

УДК 542.92

## КИНЕТИКА И ПРИРОДА МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

П. Ю. Бутягин

Рассмотрены некоторые общие закономерности в кинетике, механизме и природе первичного акта химических реакций, инициированных механическими воздействиями в различных низко- и высокомолекулярных веществах. В гл. II проанализирована формальная кинетика механохимических реакций, протекающих в постоянных и переменных механических полях. В постоянных полях скорость процесса определяется скоростью первичной химической стадии, а в переменных полях — лимитирующей стадией может быть подвод и поглощение упругой энергии. Гл. III посвящена механизмам превращения упругой энергии в химическую. Химические изменения в веществе связаны либо с упругим деформированием электронных оболочек реагирующих частиц, либо с возникновением неравновесных колебательно-возбужденных состояний в процессе рассеивания упругой энергии в тепло. В определенных условиях большую роль могут играть локальные области интенсивного поглощения упругой энергии, характеризующиеся малыми временами жизни. В последнем разделе обсуждаются данные о природе первичных активных частиц в механохимических реакциях — свободных радикалах и различных заряженных состояниях.

Библиография — 153 наименования.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1935
II. Формальная кинетика механохимических реакций	1936
III. Возможные механизмы механохимических превращений	1946
IV. Первичные активные центры в механохимических реакциях	1953

## I. ВВЕДЕНИЕ

Исследования в различных областях механохимии разобраны. Механохимия полимеров<sup>1-9</sup> существует отдельно от исследований механохимических реакций в твердых телах (немецкий термин — трибохимические реакции)<sup>10-16</sup>; особое положение занимают реакции, инициированные ультразвуком<sup>17-22</sup>, химические превращения в твердых телах при высоких давлениях со сдвигом<sup>23-27</sup>, реакции в ударных волнах<sup>28, 29</sup>, явление детонации ударом<sup>30, 31</sup>, коррозия под напряжением<sup>32-34</sup>, криолиз<sup>35-37</sup> и т. д. Все эти направления не связаны еще в единое целое и можно лишь надеяться, что лет через 10 в ряду нетепловых химических превращений вместе с радиационной химией, фотохимией и другими процессами всегда будут называть и механохимию — науку об инициировании и ускорении химических реакций в газах, жидкостях и твердых телах под воздействием упругой энергии.

Можно предполагать, что несмотря на исторически сложившуюся разобщенность отдельных разделов механохимии, несмотря на различия в методах создания механических полей и различия в физико-механических свойствах низко- и высокомолекулярных веществ в различных фазовых состояниях, существуют общие закономерности в термодинамике, кинетике и природе первичного акта для многих классов механохимических реакций. В обзоре сделана попытка на примерах простейших и лучше изученных реакций выделить некоторые общие характерные черты в

кинетике и механизме механохимических превращений. Основные примеры взяты из механохимии полимеров: в линейных макромолекулярных системах проще анализировать специфику явления, а переход к трехмерным системам, по-видимому, не связан с принципиальными изменениями механизма процесса.

## II. ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Обычно первые сведения о механизме химических процессов получают при кинетических исследованиях, например при измерениях зависимости константы скорости превращения от температуры, концентрации и других параметров. В радиационной химии под скоростью превращения понимают не изменение концентрации в единицу времени, а изменение концентрации в результате поглощения определенной дозы энергии (радиационный выход  $G$  — это количество частиц, прореагировавших при поглощении 100 эв энергии) и основными параметрами являются доза и мощность дозы излучения. Аналогичным образом, в фотокимии определяют прежде всего квантовый выход реакции.

В механохимии, к сожалению, столь четкий энергетический подход не разработан и энергетические оценки встречаются крайне редко. Это связано, во-первых, с методическими трудностями измерения количества поглощенной механической энергии, а также с неопределенностью реально действующих напряжений и, во-вторых, с отсутствием ясных представлений о природе механохимических превращений. Как правило, одновременно с появлением гипотез о механизме того или иного процесса начинает развиваться и энергетический подход при анализе его кинетических закономерностей (хороший пример этому — химия ультразвука)<sup>38-40</sup>.

Механохимические превращения — это сложный многостадийный процесс, который включает в себя стадии механического деформирования вещества (подвод и поглощение механической энергии), первичную собственно химическую реакцию и различные вторичные процессы. В кинетике механохимических реакций можно выделить два предельных случая: первый соответствует условиям, в которых скорость всего процесса определяется скоростью первичной механохимической стадии, а второй — когда лимитирующей стадией является подвод или поглощение механической энергии. Таким образом, критерием деления механохимических процессов на два типа (по кинетическому признаку) является соотношение между скоростями поглощения упругой энергии и собственно механохимической реакции.

### 1. Реакции в постоянных механических полях

Первый случай может реализоваться в условиях, когда вещество находится в постоянном поле механических напряжений. При приложении постоянной нагрузки — упругая энергия поглощается быстро и стадия упругого деформирования может оказаться отделенной во времени от дальнейших более медленных химических превращений. В таких условиях скорость механохимического процесса должна определяться скоростью первичной химической реакции, инициированной упругими напряжениями, а зависимость константы скорости от внешних параметров должна отражать особенности этой первичной реакции.

Примером процесса такого типа может служить деструкция макромолекул при одноосном растяжении полимерных пленок или волокон под действием постоянного напряжения. Согласно кинетической концеп-

ции прочности<sup>8</sup>, разрушение образца наступает в результате разрывов механически напряженных макромолекул.

В идеализированном случае равномерного распределения напряжений по образцу (при условии  $\sigma = \text{const}$ ), число цепей, несущих нагрузку, будет падать во времени по закону:

$$N \sim N_0 \exp(-k_{\text{Mex}} \tau) \quad (1)$$

Здесь предполагается, что скорость разрыва напряженных связей описывается уравнением ракции I порядка (см., например,<sup>41</sup>);  $k_{\text{мех.}}$  — константа скорости механического разрыва полимерных цепей. Катастро-

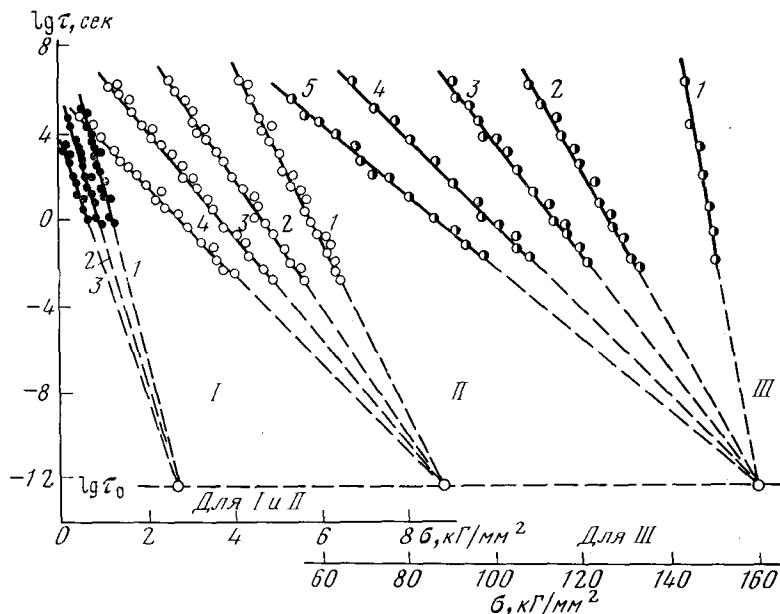


Рис. 1. Температурная и временная зависимость прочности на разрыв. I — каменная соль: 1 — 400°, 2 — 500°, 3 — 600°; II — алюминий поликристаллический: 1 — 18°, 2 — 100°, 3 — 200°, 4 — 300°; III — капроновое волокно: 1 — минус 180°, 2 — минус 120°, 3 — минус 75°, 4 — плюс 20°, 5 — плюс 80°

физическое разрушение образца начнется при  $k_{\text{мех},\tau} \approx 1$ , т. е. время до разрыва или, что то же, долговечность образца  $\tau_{\text{долг.}}$  обратно пропорционально константе скорости  $k_{\text{мех.}}$ . Иными словами, время до разрыва образца совпадает с характеристическим временем реакции распада напряженных полимерных цепей и измерения долговечности в различных условиях нагружения (среда, температура, напряжение и т. п.) в принципе проливают свет на природу первичного механохимического акта.

Запись уравнения (1) только поясняет возможность связи между долговечностью и константой скорости механического разрыва связей. Стробая кинетическая теория, которая сейчас разрабатывается, должна учитывать многие стороны явления: структурную неоднородность материала и вид функции распределения напряжений по его объему, зависимость константы скорости от степени полимеризации и величины действующих напряжений, вторичные свободно-радикальные реакции и вероятность цепного развития деструкции и др.

На рис. 1<sup>8</sup> показаны результаты измерений зависимости долговечности ( $\tau_{\text{долг.}} \sim 1/k_{\text{мех.}}$ ) трех материалов — каменной соли, поликристаллического алюминия и капронового волокна от напряжения (одноосное растяжение при  $\sigma = \text{const.}$ ) при различных температурах. Для каждого

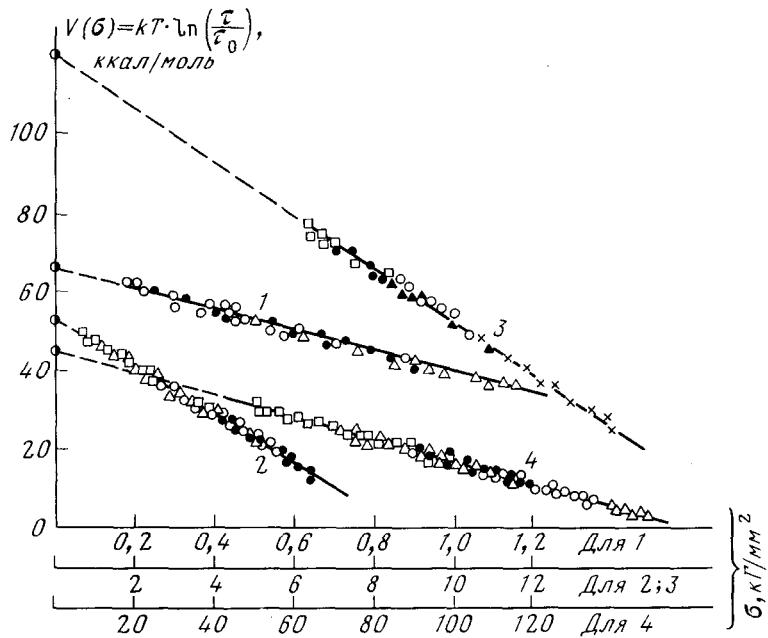


Рис. 2. Зависимость эффективного энергетического барьера  $U = RT \ln \frac{\tau_{\text{долг.}}}{\tau_0}$  от разрывного напряжения  $\sigma$ : 1 — каменная соль; 2 — алюминий поликристаллический; 3 — платина поликристаллическая; 4 — капроновое волокно

материала в достаточно широких диапазонах изменения температуры  $T$  и напряжения  $\sigma$  зависимость  $\tau_{\text{долг.}} = f(T, \sigma)$  следует уравнению Журкова<sup>42</sup>:

$$\tau_{\text{долг.}} = \tau_0 \exp \left( \frac{U_0 - \gamma \sigma}{RT} \right). \quad (2)$$

где:  $R$  — универсальная газовая постоянная, а  $\tau_0$ ,  $U_0$  и  $\gamma$  — константы для данного материала; постоянная  $\gamma$  зависит от природы и истории образца и ее называют структурным множителем. Всюду константа  $\tau_0$  по порядку величины близка к периоду колебаний атомов в кристаллах ( $\sim 10^{-13}$  сек.). В табл. 1<sup>8</sup> представлены результаты расчета константы  $U_0$  из результатов измерений долговечности при  $\sigma = \text{const.}$  Рядом, для сравнения, указаны значения  $E$  — теплоты сублимации металлов или энергии активации термодеструкции полимеров. Графический путь определения константы  $U_0$  иллюстрируется данными рис. 2<sup>8</sup>. Константа  $U_0$  в первом приближении не сильно отличается от величины энергии межатомных связей.

Совпадение величин  $\tau_0$  и  $U_0$  с молекулярными константами подтверждает предположение о том, что кинетические характеристики механохимических процессов в постоянных механических полях действительно

определяются особенностями протекания первичной химической стадии реакции.

К реакциям в постоянных механических полях относится и электрохимическое растворение металлов при одновременном действии механических напряжений (коррозия под напряжением) <sup>32-34, 43-45</sup>. В этом случае измеряют так называемые поляризационные диаграммы: зависимость анодного (или катодного) тока  $i$  от электрического потенциала  $\varphi$ <sup>43</sup>. В отсутствие механических напряжений эти величины связаны друг с другом следующим образом:

$$i = K_{\text{эл.}} \exp\left(\frac{\alpha\varphi - \varphi^0}{b}\right), \quad (3)$$

где:  $K_{\text{эл.}}$  — константа,  $\varphi^0$  — стандартный электродный потенциал металла,  $b = RT/zF$ ,  $z$  — зарядность иона,  $F$  — число Фарадея.

Прямая  $1$  на рис. 3,  $a$ <sup>43</sup> иллюстрирует эту зависимость в координатах  $\varphi - \lg i$ . В механически деформированном металле линейная зависимость между  $\varphi$  и  $\lg i$  сохраняется, но в некотором интервале напряжений соответствующие прямые смещаются вверх тем выше, чем больше относительная деформация. Данные рис. 3,  $b$ <sup>44</sup> иллюстрируют взаимосвязь механохимического эффекта (изменение тока коррозии, кривая 2) с деформационным упрочнением. Как видно, на стадии интенсивного деформационного упрочнения (область  $E$ ), эффект нарастает, а

ТАБЛИЦА 1  
Сравнение величины постоянной  $U_0$   
с теплотой сублимации металлов и  
энергией активации термической  
деструкции полимеров<sup>8</sup>

Вещество	$U_0$ , ккал/моль	$E$ , ккал/моль
Платина	120	127
Железо	100	97
Медь	81	80
Алюминий	53	55
Цинк	30	31
Каменная соль	68	—
Политетрафторэтилен	75	76
Полипропилен	56	58
Капрон	45	43
Полихлорвинил	35	32

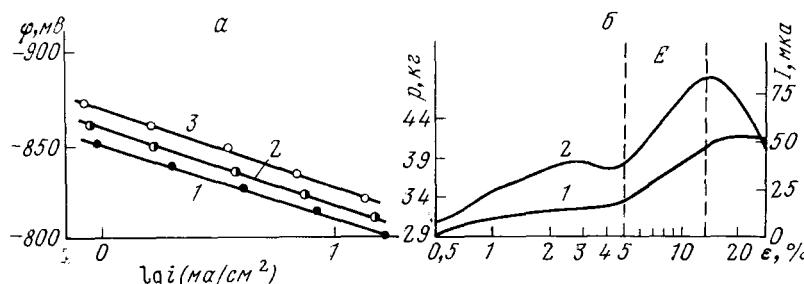


Рис. 3. Кинетические закономерности коррозии под напряжением:  $a$  — зависимость анодного тока от электрического потенциала для стали 20 в 1,1 N растворе  $H_2SO_4$  при 20°; степень деформации для 1 — 0, 2 — 10%, 3 — 30%;  $b$  — зависимость тока коррозии (2) и растягивающего усилия (1) от степени деформации. Сталь 08СВ в 7 N растворе  $H_2SO_4$ . Скорость растяжения 34% в мин.

на заключительной стадии, когда происходит разрушение плоских скоплений дислокаций, эффект уменьшается<sup>34</sup>.

Таким образом, на стадии упрочнения (область  $E$ ) под действием механических напряжений металл «разблагораживается» — стандартный потенциал  $\varphi^0$  снижается на величину  $\Delta\varphi^0$ , зависящую от величины деформационного упрочнения  $\Delta\sigma$  ( $\Delta\sigma$  — это превышение приложенного

к материалу напряжения над макроскопическим пределом текучести). Согласно<sup>34, 45</sup>:

$$\Delta\varphi^0 = -\frac{nR}{\alpha R'ZF} \Delta\sigma.$$

Здесь:  $n$  — число копланарных дислокаций в плоских скоплениях,  $\alpha$  — коэффициент из уравнения, связывающего плотность дислокаций со степенью деформации металла,  $R' = kN_{\max}$ ,  $k$  — постоянная Больцмана,  $N_{\max}$  — максимально возможная плотность дислокаций (в металлах  $N_{\max} \approx 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ). Общее уравнение кинетики электрохимического или химического растворения металла при одновременном действии механических напряжений имеет вид:

$$i = K_{\text{эл.х.}} \exp\left(\frac{A}{RT} + \frac{n\Delta\sigma}{\alpha R' T}\right) \quad (4)$$

где:  $A$  — химическое или электрохимическое средство. Второй член в показателе экспоненты отражает влияние механических напряжений на химический потенциал металла, величина которого определяет скорость процесса в постоянном механическом поле.

## 2. Реакции в переменных механических полях

Второй предельный случай кинетики механохимических процессов<sup>9, 46</sup> соответствует условиям, в которых скорость подвода или поглощения упругой энергии много меньше скорости реакции, инициированной в результате поглощения этой энергии. Такие условия могут создаваться, например, при действии периодических нагрузок с частотами, попадающими в область собственных механических потерь материала. Это могут быть различные виды усталостных испытаний, действие ультразвука на растворы полимеров, измельчение твердых тел в мельницах, разрушение поверхностного слоя материалов при трении и т. п.

При циклических воздействиях в стационарных условиях средняя во времени механическая мощность, подводимая к образцу, сохраняется постоянной. За каждый единичный цикл нагружения часть механической энергии поглощается материалом и через некоторое число циклов устанавливается средняя стационарная степень деформирования материала и соответствующий ей средний уровень поглощенной энергии  $\Delta E_{\text{деф.}}$ . Скорость поглощения энергии прямо пропорциональна подводимой мощности  $W$ , а скорость рассеивания — среднему уровню  $\Delta E_{\text{деф.}}$ . В стационарных условиях:

$$aW = \frac{1}{\tau_p} \Delta E_{\text{деф.}} \text{ или } \Delta E_{\text{деф.}} = a\tau_p W \quad (5)$$

где:  $a$  — коэффициент, величина которого близка к механохимическому к. п. д. процесса (к. п. д.  $< a < 1$ ),  $\tau_p$  — время релаксации напряжений.

Реальные материалы неоднородны и энергия деформации неравномерно распределена по системе связей; вид функции распределения в общем случае неизвестен. Для определенности можно предположить, что распределение достаточно крутое и описывается экспоненциальным законом, т. е. доля связей, характеризующихся энергией деформации  $E_{\text{деф.}}$  и больше пропорциональна величине  $\exp(-E_{\text{деф.}}/\Delta E_{\text{деф.}})$ . Кроме того, так как напряжения действуют периодически, в системе все время происходит перераспределение энергии с характеристическим временем  $1/A$ , зависящим как от частоты воздействия, так и от собственного времени релаксации материала.

В том случае, когда кинетика механохимического процесса лимитируется перераспределением механической энергии в системе, константа скорости должна быть пропорциональна скорости перераспределения энергии деформации между связями ( $A$ ,  $\text{сек}^{-1}$ ) и вероятности накопления на данной связи некоторой критической энергии деформации  $E_{\text{деф.}}^*$ , достаточной для инициирования механохимической реакции, т. е. с учетом (5) <sup>46</sup>:

$$k_{\text{мех.}} \sim A \exp \left( -\frac{E_{\text{деф.}}^*}{\alpha \tau_p W} \right) \quad (6)$$

Уравнение (6) внешне похоже на уравнение Аррениуса для зависимости константы скорости мономолекулярного распада от температуры, но смысл постоянных здесь совсем иной. Предэкспоненциальный множитель в уравнении (6) по порядку величины должен быть близок к скоростям релаксации напряжений, а не к частотам колебаний атомов ( $10^{12}$ — $10^{13}$   $\text{сек}^{-1}$ ). Место температуры в показателе экспоненты в уравнении (6) занимает интенсивность подвода механической энергии. Следует оговорить, что функция распределения напряжений может иметь и другой вид. Тогда соответственно изменится и вид уравнения (6).

Зависимость константы скорости механохимических реакций от интенсивности подвода механической энергии в переменных полях была измерена (см. рис. 4 <sup>40, 46</sup>) в нескольких случаях: при ультразвуковой деструкции полистирола в разбавленных растворах <sup>40</sup>, при измельчении полиметилметакрилата в вибрационной мельнице <sup>46</sup> и при динамических

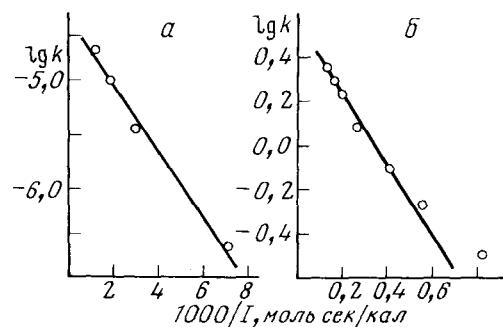


Рис. 4. Зависимость константы скорости механической деструкции от интенсивности подвода механической энергии в координатах  $\lg k, \frac{1000}{I}$ ; а — измельчение полиметилметакрилата в вибрационной мельнице; б — ультразвуковая деструкция полистирола

ТАБЛИЦА 2

Значения постоянных  $A$  и  $E_{\text{деф.}}^*/\alpha \tau_p$  (уравнение 6) для различных материалов

Материалы	Условия измерений	$A, \text{сек}^{-1}$	$E_{\text{деф.}}^*/\alpha \tau_p$	Ссылки на литературу
Полиметилметакрилат	Диспергирование в вибрационной мельнице	$10^{-4}$	70	46
Полистирол	Ультразвуковая деструкция в растворе	$3 \div 5$	3700	40
Вулканизат НК	Динамические испытания	$10^{-2}$	—	48

испытаниях вулканизатов каучуков <sup>47</sup>. В первых двух случаях диапазон изменений интенсивности очень широк ( $W$  изменяется в 20 раз, что значительно шире, чем обычно при измерениях энергии активации термических реакций, когда температура изменяется максимум в 2÷3 раза).

Всюду (см. табл. 2) получены очень низкие значения предэкспоненциального множителя ( $10^1 \div 10^{-4}$   $\text{сек.}^{-1}$ ). Это подтверждает предположе-

ние о том, что скорость процесса действительно лимитируется скоростью перераспределения упругой энергии в системе, т. е. физико-механическими свойствами материала. К сожалению, значения постоянных  $\alpha$  и  $\tau_p$  неизвестны, и, поэтому, величину  $E_{\text{деф.}}^*$ , т. е. минимальную энергию деформации, необходимую для инициирования реакции определить невозможно. Для оценки порядка величины постоянной  $\tau_p$  можно предположить, что  $\alpha \approx 10^{-2}$  (это подтверждается энергетическими выходами деструкции), а  $10^4 < E_{\text{деф.}}^* < 10^5$  кал. моль<sup>-1</sup>. Тогда для полиметилметакрилата:

$$\frac{E_{\text{деф.}}^*}{\alpha \tau_p} = 700 \text{ или } \tau_p = \frac{10^4 \div 10^5}{700 \cdot 10^{-2}} \approx 10^3 \div 10^4 \text{ сек}^{-1}.$$

Как и следовало ожидать, по порядку величины период релаксации  $\tau_p$  и постоянная  $1/A$  близки друг к другу.

Из соотношения (6) вытекает несколько важных следствий. Во-первых, в переменных механических полях эффективность механохимического процесса должна резко увеличиваться с ростом интенсивности воздействия и наиболее выгодными являются условия максимальной концентрации механической энергии на единицу объема вещества в единицу времени. При низкой интенсивности характерные эффекты, связанные с вкладом неотрелаксировавших напряжений (уровень  $\Delta E_{\text{деф.}}$ ) могут вообще не проявляться.

Во-вторых, для механохимических процессов в переменных полях большую роль играет частота воздействия. Так, при механической деструкции полиметилметакрилата в вибрационной мельнице постоянная  $\tau_p \approx 10^3 \div 10^4$  сек. Следовательно, если прерывать процесс отдыхом такой продолжительности, то скорость механохимической реакции должна заметно снизиться. На рис. 5<sup>46</sup> показаны результаты измерений скорости деструкции полиметилметакрилата в двух режимах: непрерывном и периодическом (продолжительность отдыха — 300 сек.). При деструкции с отдыхом скорость разрыва связей упала почти вдвое.

В твердых телах частота воздействия должна, по-видимому, попадать в границы спектра частот механических потерь, в том числе низкочастотную часть (см., например,<sup>49</sup>). Для механохимических реакций в газах важно, чтобы частота соответствовала характерному времени передачи энергии с поступательных на колебательные степени свободы молекул (явление дисперсии звука в газах<sup>17</sup>).

Зависимость скорости механохимической реакции от температуры в явном виде не содержится в уравнении (6), но постоянные этого уравнения, связанные с временами релаксации напряжений зависят от температуры. Например, в полимерах они должны резко изменяться в области структурных переходов, прежде всего вблизи температуры стекловидения  $T_g$ . Поэтому можно ожидать, что при деструкции в переменных механических полях при приближении к  $T_g$  вид температурной зависимости скорости деструкции будет изменяться. Отметим для сравнения,

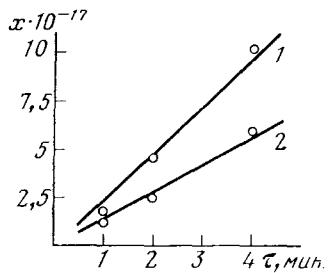


Рис. 5. Механическая деструкция полиметилметакрилата в вибрационной мельнице.  $x$  — число разорванных связей. Температура 100° К: 1 — непрерывный режим, 2 — периодический режим (отдых 5 мин.)

данные из рис. 5<sup>46</sup> показаны результаты измерений скорости деструкции полиметилметакрилата в двух режимах: непрерывном и периодическом (продолжительность отдыха — 300 сек.). При деструкции с отдыхом скорость разрыва связей упала почти вдвое.

В твердых телах частота воздействия должна, по-видимому, попадать в границы спектра частот механических потерь, в том числе низкочастотную часть (см., например,<sup>49</sup>). Для механохимических реакций в газах важно, чтобы частота соответствовала характерному времени передачи энергии с поступательных на колебательные степени свободы молекул (явление дисперсии звука в газах<sup>17</sup>).

Зависимость скорости механохимической реакции от температуры в явном виде не содержится в уравнении (6), но постоянные этого уравнения, связанные с временами релаксации напряжений зависят от температуры. Например, в полимерах они должны резко изменяться в области структурных переходов, прежде всего вблизи температуры стекловидения  $T_g$ . Поэтому можно ожидать, что при деструкции в переменных механических полях при приближении к  $T_g$  вид температурной зависимости скорости деструкции будет изменяться. Отметим для сравнения,

что в статике (постоянные механические поля), когда константа скорости деструкции определяется молекулярными постоянными  $\tau_0$  и  $U_0$ , зависимость скорости деструкции полимеров от температуры вблизи  $T_g$  не претерпевает изменений (см., например, рис. 1).

В работе<sup>51</sup> одновременно измеряли скорость механической деструкции (измельчение полимеров в вибрационной мельнице) и модуль упругости (скорость распространения продольных звуковых волн  $C_e$ ). Взаимосвязь величин  $k_{\text{мех.}}$  и  $C_e$  для полистирола, полиметилметакрилата и поливинилацетата в диапазоне температур 223—303° К показана на рис. 6<sup>51</sup>. При температурах ниже  $T_g$  ( $C_e \cdot 10^{-6} \text{ см/сек} > 15$ ) точки, соответствующие трем различным полимерам, удовлетворительно укладываются на общий отрезок прямой  $A$ . В области выше температуры стеклования ( $C_e \cdot 10^{-6} \text{ см/сек} < 10$ ) характер этой зависимости резко меняется (прямая  $B$ ). Эти данные еще раз подтверждают предположение о том, что в переменных механических полях скорость механохимической реакции зависитность  $k_{\text{мех.}}$  от температуры тесно связана с физико-механическими свойствами вещества, т. е. лимитирующей стадией является процесс перераспределения упругой энергии.

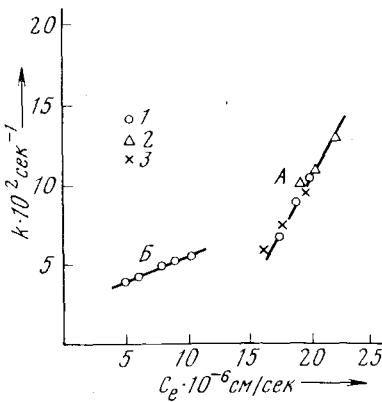


Рис. 6. Взаимосвязь константы скорости механической деструкции поливинилацетата (1), полистирола (2) и полиметилметакрилата (3) и скорости распространения продольных звуковых волн ( $C_e$ ) в диапазоне температур 223—303° К

### 3. Особенности кинетики реакций в полидисперсных системах

Выводы о лимитирующих стадиях в кинетике механохимических превращений справедливы, по-видимому, для широкого круга процессов как в низко-, так и высокомолекулярных системах. Уравнения (2), (4) или (6) разъясняют природу константы скорости. Однако часто константа скорости механохимической реакции не сохраняется постоянной в процессе механической обработки вещества. Ее изменения могут быть вызваны изменением свойств материала: характера распределения напряжений и дефектов структуры, дисперсности и т. д. Ниже рассмотрены особенности кинетики механохимических превращений, характерные для полидисперсных систем. Примерами таких реакций являются реакции в полимерах (распределение по длинам цепей) и измельчение твердых тел (распределение по размерам частиц). Более подробно кинетика реакций в полидисперсных системах проанализирована для случая механической деструкции макромолекул<sup>52</sup>.

Поглощение механической энергии макромолекулами, а вместе с этим и скорость механохимической реакции зависят от длины макромолекулы — степени полимеризации. В результате разрыва связей степень полимеризации падает; поэтому в стационарных условиях механической обработки скорость разрыва связей не будет сохраняться постоянной: ее изменения будут вызваны изменениями молекулярно-весового распределения полимерного вещества в ходе реакции. При прочих равных условиях, кинетическое уравнение деструкции определяется видом зависимости элементарной константы скорости от длины полимерной цепи.

Формально-кинетический аппарат таких реакций разработан в<sup>52</sup>; дальнейшие выкладки взяты из этой работы.

Обозначим константу скорости распада молекул длиной в  $z$  звеньев через  $k(z)$ . Тогда для скорости роста числа молекул в системе справедливо соотношение:

$$\frac{dn}{d\tau} = \sum_{z=1}^{\infty} k(z) n_z \quad (7)$$

где:  $n$  — общая концентрация молекул,  $n_z$  — концентрация молекул длиной  $z$ . После деления обеих частей уравнения (7) на  $n = \sum_{z=1}^{\infty} n_z$  получаем:

$$\frac{d \ln n}{d\tau} = \frac{d \ln n/n_0}{d\tau} = \frac{\sum_{z=1}^{\infty} k(z) n_z}{\sum_{z=1}^{\infty} n_z} = [\bar{k}(z)] \quad (8)$$

Здесь:  $n_0$  — начальная концентрация частиц, а  $[\bar{k}(z)]$  является, по определению, средним числовым от  $k(z)$ . Учитывая, что  $\frac{n}{n_0} = \frac{P_0}{P}$ , где  $P_0$  и  $P$  — начальная и текущая среднечисловые степени полимеризации, окончательно имеем:

$$\frac{d \ln P_0/P}{d\tau} = [\bar{k}(z)] \quad (9)$$

Это уравнение описывает скорость деструкции, характеризуемую левой частью, через усредненную константу скорости распада макромолекул. Так как заранее нельзя предсказать вид зависимости  $k(z)$ , то в общем случае уравнению (9) нельзя придать конкретный вид. Если предположить, что константа скорости деструкции не зависит от длины макромолекулы ( $k(z) = k$ ), то:

$$\frac{d \ln P_0/P}{d\tau} = k \text{ и } P = P_0 \exp(-k\tau). \quad (10)$$

В том случае, когда константа скорости прямо пропорциональна длине полимерной молекулы  $k(z) = k_1 z$  кинетическое уравнение  $\frac{d \ln P_0/P}{d\tau} = k_1 P$  после решения принимает вид

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0} = k_1 \tau \quad (11)$$

характерный для так называемой деструкции по закону случая.

Деструкция по закону случая имеет место при ультразвуковой обработке полимеров в кавитационных полях, когда разрывы цепей происходят фактически под действием активных радикалов, образующихся при захлопывании кавитационных полостей, а не в результате прямого действия сдвиговых напряжений. Характерные изменения молекулярно-весового распределения рассмотрены в<sup>53</sup>.

Пользуясь уравнением (9) можно решать и обратную задачу поиска вида зависимости элементарной константы скорости от длины цепи,

исходя из данных о падении степени полимеризации в процессе деструкции. Предположим, что  $k(z) = \delta k(P)$ , где  $\delta$  некоторый коэффициент, зависящий от дисперсии распределения молекул по длинам; тогда зависимость величины  $\frac{d \ln P_0/P}{dt}$  от  $P$  с точностью до коэффициента  $\delta$  дает вид зависимости  $k(z)$ . На рис. 7а, б<sup>52</sup> показана зависимость  $k(z)$ , построенная методом графического дифференцирования для ультразвуковой деструкции полистирола в растворе. Кинетические кривые для анализа взяты из двух разных работ<sup>40, 50</sup> с сильно отличающимися условиями

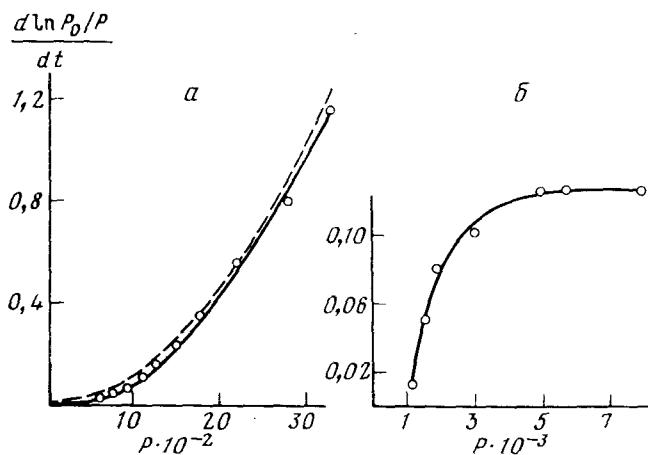


Рис. 7. Вид зависимости константы скорости от степени полимеризации. Ультразвуковая обработка растворов полистирола:  
а — по данным<sup>54</sup>, б — по данным<sup>40</sup>

ми (концентрация раствора, частота и мощность ультразвука). Хотя характер кривых  $k(z)$  различен, но в обоих случаях четко видно существование так называемого предела деструкции — минимальной длины цепи, при достижении которой константа скорости деструкции падает практически до 0. Таким образом, в заданных условиях механическая деструкция возможна только для макромолекул длиной выше определенного предела.

Существование предела, связанного с резким уменьшением скорости механохимического процесса при уменьшении размеров частиц — наиболее характерная черта реакций в полидисперсных системах. Предельный размер частиц входит почти во все кинетические уравнения: эмпирическое уравнение Шмида<sup>54</sup>, уравнение Барамбайма<sup>1</sup>, соответствующее случаю деструкции макромолекул по «слабым» связям, уравнение Шрадера для процесса измельчения твердых тел и др. С ростом размеров частиц константа скорости резко увеличивается. На этом участке сравнительно распространенной является квадратичная зависимость  $k(z) = -k_2 z^2$ . В кинетике механической деструкции макромолекул квадратичному закону соответствует уравнение Шмида (см.<sup>52</sup>). Зависимость вида  $k(z) = k_2 z^2$  наблюдали и при измельчении твердых тел в поверхностноактивных средах<sup>55</sup>.

Строгий анализ кинетических данных с поиском зависимости  $k(z)$  возможен, по-видимому, только для механохимических процессов в жидких средах (деструкция полимеров в растворах, диспергирование твердых тел в водной среде и т. п.), когда отдельные частицы достаточно хорошо стабилизированы.

\* \* \*

Как видно из очень краткого рассмотрения формальной кинетики механохимических реакций, скорость процесса, в зависимости от внешних условий, может быть связана с различными параметрами: неоднородностью распределения механических напряжений по объему вещества, временами релаксации напряжений, особенностями поглощения механической энергии частицами различных размеров; наконец, когда лимитирующей стадией является первичный химический акт, в кинетическое уравнение входят прочность связи и частота колебаний.

Существуют, несомненно, и другие факторы сильно влияющие на скорость механохимических реакций. К ним относится, прежде всего, влияние механических напряжений на скорость диффузии частиц в конденсированной фазе. Этот вопрос в обзоре не рассматривается.

### III. ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Механохимические превращения отличаются от других химических реакций, инициированных физическими методами тем, что они могут развиваться при сравнительно невысоком среднем уровне упругой энергии в единице объема вещества. В фотохимии кванты энергии соизмеримы с энергией возбуждения электронных уровней молекул. В радиационной химии энергия частиц, действующих на вещество, значительно превышает энергию химических связей и одна из задач исследований заключается в том, чтобы проследить пути рассеивания избыточной энергии. В механохимии при анализе природы процесса прежде всего ищут механизмы концентрирования энергии на отдельных связях или в малых локальных объемах вещества.

Существуют, по-видимому, два прямых специфичных для механохимии механизма превращения упругой энергии в химическую: первый из них связан с деформированием электронных оболочек реагирующих частиц (изменение межатомных расстояний, валентных углов и т. п.), а второй — с колебательным возбуждением связей в процессе рассеивания упругой энергии в тепло. Первый механизм можно назвать равновесным, так как в системе сохраняется равновесное максвелл-больцмановское распределение энергии по степеням свободы, а второй — неравновесным.

#### 1. Равновесный процесс

При растяжении химической связи энергия связи уменьшается. В равновесных условиях энергия деформации

$$U_{\text{деф}} = \int_{r_0}^r f_U dr \text{ или } U_{\text{деф}} = \int_{V_0^*}^{V^*} \sigma_U dV^* \quad (12)$$

здесь:  $f_U$  и  $\sigma_U$  — сила и напряжение, действующие на связь,  $r_0$  и  $r$  — длина исходной и деформированной связи,  $V_0^*$  и  $V^*$  — то же для активационного объема;  $V^* = rs^*$ ;  $s^*$  — эффективное сечение молекулы (связи) по отношению к действующему напряжению.

При расчетах энергии деформации и энергии активации разрыва связей при действии силы  $f_U$  обычно используют уравнение потенциальной

кривой Морзе. Зависимость энергии активации распада от величины силы  $f_U$  имеет вид<sup>56</sup>:

$$\frac{U}{U_0} = \sqrt{1 - \frac{f_U}{F_0}} - \frac{f_U}{2F_0} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{f_U}{F_0}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{f_U}{F_0}}} \quad (13)$$

где:  $F_0$  — предел прочности связи. График функции  $L(f_U)$  показан на рис. 8 (кривая 1). В реальных условиях деформируется определенная группа связей; характерные особенности энергетики процесса в этом случае проанализированы в работе<sup>57</sup>. На рис. 8<sup>57</sup> (кривые 2—5) сравниваются функции  $U(f_U)$  при растяжении участков макромолекулы длиной 10, 20, 50 и 100 связей.

Уравнение (13) фактически описывает простейший случай превращения механической энергии в химическую; его используют для объяснения закономерностей разрыва механически напряженных связей. Уравнение (13) приближенное: в сложных молекулах необходимо учитывать деформацию валентных углов, углов внутреннего вращения, взаимодействие валентно-несвязанных атомов<sup>58</sup>.

Для реакций термического распада энергия активации в уравнении Аррениуса совпадает с энергией связи  $U_0$ :

$$k = k_0 \exp \left( -\frac{U_0}{RT} \right) \quad (14)$$

$k$  — константа скорости распада, сек<sup>-1</sup>,  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель, по порядку величины близкий к  $10^{12} \div 10^{13}$  сек<sup>-1</sup>. В том случае, когда связи механически напряжены, вместо  $U_0$  можно подставить выражение для прочности упруго деформированной связи ( $U(f_U)$ , см. рис. 8):

$$k_m = k_{0,m} \exp \left( -\frac{U(f_U)}{RT} \right) \quad (15)$$

Аналогичный подход, основанный на оценках снижения энергетического барьера чисто тепловых переходов под влиянием «слабых» факторов, часто применяют при анализе кинетики или термодинамики различных процессов (процессы диффузии, перемещения дислокаций, влияние среды на положение равновесия и т. п.).

Таким образом, при равновесном процессе роль механических напряжений сводится к снижению энергетического барьера термической реакции.

Прямой чисто механический разрыв связей без участия тепловых флуктуаций возможен только в том случае, когда нагрузки, превышающие по величине прочность связи  $F_0$ , приложены за время, меньшее периода колебаний ( $10^{-12} \div 10^{-13}$  сек.). Это значит, что при длине связей порядка  $10^{-10}$  м скорость распространения напряжений:

$$\omega \approx \frac{10^{-10}}{10^{-12} \div 10^{-13}} \approx 10^2 \div 10^3 \text{ м} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

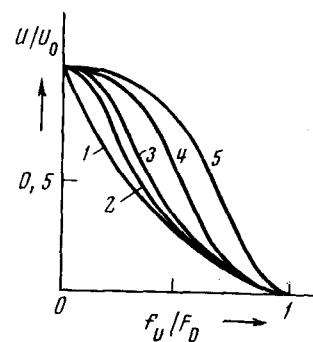


Рис. 8. График функции  $U(f_U)$ . Количество связей в деформируемом отрезке цепи: 1 —  $\infty$ , 2 — 100, 3 — 50, 4 — 20, 5 — 10

должна быть соизмеримой по величине со скоростью звука. По-видимому, этот предельный случай чисто механического разрыва реализуется в жестких условиях нагружения, например при действии ударных волн.

Наиболее ярким примером механохимического процесса, протекающего по равновесному механизму, является деструкция макромолекул при деформировании (одноосном растяжении) полимерных пленок или волокон. Здесь экспериментально изучены все последовательные стадии процесса.

Существование напряженных связей в главной цепи валентностей при механическом деформировании полимерных материалов недавно было доказано методом ИК-спектроскопии<sup>59-61</sup>. На рис. 9, а<sup>61</sup> показано,

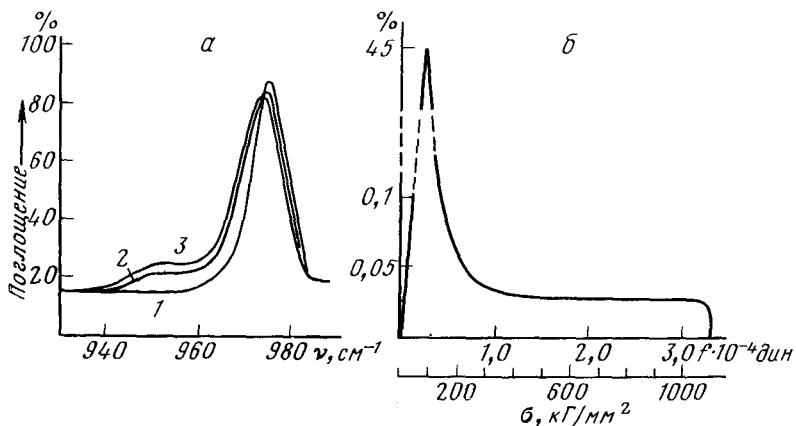


Рис. 9. а — Изменение контура полосы поглощения  $975 \text{ cm}^{-1}$  в ориентированном полипропилене под нагрузкой: 1 —  $\sigma=0$ , 2 —  $\sigma=65$ , 3 —  $\sigma=80 \text{ кг}/\text{мм}^2$ ; б — форма кривой распределения напряжений по связям

как изменяется форма линии  $975 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующей скелетным колебаниям в ориентированном полипропилене при одноосном растяжении образца. Под нагрузкой положение максимума смешается незначительно, но контур линии сильно вытягивается в длинноволновую часть спектра, что отражает существование непрерывного набора в разной степени перенапряженных связей.  $\nu \sim 940 \div 950 \text{ cm}^{-1}$  соответствует максимально деформированным связям. Функция распределения внешней нагрузки по химическим связям образца, полученная путем анализа формы контура линии при  $\sigma=84 \text{ кг}/\text{мм}^2$  представлена на рис. 9, б<sup>61</sup>. Распределение крайне неоднородно и простирается далеко в область больших напряжений. По первым оценкам, величина максимальных напряжений достигает  $\sigma_{\text{макс.}} \approx 1000 \text{ кг}/\text{мм}^2$ ; так как константа скорости распада увеличивается с ростом истинного напряжения по экспоненциальному закону (уравнение 15), то процесс деструкции должен развиваться практически только по максимально нагруженным связям.

Факт распада напряженных участков цепей подтверждается закономерностями образования свободных радикалов — продуктов разрыва химических связей. Свободные радикалы были обнаружены в процессах одноосного растяжения различных полимеров непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра, а также при холодной вытяжке образцов<sup>62-71</sup>.

В условиях  $\sigma=\text{const}$  скорость образования радикалов, пропорциональная скорость разрыва перенапряженных связей, зависит от напря-

жения по закону<sup>64</sup>:

$$\frac{d[R']}{dt} = B \exp(\beta\sigma);$$

$B$  и  $\beta$  — постоянные.

В широком диапазоне изменения внешних параметров ( $\sigma, T$ ) величина  $\frac{d[R']}{dt}$  находится в хорошем соответствии со скоростью разрушения образцов. На рис. 10<sup>64</sup> по осям координат отложены логарифмы скорости образования радикалов (на стационарном участке кинетических кривых) и долговечности образцов; все точки расположены на одной прямой, угол наклона которой равен 1. Точно так же, в полимерах оказались похожими друг на друга кинетические закономерности накопления радикалов и образования субмикротрещин — первичных разрывов сплошности материала<sup>71</sup>.

Все эти данные, а также результаты многих других исследований (см. например,<sup>72</sup>), убедительно подтверждают реальность равновесного механизма разрыва деформированных связей, а также опирающейся на этот механизм термофлуктуационной концепции прочности твердых тел<sup>8</sup>.

К равновесным процессам относится также и коррозия металлов под напряжением. Теория, учитывающая влияние возмущений электронных уровней в металлах, связанных с возникновением дислокаций, на величину стандартного электродного потенциала разрабатывается в<sup>73</sup>.

## 2. Неравновесный процесс

Механохимические превращения могут развиваться не только при нагружении, но и во время разгрузки или перераспределения напряжений в веществе, когда происходит превращение упругой энергии в тепловую<sup>9, 46</sup>. В упругонапряженном материале деформированы главным образом связи скелета, каркаса вещества, несущие на себе механическую нагрузку и именно на этих связях при разгрузке будет выделяться тепловая — колебательная энергия. Так, например, в момент сокращения макромолекулы можно ожидать колебательного возбуждения связей основной цепи. Далее энергия колебательного возбуждения перераспределяется по всем степеням свободы системы. Иными словами, так как весь поток рассеиваемой в тепло упругой энергии проходит через связи основной цепи, то на определенное время  $\tau^*$  эти связи оказываются в колебательно-возбужденном состоянии.

Схема процесса превращения упругой энергии деформированных связей  $U_{\text{деф.}}$  в тепловую ( $Q_{\text{тепл.}}$ ) имеет вид:

$$U_{\text{деф.}} \rightarrow \Delta U_{\text{кол.}} \rightarrow Q_{\text{тепл.}}$$

Здесь  $\Delta U_{\text{кол.}}$  — энергия колебательного возбуждения деформированных связей.

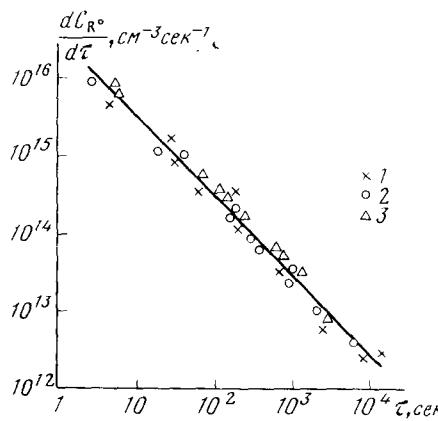


Рис. 10. Соотношение между скоростью образования радикалов и долговечностью. Ориентированный капрон: 1 — 50°, 2 — +18°, 3 — +50°

В стационарных условиях концентрация колебательно-возбужденных связей  $[A^*]$  определяется соотношением:

$$[A^*] \approx \tau^* \frac{dU_{\text{деф.}}}{d\tau} \quad (16)$$

Время жизни колебательно-возбужденных состояний в твердых телах мало и вряд ли превышает  $10^{-10}$  сек. (т. е. соответствует  $10^2$ — $10^3$  периодам колебаний). За время  $\tau^*$  энергия возбуждения может либо перейти на другие степени свободы системы, либо вызвать механохимическую реакцию; если  $\tau_{\text{хим.}}$  — характерное время реакции, то отношение  $\tau^*/\tau_{\text{хим.}}$  определяет вероятность реакции за время жизни колебательно-

возбужденного состояния. При  $\frac{\tau^*}{\tau_{\text{хим.}}} \geq 1$  возбуждение всегда будет при-

водить к реакции.

Для того, чтобы хотя бы качественно оценить  $\tau_{\text{хим.}}$ , можно предположить, что при рассеивании упругой энергии возбуждение охватывает область, достаточную для того, чтобы можно было пользоваться понятием колебательной температуры  $T^*$ . В очень грубом приближении  $RT^* \approx \Delta U_{\text{кол.}}$ ; тогда, например, для реакции распада связей<sup>46</sup> (при  $\Delta U_{\text{кол.}} \gg RT$ ):

$$\tau_{\text{хим.}} \approx \tau_0 \exp \left( \frac{U_0}{\Delta U_{\text{кол.}}} \right) \quad (17)$$

или, в общем случае,

$$\tau_{\text{хим.}} \approx \tau_0 \exp \left\{ \frac{U(f_U)}{\Delta U_{\text{кол.}}} \right\}$$

Для соблюдения неравенства  $\frac{\tau^*}{\tau_{\text{хим.}}} \geq 1$  необходимо, чтобы:

$$\Delta U_{\text{кол.}}^* \geq \frac{U(f_U)}{\ln \frac{\tau^*}{\tau_0}} \quad (18)$$

т. е. рассеивание энергии, большей  $\Delta U_{\text{кол.}}^*$  всегда будет приводить к разрыву связей. Критическая энергия  $\Delta U_{\text{кол.}}^*$ , необходимая для разрыва связи за время  $\tau^*$  значительно меньше энергии связи  $U_0$ ; при  $\tau^* = 10^2 \tau_0$ ;  $\Delta U_{\text{кол.}}^* \approx 0,2 U_0$ .

Скорость механохимической реакции пропорциональна концентрации колебательно-возбужденных связей  $[A^*]$  и, следовательно, [см. (16)], скорости рассеивания упругой энергии в тепловую:

$$\frac{dC}{d\tau} \sim \tau^* \frac{dU_{\text{деф.}}}{d\tau} \quad (19)$$

Таким образом, основная особенность неравновесного механизма заключается в том, что скорость механохимической реакции определяется скоростью релаксации упругой энергии в системе.

Неравновесный механизм механохимических превращений можно подтвердить либо прямыми спектроскопическими измерениями, либо по ряду косвенных химических признаков. Спектроскопических данных в литературе пока нет; первые химические измерения уже проведены<sup>46</sup>. В полимерах разрывы колебательно-возбужденных участков цепей должны привести к образованию горячих макрорадикалов, способных к

дальнейшим химическим превращениям при низких температурах, когда обычные тепловые реакции заторможены. Наиболее вероятная реакция горячих радикалов — распад с образованием низкомолекулярных соединений. На рис. 11<sup>46</sup> показаны результаты опытов по измерению количества низкомолекулярных продуктов, выделяющихся при механическом разрушении порошков полизобутилена и полиформальдегида в мельнице при  $-78^{\circ}$ . Параллельно измеряли концентрацию радикалов методом ЭПР. Во всех опытах количество низкомолекулярных продуктов распада (главным образом, мономерные соединения — изобутилен и формальдегид) в несколько раз превышает концентрацию образовавшихся радикалов, т. е. избытка колебательной энергии достаточно для выброса нескольких мономерных звеньев.

Данные рис. 11, а также результаты измерений количества и состава летучих продуктов, выделяющихся во время растяжения и после разрыва полимерных пленок<sup>72, 74, 75</sup> при более высоких температурах, подтверждают факт протекания химических реакций распада в процессе рассеивания упругой энергии.

Возможности диссиляции энергии после разрыва макромолекул<sup>76</sup> или «броска» энергии при разрушении упруго-напряженного твердого тела<sup>77</sup> обычно обговариваются при рассмотрении соответствующих процессов. Как уже указывалось, упругое деформирование и неравновесное возбуждение являются последовательными стадиями одного и того же процесса. Суть неравновесного механизма<sup>46</sup> заключается в том, что рассеивание запасенной телом упругой энергии меньшей, чем это нужно для его разрушения, приводит к возникновению неравновесно-возбужденных состояний, вызывая химические превращения, в том числе разрывы связей и деструкцию макромолекул.

Возникновение неравновесных колебательно-возбужденных состояний было недавно постулировано и при объяснении кинетических особенностей фотодеструкции механически напряженных макромолекул<sup>78</sup>.

### 3. Локальные области поглощения упругой энергии

Рассмотренные выше прямые пути превращения упругой энергии в химическую не охватывают все выдвинутые гипотезы о природе механохимических реакций. В химии ультразвука,<sup>19, 79, 80, 81</sup> в трибохимии<sup>10, 82</sup>, в теории детонации взрывчатых веществ ударом<sup>30, 31</sup>, в химии ударных волн<sup>28</sup> широко используются модели, объясняющие протекание механохимических реакций возникновением локальных областей концентрирования и поглощения упругой энергии в объеме или в поверхностном слое вещества. Время существования локальных областей мало и в разных гипотезах оценивается в  $10^{-3} \div 10^{-6}$  сек. и меньше, их радиус —  $10^{-3} \div 10^{-7}$  см. Высокие давления и интенсивный разогрев в локальных областях инициируют химические реакции.

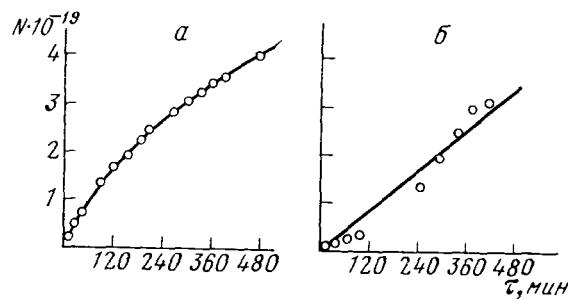


Рис. 11. Образование низкомолекулярных веществ ( $N$  молекул  $\cdot \text{см}^{-3}$ ) в процессе механического разрушения порошков полизобутилена (а) и полиформальдегида (б) при  $-78^{\circ}$

Из существующих теорий превращений упругой энергии в малых объемах вещества сравнительно полно разработаны только теории распространения ударных волн и кавитации.

В ультразвуковых полях и турбулентных потоках локальное поглощение упругой энергии связано с явлением кавитации. Кавитация — местный, точечный разрыв жидкости с появлением пустот, заполняющихся растворенным газом и насыщенным паром жидкости — является необычайно эффективным механизмом поглощения энергии упругих колебаний в жидкостях. Химические реакции начинаются при захлопывании кавитационных полостей в фазе сжатия звуковой волны. Высокие давления ( $10^4$  атм) и температура (тысячи градусов), развивающиеся на стадии адиабатического сжатия пузырька<sup>19</sup> приводят к возбуждению и диссоциации заполняющих его молекул; после захлопывания активные частицы<sup>83</sup> (в водных растворах — радикалы Н, ОН, гидратированные электроны<sup>84, 85</sup> и др.) переходят в раствор, где могут инициировать различные окислительные реакции, полимеризацию и многие другие процессы. Адиабатическое сжатие пузырьков газа учитывают в процессах инициирования взрыва ВВ ударом<sup>86</sup>.

Кратковременное существование локальных областей, характеризующихся высокими давлением и температурой (фронт ударной волны, горячие пятна — «hot spots» при трении твердых тел, модель магма — плазма и др.) подтверждено различными модельными опытами. Однако далеко не всегда специфику механохимических реакций, направление процесса, его скорость и т. д. можно объяснить чисто тепловыми эффектами или совместным действием тепла и давления.

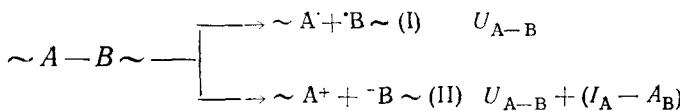
Химические и физико-химические превращения в ударных волнах протекают необычайно быстро ( $\tau \ll 10^{-6}$  сек.<sup>88</sup>), много быстрее, чем это можно ожидать, исходя из существующих представлений о росте зародышей новой фазы или о механизмах диффузии в конденсированной фазе<sup>28</sup>. Для таких сверхбыстрых процессов предложен термин «бездиффузионные» реакции. Предполагают<sup>87</sup>, что при давлениях, развивающихся во фронте ударной волны, вещество переходит в состояние единого активированного комплекса, близкое к металлическому состоянию, характерному для высоких степеней сжатия. При сбросе давления после прохождения ударной волны стабилизируется та форма материи, которая устойчива при степени расширения, соответствующей моменту распада единого активированного комплекса (причина — электронные переходы происходят гораздо быстрее, чем перестройка атомов). Эта гипотеза выдвинута для объяснения полиморфных превращений типа графит — алмаз в мощных ударных волнах. Внешне сходные представления о быстрой «закалке» форм вещества, соответствующих моменту существования «горячих» точек используют в механохимии твердых тел.

Специфика механохимических процессов связана также с пластическим деформированием и характером напряженного состояния вещества. Давление и температура могут обеспечить энергетическую возможность протекания реакций (создать «термодинамический фон»<sup>28</sup>), но необходимо еще, чтобы действие механических напряжений совпало с направлением реакции. Так, при механической деструкции макромолекул сдвиговые или растягивающие напряжения не только разрывают связи основной цепи, но и выводят из «клетки» образовавшиеся радикалы, предотвращая обратный процесс их рекомбинации. При полимеризации недостаточно создать давление, при котором плотность мономера сравнивается с плотностью полимера; нужно обеспечить и возможность роста цепей, что достигается пластическим деформированием материала при одновременном действии давления и деформации сдвига<sup>26, 27</sup>.

#### IV. ПЕРВИЧНЫЕ АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ В МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

При анализе элементарного механизма различных механохимических реакций важно знать природу первичных активных частиц или центров поверхности, образующихся в результате превращений упругой энергии. Сведения о природе первичных центров получены главным образом при исследованиях механической деструкции макромолекул, некоторых органических реакций, химических реакций в ультразвуковых полях, и, в меньшей степени, в процессах разрушения твердых тел.

Из самых общих соображений следует, что в идеальном случае разрыва в вакууме различных по природе химических связей (от гомеополярных до чисто ионных) энергетически более выгодно образование электронейтральных продуктов распада. В принципе возможны два случая:



В первом случае затрата энергии равна прочности связи  $A-B$ , а во втором нужно дополнительно подвести энергию, равную разности потенциала ионизации осколка  $\sim A$  ( $I_A$ ) и сродства к электрону частицы  $B \sim$  ( $A_B$ ). При разрыве связей в соединениях пафиноного ряда эта разность достигает:

$$I_{C_6H_5} - A_{C_6H_5} = 8,7 - 1,0 = 7,7 \text{ эв} \approx 170 \text{ ккал/моль}$$

В большинстве органических соединений при разрыве связей разность ( $I-A$ ) несколько меньше, но все равно остается значительной; так, сродство к электрону некоторых радикалов может достигать  $1,5 \div 2,0$  эв, но потенциал ионизации молекул или их осколков редко оказывается ниже 6 эв; поэтому разность ( $I-A$ ) практически не может быть ниже 4—5 эв.

Точно также, при распаде в вакууме типично ионного соединения  $NaCl$ :

$$I_{Na} - A_{Cl} = 5,14 - 3,81 = 1,33 \text{ эв} \approx 30 \text{ ккал/моль}$$

т. е. даже в этом почти предельном случае ионной связи остается более выгодным образование электронейтральных атомов  $Na$  и  $Cl$ , чем ионов  $Na^+$  и  $Cl^-$ . Недавно было установлено, что при механическом разрушении кристаллов  $NaCl$  в заметных количествах выделяются  $Na$  (его связывали в амальгаму) и газообразный хлор<sup>89</sup>.

В полярных средах, где возможен выигрыш энергии за счет сольватации или поляризации образующихся частиц, картина может существенно измениться.

Можно ожидать, что в большинстве органических веществ основной путь распада связей при механическом разрушении (а также и при термической деструкции) будет радикальным или молекулярным, но не ионным. Этим общим соображениям соответствуют и все накопленные на сегодняшний день опытные данные: при механическом разрушении различных карбо- и гетероцелевых органических полимеров образуются свободные радикалы. Сначала они были найдены методом акцепторов<sup>1—5</sup>, а в последнее десятилетие началось интенсивное исследование свободно-радикальных продуктов механической деструкции полимеров методом ЭПР<sup>90, 91</sup>.

Разрывы линейных макромолекул с образованием радикалов наблюдали в растворах под действием градиентов сдвига и ультразвука, в по-

ТАБЛИЦА 3

Структура первичных свободных радикалов, образующихся при механическом разрыве полимерных цепей

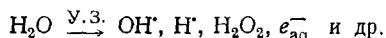
Полимер	Структура радикалов	Ссылки на литературу
Полиэтилен	$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\sim$	92, 93
Политетрафторэтилен	$\sim \text{CF}_2\dot{\text{C}}\text{F}_2 + \dot{\text{C}}\text{F}_2\text{CF}_2\sim$	94
Полистирол	$\sim \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\sim$	95
Полиамиды	$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{NHCO})\sim$	93
Полиэтиленоксид, полиэтилен-сульфид ( $\text{X}=\text{O}$ или $\text{S}$ )	$\sim \text{X}\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{X}\sim$	96, 97

лимерных веществах, находящихся в высокоэластическом, стеклообразном и кристаллическом состояниях.

Методом ЭПР расшифрована структура первичных радикалов, т. е. установлены преимущественные места механического разрыва полимерных цепей (см. табл. 3), начаты количественные измерения скоростей разрыва связей в различных условиях разрушения полимерных материалов (одноосное растяжение<sup>62-64, 69</sup>, измельчение<sup>46</sup> и др.) и изучается направление и кинетика вторичных свободно-радикальных реакций, т. е. прослеживается дальнейшая судьба радикалов<sup>92, 98-103</sup>.

Активные частицы, способные инициировать различные химические реакции, в том числе цепные процессы, обнаружены и при механических воздействиях на низкомолекулярные вещества.

В ультразвуковых полях (кавитационные режимы) химические превращения инициируют свободнорадикальные продукты разложения воды<sup>83</sup>. Разложение  $\text{H}_2\text{O}$  может происходить либо в результате резкого адиабатического сжатия кавитационной полости<sup>19, 79</sup>, либо под действием микроразрядов (электрический пробой полости) на стадии ее возникновения<sup>80</sup> или захлопывания<sup>81</sup>. Ни один из этих механизмов еще не опровергнут. В продуктах разложения воды:



недавно были обнаружены гидратированные электроны<sup>84</sup>. В обзоре<sup>85</sup> сопоставляются вероятности различных элементарных процессов, приводящих к образованию возбужденных частиц, радикалов и ионов в кавитационной полости. В самых общих чертах химическое действие ультразвуковой кавитации похоже на косвенное действие радиации в водных растворах.

Одним из чувствительных методов доказательства существования активных частиц в различных системах является инициирование цепных химических реакций. Цепная полимеризация была обнаружена в ультразвуковых кавитационных полях<sup>104, 105</sup> (в отсутствие следов воды полимеризация не идет<sup>106</sup>), в ударных волнах<sup>107-109</sup>, при действии высоких давлений со сдвигом<sup>26, 27, 110</sup> и, наконец, в процессе механического диспергирования твердых тел<sup>111-114</sup>. В последних двух системах методом измерения констант скоростей сополимеризации был установлен механизм реакций: при действии высоких давлений со сдвигом реакцию ведут свободные радикалы<sup>110</sup>, а при совместном измельчении мономера с различными твердыми телами полимеризация вызвана действием заряженных частиц<sup>114-115</sup>, а возможно — электронов эмиссии<sup>115</sup>.

ТАБЛИЦА 4

## Природа парамагнитных центров, зарегистрированных при механическом разрушении некоторых материалов

Вещество	Свободные радикалы	Заряженные состояния	Ссылки на литературу
Целлюлоза	+	—	116, 117
ДНК	+	—	118
Рога и копыта	+	—	119
Графит	+	—	120, 121
Кремний	?	—	122—130
Карбид кремния	—	—	131
Кварц	?	—	90, 125, 132—138
Двуокись германия	—	+	139
Сернокислый барий	—	+	90, 139

Значительно сложнее проблема анализа природы первичных центров в механохимии твердых тел, где необходимо рассматривать не только разрывы отдельных связей, но и поведение всего кристалла и его поверхности. Первичные активные состояния в твердых телах изучают методами адсорбции, экзоэлектронной эмиссии, люминесценции, ЭПР и др. В табл. 4 собраны результаты исследований природы парамагнитных центров, обнаруженных методом ЭПР в различных по своей природе твердых телах. Анализ и расшифровка спектров ЭПР в поликристаллических твердых телах является достаточно сложной задачей и, как правило, природа центров установлена косвенным путем, при анализе их физических и химических свойств.

В сложных органических веществах, как уже было отмечено, обра- зуются свободные радикалы. При изломе двумерных сеток графита свободно-радикальные центры образуются на базисных плоскостях, причем концентрация их достигает  $10^{14} \text{ см}^{-2}$ . О природе парамагнитных центров в кремнии до сих пор нет единой точки зрения. В  $\text{SiO}_2$ , судя по ряду химических признаков, значительная часть регистрируемых центров имеет свободно-радикальный характер, однако это убедительно не доказано.

В  $\text{GeO}_2$ , так же, как и в  $\text{BaSO}_4$  обнаружены заряженные состояния (электроны в неглубоких ловушках), устойчивые только при низкой температуре. Можно предполагать, что возникновение заряженных центров относится к кругу механоэмиссионных явлений, сопровождающих механическое разрушение твердых тел и проявляющихся в статической электризации<sup>140</sup>, люминесценции<sup>10</sup>, электронной эмиссии<sup>141, 142</sup> и др. Общей теории эмиссионных явлений пока нет. В электрической теории адгезии<sup>143, 144</sup> эмиссию высокоэнергетических электронов объясняют образованием двойного электрического слоя на контактирующих поверхностях. При нарушении адгезионного контакта сильное электрическое поле вырывает электроны с поверхности и разгоняет их. Электрическое возбуждение вещества может происходить в результате взаимодействия упругих волн с носителями тока (электроакустический эффект)<sup>145—147</sup>; с этим механизмом связана, по-видимому, поляризация веществ в ударных волнах<sup>148, 149</sup>. Эмиссию и люминесценцию при трении и ударе твердых тел объясняют и в рамках модели магма — плазма<sup>10</sup>.

Электроэмиссионные явления имеют большое значение для механохимии так как электрический разряд между твердыми поверхностями или плоский поверхностный разряд<sup>150</sup> могут приводить к возникновению активных частиц, в том числе электронов, инициирующих различные химические реакции<sup>115</sup>.

\* \* \*

Механохимические явления широко распространены в природе и имеют большое значение для многих областей науки и техники: это проблемы прочности твердых тел и физико-химической механики материалов, отдельные разделы коллоидной химии, физики и физико-химии полимеров, геохимии, биофизики, технологий неорганических веществ, химической кинетики и теории реакционной способности молекул, молекулярной акустики, вопросы трения и износа, гетерогенного катализа и адсорбции, детонации и распространения ударных волн, коррозии металлов и т. д. Механохимические реакции очень разнообразны и на первый взгляд трудно сравнивать между собой процессы поглощения звука в газах с химическими изменениями при трении твердых тел или реакции в ударных волнах с коррозией механически напряженного металла. Однако всюду химические превращения вызваны поглощением упругой энергии и у этих, столь отличающихся друг от друга, процессов есть общие черты, проявляющиеся в природе первичного акта и в кинетических закономерностях реакций. В обзоре при анализе и классификации литературных данных этим общим вопросам было уделено основное внимание. Совсем не затронуты или только упомянуты многие, не менее важные стороны механохимических превращений: энергетика и термодинамика процесса, взаимосвязь механохимии с физико-химической механикой и процессами разрушения материалов<sup>77</sup>, механоэмиссионные явления, процессы одновременного воздействия на вещество различных видов энергии<sup>78, 151</sup> (например, упругой и энергии излучения), особенности реакций в неорганических веществах<sup>152</sup>, возникновение люминесценции и газоразрядных процессов<sup>153</sup> и др.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Барамбайм. Механохимия полимеров, «Химия», М., 1971.
2. К. Симонеску, К. Опреа, Механохимия высокомолекулярных соединений, «Мир», 1970.
3. Р. Сереза, Блок- и привитые полимеры, «Мир», 1964.
4. K. Goto, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 71, 1319 (1968).
5. А. А. Берлин, Усп. химии, 29, 1189 (1960).
6. Г. Л. Слонимский, Хим. наука и промышл., 4, 73 (1959).
7. А. С. Кузьминский, Междунар. симп. по макромолекулярной химии, Прага, 1965 г.
8. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1968, № 3, 46.
9. П. Ю. Бутягин, II Всес. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел, г. Фрунзе, 1969.
10. Р. А. Thissen, K. Meijer, G. Heipke, Grundlagen der Tribocchemie, Akademie-verlag, Berlin, 1957.
11. П. А. Ребиндер, Всес. симп. о природе трения твердых тел, г. Гомель, 1969.
12. Т. Кубо, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 71, 1301 (1968).
13. Сб. Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения, «Наука», СО АН СССР, Новосибирск, 1966 г.
14. В. В. Болдырев, Е. Г. Аввакумов, Усп. химии, 40, 1836 (1971).
15. Г. Хайнеке, Коллоидный ж., 31, 594 (1969).
16. Г. С. Ходаков, Усп. химии, 32, 860 (1963).
17. Л. Бергман, Ультразвук и его применение в науке и технике, ИЛ, М., 1956.
18. И. Е. Эльпинер, Ультразвук, физико-химическое и биологическое действие, Физматгиз, М., 1963.
19. Т. Флинни, Физическая акустика, ред. У. Мэзон, «Мир», М., 1967, т. I, часть Б.
20. Я. И. Френкель, ЖФХ, 14, 305 (1940).
21. Л. Д. Розенберг, Применение ультразвука, Изд. АН СССР, М., 1957.
22. М. А. Маргулис, ЖФХ, 43, 1935 (1969).
23. П. В. Бриджмен, Новейшие работы в области высоких давлений, ИЛ, М., 1948 г.
24. М. Г. Гоникберг, А. А. Петров, Г. П. Шаховский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 470.

25. А. А. Петров, М. Г. Гоникберг, Дж. Н. Анели, Высокомол. соед., **10А**, 875 (1968).
26. В. М. Капустян, А. А. Жаров, Н. С. Еникополян, ДАН, **179**, 627 (1968).
27. А. Т. Казакевич, А. А. Жаров, П. А. Ямпольский, Н. С. Еникополян, В. И. Гольданский, ДАН, **186**, 1348 (1969).
28. А. Н. Дремин, О. Н. Бреусов, Усп. химии, **37**, 898 (1968).
29. Л. В. Альтшуллер, Усп. физ. наук, **85**, 197 (1965).
30. Г. Т. Афанасьев, В. К. Боболев, Инициирование твердых взрывчатых веществ ударом, «Наука», М., 1968.
31. Ф. П. Боуден, А. Д. Иоффе, Быстрые реакции в твердых веществах, ИЛ., М., 1962.
32. Э. М. Гутман, Физико-химическая механика материалов, **3**, 548, (1967).
33. Э. М. Гутман, IV Всес. конф. по физико-химической механике, М., 1968.
34. Э. М. Гутман, Физика и химия обработки материалов, **1969**, № 5, 143.
35. Н. Н. G. Jellinek, J. Fox, Makrom. Chemie, **104**, 18 (1967).
36. А. А. Берлин, Биофизика, **8**, 28 (1963).
37. В. Н. Лысов, Ю. Ш. Мошковский, Тезисы докладов II Всес. симп. по механоэнергии и механохимии твердых тел, г. Фрунзе, 1969, стр. 37.
38. Л. Д. Розенберг, Акуст. ж., **11**, 121 (1965).
39. М. А. Маргулис, А. Н. Мальцев, ЖФХ, **42**, 1441 (1968).
40. А. А. Берлин, Б. С. Эльцифона, Высокомол. соед., **1**, 688 (1959).
41. А. В. Tobolsky, H. Euring, J. Chem. Phys., **11**, 125 (1943).
42. С. Н. Журков, Вестн. АН СССР, **1957**, № 11, 78.
43. Э. М. Гутман, Физико-химическая механика материалов, **1968**, стр. 87.
44. Э. М. Гутман, Физико-химическая механика материалов, **1967**, стр. 404.
45. Э. М. Гутман, Порошковая металлургия, **1970**, № 4, 80.
46. П. Ю. Бутагин, Высокомол. соед., **9А**, 136 (1967).
47. С. М. Кавун, М. М. Подклизна, З. Н. Тарасова, Там же, **10А**, 2584 (1968).
48. С. М. Кавун, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1969.
49. E. Fitzgerald, J. Chem. Phys., **27**, 1180 (1957).
50. M. A. Mostafa, J. Polymer Sci., **28**, 519 (1958).
51. Л. М. Полухина, Н. К. Барамбайм, Высокомол. соед., **11Б**, 441 (1969).
52. Б. В. Палов, Там же, **1**, 1227 (1959).
53. Н. Н. G. Jellinek, G. White, J. Polymer Sci., **6**, 745 (1951).
54. G. Schmid, Ztschr. Phys. Chem., **A186**, 113 (1940).
55. Е. Б. Мацкевич, П. Ю. Бутагин, Коллоидный ж., **20**, 665 (1958).
56. W. Kouztsap, H. Euring, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3113 (1940).
57. Э. Е. Томашевский, Физ. тв. тела, **12**, 3202 (1970).
58. А. И. Бубанов, Механика полимеров, **1967**, 771.
59. С. Н. Журков, В. И. Веттегрен, И. И. Новак, К. Н. Кашинцева, ДАН, **176**, 623 (1967).
60. С. Н. Журков, В. И. Веттегрен, В. Е. Корсунов, И. И. Новак, Физ. тв. тела, **11**, 290 (1969).
61. Z. N. Zhurkov, V. I. Vettegren, V. E. Novak, II Int. Congress of Fracture. Conf. proc., стр. 545, Brighton, 1969.
62. С. Н. Журков, А. Я. Савостин, Э. Е. Томашевский, ДАН, **159**, 303 (1964).
63. С. Н. Журков, В. А. Закревский, Э. Е. Томашевский, Физ. тв. тела, **6**, 1912 (1964).
64. S. N. Zhurkov, E. E. Tomashevsky, Physical Basis of Yield and Fracture, Conf. Proc., p. 200, Oxford, 1966.
65. P. Matties, J. Schlag, E. Schwartz, Angew. Chem., **77**, 332 (1965).
66. M. L. Willians, K. L. de Vries, Proc. of the 14-th Sagamore army Materials Research conference, Raquette lake, N. Y., 1967.
67. D. Campbell, A. Peterlin, J. Polymer Sci., Pol. Letters, **6Б**, 481 (1968).
68. Б. А. Лишневский, Высоком., соед., **11Б**, 44 (1969).
69. J. Весн, H. Fischer, Kolloid Ztschr. und Ztschr. Polymere, **229**, 167 (1969).
70. D. K. Roylance, K. L. de Vries, M. L. Willians, см. <sup>61</sup>, стр. 48.
71. В. А. Закревский, В. С. Куксенко, А. Я. Савостин, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Физ. тв. тела, **11**, 1940 (1969).
72. О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, см. <sup>37</sup>, стр. 34.
73. Э. М. Гутман, Докт. диссерт., Нефтяной ин-т, М., 1970 г.
74. В. Р. Регель, Т. М. Муинов, О. Ф. Поздняков, Физ. тв. тела, **4**, 2468 (1962).
75. В. Р. Регель, Т. М. Муинов, О. Ф. Поздняков, Высокомол. соед., **8**, 84<sup>1</sup> (1966).
76. Г. А. Патрикеев, ДАН, **120**, 339 (1958).
77. Г. М. Бартенев, И. В. Разумовская, Физико-химическая механика материалов, **5**, 60, 1969.
78. Г. Г. Самойлов, Э. Е. Томашевский, Физ. тв. тела, **10**, 3099 (1968).

79. E. A. Neppiras, B. E. Noltingk, Proc. Phys. Soc., **B-64**, 1032 (1951).
80. Я. И. Френкель, ЖФХ, **14**, 3, 305 (1940).
81. F. N. Harvey, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2392 (1939).
82. F. P. Bowden, D. Tabor, The Friction and Lubrication of Solids, part 2, Oxford, 1964.
83. R. O. Prudhomme, R. Grabar, Bul. Soc. chim. biol., **29**, 122 (1947).
84. М. А. Маргулис, А. Н. Мальцев, ЖФХ, **42**, 2660 (1968).
85. М. А. Маргулис, Акустич. ж., **15**, 153 (1969).
86. F. P. Bowden, M. M. Chaudhuri, Nature, **220**, 690 (1968).
87. W. F. Libby, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **48**, 1475 (1962).
88. Л. Б. Бабарэ, А. Н. Дремин, С. В. Першин, В. В. Яковлев, ДАН, **184**, 1120 (1968).
89. К. Тиссен, Тезисы докладов VI юбил. Всес. Конф. по коллоидной химии, Воронеж, 1968, стр. 165.
90. П. Ю. Бутягин, А. А. Берлин, А. Э. Калмансон, Л. А. Блюменфельд, Высокомол. соед., **1**, 865 (1959).
91. С. Е. Бреслер, С. Н. Журков, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Э. Е. Томашевский, Ж. техн. физ., **29**, 358 (1959).
92. В. А. Радциг, П. Ю. Бутягин, Высокомол. соед., **9A**, 2549 (1967).
93. В. А. Закревский, Э. Е. Томашевский, В. В. Баптизманский, Физ. тв. тела, **9**, 1434 (1967).
94. В. А. Закревский, Кандид. диссерт., ФТИ АН СССР, Л., 1969.
95. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, Высокомол. соед., **9B**, 525 (1967).
96. В. А. Радциг, П. Ю. Бутягин, Там же, **7**, 922 (1965).
97. В. А. Закревский, Э. Е. Томашевский, Там же, **8**, 1295 (1966).
98. П. Ю. Бутягин, ДАН, **165**, 103 (1965).
99. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, Кинетика и катализ, **9**, 1016, (1968).
100. В. А. Закревский, В. В. Баптизманский, Э. Е. Томашевский, Физ. тв. тела, **10**, 1966 (1968).
101. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Усп. химии, **38**, 593 (1969).
102. P. Butjagin, G. Abagyan, Abhandlungen Deutsch. Akad. Wissenschaften zu Berlin, Medizin (Physikalische Chemie biogener Makromoleküle), 1964, № 6, 161.
103. Г. В. Абагян, П. Ю. Бутягин, Тр. Моск. об-ва испытателей природы (свободнорадикальные процессы в биологических системах), «Наука», М., **16**, 126 (1966).
104. A. Heglein, R. Schulz, Naturforsch., **7B**, 484 (1952).
105. P. Alexander, M. Fox, J. Polymer Sci., **12**, 553 (1954).
106. А. А. Берлин, А. М. Дубинская, Высокомол. соед., **2**, 1426 (1960).
107. Г. А. Агадуров, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, А. Н. Дремин, Т. Н. Игнатович, А. Н. Михайлов, В. Л. Тальрозе, П. Я. Ямпольский, ДАН, **165**, 851 (1965).
108. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, В. Л. Тальрозе, П. А. Ямпольский, Письма в ЖЭТФЖ., **31**, 209 (1966).
109. В. А. Веретеников, А. Н. Дремин, А. И. Михайлов, Физика горения и взрыва, 1966, № 3, 95.
110. А. С. Виноградов, Дипломная работа, МФТИ, М., 1968.
111. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Высокомол. соед., **1**, 330 (1959).
112. Н. А. Платэ, В. В. Прокопенко, В. А. Каргин, Там же, **1**, 1713 (1959).
113. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Ван Цуэ Чжу, ДАН, **142**, 1312 (1962).
114. Л. Д. Ужинова, Н. А. Платэ, В. Б. Голубев, см.<sup>37</sup>, стр. 35.
115. А. М. Поляков, Ю. Ф. Курдубов, Н. К. Барамбайм, Н. А. Кротова, Ю. С. Симаков, см.<sup>89</sup>, стр. 182.
116. Г. В. Абагян, П. Ю. Бутягин, Высокомолек. сосед., **7**, 1410 (1965).
117. Г. И. Горохов, Г. В. Абагян, П. Ю. Бутягин, Лесной журнал, 1965, № 6, 135.
118. Г. В. Абагян, П. Ю. Бутягин, Биофизика, Лесной журнал, 1965, № 6, 135.
119. К. Ульберт, П. Ю. Бутягин, ДАН, **149**, 1194 (1963).
120. Б. Ф. Киселев, О. В. Никитина, ДАН, **171**, 374 (1966).
121. S. Mrozowski, Carbon, **6**, 243 (1968).
122. R. C. Fletcher, Phys. Rev., 1392 (1954).
123. G. Feher, Там же, **114**, 1219 (1959).
124. G. K. Walters, J. Phys. Chem. Solids, **14**, 43 (1960).
125. G. K. Walters, T. L. Estle, J. Appl. Phys., **32**, 1854 (1961).
126. H. Kusumoto, M. Shoji, J. Phys. Chem. Japan, **17**, 1878 (1962).
127. K. A. Muller, P. Chan, P. Kleiner, D. W. Overnall, M. J. Sragnacu, J. Appl. Phys., **35**, 2254 (1964).
128. Т. Т. Быкова, И. В. Винокуров, Физ. тв. тела, **7**, 2597 (1965).
129. P. Chan, A. Steiheman, Surf. Sci., **5**, 267 (1966).
130. M. F. Chung, D. Напетап, J. Appl. phys., **37**, 1879 (1966).
131. Г. Хайнеке, Х. П. Генниг, см.<sup>37</sup>, стр. 10.

132. П. Ю. Бутягин, ДАН, **140**, 145 (1961).  
133. R. Soola, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 1491 (1961).  
134. G. Heinicke, R. Riedel, H. Hagenz, Ztschr. Phys. Chem., **227**, 62 (1964).  
135. J. Agend, A. J. Dekker, W. G. Pergo, Phys. Stat. Solids, **3**, 2275 (1963).  
136. А. Э. Отс, А. Паэ, Л. Я. Уйбо, см.<sup>37</sup>, стр. 42.  
137. M. Voland, R. Schrader, H. Schneider, Ztschr. anorg. allgem. chem., **365**, 317 (1969).  
138. И. В. Колбанев, П. Ю. Бутягин, см.<sup>37</sup> стр. 42.  
139. В. Ю. Боровков, Дипломная работа, МФТИ, М., 1970 г.  
140. Л. Леб, Статическая электризация, Госэнергоиздат, 1963.  
141. J. Kramel, Ztschr. physik, **125**, 739 (1949). (см. сб. Экзоэлектронная эмиссия, ИЛ, М., 1962).  
142. H. Nassenstein, Naturforsch., **10**—а, 944 (1955).  
143. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, Изд. АН СССР, М., 1949.  
144. В. В. Карасев, Н. А. Кротова, Б. В. Дерягин, ДАН, **89**, 109 (1953).  
145. R. H. Portmante, Phys. Rev., **89**, 990 (1953).  
146. G. Weinreich, Там же., **107**, 2, 317 (1957).  
147. Л. А. Лебедев, см.<sup>37</sup>, стр. 38.  
148. G. E. Haueg, J. Appl. phys., **36**, 2113 (1965).  
149. А. Г. Иванов, Е. З. Новицкий, ЖЭТФ, **53**, 41 (1967).  
150. Г. И. Дистлер, Докт. диссерт., Ин-т кристаллографии АН СССР, М., 1970 г.  
151. В. Ф. Степанов, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов, Физико-химическая механика материалов, **5**, 360 (1969).  
152. В. В. Болдырев, Е. Г. Аввакумов, Г. М. Гусев, ДАН, **184**, 119 (1969).  
153. K. Meyer, D. Obrikat, M. Rossberg, Kristall und Technik, **5**, 181 (1970).

Институт химической  
физики АН СССР, Москва