

УДК 541.64:539.3

## ПРИМЕНЕНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ ДАТЧИКОВ ИНФОРМАЦИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ<sup>1</sup>

© 2001 г. М. И. Моторнов\*, А. Л. Коварский\*\*, В. В. Каспаров\*\*,  
Л. М. Писаренко\*, Э. Ф. Олейник\*

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

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

Поступила в редакцию 11.07.2000 г.  
Принята в печать 16.01.2001 г.

Методом ЭПР изучены концентрация и подвижность свободных радикалов, возникающих при распаде арилинданового димера, растворенного в ПММА и ПС, при пластической деформации последних в наковальнях Бриджмена. Распад арилинданового димера на свободные радикалы наиболее интенсивно происходит в зонах локализации сдвиговой пластической деформации. Концентрация радикалов растет с повышением степени деформации (угла поворота одной наковальни относительно другой), достигая насыщения при углах 50°–70°. Установлено, что скорость гибели радикалов арилинданового димера заметно возрастает при приложении к образцу сдвиговой пластической деформации. Обнаружено существование двух типов радикалов с разными константами гибели, что отражает неоднородность пластического течения в полимерных стеклах. Результаты свидетельствуют о том, что арилиндановый димер может быть использован для количественного изучения локализации сдвиговых деформаций в твердых полимерах и неполимерных телах.

### ВВЕДЕНИЕ

Как мы уже сообщали ранее [1], арилиндановые димеры (АИД) можно использовать в качестве датчиков информации о сдвиговой компоненте деформации твердых полимеров. Использование АИД основано на их способности обратимо распадаться на радикалы [2]. Оказалось, что в зонах локализации сдвиговой деформации твердого тела создается повышенная концентрация радикалов АИД, которая легко может быть зарегистрирована по спектрам ЭПР. Существующие методы анализа локализации сдвиговых деформаций весьма ограничены. Локализация деформаций при одноосных растяжении и сжатии происходит обычно в виде об-

разования достаточно узких зон, а затем полос сдвига, которые удается наблюдать на поверхности неупруго деформированных образцов стеклообразных полимеров микроскопическими методами (оптическая, электронная и атомносиловая микроскопия). Для наблюдения за локальными зонами сдвига в массе образца необходимо получать и изучать микроскопические срезы деформированного образца, что существенно ограничивает и затрудняет наблюдение за зонами сдвига.

Метод, основанный на наблюдении за образовавшимися в локализованной области сдвига радикалами, свободен от этих недостатков. Широко используемые для исследования локальных молекулярных движений спиновые зонды – стабильные нитроксильные радикалы дают информацию только о шаровой составляющей тензора деформации [3]. Сдвиговая деформация и развивающе-

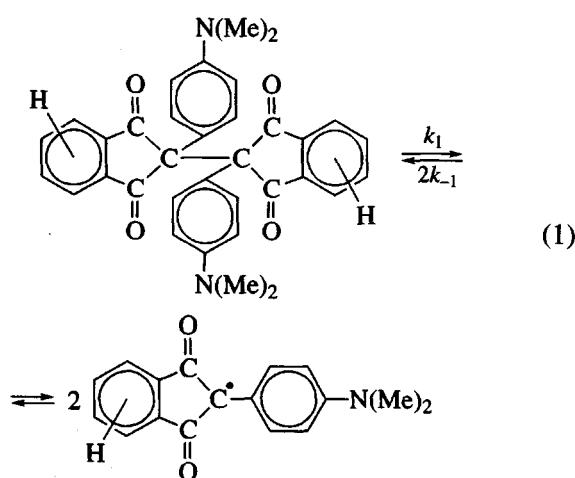
<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 99-03-33395 и 00-03-33133) и фонда INTAS (грант 97-1936).

E-mail: kovar@sky.chph.ras.ru (Коварский Александр Львович).

ется в связи с ней пластическое течение материала не приводит к изменениям в спектрах ЭПР спиновых зондов [4].

Цель настоящей работы – экспериментальное обоснование и развитие применения АИД для исследования деформаций в твердых стеклообразных полимерах. Исследовали ПС и ПММА, подвергнутые пластической деформации сдвига в наковальнях Бриджмена.

В работах [2, 5, 6] показано, что распад димера 2,2'-бис-(4-диметиламинофенил)индан-1,3-диона на свободные радикалы происходит обратимо в растворе и в твердой фазе



Термодинамические параметры обратимого распада системы димер–свободные радикалы равны  $\Delta H^\circ = 80.8$  кДж/моль,  $\Delta S^\circ = 95.5$  кДж/моль град,  $K_p = 0.4 \times 10^{-9}$  моль/л (бензол, 20°C);  $\Delta H^\circ = 73.3$  кДж/моль,  $\Delta S^\circ = 88.4$  кДж/моль К,  $K_p = 4.4 \times 10^{-9}$  моль/л (ацетонитрил, 20°C). Данные РСА димера [5] дают ответ на вопрос о причине низкого значения энергии активации центральной разрываемой связи С–С. Молекула димера имеет скрещенную конформацию из-за стericеских затруднений, возникающих при взаимодействии атомов кислорода карбонильных групп двух половин димера. Возникающие напряжения приводят к удлинению всех углеродных связей центральной части молекулы. Кроме того, атом азота диметиламиногруппы (электронный заместитель) образует единую со-пряженную систему с бензольным кольцом, что способствует увеличению термодинамической стабильности радикалов и к повышению электронной плотности на атомах углерода центральной связи. Вследствие этого возникает дополнительное ослабление стericеских напряженной центральной угле-

родной связи в результате электростатических сил отталкивания, и как следствие, облегченный распад димера на радикалы. Таким образом, совокупность стericеских и электростатических факторов приводит к низкому значению энергии разрыва центральной углеродной связи, составляющей 71–84 кДж/моль в зависимости от природы растворителя.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ВЕЩЕСТВ

Исследовали образцы атактического блочного ПС с плотностью 1.05 г/см<sup>3</sup>,  $T_c = 373$  К и ПММА в виде не пластифицированного оргстекла марки СТ-1,  $T_c = 378$  К.

Для получения твердых образцов ПС и ПММА с требуемой концентрацией АИД последний растворяли в толуоле и хлороформе при комнатной температуре, затем в полученные растворы АИД помещали гранулы ПС и ПММА. Из полученных растворов полимеров отливали тонкие пленки толщиной около 300 мкм с последующей их сушкой в вакууме при 333 К. При этой температуре термического распада димера на радикалы не происходит. Концентрация АИД в полимерах составляла  $1.6 \times 10^{-2}$  моль/л.

Деформацию пленок ( $d = 4$  мм) осуществляли на наковальнях Бриджмена в прессе приложении одноосного внешнего давления  $p = (50–100) \pm 5$  МПа вдоль оси наковален при комнатной температуре. Поворот верхней наковальни относительно нижней осуществляли на углы до 180° с постоянной скоростью 25 град/с. После разгрузки деформированные образцы, которые сохраняли при этом остаточную сдвиговую деформацию, помещали в открытую стеклянную ампулу для ЭПР-исследований.

Спектры регистрировали на спектрометре "Bruker" (модель ER-200), оснащенном системой термостатирования. Спектры образцов регистрировали через 5–7 мин после приложения сдвиговой деформации. Концентрацию свободных радикалов определяли сравнением с эталоном ДФПГ с ошибкой в 50%. Изменение концентрации радикалов регистрировали по изменению интенсивности линий в спектре с точностью 5%.

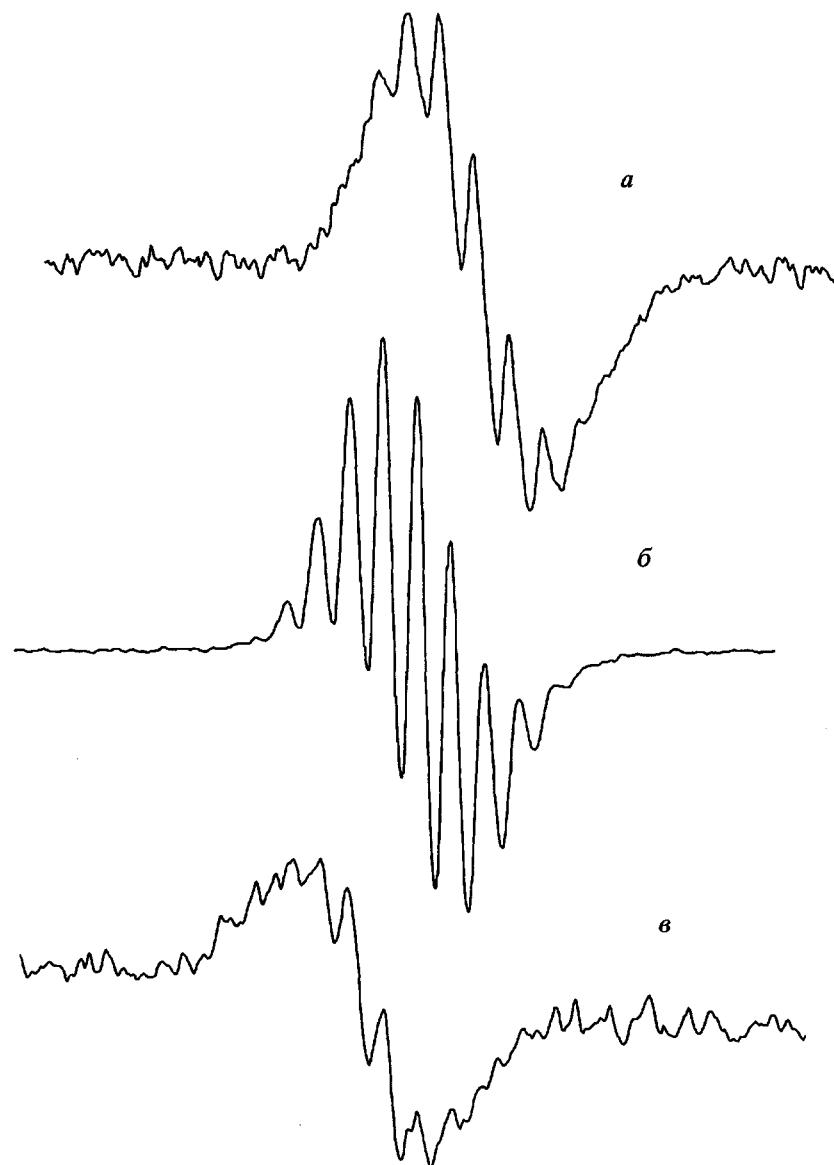


Рис. 1. ЭПР-спектры АИД-радикалов в ПС (а, б) и ПММА (в) при 373 (а) и 423 К (б, в).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Образование радикалов при нормальном давлении*

Спектры ЭПР свободных радикалов АИД в жидкости состоят из 11 линий с шириной каждой  $\sim 0.15$  мТл [5]. Суммарная ширина спектра составляет  $\sim 4$  мТл. В полимерах спектры с хорошо разрешенной СТС наблюдаются только при температурах вблизи  $T_c$  и выше (рис. 1). В ПММА спектры разрешены хуже, чем в ПС. Это связано, по-видимому, с понижением вращательной подвижностью свободных радикалов в ПММА.

Результаты, полученные методом спинового зонда, подтверждают это предположение. Время корреляции вращения зонда тетраметилоксопи-перидина (ТЕМПО) в ПММА при 373 К составляет 10 нс, а в ПС при той же температуре в несколько раз короче – 1.6 нс [4].

При понижении температуры происходит уширение линий и ухудшение разрешения СТС спектров, что связано с понижением вращательной подвижности парамагнитных частиц. В области ниже  $T_c$  сверхтонкая структура смазывается, и в спектрах наблюдается синглет с шириной 1.2–1.4 мТл, в котором слабо проявляется часть линий СТС (рис. 1а).

**Таблица 1.** Концентрация свободных радикалов  $[R^{\cdot}]$ , константа равновесия  $K_p$  и энергия активации  $E$  для реакции (1) распада АИД в полимерах

Вещество	$T, \text{ К}$	$[R^{\cdot}], \text{ спин/г}$	$[R^{\cdot}]/[\text{АИД}]$	$K_p, \text{ моль/кг}$	$E, \text{ кДж/моль}$
ПС	298	$5.9 \times 10^{14}$	$5.9 \times 10^{-4}$	$2.32 \times 10^{-9}$	$166 (T > T_c)$
	373	$3.0 \times 10^{15}$	$3.0 \times 10^{-3}$	$6.0 \times 10^{-8}$	$37.8 (T < T_c)$
	423	$1.2 \times 10^{16}$	$1.2 \times 10^{-2}$	$9.6 \times 10^{-5}$	
	Нагревание при 393 К с последующей закалкой	$1.8 \times 10^{15}$	$1.8 \times 10^{-3}$	$2.16 \times 10^{-8}$	
ПММА	298	$3.5 \times 10^{14}$	$3.5 \times 10^{-4}$	$8.16 \times 10^{-10}$	
	373	$1.3 \times 10^{15}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$1.12 \times 10^{-8}$	$96.9 (T > T_c)$
	423	$8.4 \times 10^{15}$	$8.4 \times 10^{-3}$	$4.7 \times 10^{-7}$	$27.7 (T < T_c)$
Ацетонитрил	293			$4.4 \times 10^{-9}$	73.6

Кинетическое уравнение (1) для скорости реакции распада АИД имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k_1[\text{АИД}] - k_2[R^{\cdot}]^2, \quad (2)$$

где  $[\text{АИД}]$  и  $[R^{\cdot}]$  концентрации АИД и свободных радикалов соответственно. Константа равновесия определяется выражением [4]

$$K_p = 4[R^{\cdot}]^2/[\text{АИД}] \quad (3)$$

Значения  $[R^{\cdot}]$ , определенные по спектрам ЭПР, и  $K_p$ , рассчитанные по уравнению (3), для исследуемых полимеров и низкомолекулярной жидкости (толуол) приведены в табл. 1. Видно, что оба параметра увеличиваются при повышении температуры. При одной и той же температуре (298 К) константа равновесия в жидкости выше, чем в стеклообразных полимерах. Значение  $K_p$  в ПС почти вдвое больше, чем ПММА. Причиной этого является характерный для полимерной матрицы "эффект клетки" [7], зависящий от структуры и свободного объема полимера. Подтверждением являются приведенные выше данные по частотам вращения спиновых зондов – в ПС времена корреляции вращения зонда короче, чем в ПММА.

В табл. 1 представлены также значения энергии активации реакции распада АИД, рассчитанные по уравнению Аррениуса:  $\Delta E = RT^2 \partial \ln K_p / \partial T$ . Значения  $\Delta E$ , представляющие собой разность энергий активации прямой и обратной реакции (1),

при температурах выше  $T_c$  полимеров существенно больше, чем для стеклообразного состояния. Такое различие является характерной чертой для химических реакций в полимерах [8].

При относительно невысоких температурах (до 373–393 К) распад АИД на радикалы полностью обратим – повторное нагревание и охлаждение образцов с невысокой скоростью приводит к восстановлению первоначальной степени диссоциации, характерной для комнатной температуры. Быстро охлаждая в жидким азотом образцы, после нагревания до 393 К, удается заморозить существенно большую долю радикалов. Для ПС число замороженных радикалов превышает их равновесную концентрацию при комнатной температуре втрое (табл. 1). При 423 К наблюдается необратимая гибель радикалов АИД.

Реакции свободных радикалов в жидкостях и полимерах при повышенных температурах достаточно хорошо изучены [7]. Причиной их гибели в насыщенных углеводородах является отрыв атома водорода, а также реакции с дефектами и примесями. Константы скорости гибели радикалов АИД при 423 К составляют 81 кг/моль с в ПММА и 4019 кг/моль с в ПС.

#### Образование радикалов при сдвиговых деформациях

Сдвиговая деформация полимеров на наковальнях Бриджмена приводит к смешению равновесия (1) вправо, т.е. к увеличению степени диссоциации АИД на радикалы. Концентрация радикалов растет

с увеличением угла поворота, достигая предельных значений при относительном угле поворота наковален  $50^\circ$ – $70^\circ$  (рис. 2). Предельная концентрация  $[R^\cdot]_{st}$  увеличивается с ростом давления (табл. 2). Отметим, что такой же характер имеют кривые накопления собственных макрорадикалов полимеров при сдвиговой деформации [9]. Однако предельные значения концентраций полимерных радикалов, а также скорость их появления в процессе деформации в наковальнях Бриджмена в тех же условиях существенно ниже.

Характер зависимостей концентрации радикалов АИД от угла или времени поворота наковален, как показано в работе [9], определяется конкуренцией процессов образования и гибели свободных радикалов.

Уравнение, описывающее кинетику этого процесса, имеет вид

$$[R^\cdot] = [R^\cdot]_{st} \{ [1 - \exp(-bt)] / [1 + \exp(-bt)] \}, \quad (4)$$

где  $[R^\cdot]_{st}$  – предельная концентрация радикалов,  $t$  – время поворота наковален на данный угол,  $b = 2k_d[R^\cdot]_{st} = 2w_0/[R^\cdot]_{st}$ , где  $w_0$  – скорость инициирования,  $k_d$  – константа скорости гибели.

Параметры уравнения (4) для процесса распада АИД на радикалы, а также для образования собственных макрорадикалов ПС и ПММА приведены в табл. 2. Предельные концентрации радикалов АИД, а также скорости их инициирования растут с повышением давления. Значительно более слабая зависимость от давления наблюдается для константы скорости гибели образующихся радикалов. Такие же результаты были получены при исследовании образования и гибели макрорадикалов в полимерах при их деформациях на наковальнях Бриджмена. Значения всех параметров для распада АИД на радикалы –  $w_0$ ,

$[R^\cdot]_{st}$  и  $k_d$  в ПММА выше, чем в ПС. Различия, по нашему мнению, связаны только с различиями в характере пластического течения двух исследуемых полимеров, поскольку в рассматриваемых процессах участвует одна и та же частица – радикал АИД.

Дальнейшая судьба радикалов АИД, образовавшихся в результате деформации, видна из рис. 3. Концентрация парамагнитных частиц убывает со временем, причем кинетическая кривая носит “ступенчатый” характер – начальный участок характеризуется более высоким темпом уменьшения концентрации. Причина состоит, по-видимому, в неравномерном распределении радикалов по образцу, образованием очагов с высокой ло-

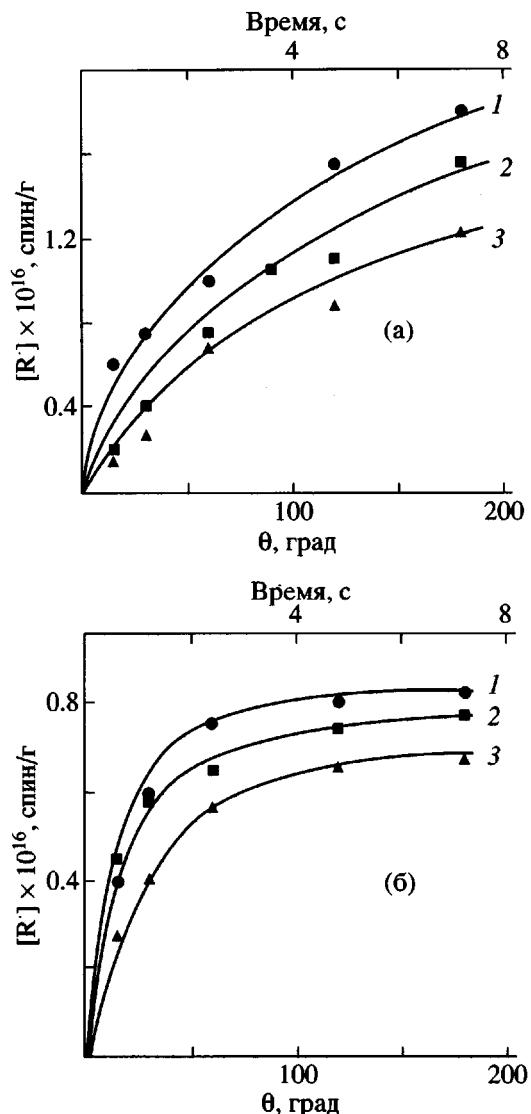


Рис. 2. Зависимости концентрации арилиндан-2-ильных радикалов в ПС (а) и ПММА (б) от угла  $\theta$  поворота наковален при  $T_{\text{деф}} = 298$  К. Давление 100 (1), 75 (2) и 50 МПа (3).

кальной концентрацией радикалов, в которых гибель проходит быстрее. Доля быстро гибнущих радикалов составляет 28%. Эти частицы гибнут при комнатной температуре в течение ~3 ч. Остальные 72% частиц характеризуются константой скорости изотермической гибели  $8.0 \times 10^{-22}$  г/с (0.48 кг/моль с). Можно оценить коэффициент диффузии радикалов АИД, исходя из того факта, что рекомбинация радикалов всегда является процессом, лимитируемым диффузией. В соответствии с уравнением Смолуховского

$$D = k/16\pi r, \quad (5)$$

Таблица 2. Параметры уравнения (4) для распада АИД на радикалы  $[R^\cdot]$ 

Система	$p$ , мПа	$w_0$ , спин/г с	$[R^\cdot]_{st}$ , спин/г	$k_d$ , кг/моль с
ПС + АИД	50	$9.8 \times 10^{13}$	$1.3 \times 10^{16}$	377
	75	$1.2 \times 10^{14}$	$1.6 \times 10^{16}$	415
	100	$2.0 \times 10^{14}$	$1.8 \times 10^{16}$	409
Собственные макрорадикалы ПС	100	—	$3.5 \times 10^{15}$	—
ПММА + АИД	50	$2.3 \times 10^{14}$	$0.64 \times 10^{16}$	7100
	75	$3.2 \times 10^{14}$	$0.76 \times 10^{16}$	7200
	100	$3.8 \times 10^{14}$	$0.87 \times 10^{16}$	7300
Собственные макрорадикалы ПММА	100	$6.2 \times 10^{12}$	$0.14 \times 10^{16}$	857

где  $k$  – константа гибели,  $r$  – радиус частицы.

Ван-дер-Ваальсов объем радикала АИД, рассчитанный методом групповых вкладов [10], составляет  $\sim 250 \text{ \AA}^3$ . Отсюда радиус радикала  $\sim 4 \text{ \AA}$ . Коэффициент диффузии в соответствии с уравнением (5) равен:  $4.0 \times 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$ . В литературе имеется весьма ограниченный набор данных по коэффициентам диффузии частиц такого размера, и поэтому сопоставления затруднены. Приведенные в работе [11] значения  $D$  для диффузии бензола в ПС при 293 К, составляют  $1.26 \times 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ . Учитывая, что объем радикала АИД в 3 раза боль-

ше, чем бензол, а также экспоненциальную зависимость коэффициентов диффузии от объема частиц [12], полученные значения  $D$  можно считать разумными.

В исследованных в настоящей работе процессах деформации полимеров на наковальнях Бриджмена при одноосном сжатии наиболее резкое увеличение концентрации радикалов наблюдается при небольших значениях угла поворота (до  $50^\circ$ – $70^\circ$ ). При больших углах поворота скорости образования и рекомбинации радикалов становятся равными, и процесс выходит на стационарный режим. Основным параметром, определяющим количество образующихся радикалов при деформации, является энергия, передаваемая образцу. Работа, совершаемая при повороте наковален с постоянной скоростью, должна быть пропорциональна давлению сжатия  $p$ , углу поворота  $\theta$  и параметру, характеризующему податливость материала, т.е. модулю сдвига  $G$ . Таким образом

$$[R^\cdot] \sim cp\theta G, \quad (6)$$

где  $c$  – коэффициент. Величина  $G$  равна  $8 \times 10^9 \text{ Н}/\text{м}^2$  для ПС и  $6 \times 10^9 \text{ Н}/\text{м}^2$  для ПММА [13].

Рисунок 4 представляет собой трансформацию рис. 2 в координатах уравнения (6). Видно, что зависимости концентрации радикалов от произведения  $p\theta G$  хорошо укладываются на единую кривую для каждого из изученных полимеров. Различие в ходе кривых между двумя полимерами связано, по-видимому, с точностью определения

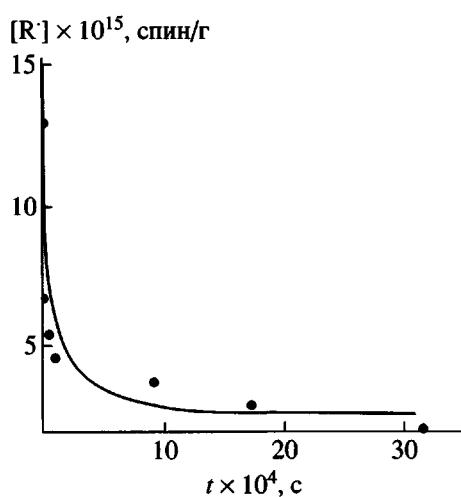


Рис. 3. Кинетика спада концентрации арилиндан-2-ильных радикалов в деформированном ПС после снятия нагрузки.  $T = 298 \text{ K}$ .

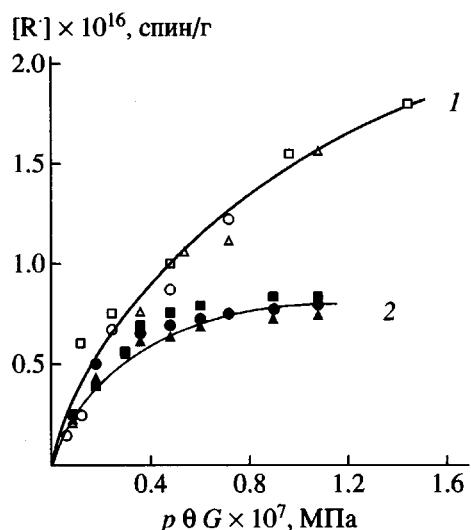


Рис. 4. Зависимость концентрации арилиндан-2-ильных радикалов при 298 К от произведения  $p\theta G$  при повороте наковален в ПС (1) и в ПММА (2).

модуля сдвига и его изменением при высоком значении давления сжатия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящего исследования свидетельствуют о том, что арилиндановые димеры можно успешно применять в качестве молекулярных датчиков информации о сдвиговой компоненте деформации полимерных веществ. В качестве параметров, характеризующих величину сдвиговой деформации и долю материала, вовлеченного в этот процесс, можно использовать увеличение числа свободных радикалов АИД  $[R]$ , степени диссоциации  $[R]/[AID]$  или константы равновесия  $K_p$ . Как было показано в работе [1], объемное сжатие полимера по крайней мере до 200 МПа не вызывает изменения концентрации радикалов АИД. Следовательно, с помощью АИД в твердых полимерах регистрируется только сдвиговая компонента деформации, ответственная за пластическое течение материала. Такие процессы характерны, например, для одноосной деформации сжатия и растяжения. В отличие от собственных макрорадикалов полимеров, образование которых также зависит от прилагаемого усилия сжатия и угла поворота наковален относительно друг друга [9], при использовании АИД мы имеем дело во всех исследуемых объектах с одной и той же химической связью. Эта связь характеризуется низкой энергией диссоциа-

ции, что обеспечивает более высокую концентрацию свободных радикалов, чем в случае разрыва связей в макромолекулах, и определяет чувствительность этого метода.

Отметим, что пластическое течение, которое развивается при деформации полимеров под высоким давлением сжатия, начиная с минимальных углов поворота наковален [14, 15], приводит к многократному увеличению скорости гибели радикалов. Так, например, для ПС и ПММА константы скорости изотермической гибели при 423 К составляют 81 кг/моль с и 4019 кг/моль с соответственно, а в условиях пластической деформации значения  $k_d$  для этих полимеров лежат в диапазоне  $3 \times 10^2 - 7 \times 10^3$  кг/моль с уже при комнатной температуре. Причина состоит в том, что при изотермической гибели в нормальных условиях величина константы обеспечивается медленным процессом самодиффузии частиц, тогда как при пластическом течении она зависит от скорости молекулярного перемешивания в зонах пластического течения. Частота парных встреч при этом резко возрастает.

Что касается существования в деформированных полимерах двух типов радикалов с разными константами гибели, данный факт может отражать существенную неоднородность пластической деформации по образцу. Однако этот вопрос требует дальнейших исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коварский А.Л., Моторнов М.И., Писаренко Л.М., Каспаров В.В., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 8. С. 1407.
2. Писаренко Л.М., Гагарина А.Б., Рогинский В.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 12. С. 2861.
3. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
4. Kovarski A.L. Spin Probes and Labels. A Quarter of a Century of Application to Polymer Studies. Polymer Yearbook. Chur: Harwood, 1996. V. 13. P. 113.
5. Гагарина А.Б., Писаренко Л.М., Эмануэль Н.М. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 3. С. 640.
6. Писаренко Л.М., Никулин В.И., Благоразумов М.П., Нейланд О.Я., Паулиньш Л.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 7. С. 1525.
7. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
8. Kovarski A.L. // Polymer Yearbook / Ed by Pethrick R.A. Chur: Harwood, 1992. V. 9. P. 107.
9. Коварский А.Л., Жорин В.В., Давыдов Е.Я. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 565.

10. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
11. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
12. Kovarski A.L. Molecular Dynamics of Additives in Polymers. Utrecht: VSP, 1997.
13. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
14. Жорин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 559.
15. Zharov A.A. // High Pressure Chemistry and Physics of Polymers/ Ed. by Kovarski A.L. Boca Raton: CRC, 1994.

## Use of Paramagnetic Sensors in Studying Shear Strain in Hard Polymers

**M. I. Motornov\*, A. L. Kovarskii\*\*, V. V. Kasparov\*\*, L. M. Pisarenko\*, and E. F. Oleinik\***

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

\*\*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

**Abstract**—The concentration and the mobility of free radicals produced by degradation of the arylindan dimer dissolved in PMMA or PS upon plastic deformation of the polymers in Bridgman anvils were studied by the ESR technique. The most intense degradation of the arylindan dimer takes place in the localization zones of shear plastic strain. The radical concentration increases with increasing the strain (rotation angle of the anvils) reaching saturation at angles of 50°–70°. The decay rate of arylindan radicals was found to be noticeably increased by shear plastic deformation of a sample. Two types of radicals with different decay rate constants were found to exist, thus reflecting the nonuniformity of plastic flow in polymer glasses. The results obtained show that the arylindan dimer can be used to quantitatively study the localization of shear strains in hard polymers and nonpolymeric solids.