

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 11

НОЯБРЬ — 1984

ТОМ LIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 539.18+541.124.26

## РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

*Бутягин П. Ю.*

Обзор посвящен анализу взаимосвязи между изменениями структуры и реакционной способности твердых тел, вызванными развитием деформации. Показано, что основные закономерности механохимических превращений определяются глубиной разупорядочения структуры, процессами ее релаксации с освобождением запасенной энергии и подвижностью атомов. Роль каждого из этих факторов рассмотрена на примерах механически активированной хемосорбции, ионизации структурных дефектов, возникновения различных неравновесных состояний при релаксации, возбуждения подвижности структуры с интенсификацией диффузионно-контролируемых реакций и др.

Библиография — 87 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1769
II. Разупорядочение структуры . . . . .	1770
III. Структурная релаксация . . . . .	1776
IV. Деформационная подвижность и кинетика диффузионно-контролируемых реакций . . . . .	1781

### I. ВВЕДЕНИЕ

Деформация является первой ответной реакцией твердого тела на воздействие внешних механических сил. Внешние изменения формы и размеров твердого тела отражают изменения порядка расположения атомов, т. е. структуры вещества при развитии деформации. Характер внутренних изменений зависит от типа твердого тела и от условий механического нагружения. Они могут ограничиться увеличением или уменьшением межатомных расстояний, могут возникнуть новые дефекты (точечные, линейные, планарные), может измениться тип кристаллической решетки, а в пределе возможно превращение кристалла в аморфную массу или, наоборот, аморфное вещество при деформировании может закристаллизоваться. Изменения структуры не могут не влиять на структурно-чувствительные свойства вещества — его реакционную способность, явления переноса (диффузию, теплопроводность, электропроводность и др.).

С точки зрения механохимии в этих изменениях важны три аспекта.

1. Разупорядочение структуры вещества. Появление вакансий, межузельных атомов, дислокаций, являющихся центрами развития топохимических превращений, возникновение разрывов химических связей, инициирую-

щих различные реакции, в том числе цепные процессы, создание химически активных свежесформированных поверхностей — это наиболее известные примеры, иллюстрирующие роль структурных дефектов в механической активации твердых реагентов.

2. Второй фактор — самые различные, часто с неожиданными последствиями, процессы структурной релаксации. Разнообразие релаксационных явлений открылось полностью после того, как процессы деформирования и разрушения твердых тел начали исследовать современными электрофизическими и оптическими методами. Были открыты эмиссия быстрых (с энергией до нескольких кэВ, эффект Дерягина) и медленных электронов, механолюминесценция, излучение в радио- и рентгеновском диапазонах, акустическая эмиссия, разложение вещества с выбросом атомов и осколков молекул и другие явления. Пока еще нельзя утверждать, что все эти явления — прямое следствие релаксационных процессов, однако для каждого из них существует хотя бы одна гипотеза, связывающая наблюдаемый эффект с возникновением, перемещением и гибелью структурных дефектов. Следует отметить, что энергия, выделяющаяся при гибели дефектов, может достигать нескольких эВ, т. е. ее вполне достаточно для электронного возбуждения, ионизации или распада связей.

3. Не менее важен третий фактор, который можно назвать подвижностью или динамикой структуры. В процессе развития деформации новая структура не только образуется, но и «живет». Внутренние напряжения ослабляют и нарушают силы межатомного, межмолекулярного или межионного взаимодействия в кристалле. Возникают и перемещаются точечные дефекты, размножаются и движутся дислокации, смещаются межзеренные границы, появляются и растут трещины и т. д. Подвижность структуры в процессе развития деформации создает чрезвычайно благоприятные условия для протекания твердофазных химических реакций.

В реальных условиях все три фактора воздействия деформации на реакционную способность вещества проявляются совместно. В том случае, когда деформирование вещества и химическая реакция разделены значительным промежуток времени, достаточным для завершения релаксационных процессов, действует только первый фактор — существование измененной структуры вещества. Увеличение реакционной способности, обусловленное устойчивыми изменениями структуры вещества, называют обычно механической активацией.

Существуют также процессы, в которых основная роль принадлежит последнему фактору — подвижности структуры; это интенсификация химических превращений в веществах, где реакция возможна, но тепловое движение, в том числе поступательная диффузия, полностью «заморожено» и подвижность частиц, необходимая для протекания реакции, обеспечивается только пластической деформацией. Основную литературу можно найти в монографиях, сборниках, обзорах [1—20]. Ниже на конкретных примерах рассмотрена роль в механохимии разупорядочения структуры, ее релаксации и подвижности.

Для сравнения эффективности действия перечисленных выше факторов необходимо знать энергетический выход соответствующих процессов, поскольку только в единицах энергии можно сравнивать эмиссию электронов, возникновение дислокаций, люминесценцию и химические превращения. Измерения и расчеты этих энергетических выходов, являющихся количественной основой механохимии, еще не получили должного признания; исключением остается лишь химия ультразвука [21].

## II. РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ

Обработка различных материалов в механохимических реакторах (аппаратуре для тонкого измельчения, воздействия ударных волн или давления, сочетаемого с деформацией сдвига и т. д.) сопровождается разупорядочением структуры, частично или полностью сохраняющимся

достаточно длительный промежуток времени после прекращения механической обработки. Наглядный и четкий показатель глубины нарушенной структуры — изменения плотности вещества после механической обработки. В кварце плотность падает с 2,4 до 2,2 г/см<sup>3</sup> [13, 22], что соответствует увеличению свободного объема на 8—9%. (Для сравнения отметим, что естественный свободный объем полимерных стекол близок к 2,5%). Эти данные отражают состояние кварца спустя некоторое время после механической обработки, когда структура частично отрелаксировала. Во время развития деформации степень разуплотнения вещества еще больше, и приповерхностный слой проникаем для газов. Механически активированная растворимость аргона в кварце при 80 К и давлении 20 ГПа составляет 10<sup>-2</sup> моль/кг [23]. Аналогичные эффекты характерны и для металлов, кристаллическая решетка которых значительно плотнее [24].

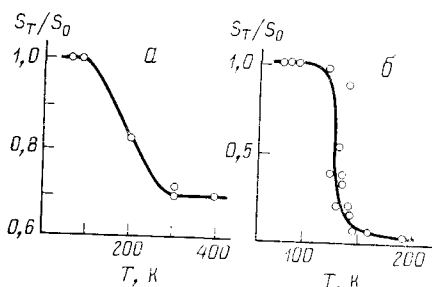


Рис. 1. Термическое спекание механически разупорядоченных порошков дисульфида молибдена (а) и полиметилметакрилата (б) по данным [23, 25];  $S_0$  и  $S_T$  — удельная поверхность при температурах 80 К и  $T$

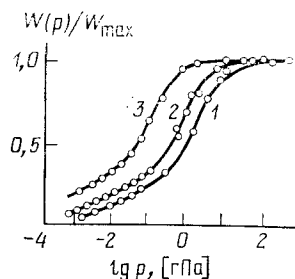


Рис. 2. Механически активированная хемосорбция водорода на поверхности кварца при температуре: 1—370; 2—300; 3—80 К (по данным [26])

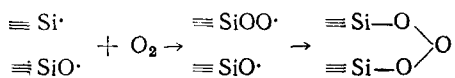
В двумерных и одномерных системах, таких, как сильно анизотропные слоистые кристаллы и линейные полимеры, степень деформационного разупорядочения еще выше, а предельно разуплотненное состояние можно заморозить и сохранить для исследования [23, 25]. Поскольку избыточный свободный объем так велик, что доступен для газа, то глубину разупорядочения можно характеризовать сорбционной емкостью или удельной поверхностью  $S$ , рассчитываемой по уравнению БЭТ из изотерм обратимой адсорбции аргона или других газов при 80 К. Как правило, внутренняя поверхность измеряется десятками и сотнями м<sup>2</sup>/г. В дисульфиде молибдена (см. рис. 1, а) достаточная для залечивания термическая подвижность атомов появляется при 150—200 К.

Еще заметнее эффект разупорядочения структуры проявляется в полимерах. Так например, в полиметилметакрилате после его механической обработки при 80 К сорбция аргона при давлении всего 10 ГПа близка к 10 моль/кг; газ можно удалить путем откачки и вновь адсорбировать. Формально рассчитанная из изотерм сорбции внутренняя поверхность достигает 600—800 м<sup>2</sup>/г. Предельно разрыхленная деформацией структура сохраняется неограниченно долго при температуре ниже 120 К (рис. 1, б). Выше этой точки начинается самопроизвольное спекание с сокращением внутренней поверхности, доступной для газа, в сотни раз [25]. Столь глубокое разуплотнение — наиболее яркий пример воздействия деформации на структуру твердого тела.

Для механохимии важна взаимосвязь изменений структуры и реакционной способности твердого тела. Сравнительно подробные сведения о природе механических дефектов, их концентрации и реакционной способности, направлении элементарных реакций с их участием, кинетических и термохимических параметрах были получены для поверхности твердого тела, где эти дефекты доступны для молекул из газовой фазы.

Были исследованы поверхности раскола и трения кварца [15, 26, 27], кремния [28], графита [29] и других кристаллов [30, 32].

Наиболее систематически описана механически стимулированная хемосорбция на поверхности кварца. Внешне явление состоит в том, что первоначально инертная поверхность твердого тела в результате механической обработки становится химически активной в реакциях с газами. Так,  $\text{SiO}_2$  — высший окисел кремния — в обычных условиях с кислородом не взаимодействует; продуктом механохимической реакции является не известная ранее поверхностная перекись с предполагаемой структурой  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  [26]. Образование этой перекиси можно представить следующей схемой:



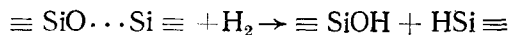
Кислород присоединяется к свободному радикалу  $\equiv\text{Si}\cdot$ , который возникает на месте механического разрыва силоксановой связи, а далее перекисный радикал  $\equiv\text{SiOO}\cdot$  рекомбинирует с радикалом  $\equiv\text{SiO}\cdot$ . В итоге получается, что молекула кислорода «встраивается» в разорванную связь.

Закономерности механической хемосорбции поясняет график, приведенный на рис. 2. При удельной поверхности кварца более  $2-5 \text{ м}^2/\text{г}$  реакция инициируется трением, т. е. деформациями в приповерхностном слое частиц порошка [26]. График зависимости выхода реакции от давления газа  $W(P)$  имеет характерный перегиб (см. [33]). При высоком давлении, когда частота ударов молекул газа о поверхность велика, выход реакции  $W(P)$  наибольший и не зависит от давления. В этих условиях все возникающие структурные дефекты вовлекаются в реакцию, и расход газа характеризует количество активных центров, образующихся при трении частиц порошка друг о друга. Энергетический выход образования короткоживущих активных центров составляет  $10^{-1}-10^{-2}$  моль/МДж. При низком давлении, когда столкновения молекул с поверхностью редки, часть короткоживущих центров успевает погибнуть до реакции с газом; поэтому выход реакции падает.

В отсутствие газа, т. е. при механической обработке порошка в вакууме, на поверхности кварца стабилизируется до  $6 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$  свободных радикалов  $\equiv\text{Si}\cdot$  и  $\equiv\text{SiO}\cdot$  [15, 34]. Строение и химические свойства свободных радикалов на поверхности кварца детально исследованы методами ЭПР, хемосорбции и термодесорбции, микрокалориметрии, люминесценции. Очень подробные сведения о реакционной способности механических радикалов, включая описания стадийного механизма, кинетического закона, констант скорости и тепловых эффектов реакций с  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и различными органическими молекулами, содержатся в [15].

Свободные радикалы  $\equiv\text{Si}\cdot$  и  $\equiv\text{SiO}\cdot$  — не единственные механически образованные дефекты на разупорядоченной поверхности кварца. В меньшем количестве стабилизируются атомы кремния с двумя разорванными связями — силиленовые центры  $\equiv\text{Si}:$  [15]. На поверхности излома графита предполагают существование атомов  $\equiv\text{C}:$  [29], на поверхности оксида германия  $\equiv\text{Ge}:$  [30], а оксида олова — ионов  $\text{Sn}^{2+}$  [16, 31, 32].

Существенный вклад в химическую активность вносят деформированные связи, которые являются носителями остаточных внутренних напряжений. Впервые они были обнаружены при растяжении полимеров [18]. Деформированные силоксановые связи наблюдают по смещению полосы валентных колебаний в инфракрасных спектрах [35]. Деформированные связи на поверхности кварца по своим химическим свойствам похожи на радикальные пары  $\equiv\text{Si} \dots \text{OSi}\equiv$ . Так, водород реагирует с ними практически мгновенно при 80 К; энергия активации реакции



не превышает  $2-3$  ккал/моль [26]; столь низкая энергия активации характерна для свободнорадикальных, а не для молекулярных реакций.

Помимо гидрирования, деформированные связи легко гидролизуются [36, 37] и карбонизируются. Во всех этих реакциях освобождается энергия деформации.

Для определения поверхностной концентрации деформированных связей их титруют  $H_2$  и  $CO_2$ . При одинаковой экспозиции в газе количество связей, реагирующих с  $CO_2$ , в несколько раз больше, чем с  $H_2$ ; различие вызвано неоднородностью распределения напряжений по связям и соответствующим распределением по реакционной способности. Судя по расходу водорода [26], концентрация деформированных связей на поверхности механически активированного кварца при 80 К примерно на порядок величины больше концентрации радикалов и достигает  $4-6 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-2}$ .

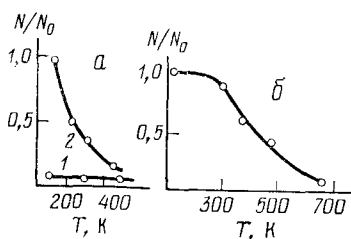


Рис. 3. Термическая устойчивость активных центров на поверхности оксидов кремния (а) (1 — свободные радикалы, 2 — деформированные силоксановые связи) и магния (б);  $N_0$  и  $N_T$  — исходная и текущая концентрации центров (по данным [26, 38])

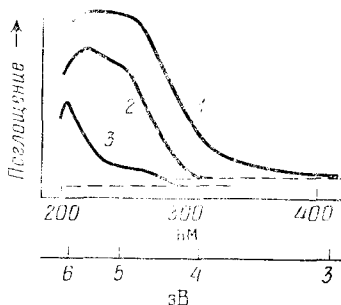


Рис. 4. Спектры диффузного отражения порошков оксида магния: 1 — после механической обработки; 2 — после взаимодействия с водородом; 3 — после отжига в вакууме (по данным [38])

Приведенные на рис. 3, а и б кривые иллюстрируют термическую устойчивость активных центров на поверхностях кварца и оксида магния [15, 26, 38]. Концентрация радикалов не зависит от температуры: их устойчивость определяется прежде всего чистотой реакционной системы: чем тщательнее из нее удалены следы влаги, тем стабильнее радикалы. Концентрация деформированных связей, отражающая величину остаточных напряжений, как и следовало ожидать, при повышении температуры падает.

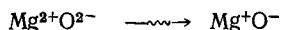
Таким образом, природу механической хемосорбции на поверхности ковалентных кристаллов можно представить следующим образом. Разрушение и трение частиц вещества приводит к разупорядочиванию поверхности, деформированию и разрывам химических связей. При комнатной температуре деформированные связи затем самопроизвольно сокращаются, а радикалы частично гибнут под действием сил трения; поэтому для того, чтобы полностью реализовать работу, затраченную на разупорядочение, необходимо создать условия, в которых скорость взаимодействия газов с поверхностью превышает скорость гибели короткоживущих активных центров [39].

Разупорядоченная поверхность оксида магния, который является прочным ионным кристаллом с температурой плавления  $\sim 2900 \text{ К}$ , отличается высокой концентрацией химически активных центров (до  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  в реакции с  $H_2$ ,  $3-5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  в реакции с  $CO$  [38]); активные центры стабильны в вакууме при комнатной температуре (см. рис. 3, б). Водород на такой поверхности диссоциирует на атомы с образованием групп  $Mg-H$  и  $Mg-OH$ .

Для кристаллов, построенных из плотно упакованных ионов, представления о деформированных и разорванных связях теряют определенность. Рассматривая крайний предельный случай чисто ионной структуры (см. [40], а критику такого подхода для оксидов щелочно-земельных

металлов см. в [41]), высокую химическую активность разупорядоченной поверхности MgO можно качественно объяснить следующим образом [38]. Кристалл MgO состоит из химически инертных ионов  $Mg^{2+}$  и  $O^{2-}$  с электронными оболочками как у благородных газов; в свободном состоянии эти ионы энергетически невыгодны. Для того, чтобы из металлического магния и молекулярного кислорода получить в газовой фазе ионы  $Mg^{2+}$  и  $O^{2-}$ , необходимо затратить энергию  $\sim 35$  эВ. Однако при плотной упаковке небольших двухзарядных ионов выигрывается энергия электростатического взаимодействия, с избытком перекрывающая этот проигрыш. Поэтому анионы и катионы в регулярной решетке стабильны, кристалл MgO инертен и прочен. После механического разупорядочения кристалла упаковка ионов становится рыхлой. В среднем число соседей у каждого иона становится меньше, а межатомные расстояния больше, чем в регулярной решетке. Следовательно, в разупорядоченных областях ослаблено электростатическое взаимодействие, обеспечивающее устойчивость ионов. Полная потеря устойчивости приведет к потере электрона, т. е. превращению иона  $O^{2-}$  в химически активный ион-радикал  $O^-$ .

Устойчивость ионов можно характеризовать энергией, которую необходимо затратить для переноса электрона с аниона на катион:

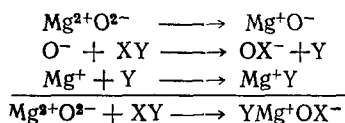


В регулярном кристалле эта энергия, равная ширине запрещенной зоны, близка к 8 эВ. На разупорядоченной трением поверхности энергия электронного возбуждения должна быть меньше. Оценить ее в принципе можно по положению длинноволнового края полосы поглощения в спектре поверхности.

На рис. 4 приведен спектр диффузного отражения для разупорядоченной поверхности MgO (кривая 1). Краю полосы соответствует энергия  $\sim 4-5$  эВ, вместо 8 эВ для регулярного кристалла [38]. Аналогичный эффект недавно обнаружен и при разупорядочении других оксидов [32]. Смещение границы полосы поглощения на 3—4 эВ можно рассматривать как меру энергии разупорядочения поверхности. После хемосорбции водорода, в результате которой наиболее активные участки поверхности «вырабатываются», граница спектра смещается влево на  $\sim 1$  эВ (кривая 2 на рис. 4).

Для MgO начальный энергетический выход механически стимулированной хемосорбции водорода больше, чем для кварца, и равен  $\sim 0,2$  моль/МДж [38]. Избыточная энергия разупорядоченной поверхности, рассчитанная по смещению длинноволновой границы спектра (на 3—4 эВ) и концентрации активных центров ( $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ ), составляет 2—3 Дж/м<sup>2</sup> или 100 кДж/моль в среднем для всех ионов поверхности [38].

Для химического поведения вещества важно, что механическая работа затрачивается на усиление электронодонорных свойств анионов. В рамках рассматриваемого приближения энергетику химических реакций на разупорядоченной поверхности ионного кристалла поясняет следующий термохимический цикл:



где XY — хемосорбированная молекула, например,  $H_2$ ,  $H_2O$  и др. В том случае, когда затрата энергии на перенос электрона (первая стадия) снижается до величины теплового эффекта двух последующих экзотермических химических реакций, брутто-реакция становится энергетически выгодной.

Таким образом, если в фотохимии перенос электрона осуществляется в результате поглощения кванта света, и время жизни активного воз-

бужденного состояния  $\{Mg^{+}O^{-}\}$  мало, то в механохимии ионизация облегчается разупорядочением структуры, и активное состояние метастабильно при комнатной температуре.

В оксиде магния (см. рис. 5) энергия ионизации снижается до 4 эВ. В кристаллах с более узкой запрещенной зоной ( $GeO_2$ ,  $SnO_2$  [32]) спектр поглощения поверхностных состояний после разупорядочения простирается до длинноволновой границы видимой области; в этом случае первая стадия в рассмотренном выше термохимическом цикле осуществляется спонтанно. Аналогичные процессы возможны и в органических соединениях. Согласно расчетам [42], локальное удлинение  $C-C$ -связи в полиэтилене должно сопровождаться снижением потенциала ионизации вдвое; благодаря этому становится возможным перенос электрона с деформированной связи в структурную ловушку [43].

Рис. 5. Релаксация упруго-деформированных связей (пояснения см. в тексте)

Рис. 6. Хроматограмма низкомолекулярных продуктов механической деструкции полипропилена: 1 — метан, 2 — этан, 3 — пропан, 4 — пропилен, 5 — бутановая фракция (по данным [49])

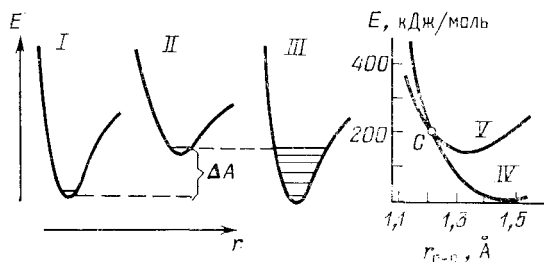


Рис. 5.

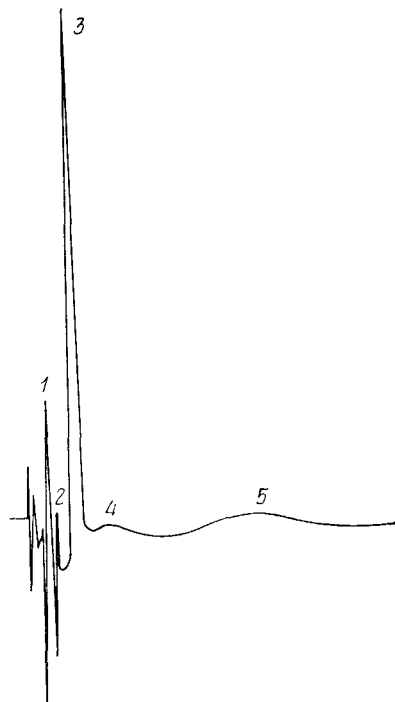


Рис. 6.

Эти примеры приведены здесь для того, чтобы подчеркнуть, что в запрещенной зоне деформированных ионных и ковалентных кристаллов создаются донорные и акцепторные электронные уровни, локализованные на структурных дефектах. Эти уровни могут ионизоваться термически, а могут захватывать биографические, т. е. существовавшие ранее в кристалле электроны или дырки, в том числе от примесных атомов с переменной валентностью.

Существование легко ионизуемых дефектов подтверждается частичной ионизацией их во время механической обработки твердых тел, а также аномально большим радиационным выходом образования парамагнитных центров при действии ионизирующего излучения на механически разупорядоченные кристаллы [20, 44]. Так, в радиационно-стойком оксиде магния после его механической обработки и облучения дозой менее 1 Мрад возникает  $10^{17}г^{-1}$  F-центров [44]. С ростом дозы их концентрация не увеличивается из-за того, что вакансии были уже созданы во время механической обработки, а облучение привело лишь к заполнению их электронами.

Можно полагать, что разупорядочение структуры неорганических солей, в состав которых входят сложные многоатомные анионы, будет увеличивать их склонность к разложению. Действительно, сложные

анионы, например,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и др., после потери электрона переходят в однозарядную форму или в нейтральное состояние; как правило, такое состояние неустойчиво и потеря электрона инициирует дальнейший распад аниона на отдельные фрагменты. Естественно, что вероятность распада на поверхности или вблизи дефектов, где нет геометрических ограничений для образования продуктов, значительно выше.

Таким образом, усиление донорных свойств анионов при разупорядочении следует рассматривать как один из важнейших факторов в процессах механического разложения неорганических соединений. Такой подход к природе разложения подтверждается влиянием оксидов металлов на глубину механической деструкции нитратов [45]. Эти работы были начаты около 20 лет тому назад, но затем оставлены.

### III. СТРУКТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

Химические и физические эффекты, сопровождающие восстановление механически нарушенной структуры, чрезвычайно разнообразны, и это разнообразие — наиболее интересная особенность процессов деформирования и разрушения твердых тел. Разнообразие обусловлено частичной ионизацией структурных дефектов и существованием в деформированном твердом теле как нейтральных, так и электрически заряженных центров. Принято [2—5] весь комплекс явлений условно разделять на механохимические и механоэмиссионные, подразумевая, что первые вызваны релаксацией нейтральных нарушений структуры с освобождением упругой энергии, а вторые — с рекомбинацией зарядов и распадом электрических полей. Отсутствие четкой границы между этими группами явлений и их взаимопроникновение очевидны.

#### 1. Возбужденные состояния

При восстановлении механически нарушенной структуры возникают колебательно- и электронно-возбужденные состояния [46, 47]. Колебательное возбуждение возможно в результате превращения упругой энергии в колебательную при свободном сокращении предварительно растянутой химической связи [46]. Этот процесс поясняет схема рис. 5; здесь  $I$  — потенциальная кривая взаимодействия атомов,  $II$  — то же, но для упруго деформированной связи,  $\Delta A$  — работа деформации. Переход  $II \rightarrow III$  иллюстрирует релаксацию растянутой связи в условиях, когда не совершается работа против внешних сил. В том случае, когда энергия деформации, освобождаемая при релаксации связи, соизмерима хотя бы с половиной прочности связи, уровень колебательного возбуждения будет соответствовать эффективной температуре в десятки тысяч градусов. Возбужденная связь может либо термализоваться (джоулево тепло), либо вступить в химическую реакцию.

Самый простой пример реализации почти свободного сокращения связей — это релаксация растянутой цепочки атомов после ее разрыва. Модель сокращающейся цепочки недавно стала предметом машинных экспериментов. В [48] цепочку составляли из 20—100 шариков с массой и размерами атомов углерода, а потенциал взаимодействия между ними задавали функцией Морзе. Предварительная деформация достигала 0,5—1,5 Å на каждую связь. После растяжения один конец цепочки «отпускали» и следили за координатами всех атомов. При определенном уровне избыточной энергии сокращение сопровождалось разрывами связей. Расчетные масс-спектры осколков (при предварительном растяжении всех связей цепочки на 1 Å) представлены в табл. 1.

Из-за малости времени жизни участие колебательно-возбужденных состояний в бимолекулярных реакциях с частицами окружающей среды менее вероятно, чем мономолекулярные превращения, такие как, например, разложение вещества. Разложение изучают (см. рис. 6), деформируя или разрушая образцы перед входом масс-спектрометра или хроматографа, регистрирующих выброс атомов или осколков молекул. При



ТАБЛИЦА 1

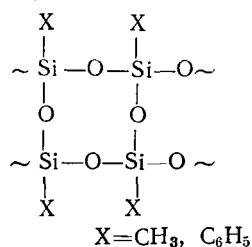
Расчетное количество осколков [48] при свободном сокращении  
цепочки атомов углерода

Число атомов С в цепочке	Число атомов С в осколке						
	1	2	3	4	5	6	7
30	4	5	1	—	1	—	1
50	6	12	1	4	—	—	—
100	14	13	7	6	4	—	1

растяжении и разрушении полимеров обнаружен целый ряд низкомолекулярных соединений [18, 49, 50], от атомов водорода до соединений из двух — шести атомов углерода. Раскол щелочно-галогенидных кристаллов сопровождается выбросом нейтральных атомов металла и галогена [51, 52], карбонаты в этих же условиях разлагаются с выделением углекислого газа [14], нитраты — с выделением кислорода и окислов азота [53] и др. [55]. Следует отметить, что не все эти эффекты можно полностью объяснить распадом колебательно-возбужденных состояний [54].

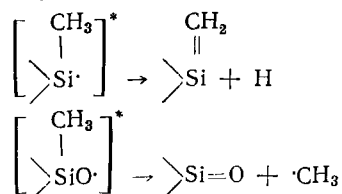
В ранних работах [51] основное внимание уделяли доказательству существования эффекта механического разложения вещества, и количество образующихся осколков измеряли не всегда. В полимерах выход низкомолекулярных соединений значительно ниже числа разрывов макромолекул. При раскалывании различных кристаллов выход осколков (в расчете на 1 м<sup>2</sup> образовавшейся поверхности) меняется, по-видимому, от 10<sup>15</sup>—10<sup>17</sup> молекул/м<sup>2</sup> в щелочно-галогенидных кристаллах [51, 52] до 10<sup>18</sup>—10<sup>19</sup> молекул/м<sup>2</sup> в карбонатах щелочно-земельных металлов [14]. Возможно, что в ряде случаев выход завышен из-за того, что не все авторы учитывали интенсивное распыление вещества на начальном участке роста трещины; роль этого явления проанализирована в [52].

Количественное исследование низкотемпературного (80 К) механического разложения проведено на примере полисилоксанов лестничного строения — полиметил- и полифенилсилесквиоксанов [50]:



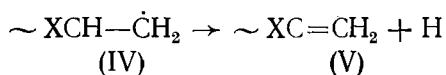
Вопреки распространенному мнению, разрыв силоксановых связей происходит по свободнорадикальному механизму [56]. При 80 К деструкция сопровождается выбросом атомов водорода и метильных радикалов (при X=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> происходит выброс бензола) с вероятностью ~0,8 в расчете на каждый разрыв связи. Атомы H и радикалы CH<sub>3</sub>· в результате вторичных реакций превращаются в H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> [50].

Можно полагать, что первичные радикалы, образующиеся в момент разрыва растянутой полимерной цепочки, возбуждены и обладают избыточной колебательной энергией; поэтому, несмотря на глубокое охлаждение, они распадаются по β-связи с вероятностью, близкой к единице:



Такой путь распада облегчен тем, что затраты энергии на разрыв связей C—H и Si—C частично компенсируются ее выигрышем при образовании ненасыщенных групп.

Возбуждение колебаний с высокой амплитудой нарушает характер взаимодействия между атомами в точках максимального удаления и сближения их друг с другом. Удаление атомов может закончиться разрывом связи, а при значительном сближении атомов углерода на конце разорванной полимерной цепочки, когда расстояние уменьшается до значения, характерного для двойной связи, может произойти перегруппировка атомов. Эта ситуация впервые проанализирована на примере отщепления атома водорода от колебательно-возбужденного концевго радикала типа  $\sim\text{CHX}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$  [57]:



Потенциальные кривые (см. рис. 5), соответствующие исходному (IV) и конечному (V) состояниям, пересекаются в точке С. Для осуществления реакции, т. е. перехода (IV)→(V), необходимо, чтобы уровень возбуждения достигал точки пересечения потенциальных кривых.

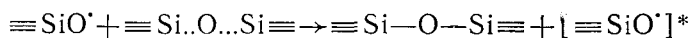
Для ионных соединений характерно, что механическому разрыву связей предшествует переход электрона с аниона на катион [7]. Эта особенность ионных соединений была использована для объяснения эмиссии нейтральных атомов при раскалывании щелочно-галогенидных кристаллов [58]; предполагалось, что в устье растущей трещины возбуждаются колебания ионов, амплитуда которых такова, что в точке максимального удаления друг от друга осуществляется перенос электрона с иона галогена на ион металла. Нейтральные атомы, не удерживаемые силами электростатического взаимодействия, вылетают с поверхности. Результаты расчетов [58], согласно которым эмиссия атомов составляет  $10^{19} \text{ м}^{-2}$ , завышены, так как при таком выходе энергия, затрачиваемая на распыление вещества, превышает энергию разрушения; однако возможность вклада этого механизма в суммарный выход эмиссии атомов (о других механизмах см. [54]) не исключена.

Круг механохимических релаксационных явлений не ограничивается колебательным возбуждением связей. При гибели различных структурных дефектов освобождается энергия в количестве до нескольких эВ, что достаточно для электронного возбуждения. В благоприятных условиях возникновение электронно-возбужденных состояний можно обнаружить по характерной люминесценции образца. Сравнительно яркая механолюминесценция (или триболюминесценция) характерна для материалов, в структуре которых уже есть центры высвечивания, т. е. для люминофоров. Более интересны вещества, в которых люминесцирующие дефекты образуются в результате механической обработки; примерами таких твердых тел являются кварц [59] и медь [60]. В кварце к люминесцирующим структурными дефектами относятся атомы с одной и двумя разорванными связями — свободные радикалы  $\equiv\text{SiO}^\cdot$  и силиленовые центры  $=\text{Si}^\cdot$ . Возбужденному электронному состоянию радикалов  $\equiv\text{SiO}^\cdot$  соответствует энергия 1,91 эВ, и эти радикалы люминесцируют в красной области спектра. Силиленовым центрам соответствует синяя полоса люминесценции с максимумом при 2,65 эВ [59].

При механической обработке тонких порошков кварца структурные дефекты, в том числе люминесцирующие, локализуются преимущественно на поверхности частиц. В этих условиях люминесценцию наблюдают при возбуждении поверхности ультрафиолетовым светом, трением, или за счет теплоты химических реакций с газами [59]. Релаксация остаточных напряжений также сопровождается высвечиванием. В первых работах возбуждение триболюминесценции в кварце связывали с процессами гибели короткоживущих активных состояний, например, рекомбинацией соседних радикалов и релаксацией сильно деформированных силоксановых связей. Дальнейшая детализация путей электронного воз-

буждения натолкнулась на значительные трудности. Оказалось, что вклад процессов передачи энергии к центрам высвечивания мал [59], и можно полагать, что при трении или релаксации напряжений хотя бы часть центров  $\equiv\text{SiO}^\bullet$  и  $=\text{Si}:$  возникает уже в электронно-возбужденном состоянии.

Так, одним из элементарных актов процесса релаксации напряжений может быть реакция радикала  $\equiv\text{SiO}^\bullet$  с рядом расположенной сильно деформированной связью  $\equiv\text{Si}\dots\text{O}\dots\text{Si}\equiv$ :



В результате реакции образуется электронно-возбужденный радикал  $[\equiv\text{SiO}^\bullet]^*$  и недеформированная силоксановая связь. Реакция (1) описывает не только возникновение электронно-возбужденных состояний, но и миграцию дефектов с рассеиванием энергии, т. е. развитие пластической деформации.

Механолюминесценцию меди [60] наблюдали во время сильного удара по торцу металлической болванки; при этом свечение возникало на ее противоположной стороне. Через несколько лет после обнаружения люминесценции металлов была предложена теория, которая связывает это явление с аннигиляцией краевых дислокаций в объеме или на поверхности металла [61]. Энергия, необходимая для возбуждения свечения (2,15; 1,25 и 0,85 эВ), выделяется при рекомбинации электронов с дырками, локализованными на атомах меди в ядре краевой дислокации; у этих атомов существуют оборванные связи, такие же, как у свободных радикалов в ядрах дислокаций в ковалентных полупроводниках. Характерные времена высвечивания соответствуют временам выхода дислокаций на поверхность после удара.

Таким образом, картины разгорания и затухания механолюминесценции в кварце, меди и других веществах, отражают процессы возникновения, миграции и гибели структурных дефектов.

## 2. Механоэмиссионные явления

Эмиссию быстрых и медленных электронов, в том числе экзоэмиссию, импульсы электропроводности, рентгеновское излучение, статическую электризацию, газовый разряд, некоторые виды свечения, т. е. весь комплекс электрофизических явлений при деформировании, когезионном и адгезионном разрушении, предпочитают выделять в группу механоэмиссионных эффектов. Механоэмиссионные явления сравнительно подробно рассмотрены в обзорах, сборниках и монографиях [1—5, 9, 54, 55].

Причину механоэмиссионных явлений, как было отмечено выше, следует искать в возникновении, взаимодействии и рассеивании электрических зарядов, и одним из основных направлений исследований в этой области остается расшифровка механизмов ионизации вещества и создания электрических полей. Обсуждается несколько механизмов. Термо- или автоионизационный механизм уже рассмотрен выше; он заключается в захвате электронов (дырок) на локальные уровни структурных дефектов.

Дислокационный механизм связан с переносом заряда подвижными дислокациями. Дислокации в кристаллах электрически заряжены [62, 63]; их заряд компенсируется облаком зарядов противоположного знака, локализованных на точечных дефектах. При деформировании и разрушении дислокации выносят свой заряд на поверхность. При несимметричном расколе части кристалла деформируются по-разному, и в устье растущей трещины возникает составляющая движения дислокаций, направленная в сторону более толстой части кристалла; вместе с дислокациями привносится избыточный заряд. В щелочно-галогенидных кристаллах избыточный заряд достигает  $10^5$ — $10^7$  ед. СГСЕ/м<sup>2</sup> или  $10^{14}$ — $10^{16}$  центров/м<sup>2</sup>. В этом случае результаты расчетов [64] совпадают с результатами измерений величины заряда [65].

Поляризационный механизм объяснить наиболее просто. Электрические поля возникают в этом случае благодаря ориентации полярных молекул при развитии деформации; аналогичный эффект достигается и при относительном смещении противоположно заряженных ионов. Так, при одинаковой ориентации всех боковых групп полиметилметакрилата плотность заряда составила бы  $9 \cdot 10^7$  ед. СГСЕ/м<sup>2</sup>; экспериментальное значение примерно на порядок величины меньше и равно  $6 \cdot 10^6$  ед. СГСЕ/м<sup>2</sup>. Поляризационный механизм играет основную роль в формировании электретов в полимерах [66]; значительная поляризационная ЭДС возникает при прохождении ударных волн через вещество [67].

Механизм разделения двойного электрического слоя характерен для случая нарушения адгезионного контакта. На границе соприкосновения двух разнородных поверхностей всегда возникает двойной электрический слой, и с этой точки зрения нарушение адгезионного контакта идентично разделению обкладок конденсатора [9]. Разряды, возникающие при отрыве полимерной пленки от подложки, а также при расщеплении пластинок слюды, — наиболее известные примеры последствий электризации по этому механизму.

Как правило, возникновение электрических полей при деформировании или при разрушении твердых тел сопровождается рассеиванием избыточного заряда. Сохранившиеся после механической обработки заряженные центры ответственны за постэффекты — спад электропроводности, эмиссию электронов или ионов, люминесценцию, возбуждаемую рекомбинацией зарядов [68]. Эти процессы завершаются при повышении температуры (экзоэмиссия, термолюминесценция) и адсорбции газов и паров на поверхности [69].

При деформировании и разрушении твердых тел на воздухе или в атмосфере какого-либо газа основной путь рассеивания зарядов — это электрический пробой, т. е. газовый разряд с сопровождающим его характерным свечением, акустическими эффектами и др. В вакууме заряды могут рассеиваться несколькими путями. В том случае, когда электрон прочно связан с центром, например, со структурным дефектом, определяющим фактором в рассеивании зарядов является устойчивость или подвижность самих дефектов. Так, в полимерах электроны могут стабилизироваться в так называемых структурных ловушках — пустотах. При деформировании или повышении температуры структурные ловушки разрушаются с освобождением электронов и возбуждением эмиссии, проводимости или рекомбинационной люминесценции [43]. К этому же типу процессов относится захват *F*-центров движущимися дислокациями с последующей рекомбинацией зарядов. В другом предельном случае, когда концентрация зарядов велика, а электроны не столь прочно связаны с ловушками, основную роль в релаксации зарядов играет эмиссия электронов, вызванная их отталкиванием друг от друга. Интенсивность эмиссии электронов в вакууме определяется флуктуациями поверхностной плотности зарядов; при локальной плотности заряда  $10^8$  ед. СГСЕ/м<sup>2</sup> энергия эмитирующих электронов может достигать  $10^4$ — $10^5$  кэВ [54, 68].

Радиационный механизм рассеивания зарядов предложен для объяснения механоэмиссионных эффектов при раскалывании щелочно-галогенидных кристаллов [54]. Электрически заряженные стенки растущей трещины представляют собой быстро расходящийся конденсатор, в поле которого ускоряются вылетающие с поверхности электроны и ионы. Ускоренные частицы бомбардируют противоположную стенку трещины, возбуждая экситоны; часть экситонов распадается с выбросом свободного катиона. Катион ускоряется полем конденсатора, бомбардирует противоположную стенку трещины и т. д. Последствия отдельных стадий — эмиссия ускоренных электронов (эффект Дерягина), экситонная люминесценция, излучение возбужденных катионов, появление радиационных дефектов на стенках трещины — обнаружены различными методами [51, 52, 70, 71].

#### IV. ДЕФОРМАЦИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И КИНЕТИКА ДИФфуЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫХ РЕАКЦИЙ

При деформировании твердых тел возбуждаются различные формы подвижности. К ним относятся как привычные формы теплового движения, но механически активированные, так и чисто механическая, деформационная подвижность. В первом случае подвижность имеет явно выраженный активационный характер, когда для перемещения частицы необходимо преодолеть энергетический барьер. Во втором случае движение практически атермично и вклад тепловых флуктуаций в подвижность ничтожно мал по сравнению с ролью внутренних напряжений. К деформационной подвижности можно отнести движение дислокаций и междоузельных границ.

Хорошо известными примерами механической активации теплового движения являются восходящая диффузия, диффузионная ползучесть, диффузия вдоль дислокаций и др. Меньше изучена роль сверхравновесных дефектов в активированной диффузии. При вакансионном механизме коэффициент диффузии прямо пропорционален концентрации вакансий. Для многих материалов при комнатной температуре она пренебрежимо мала, но в результате механической обработки может резко увеличиться, достигнув  $10^{16}$ — $10^{17}$  г<sup>-1</sup> [20, 44]. Следует ожидать, что и коэффициент диффузии увеличится на много порядков. Этот эффект, по-видимому, важен для механической активации процессов спекания.

При концентрации вакансий  $\sim 10^{17}$  г<sup>-1</sup> твердое тело насыщено дефектами почти так же, как при плавлении, когда один вакантный узел приходится на  $10^3$ — $10^4$  атомов в узлах решетки. Отличие от плавления состоит в том, что такое состояние реализуется при сравнительно низкой температуре, когда перескоки атомов затруднены. Однако во время развития деформации это ограничение снимается, так как внутренние напряжения снижают барьер перескока. Поэтому состояние вещества в момент интенсивного деформирования можно представить себе как «холодное плавление». Такая терминология уже встречается в литературе [72].

Механическая подвижность структуры должна проявляться и в кинетике химических реакций. Взаимосвязь между скоростью реакции и молекулярной подвижностью — одна из основных особенностей химических реакций в твердых телах. Подвижность, возбуждаемая внутренними напряжениями, не является исключением из этого правила.

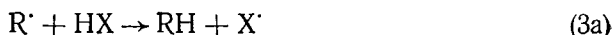
Удобной системой для изучения подвижности структуры при различных механических воздействиях могут быть диффузионно-контролируемые полностью замороженные реакции между частицами, распределенными в твердой матрице и не взаимодействующими друг с другом только из-за отсутствия подвижности. К таким процессам относятся так называемые статические реакции между рядом расположенными частицами, например, между радикалами в парах или между радикалом и соседней молекулой матрицы, а также реакции между частицами, находящимися на значительном расстоянии друг от друга, например, рекомбинация радикалов или заряженных центров. Экспериментально установлено, что оба типа реакций существенно интенсифицируются в деформируемом материале [72—76].

Для того, чтобы проследить, каким образом скорость химической реакции связана с процессом развития деформации, а также оценить затраты работы на осуществление реакции, ниже отдельно рассмотрены квазиномолекулярные статистические реакции и бимолекулярные диффузионно контролируемые реакции в системах с замороженной трансляционной подвижностью.

##### 1. Статистические псевдомолекулярные реакции

Механическую интенсификацию реакций между рядом расположенными частицами наблюдали в разбавленных замороженных растворах полимеров при 80 К [73]. Механическая обработка сопровождалась

деструкцией макромолекул Р с образованием радикалов R<sup>•</sup> и их вторичными реакциями с молекулами матрицы: донорами атомов водорода НХ или мономером М:



Степень превращения в реакциях замещения (3а) или присоединения (3б) контролировали методом ЭПР. На рис. 7,а показаны изменения концентрации радикалов R<sup>•</sup> (кривая 1), RM<sup>•</sup> (кривая 2) и суммарной

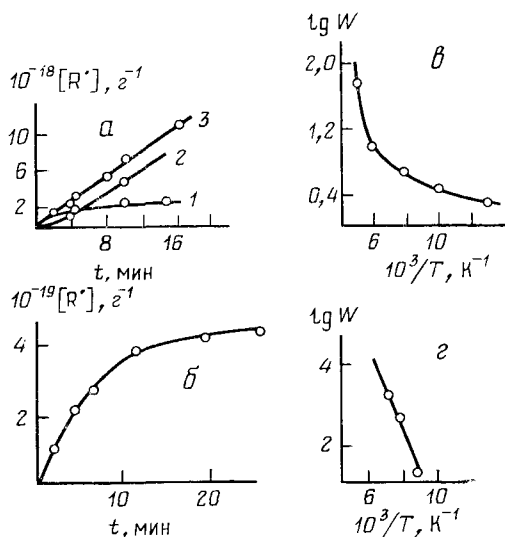


Рис. 7. Свободнорадикальные реакции во время механической обработки полимеров (б) и их твердых растворов (а, в, г) по данным [73, 77, 81]; интенсивность подвода механической энергии в пределах 1—10 Вт/г; а — присоединение радикалов  $\sim \text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$  к тетрахлорбензохинону при 80 К; б — образование и гибель свободных радикалов в полистироле при 80 К; в — реакция замещения  $R^{\bullet} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{RH} + \text{CH}(\text{COOH})_2$ ; г — реакция присоединения  $R^{\bullet} + \text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \rightarrow R-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)$

концентрации ( $R^{\bullet} + \text{RM}^{\bullet}$ ) (кривая 3). При длительной механической обработке образцов реакции (3а) и (3б) сопровождалась гибелью радикалов, а после прекращения ее реакции останавливались. По кривым изменения концентрации радикалов R<sup>•</sup>, RX<sup>•</sup> или RM<sup>•</sup> во время механической обработки порошков были рассчитаны скорости реакций свободнорадикального замещения и присоединения при 80 К. Оказалось, что скорость большинства исследованных реакций присоединения с точностью до 1—2 порядков величины соответствуют значениям, экстраполированным к 80 К по закону Аррениуса с параметрами  $k_0$  и  $E$ , характерными для жидкой фазы. Метод механической обработки замороженных растворов был использован для сравнения реакционной способности различных радикалов и молекул при низкой температуре [73].

Для иллюстрации на рис. 7 сопоставлены результаты измерений скорости ( $\omega$ ) механически интенсифицированных реакций передачи атома водорода и присоединения (рис. 7,г) в широком интервале температур [59]. Температурный коэффициент реакции присоединения в замороженных растворах близок к энергии активации этой реакции в жидкой фазе (рис. 7,г). Для реакции замещения (рис. 7,в) закон Аррениуса не соблюдается, так как при низкой температуре передача атома водорода осуществляется по туннельному механизму.

Для строгого описания кинетики механически интенсифицированных статических реакций недавно [78] были использованы представления о механическом перемешивании кинетически неоднородных систем, в которых существует широкое распределение реакционных центров по константам скорости реакции. В твердых телах при низкой температуре, когда подвижность заморожена, неоднородность обусловлена различиями в характере ближайшего окружения частиц [79].

В обычных условиях взаимное расположение частиц во время реакции сохраняется неизменным, и функция  $n(k)$ , характеризующая распределение частиц по константам скорости, постоянна; реакция приводит

к постепенному «выгоранию» фракций распределения с константами скорости, близкими к максимальному значению  $k_{\text{макс}}$ . Деформация воздействует на структуру ближайшего окружения частиц и перемешивает реакционную систему, восстанавливая уже выгоревшие «быстрые» фракции. В результате устанавливается текущее, зависящее от частоты механического перемешивания  $v$  и времени  $t$ , распределение частиц по константам скорости  $n(k, t)$ .

Число частиц в произвольно выбранной фракции текущего распределения по константам скорости  $n(k, t)$  определяется соотношением скоростей трех процессов [78]:

$$\frac{d}{dt} \{n(k, t)\} = -kn(k, t) dk - vn(k, t) dk + vN(t) \frac{n(k, 0) dk}{N(t)}$$

Первые два слагаемых характеризуют соответственно убыль частиц из фракции в результате протекания реакции с константой скорости  $k$  и механического перемешивания с частотой  $v$ . Третье слагаемое описывает пополнение фракции  $k$  в результате перераспределения частиц из других фракций при механическом перемешивании: из полного потока  $vN(t)$ , где  $N(t)$  — текущая концентрация частиц, во фракцию  $k$  попадает лишь часть  $n(k)dk/N(t)$ , соответствующая вкладу этой фракции в текущую концентрацию  $N(t)$ .

В режиме интенсивного перемешивания текущая функция распределения  $n(k, t)$  не сильно отличается от исходной  $n(k)$ , так как при  $v \ll k_{\text{макс}}$  убыль быстро выгорающих фракций сразу восполняется за счет перемешивания; поэтому скорость процесса описывается уравнением реакции первого порядка

$$-\frac{dN(t)}{dt} \approx k_{\text{макс}} \frac{N(t)}{\ln(k_{\text{макс}}/k_{\text{мин}})}$$

но эффективная концентрация меньше полной в  $[\ln(k_{\text{макс}}/k_{\text{мин}})]^{-1}$  раз. Множитель  $[\ln(k_{\text{макс}}/k_{\text{мин}})]^{-1}$ , определяемый шириной гиперболического распределения частиц по константам скорости (см. [80]), учитывает, что реакция развивается только за счет частиц в той части распределения, которая примыкает к  $k_{\text{макс}}$ . Другими словами, несмотря на интенсивное перемешивание, скорость реакции остается меньше максимально возможной.

Таким образом, интенсивное механическое перемешивание переводит медленную, заторможенную из-за отсутствия подвижности, реакцию в режим, близкий к кинетическому. При менее интенсивной механической обработке или в реакционной системе с высокими значениями  $k_{\text{макс}}$ , когда  $k_{\text{макс}} > v > k_{\text{мин}}$ , наблюдаемые константы скорости определяются уже частотой перемешивания [78]:

$$-\frac{dN(t)}{dt} = v \frac{\ln(k_{\text{макс}}/v)}{\ln(v/k_{\text{мин}})} N(t)$$

## 2. Бимолекулярные реакции

Связанные с развитием деформации перемещения элементов структуры на расстояния, значительные по сравнению с параметром решетки, легко обнаружить по интенсификации реакций рекомбинации радикалов (методом ЭПР) или заряженных центров (методом люминесценции). Бимолекулярные реакции этого типа наблюдали при механической обработке порошков полимеров в мельницах [73, 74, 81, 82], при пластическом деформировании веществ на наковальнях Бриджмена [6, 11, 12], при одноосном растяжении пленок полимеров [75, 76], сдвиговых деформациях щелочно-галогенидных кристаллов [83] и в других системах.

С деформационной рекомбинацией связан предел накопления активных центров при механической обработке твердых тел. Это явление обнаружено на примерах измельчения порошков полимеров и кварца и заключается в том, что количество свободных радикалов сначала увели-

ТАБЛИЦА 2

**Энергетический выход и предельные концентрации свободных радикалов  
при механической обработке порошков полиэтилена и кварца (расчет на основе  
данных работ [15, 74, 81])**

Вещество	Режим деструкции	$G_M$ , моль/МДж	$[R']_\infty$	$\sigma$ , Н/м <sup>2</sup>
Полиэтилен	объемное деформирование	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10$ Моль/М <sup>3</sup>	$\sim 10^7$
Кварц	трение	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-7}$ Моль/М <sup>2</sup>	$10^9 - 10^{10}$

чивается по линейному закону, а спустя некоторое время их накопление прекращается, несмотря на то, что механическая деструкция продолжается с постоянной скоростью [74] (см. рис. 7, б). При тонком измельчении работа расходуется в основном на деформирование объема частиц порошка и на трение. Для полимеров, предел текучести которых мал ( $\sim 10^7$  Н/м<sup>2</sup>), даже в сравнительно мягких условиях диспергирования, при энергонапряженности 0,1—1,0 Дж/г·с, реализуется режим объемного деформирования, т. е. механохимические превращения обусловлены преимущественно пластическим деформированием частиц, а не их раскалыванием или трением друг о друга.

Для порошков твердого кварца в этих же условиях реализуется режим трения [26]. Деформация локализована в тонком приповерхностном слое частиц, все активные центры сконцентрированы на поверхности и доступны молекулам из газовой фазы. Для твердых материалов переход от режима поверхностного деформирования (трения) к объемному возможен при уменьшении размеров частиц [46] или при резком увеличении энергонапряженности [84].

Объемная и поверхностная деформации вызывают разрывы химических связей и миграцию радикалов, приводящую к их встречам и гибели. Миграция может быть связана либо с непосредственным перемещением элементов структуры с локализованными активными центрами, либо с распадом макрорадикалов с последующей диффузией низкомолекулярных осколков, либо с различными эстафетными механизмами, такими как скольжение дислокаций или перемещение свободнорадикальных состояний на поверхности кварца по схеме (1).

Таким образом, текущая концентрация дефектов, например, радикалов или других активных центров, во время механической обработки определяется конкуренцией процессов их образования и гибели.

Образование дефектов характеризует величина энергетического выхода  $G_M(R')$ , которую определяют по наклону начального участка кривой накопления (см. рис. 7, б). На стационарном участке, где концентрация дефектов равна предельной  $[R']_\infty$ , энергетические выходы их образования  $G_M(R')$  и гибели  $G_M(-R')$  равны друг другу.

Значения параметров  $G_M(R')$  (с точностью до порядка величины) и  $[R']_\infty$ , характеризующих процессы образования и гибели радикалов при механической обработке полиэтилена и кварца в вибрационной мельнице (интенсивность  $\sim 1$  Вт/г), указаны в табл. 2. К сожалению, оценить эти параметры для других материалов не представилось возможным, так как в соответствующих публикациях не приведены затраты механической энергии.

Пластическая деформация может быть гомогенной и захватывать весь объем вещества. По-видимому, чем мягче материал и чем выше нагрузка, тем ближе динамика механохимических превращений к такой гомогенной модели. Однако значительно чаще пластические деформации развиваются в локальных зонах: в плоскостях скольжения дислокаций, в межкристаллитных прослойках, в полосах сдвига и т. д. Факт микрогетерогенности развития деформации четко проявляется в процессах деформационной гибели радиационных дефектов. Так, при значительной сдвиговой деформации  $\gamma$ -облученных щелочно-галогенидных кристаллов гибнет лишь 5—10% дефектов [83], расположенных в плоскостях скольжения дислокаций. При одноосном растяжении пленок полимеров гиб-



нет  $\sim 50\%$  радиационно-индуцированных радикалов [75]. В бинарных системах углеводород — галоген и др.,  $\gamma$ -облученных при низкой температуре, небольшая начальная деформация инициирует цепную реакцию, захватывающую  $\sim 1/4$  объема вещества [85, 86]; цепной процесс развивается, по-видимому, по схеме: деформация — реакция с изменением объема — усадочная деформация — реакция и т. д.

Перемешивание всего объема вещества на молекулярном уровне наблюдали при механической обработке порошков в мельницах, где частицы подвергаются ударам многократно. В таких условиях в полимерах гибнут практически все радикалы, созданные  $\gamma$ -облучением [78], а механохимическая реакция металлов с галогенами, серой, селеном или теллуром протекает со взрывом [87].

Характер взаимосвязи между деформацией и выходом бимолекулярной реакции зависит от механизмов развития деформации и миграции реакционных центров. Остановимся сначала на динамике развития реакции в плоскости скольжения дислокаций: геометрическая модель процесса показана на рис. 8, а. Продвигаясь слева направо, дислокация захватывает все реакционные центры в плоскости скольжения и они реагируют друг с другом в узкой зоне вблизи ее ядра.

Изменение концентрации реакционных центров на линии дислокации ( $n_L$ ,  $\text{м}^{-1}$ ) по мере продвижения ее в направлении  $x$  определяется соотношением

$$\frac{dn_L}{dx} = (1 - r_0 n_L) n_s - r_0 n_L n_s$$

здесь  $r_0$  — радиус сечения захвата,  $n_s$  — концентрация центров в плоскости скольжений дислокации,  $\text{м}^{-2}$ . Во всех случаях  $n_L = b n_s$  и  $n_s = b n_L$ , где  $b$  — параметр решетки, а  $n$  — объемная концентрация реакционных центров,  $\text{м}^{-3}$ . При  $L=1$  произведение  $r_0 n_L$  характеризует степень заполнения линии дислокации реакционными центрами, и первое слагаемое соответствует доле центров, захваченных на свободных участках линии дислокации, а второе — числу столкновений, приводящих к реакции и освобождению линии дислокации от центров. Выражение для текущей концентрации центров на движущейся линии дислокации имеет вид:

$$n_L(x) = \frac{1}{2r_0} \{1 - \exp(-2r_0 n_s x)\} + n_0 \exp(-2r_0 n_s x)$$

Число центров, гибнущих при столкновении с дислокацией равно

$$-dn_L = 2r_0 n_L(x) n_s dx$$

После подстановки функции  $n_L(x)$  и интегрирования получаем

$$\Delta n = n_s x - \frac{1}{2} n_\infty \{1 - \exp(-2r_0 n_s x)\}$$

Это уравнение описывает развитие бимолекулярной реакции в плоскости скольжения дислокации. Сначала, на участке разгона, реакционные центры накапливаются на линии дислокации; после того, как будет достигнута предельная концентрация центров  $n_{\infty, L}$ , равная половине числа мест на линии дислокации, установится стационарный режим реакции, когда все оседающие центры будут сразу вступать в реакцию. Расстояние, на котором происходит смена режима,  $x_{\text{кр}}$ , составляет  $x_{\text{кр}} \simeq n_{\infty, L} / n_s$ . В случае, когда критическая длина пробега больше среднего рас-

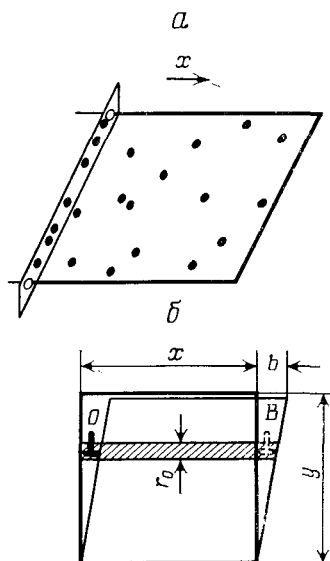


Рис. 8. Схемы, поясняющие развитие бимолекулярной реакции в плоскости скольжения дислокаций (объяснения см. в тексте)

стояния между дислокациями, наиболее благоприятный режим реакции, при котором  $\Delta n \simeq n_s x$ , не может быть осуществлен, так как дислокации будут слишком рано выходить на площадь, свободную от реакционных центров.

Для оценки энергетического выхода бимолекулярной реакции, стимулированной движением дислокаций, вернемся к рис. 8, б. Объем  $V$ , приходящийся в среднем на одну дислокацию и равный  $V = xy : 1$ , обведен на рис. 8, б сплошной линией. Под действием напряжения сдвига  $\sigma$  дислокация перемещается из положения  $O$  в положение  $B$ , на границу объема  $V$ , что эквивалентно смещению всего вещества над плоскостью скольжения на величину параметра решетки  $b$ . Относительная деформация  $\epsilon$  при этом равна  $\epsilon = b/y$ . Работа  $A$ , произведенная силой сдвига на пути  $b$ , равна  $A = \sigma b x \cdot 1$ , а число частиц  $\Delta n$ , прореагировавших на пути  $x$  в плоскости скольжения дислокации, равно  $\Delta n = n r_0 x \cdot 1$ . Поскольку путь  $x$  — это среднее расстояние между дислокациями в плоскости скольжения, то пробеги, длина которых превышает  $x$ , будут «лишними». В самых благоприятных условиях энергетический выход реакции  $G_M$  определяется выражением:

$$G_M = \frac{\Delta n}{A} = \frac{r_0 n}{b \sigma} \quad \text{или} \quad G_M \simeq \frac{n}{\sigma_T}$$

При переходе к последнему соотношению принято приближенно, что  $r_0 \simeq b$ , а напряжение  $\sigma$  близко к пределу текучести  $\sigma_T$ .

При  $\sigma_T \simeq 10^7$  Н/м<sup>2</sup> и  $n \simeq 10^{22} - 10^{23}$  моль/м<sup>3</sup> (что соответствует числу центров  $\sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup>) энергетический выход может достигнуть 10—100 моль/МДж, т. е. в рассмотренном примере затраты работы на проведение реакции должны быть соизмеримы с затратами теплоты на плавление реакционной системы.

Энергетический выход реакции при развитии деформации по механизму проскальзывания можно оценить аналогичным методом. При проскальзывании атомных плоскостей частицы одной плоскости встречаются с частицами, расположенными на другой. В первом приближении можно принять, что при относительном смещении плоскостей на расстояние  $\Delta l$  число прореагировавших частиц на единице площади составит:

$$\Delta n_s = r_0 \Delta l n_s^2 \quad \text{или} \quad \Delta n = r_0 b \Delta l n^2$$

Работа  $A$ , затраченная на перемещение плоскостей относительно друг друга, равна  $A = \sigma \frac{\Delta l}{b}$ , а энергетический выход реакции  $G_M (-R')$  составляет

$$G_M (-R') = \frac{\Delta n}{A} = \frac{V_0}{\sigma} n^2$$

Здесь произведение  $r_0 b^2$  принято равным реакционному объему  $V_0$ . В отличие от дислокационного механизма, при проскальзывании энергетический выход прямо пропорционален квадрату концентрации центров. Аналогичная зависимость будет наблюдаться и при внешнем трении:

$$G_{\text{тр}} (-R') = \frac{r_0}{\sigma_{\text{тр}}} n_s^2$$

Здесь тангенциальное напряжение  $\sigma_{\text{тр}}$  равно  $\sigma_{\text{тр}} = \mu p$ , где  $\mu$  — коэффициент трения,  $p$  — нормальное давление.

При внешнем и внутреннем трении свободные радикалы образуются на месте разрыва связей и гибнут. В стационарных условиях выходы образования  $G_M (R')$  и гибели радикалов  $G_M (-R')$  равны друг другу, а концентрация равна предельному значению  $[R']_{\infty}$ . Так как для полиэтилена и кварца  $G_M (R')$  и  $[R']_{\infty}$  известны (см. табл. 2), то возникает возможность оценить величину тангенциальных напряжений в условиях механической обработки порошков. Результаты оценок указаны в последнем столбце табл. 2. При расчетах принято, что  $r_0 \simeq 3 \cdot 10^{14}$  м/моль, а  $V_0 \simeq$

$\approx 1 \cdot 10^4$  м<sup>2</sup>/моль. В полиэтилене напряжения по порядку величины близки к пределу текучести ( $10^7$  Н/м<sup>2</sup>), а в кварце на два — три порядка величины больше.

В реальных условиях на энергетический выход могут оказывать влияние несколько факторов. Прежде всего, вероятность реакции при встрече частиц может оказаться меньше единицы. Далее, для завершения реакции необходимо пластически деформировать весь объем кристалла, а не только области, прилегающие к плоскостям скольжения; поэтому напряжения должны значительно превышать предел текучести. Наконец, в реальных условиях трудно избежать лишнего пробега дислокаций, лишней деформации. Тем не менее деформационная рекомбинация — это удобный и информативный метод исследования процессов развития деформации; первые работы в этой области уже выполнены [83].

\* \* \*

Механические напряжения, так же как ионизирующее излучение и другие физические методы воздействия на вещество, инициируют и ускоряют химические реакции. В фотохимии и в радиационной химии кванты энергии, взаимодействующие с веществом, соизмеримы с прочностью химических связей или значительно превышают ее, и поэтому химическое действие излучения представляется естественным. В механохимии, напротив, чаще всего средний уровень упругого потенциала очень низок и возможность проявления химических эффектов далеко не всегда очевидна; вследствие этого необходимо допустить факт существования механизмов концентрирования энергии. Одним из основных путей сосредоточения упругой энергии является образование структурных дефектов.

Возникновение вакансий и межузельных атомов, дислокаций, внешних и внутренних поверхностей раздела при различных воздействиях отражает общую для кристаллов тенденцию к преобразованию подводимой извне энергии в энергию дефектов кристаллической решетки. При тепловом воздействии в кристаллах стабилизируются дефекты Френкеля; затраты энергии на их образование компенсируются увеличением конфигурационной энтропии кристалла при размещении в его объеме вакансий и (или) межузельных атомов.

Точно также, при упругом деформировании кристалла его состояние с распределенными в объеме дислокациями или другими дефектами, в которых сосредоточена избыточная энергия, термодинамически более выгодно, чем состояние с равномерным распределением упругих напряжений по всем межатомным связям. Стабилизирующим фактором и в этом случае является вклад конфигурационной энтропии  $S_k$  в свободную энергию кристалла. Так как  $S_k = k \ln W_D$  (где  $W_D$  — термодинамическая вероятность кристалла с дефектами, равная числу способов, которыми эти дефекты можно разместить по узлам решетки), то приращение свободной энергии при возникновении дефектов составит:

$$\Delta F = F_D - F_0 = -kT \ln W_D$$

Здесь  $F_0$  — свободная энергия упруго деформированного кристалла,  $F_D$  — то же для кристалла, в котором вся энергия деформации сосредоточена в дефектах структуры.

Таким образом, стремление сконцентрировать избыточную энергию в структурных дефектах является характерной чертой кристаллического состояния вещества. Именно с этой особенностью твердых тел и связана в значительной мере природа механохимических превращений.

Как следует из всего опыта, накопленного механохимией и частично отраженного в обзоре, возникновение дефектов и дальнейшее разупорядочение структуры неизбежно сопровождается возмущением электронной подсистемы вещества, ионизацией, многообразными релаксационными процессами и возбуждением подвижности структуры; этим и обусловлена возможность эффективного воздействия механических напряжений на реакционную способность твердых тел.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Heinike G.* Tribochemie. Berlin: Akad. Verlag, 1984.
2. Механохимия и механоэмиссия твердых тел/Под ред. Б. В. Дерягина. Фрунзе: Илим, 1974.
3. Материалы V Всесоюз. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел (Таллин, 1975), т. 1,2.Таллин, 1977.
4. Доклады VII Всесоюз. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел, т. 1, 2, 3. Ташкент:Укитувчи, 1981.
5. Доклады VIII Всесоюз. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел, т. 1, 2. Таллин, 1984.
6. Журнал Всесоюз. хим. общества, 1973, т. 18, № 1.
7. *Бутягин П. Ю.* Успехи химии, 1971, т. 40, с. 1935.
8. *Болдырев В. В., Аввакумов Е. Г.* Там же, 1971, т. 40, с. 1835.
9. *Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П.* Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1973.
10. *Барамбой Н. К.* Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978.
11. *Ениколопов Н. С.* Тезисы докл. Международный симпозиум по химической физике (Москва — Ереван, 1981). М.: Изд. ОИХФ, 1981, с. 83.
12. *Lin J. I., Nadiu S.* Materials Science and Engineering, 1979, v. 39, p. 193.
13. *Болдырев В. В.* Экспериментальные методы в механохимии неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983.
14. *Fox P. G. J.* Materials Science, 1975, v. 10, p. 340.
15. *Радциг В. А. В.* сб.: Кинетика и механизм химических реакций в твердых телах. Черногловка, 1981, с. 102.
16. *Аввакумов Е. Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1979.
17. *Гутман Э. М.* Механохимия металлов и защита от коррозии. М.: Металлургия, 1974.
18. *Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е.* Кинетическая теория прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
19. *Ходаков Г. С.* Физика измельчения. М.: Наука, 1972.
20. *Власова М. В., Каказей Н. Г.* Электронный парамагнитный резонанс в механически разрушенных твердых телах. Киев: Наукова думка, 1979.
21. *Маргулис М. А.* Акустический журнал, 1970, т. 16, с. 434.
22. *Schrader R., DUSDORF W.* Kristall und Technik, 1966, B. 1, № 1, S. 59.
23. *Быстриков А. В., Бутягин П. Ю.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2443.
24. *Хейнике Г.* Материалы V Всесоюз. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел, т. 1. Таллин, 1977, с. 39.
25. *Бутягин П. Ю.* Высокомолек. соед., 1963, т. 12, с. 1829.
26. *Быстриков А. В., Берестецкая И. В., Стрелецкий А. Н., Колбанев И. В., Бутягин П. Ю.* Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 765, 770, 1013, 1019, 1148, 1154.
27. *Hennig H. P., Ebert I., Geissler H., Jost H., Steinike U.* Z. anorg. allgem. Chem., 1982, B. 484, S. 221.
28. *Нанетан D.* Phys. Rev., 1968, v. 170, p. 705.
29. *Киселев В. Ф., Крылов О. В.* Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978.
30. *Бобышев А. А., Радциг В. А.* Кинетика и катализ, 1981, т. 23, с. 1540.
31. *Бобышев А. А., Радциг В. А.* Тезисы докл. VII Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций, т. 3. Новосибирск: Наука, 1982, с. 196.
32. *Бобышев А. А.* Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1983.
33. *Ярым-Агаев Ю. Н., Бутягин П. Ю.* Докл. АН СССР, 1972, т. 207, с. 892.
34. *Chochstrasser G., Antonini J.* Surface Sci., 1972, v. 32, p. 544.
35. *Новак И. И., Куксенко К. И., Пух В. П.* В кн.: Активная поверхность твердых тел. М.: ВИНТИ, 1976, с. 249.
36. *Берштейн В. А., Мовчан Ю. Н., Никитин В. В.* Физика тв. тела, 1972, т. 14, с. 2792.
37. *Колбанев И. В., Бутягин П. Ю.* Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 327.
38. *Берестецкая И. В., Бутягин П. Ю.* Кинетика и катализ, 1983, т. 24, с. 436, 441.
39. *Бутягин П. Ю., Быстриков А. В.* В кн.: Активная поверхность твердых тел. М.: ВИНТИ, 1976, с. 204.
40. *Levine J. D., Mark P.* Phys. Rev., 1966, v. 144, p. 751.
41. *Левин А. А., Сыркин Я. К., Дяткина М. Е.* Успехи химии, 1969, т. 38, с. 193.
42. *Губанов А. И.* Механика полимеров, 1978, с. 771.
43. *Закревский В. А., Пахотин В. А.* Мех. композ. материалов, 1981, № 1, с. 139.
44. *Steinike U., Barsova L. I., Jurik T. K., Hennig H. P.* Crisall Research and Technology, 1981, v. 16, p. 971.
45. *Болдырев В. В., Аввакумов Е. Г., Гусев Г. М.* Докл. АН СССР, 1969, т. 184, с. 119.
46. *Бутягин П. Ю.* Высокомолек. соед., 1967, т. 9-А, с. 136.
47. *Болдырев В. В.* Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 1411.
48. *Григорян Г. А., Зархин Л. С., Маневич Л. И.* См. [5], т. 1, с. 125.
49. *Радциг В. А., Пудов В. С., Бутягин П. Ю.* Высокомолек. соед., 1967, т. 9Б, с. 414.
50. *Дубинская А. М., Стрелецкий А. Н.* Высокомолек. соед., 1982, т. 24А, с. 615.
51. *Gallon T. E., Higginbotam J. G., Prutton M., Totukaka H.* Surface Sci., 1970, v. 21, p. 224.

52. Поздняков О. Ф., Редков Б. П. Тезисы докл. VIII Всесоюзн. симп. по механо-эмиссии и механохимии твердых тел. Таллин, 1981, с. 86.
53. Уракаев Ф. Х., Болдырев В. В., Поздняков О. Ф., Регель В. Р. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 350.
54. Молоцкий М. И. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 30.
55. Dickinson J. T., Jenson L. C., Park M. K. J. Materials Sci., 1982, v. 17, p. 3173.
56. Дубинская А. М., Никульшин С. Ф., Рабкина А. Ю., Завин Б. Г. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 2019.
57. Зархин Л. С., Буриштейн К. Я. Там же, 1982, т. 24Б, с. 695.
58. Беляев Л. Н., Мартышев Ю. Н., Юшин Ю. А. Acta Phys. Acad. Sci., Hung., 1973, v. 33, p. 307.
59. Стрелецкий А. Н., Пакович А. Б., Гачковский В. Ф., Аристов Ю. И., Бутягин П. Ю. Хим. физика, 1982, с. 938.
60. Абрамова К. Б., Перегуд Б. П. Журн. техн. физики, 1970, т. 46, с. 2216.
61. Молоцкий М. И. Физика тв. тела, 1978, т. 20, с. 1651.
62. Урусовская А. А. Успехи физ. наук, 1968, т. 96, с. 39.
63. Withworth R. V. Advance Phys., 1975, v. 24, № 2, p. 203.
64. Молоцкий М. И. Физика тв. тела, 1976, т. 18, с. 1763.
65. Финкель В. М., Тялин Ю. И., Головин Ю. И., Муратова Л. Н., Горщев М. В. Там же, 1979, т. 21, с. 1943.
66. Луцкейкин Г. А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984, с. 24.
67. Дремин А. Н. См. [6], с. 98.
68. Дерягин Б. В., Топоров Ю. П. См. [4], т. 1, с. 3.
69. Крылова И. В. Ж. физ. химии, 1981, т. 5, с. 2721.
70. Meyer K., Obrikat D., Rossberg M. Kristall und Technik, 1970, B. 5, № 2, S. 185.
71. Hoffman K., Linke E. Ibid., 1977, B. B12, S. 495.
72. Казакевич А. Г., Жаров А. А., Ямпольский П. А., Ениколопан Н. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 215, с. 1404.
73. Дубинская А. М., Бутягин П. Ю. Кинетика и катализ, 1968, т. 9, с. 1016.
74. Buijagijn P. Ju., Radzig V. A. Plaste und Kautschuk, 1972, № 2, S. 81.
75. Кирюхин В. П., Клишпот Э. Р., Милинчук В. К. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, с. 658.
76. Никольский В. Г., Точин В. А., Сапожников А. Н. Высокомолек. соед., 1970, т. 12Б, с. 19.
77. Дубинская А. М. Там же, 1975, т. 17А, с. 815.
78. Радциг В. А. VIII Всесоюзн. совещ. по кинетике химических реакций в твердом теле. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1982, с. 291.
79. Радциг В. А. Высокомолек. соед., 1976, т. 18А, с. 1899.
80. Лебедев Я. С. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 1367.
81. Радциг В. А., Дубинская А. М., См. [2], с. 218.
82. Бутягин П. Ю. Докл. АН СССР, 1963, т. 148, с. 129.
83. Шмурак С. З. Физика тв. тела, 1968, т. 10, с. 1934.
84. Аввакумов Е. Г., Уракаев Ф. Х., Татаринцева М. И. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, с. 525.
85. Занин А. М., Кирюхин Д. П., Барелко В. В., Баркалов И. М., Гольдманский В. И. Хим. физика, 1982, с. 265.
86. Бендерский В. А., Мисочко Е. Я., Овчинников А. А., Филиппов П. Г. Там же, 1982, с. 685.
87. Tschakarov Chr. G., Cospodinov G. G., Bontschev Z. J. Solid State Chem., 1982, v. 41, № 3, p. 244.

Институт химической физики  
АН СССР, Москва