

УДК 541.64:539.3

АРИЛИНДАНДИОНЫ – СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРОВ¹

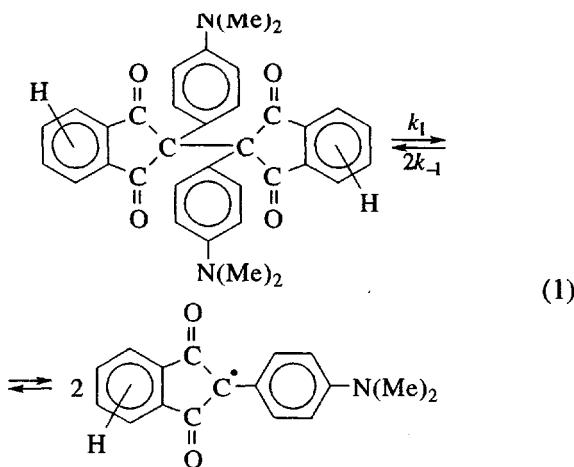
© 1998 г. А. Л. Коварский*, М. И. Моторнов**, Л. М. Писаренко**, В. В. Каспаров*, Э. Ф. Олейник**

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 11.03.98 г.
Принята в печать 08.04.98 г.

Мы обнаружили, что димеры *пара*-замещенных 2-арилиндан-1,3-дионов (АИД) являются индикаторами сдвиговой деформации в твердых полимерах. Такое поведение АИД обусловлено появлением в зонах локальной сдвиговой деформации твердого тела повышенной концентрации радикалов в соответствии с равновесием [1]



Образующиеся радикалы легко обнаруживаются методами ЭПР и УФ-спектроскопии. Равновесие (1) исследовано при нагревании и фотолизе в растворах [2], а также при механической обработке порошков АИД [3].

Чувствительность АИД к сдвиговой компоненте тензора деформаций видна из следующих простых экспериментов. АИД вводили в атактический ПС из раствора в толуоле. ЭПР показывает присутствие в стеклообразном ПС радикалов (одиночная линия шириной 13–14 Гц с *g*-фактором 2.0034), концентрация которых $\sim 2 \times 10^{-6}$ моль/кг. При нагревании ПС выше T_c концентрация радикалов растет, а сигнал ЭПР расщепля-

ется на 9 компонент СТС. При понижении температуры ниже T_c исходный сигнал и концентрация радикалов полностью восстанавливаются. Затем пленку ПС ($d \sim 300$ мкм) с АИД подвергали деформированию при комнатной температуре в наковальнях Бриджмена. При одноосном сжатии до 200 МПа концентрация радикалов повышалась незначительно (до 20%). Однако при приложении сдвиговой деформации (поворот наковален относительно друг друга) концентрация радикалов существенно возрастала (рис. 1). Чем больше сдвиговая деформация (угол поворота наковален), тем больше наблюдалось радикалов. Исследования, выполненные при гидростатическом давлении 200 МПа, показали полное отсутствие влияния объемного сжатия на радикалообразование. Это позволяет заключить, что гидростатическая компонента тензора деформаций не влияет на процесс радикалообразования, в то время как девиаторная компонента влияет на равновесие (1) очень сильно, сдвигая его вправо. В то же время деформирование пленки ПС без АИД не приводит к появлению радикалов. Парамагнитные

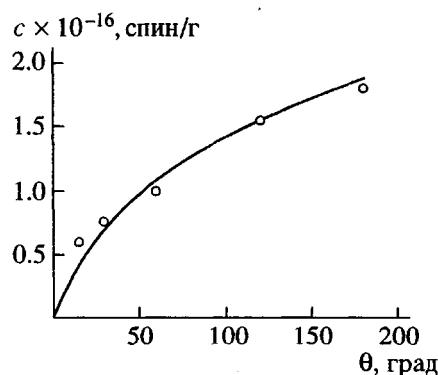


Рис. 1. Зависимость концентрации арилиндандионовых радикалов от угла поворота наковален при давлении сжатия $p = 100$ МПа и $T = 298$ К.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32762а).

датчики, реагирующие на шаровую компоненту тензора деформации, хорошо известны. Это стабильные нитроксильные радикалы, позволившие получить детальную информацию о процессах объемного сжатия полимеров [4].

Необходимо также отметить, что образцы ПС + АИД после сдвига приобретают ярко-зеленую окраску. Такой цвет характерен для radicalной формы АИД [1–3, 5]. Это значит, что АИД могут служить оптическим детектором на появление в твердых телах локализованных областей сдвиговой деформации. Деформация в твердых полимерах при $T_{\text{деф}} < T_c$ протекает в основном гетерогенно, локализуясь в узких полосах сдвига или в крейзах [6]. Изменение цвета АИД при сдвиге позволяет обнаруживать локализацию областей сдвига на ранних стадиях их зарождения, что дает возможность получить более подробные сведения о процессах локализации неупругих деформаций в твердых полимерах.

Насколько нам известно, низкомолекулярные парамагнетики не использовались до сих пор в ка-

честве датчиков деформации сдвига твердых полимеров. Мы рассчитываем, что использование спинового зонда АИД даст новую информацию о деформационных процессах в твердых полимерах и композитах с полимерной матрицей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Писаренко Л.М., Никулин В.И., Гагарина А.Б., Рогинский В.А., Эмануэль Н.М. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 3. С. 641.
- Писаренко Л.М., Гагарина А.Б., Рогинский В.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 8. С. 1734.
- Писаренко Л.М., Никулин В.И., Худяков И.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 12. С. 2861.
- Kovarskii A.L. // High Pressure Chemistry and Physics of Polymers / Ed. by Kovarskii A.L. Boca Raton: CRC-Press, 1994. P. 117.
- Motyakin M.B., Pisarenko L.M., Schuler P., Stegmann H.B. // Magn. Res. Chem. 1995. V. 33. P. 471.
- Bowden P.B. // The Physics of Glassy Polymers / Ed. by Haward R. London: Appl. Sci. Publ., 1973. P. 279.