3. С. 610.
5. Евдокимова В.В. // Успехи физ. наук. 1966. Т. 88. № 1. С. 93.
6. Гоникберг М.Г. // Химическое равновесие и скорости реакций при высоких давлениях. М.: Химия, 1969.
7. Жаров А.А. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1973. Т. 18. № 1. С. 73.
8. Radcliffe S.V., Warlimont H. // Phys. Stat. Solid. 1964. V. 7. № 2. P. k67.
9. Дмитриев В.Н., Потапов Л.П., Ширяев П.П. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 206. № 5. С. 1093.
10. Hanafee J.E. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. № 11. P. 4284.
11. Барбашов В.И., Стрельцов В.А., Ткаченко Ю.Б. // Физика твердого тела. 1982. Т. 24. № 4. С. 1187.
12. Жорин В.А., Лившиц Л.Д., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 1. С. 110.
13. Кевдина И.Б., Жорин В.А., Шантарович В.П., Гольданский В.И., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 2. С. 202.
14. Жорин В.А., Шашкин Д.П., Ениколопян Н.С. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 12. С. 3052.
15. Жорин В.А., Шашкин Д.П., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 144.
16. Жорин В.А., Максимычев А.В., Кушнерев М.Я., Шашкин Д.П., Ениколопян Н.С. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 58. № 11. С. 2772.
17. Жорин В.А., Киссин Ю.В., Луизо Ю.В., Фридман Н.М., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2677.
18. Жорин В.А., Марченко Г.Н., Жбанков Р.Г., Шанина О.Т., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 712.
19. Жорин В.А., Федоров В.Б., Хакимова Д.К., Галкина Е.Г., Татьянин Е.В., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 285. № 6. С. 1447.
20. Жорин В.А., Грознов И.Н., Киреев Н.В., Михайлов Н.Н., Смирнова М.Н., Гольданский В.И., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 2. С. 394.
21. Larsen H.A., Drickamer H.G. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 1643.
22. Крючков А.Н., Жорин В.А., Лалаян С.С., Прут Э.В., Никольский В.Г., Буднищий Ю.М., Акутин М.С., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 184.
23. Белуга Я.М., Жорин В.А., Иванов В.В., Быков В.Н., Эпштейн Я.В., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 135.
24. Жорин В.А., Сапрыгин О.Н., Барашкова И.И., Литвинов В.М., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1311.
25. Жорин В.А., Миронов Н.А., Никольский В.Г., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. № 5. С. 1153.
26. Бадаев А.С., Жорин В.А., Перепечко И.И., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 5. С. 1148.
27. Жорин В.А., Годовский Ю.К., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 953.
28. Жорин В.А., Волкова А.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1868.
29. Жорин В.А., Макаров В.А., Козлова О.С., Голиков В.А., Потапов Л.П. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 3. С. 646.
30. Жорин В.А., Дуроченко А.М., Малиночка Е.Я., Чужко Р.К., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 6. С. 1400.
31. Жорин В.А., Малкин А.Я., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 4. С. 820.
32. Zhorin V.A., Shashin D.P., Enikolopian N.S. // Phys. Stat. Sol. A. 1985. V. 89. P. 437.

33. Жорин В.А., Усиченко В.М., Будницкий Ю.М., Акутин М.С., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1889.
34. Гоникберг М.Г., Петров А.А., Анели Дж.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. № 6. С. 1090.
35. Гоникберг М.Г., Шаховской Г.П., Петров А.А. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 10. С. 2510.
36. Гоникберг М.Г., Петров А.А., Анели Дж.Н., Наховской Г.П., Яковлев И.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 3. С. 486.
37. Фролов А.П., Верещагин Л.Ф., Родионов К.П. // Физика твердого тела. 1962. Т. 4. С. 1608.
38. Жорин В.А., Максимычев А.В., Пономаренко А.Т., Ениколопян Н.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 10. С. 2256.
39. Страумал Б.Б., Клингер Л.М., Швинглерман Л.С. // Физика твердого тела. 1983. Т. 25. № 7. С. 2085.
40. Барашкова И.И., Дадали А.А., Алиев И.И., Жорин В.А., Коварский А.Л., Вассерман А.М., Бучаченко А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 840.
41. Жорин В.А., Жаров А.А., Киссин Ю.В., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 3. С. 647.
42. Джардемалиева Г.И., Жорин В.А., Ислева И.Н., Помогайло А.Д., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 3. С. 654.
43. Соловьев А.Б., Жорин В.А., Ениколопян Н.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 3. С. 717.
44. Жорин В.А., Чеснокова А.Е., Берестнева Г.Л., Коршак В.В., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 140.
45. Жорин В.А., Алексеев Н.И., Грозднов И.Н., Кузнеццов В.Д., Бакман А.С., Нагорный В.Г., Гольданский В.И., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 2. С. 391.
46. Жорин В.А., Никифоров Г.А., Христюк А.Л., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 3. С. 650.
47. Рочев В.Я., Кукушкина Л.Б., Жорин В.А., Стукан Р.А., Квачева Л.Д., Новиков Ю.Н., Вольгин М.Е., Гольданский В.И., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 4. С. 1400.
48. Вольева В.Б., Христюк А.Л., Жорин В.А., Архипов И.Л., Стукан Р.А., Ершов В.В., Ениколопян Н.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 2. С. 476.
49. Жорин В.А., Зеленецкий А.Н., Соловьев А.Б., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 10. С. 866.
50. Индолева Е.Л., Жорин В.А., Зеленецкий А.Н., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 338.
51. Жорин В.А., Шаулов А.Ю., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 11. С. 841.
52. Исаев А.Ф., Жорин В.А., Туманов В.В., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 1. С. 6.
53. Жорин В.А., Киссин Ю.В., Фридман Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 1. С. 118.
54. Жорин В.А., Мирнов Н.А., Никольский В.Г., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 397.
55. Филлипов В.В., Жорин В.А., Крючков А.Н., Никольский В.Г., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 3. С. 659.
56. Жорин В.А., Миронов Н.А., Александрова Т.А., Крючков А.Н., Никольский В.Г., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 8. С. 606.
57. Жорин В.А., Кулаков В.В., Миронов Н.А., Никольский В.Г., Чеботаревский А.Э., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 960.
58. Неверов В.В., Буров В.Н. // Изв. Сибирского отделения АН СССР. Сер. хим. 1979. Т. 4. № 9. С. 3.
59. Жорин В.А., Нефедьев А.В., Линский В.Н., Новиков Ю.Н., Стукан Р.А., Гольданский В.И., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256. № 3. С. 598.
60. Жорин В.А., Макарова И.Ф., Ген М.Я., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 2. С. 405.
61. Бацанов С.С., Бокарев В.П., Бокарева О.М., Амин В.П. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 9. С. 2336.
62. Неверов В.В., Буров В.Н., Житников П.П. // Изв. Сибирского отделения АН СССР. Сер. хим. 1983. Т. 5. № 12. С. 54.
63. Бокарев В.П., Бокарева О.М., Бацанов С.С. // Журн. неорганич. химии. 1985. Т. 30. № 5. С. 1249.
64. Лаповок В.Н., Новиков В.И., Свирида С.В., Семенихин А.Н., Трусов Л.И. // Физика твердого тела. 1983. Т. 25. № 6. С. 1846.
65. Лаповок В.Н., Новиков В.И., Свирида С.В., Семенихин А.Н., Трусов Л.И. // Физика металлов и металловедение. 1984. Т. 57. № 4. С. 719.
66. Лариков Л.Н., Фальченко В.М., Мазанко В.Ф., Гуревич С.М., Харченко Г.К., Игнатенко А.И. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 5. С. 1073.
67. Лариков Л.Н., Фальченко В.М., Герцикен Д.С., Хренов К.К., Чудаков В.А. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 2. С. 312.
68. Mazzone G.; Montone A.; Antisari M.; Vittori // Phys. Rev. Letters. 1990. V. 65, № 16. P. 2019.
69. Спицын В.И., Агафонова Л.А., Саракелян В.С., Дудкин Л.Д., Коломоец Н.В., Соколов О.Б., Цыпин М.И. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 3. С. 569.
70. Гостомельский В.С., Гойтбурд А.Л. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 2. С. 336.
71. Бацанов С.С., Доронин Г.С., Мороз Э.М., Овсянникова И.А., Рябинина О.И. // Физика горения и взрыва. 1969. Т. 5. № 2. С. 283.
72. Бацанов С.С., Мороз Э.М., Ручкин Е.Д., Лазарева Е.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 10. С. 2323.
73. Бацанов С.С., Бокарев В.П., Дорогова Г.В. // Журн. неорганической химии. 1985. Т. 30. № 1. С. 246.
74. Bridgman P.W. // Proc. American Acad. Arts Sci. 1943. V. 74. P. 425.

75. Bridgman P.W. // Proc. American Acad. Arts Sci. 1953. V. 81. P. 165.
76. Дрикамер Х. Твердые тела под высоким давлением. М.: Мир, 1966.
77. Максимычев А.В., Жорин В.А., Пономаренко А.Т., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241. № 1. С. 141.
78. Жорин В.А., Бешенко С.И., Берлин Ю.А., Ениколопян Н.С. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 7. С. 1799.
79. Ениколопян Н.С., Жорин В.А., Берлин Ю.А., Бешенко С.И. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 1. С. 146.
80. Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 3. С. 616.
81. Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 1. С. 119.
82. Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Даниелян Н.Г., Жорин В.А., Ениколопян Н.С. // Хим. физика. 1983. № 10. С. 1447.
83. Берлин Ю.А., Даниелян Н.Г., Бешенко С.И., Жорин В.А., Михаеленко С.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 347.
84. Жорин В.А., Бешенко С.И., Макарова Л.И., Шерле А.И., Берлин Ю.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 551.
85. Ениколопян Н.С., Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 33. № 10. С. 508.
86. Berlin Yu.A., Beshenko S.I., Zhorin V.A., Enikolopian N.S., Ovchinnikov A.A. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 83. № 3. P. 564.
87. Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Овчинников А.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 6. С. 1386.
88. Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 4. С. 911.
89. Ениколопян Н.С., Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 6. С. 1400.
90. Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 2. С. 364.
91. Гутман Э.М. // Механохимия металлов и защита от коррозии. М.: Металлургия, 1981. С. 106.
92. Осипьян Ю.А., Петренко В.Ф. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1975. Т. 69. № 4(10). С. 1362.
93. Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. С. 1154.
94. Жаров А.А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 236.
95. Соловьева А.Б., Жорин В.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240. № 1. С. 125.
96. Жорин В.А., Зеленецкий А.Н., Соловьева А.Б., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 10. С. 866.
97. Индолева Е.Л., Жорин В.А., Зеленецкий А.Н., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 338.
98. Абрамов В.С., Жаров А.А., Жулин В.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 4. С. 965.
99. Абрамов В.С., Жаров А.А., Жулин В.М. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 5. С. 1127.
100. Яковлева И.И., Жаров А.А., Жулин В.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 9. С. 2174.
101. Бриджмен П.В. // Новейшие работы в области высоких давлений. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. С. 240.
102. Зубова Е.В., Коратцева Л.А. // Журн. физ. химии. 1956. Т. 32. № 12. С. 1576.
103. Larsen H.A., Drickamer H.G. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 1249.
104. Зубова Е.В., Апарников Г.Л. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. № 5. С. 1150.
105. Зубова Е.В., Бурдина К.П. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 197. № 5. С. 1055.
106. Верещагин Л.Ф., Зубова Е.В., Буренкова Л.И., Ревин Н.И. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. № 1. С. 72.
107. Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А. // Дополнительные моменты в органической химии. М.: Химия, 1968. С. 240.
108. Drickamer H.G. // Pure and Appl. Chem. 1975. V. 43. № 3. P. 379.
109. Ениколопян Н.С. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 9. С. 2289.
110. Жорин В.А., Макаревская Е.В., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 6. С. 1385.
111. Жорин В.А., Волкова А.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1868.
112. Жорин В.А., Махоткин В.С., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 3. С. 202.
113. Жорин В.А., Махоткин В.Е., Фрадков В.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 6. С. 1404.
114. Цапин А.И., Жорин В.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 4. С. 924.
115. Жорин В.А., Махоткин В.Е., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 3. С. 199.

Processes Accompanying Plastic Flow under High Pressure in Polymers and Low-Molecular Substances (Review)

V. A. Zhorin

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract – Combined action of high pressures and shear stresses drives solids of various chemical nature into the condition of plastic flow, which is accompanied by the appearance of a considerable amount of structural defects. The treatment leads to the formation of an ultradispersed state in a solid, irrespective of its being crystalline or amorphous. This state is characterized by the existence of crystalline regions with a characteristic size of 30 - 50 Å in addition to an amorphous phase. The change in the crystal structure of solids is accompanied by modification of their electronic properties, as manifested by variation of the electrophysical parameters of organic semiconductors and insulators, the appearance of deformation-induced currents in metals and metal-like composites, and the onset of chemical transformations. A nonmonotonic pressure dependence of the yield strength in organic compounds also indicates the presence of transition processes in the electronic subsystem of solids during plastic flow under high pressure.

3*