

УДК 541.427; 547.514,72; 539.383

РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ МОНОМЕРОВ ПРИ ИХ ДЕФОРМАЦИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Жаров А. А.

Рассмотрены процессы полимеризации твердых мономеров при их деформации под высоким давлением. Обсуждены факты и причины аномально высокой реакционной способности веществ в этих условиях. На примере полимеризации акриламида продемонстрированы возможности методов формальной кинетики для описания и изучения механизма реакций полимеризации.

Библиография — 56 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	236
II. Особенности превращений и реакционная способность органических соединений в условиях их деформации при высоких давлениях	236
III. Кинетика и механизм полимеризации	244
IV. Заключение	248

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакции образования высокомолекулярных соединений при деформации сдвига твердых мономеров под высоким давлением впервые были обнаружены Н. С. Ениколоповым, А. А. Жаровым и В. М. Капустяном в 1966 г.

Уже в первой статье [1] на примере десяти мономеров различной природы было показано, что деформация сдвига и высокие давления (ДС+ВД) являются мощными факторами, стимулирующими процесс полимеризации твердых мономеров. За короткое время исследования в этой области расширились и привели к значительным успехам в изучении реакционной способности твердых мономеров и закономерностей процесса полимеризации в условиях ДС+ВД. К настоящему времени исследованы соединения различных классов: производные олефинов, соединения ацетиленового ряда, нитрилы, гетероциклы, ароматические углеводороды и др.— всего свыше сотни индивидуальных веществ. Большинство из этих веществ способно образовывать в условиях ДС+ВД высокомолекулярные соединения [1—25]. При изучении реакций полимеризации были обнаружены необычайные особенности химических процессов, например, аномально высокие скорости реакций и зависимость кинетики полимеризации от величины деформации сдвига.

Известно около сотни публикаций, относящихся к изучению реакций образования полимеров в условиях ДС+ВД. Большинство работ в этом направлении выполнено советскими учеными. В последние годы серия работ в этой области была выполнена японскими исследователями Ого и Окури [11, 12, 16].

II. ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЙ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ИХ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Опыты в условиях ДС+ВД выполняются на аппаратуре типа паковален [26—28], принцип действия которой был впервые реализован Бриджменом и основан на том, что сжатие твердого образца между двумя плоскостями не приводит к вытеканию вещества, если взять достаточно тонкий образец. Вариант такой аппаратуры приведен на

рис. 1. Между наковальнями, изготовленными из шарикоподшипниковой стали или твердого сплава ВК-6 и имеющими форму усеченных конусов, помещается твердая реакционная смесь. Толщина образца зависит от природы вещества и площади рабочих поверхностей наковален; при площади наковален 1 см² вес исходного образца составляет 5—10 мг. Наковальни сжимаются с помощью пресса, способного создавать нагрузку до 100 тонн; при этом в образце создается давление до 10 ГПа. После создания давления деформация образца производится путем поворота нижней наковальни, которая располагается на платформе, опирающейся на упорный шарикоподшипник. Поворот платформы осуществляется с помощью электромотора и шестеренчатого редуктора.

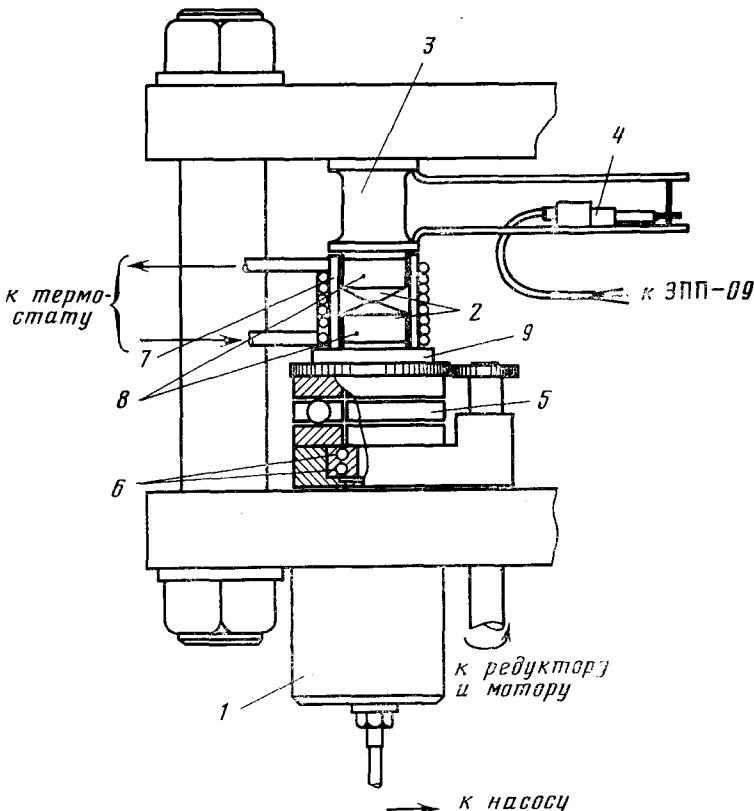


Рис. 1. Установка для исследований превращений веществ в условиях ДС + ВД [28]: 1 — цилиндр гидропресса; 2 — наковальни; 3 — упругий элемент; 4 — механотрон; 5 — упорный шарикоподшипник; 6 — радиальный шарикоподшипник; 7 — термостатирующая рубашка, 8 — места для термопар; 9 — подпятник из теплоизолятора

Измерение усилия сдвига производится с использованием устройства, состоящего из упругого элемента, рычагов и механотрона, сигнал от которого выведен на самописец. Наковальни могут быть термостатированы в интервале температур от 77 до 500 К.

В результате экспериментов [1—25] было показано, что в условиях ДС + ВД способны образовывать полимеры производные различных классов органических соединений: а) соединения с одной связью $-\text{C}=\text{C}-$: углеводороды (этилен, стирол, α -метилстирол и др.), сложные эфиры (алкилакрилаты, алкилметакрилаты), кислоты (акриловая, метакриловая, кротоновая и др.) [1, 7], ангидриды [6], амиды, имиды [5] и нитрилы кислот [17, 20], хлорсодержащие соединения (дихлор- и трихлорпропены, и др.) [15]; б) соединения с сопряженными двойными связями: бутадиен, циклопентадиен [7, 14], 1,1,2-трихлорбутадиен [15] и др.; в) соединения с тройной связью: производные ацетилена (*n*-диэтилбензол, толан [1], производные диацетилена [16] и др.).

нитрилы (малононитрил, цианацетамид, динитрил терефталевой кислоты, 4-нитрилпиридин и др.) [17, 18, 19]; г) гетероциклические соединения: триоксан, гексаметилтрисилоксан [1, 7], тиофен, пиридин [20, 21]; д) ароматические соединения: бензол [25], нафталин, антрацен, фенантрен [19, 20, 22] хиноны и др. [23, 24].

Результаты изучения большого числа органических соединений позволяют сделать вывод, что если в молекулах вещества содержатся группы $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}=\text{N}-$, гетероциклы и ароматические кольца, то условия, возникающие при деформации образца, способны индуцировать образование высокомолекулярных соединений. При этом в реакцию вступают соединения с различной реакционной способностью: мономеры, которые легко образуют полимеры по различным механизмам как в жидкой, так и в твердой фазах (акриламид, стирол и др. [1, 30]); соединения, не дающие в других условиях высокомолекулярных продуктов в твердом состоянии (метилметакрилат [8], малеиновый ангидрид [1, 6]); вещества, относящиеся к труднополимеризуемым (нитрилы [20], производные ацетилена [1, 7]), полимеризация которых происходит только в жестких условиях при высоких температурах.

Наряду с основной реакцией в условиях $\text{DC}+\text{VD}$ нередко наблюдаются параллельные превращения. Полимеризации могут сопутствовать реакции Дильса — Альдера [14], вещества в момент деформации могут взаимодействовать с кислородом и влагой воздуха. Если соединение содержит две или более функциональные группы, способные реагировать в условиях $\text{DC}+\text{VD}$, то образуются сшитые нерастворимые полимеры [14, 15, 18, 29]. Влияние побочных процессов может быть уменьшено путем выбора области давлений, при которых полимеризация протекает без осложнений; образующиеся продукты аналогичны полимерам, синтезированным при обычных условиях. Стирол, метилметакрилат, трихлорбутадиен превращаются в полимеры, имеющие такое же строение, как и соответствующие полимеры, полученные при радикальной полимеризации [8, 15, 30]. Триоксан образует полимер, ИК-спектр которого идентичен спектру полиоксиметилена, полученного радиационной полимеризацией [7]. Производные малеинимида дают полимеры, соответствующие полученным радиационной полимеризацией [5].

Реакционная способность соединений в условиях $\text{DC}+\text{VD}$ такова, что высокие степени превращения достигаются за времена поворота наковален, исчисляемые секундами [3, 4, 7]; при этом деформация твердого образца является необходимым условием протекания химического взаимодействия. Выдерживание реакционной смеси при тех же давлениях в течение времени, в 10^2 — 10^3 раз превышающего продолжительность опыта в условиях $\text{DC}+\text{VD}$, не приводит к сколько-нибудь заметному превращению [1, 7].

Общей особенностью химических процессов при $\text{DC}+\text{VD}$ является зависимость глубины превращения от величины деформации сдвига (обычно выражаемой через угол поворота наковален). При этом характер кривых зависимости степени конверсии от угла поворота может быть различным, но всегда конверсия растет с увеличением деформации (рис. 2). Выход продуктов реакции повышается при увеличении давления. При понижении температуры скорость превращения уменьшается; однако температурный коэффициент реакций мал, и полимеризация может происходить даже при температуре жидкого азота (акриламид, бутадиен и др.) [6, 7, 14, 31].

Другие особенности и характерные закономерности процесса образования высокомолекулярных соединений в условиях $\text{DC}+\text{VD}$ удобно рассмотреть на конкретных примерах.

1) Акриламид. Этот мономер легко полимеризуется при $\text{DC}+\text{VD}$, начиная с давлений в несколько сотен МПа [4, 6, 31, 32]. Изучение превращений этого мономера позволило решить вопрос о том, когда именно происходит процесс полимеризации: полимер образуется в момент деформации или же рост полимерных цепей осуществляется после

окончания опыта ДС+ВД за счет инициирования активными центрами, накопленными в веществе при его деформации. Авторы работы [32] выяснили, какая из этих возможностей реализуется, проведя измерение напряжения сдвига образца в ходе деформации. На рис. 3 представлены полученные зависимости напряжения сдвига (τ) от угла поворота наковален (θ) и от количества образовавшегося в образце полимера (Π/M_0). Можно видеть, что приведенные на рис. 3 зависимости отражают процесс накопления полимера в образце в момент его деформации.

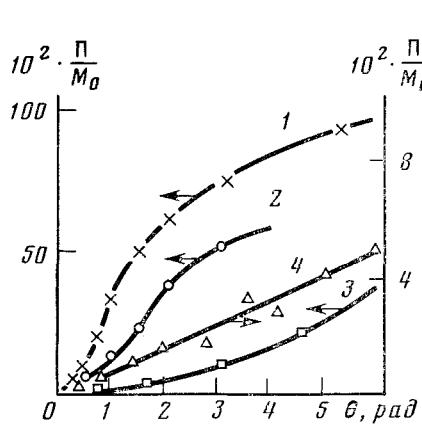


Рис. 2

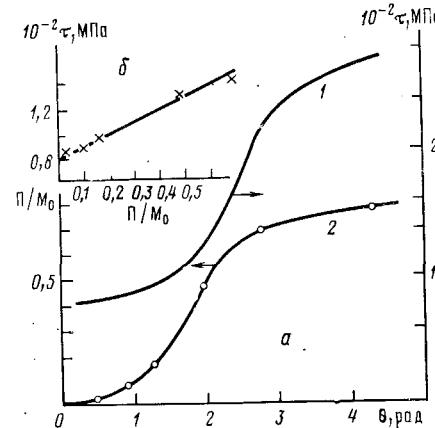


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость выхода полимера (Π/M_0) от угла поворота (θ) наковален (2000 МПа, 293К) [7]: 1 — акриламид, 2 — метакриламид, 3 — малеиновый ангидрид, 4 — триоксан (1000 МПа)

Рис. 3. Связь между напряжением сдвига образца τ , глубиной превращения Π/M_0 и углом поворота наковален θ [32]; a — зависимость напряжения сдвига и глубины превращения от угла поворота; b — зависимость напряжения сдвига от концентрации полимера в образце

мации. Кроме того, согласно результатам той же работы [32], для смеси акриламида с полиакриламидом, приготовленной механическим смешением или частичной полимеризацией, значения τ соответствуют приведенной на рис. 3, b зависимости от Π/M_0 . Эти факты позволяют заключить, что полимеризация происходит в момент деформации акриламида, а вклад пост-полимеризации полностью отсутствует или несущественен.

2) Стирол [30]. Полимер, полученный при деформации твердого стирола под давлением 1000 МПа, весьма близок по своей структуре к синтезированному путем радикальной полимеризации. Однако с ростом давления строение полимера, образующегося в условиях ДС+ВД, изменяется: уменьшается доля звеньев в регулярных, преимущественно синдиотактических группировках, характерных для обычного полистирола, и растет доля звеньев в коротких и нерегулярных блоках. Это явление может быть связано с присоединениями по типу «голова к голове», разветвлениями цепи и может являться следствием разрыва бензольных ядер. Параллельное протекание побочных реакций при давлениях выше 4000 МПа приводит к образованию продукта, построенного из коротких блоков полистирола, которые соединяются между собой группировками нерегулярного строения.

Следовательно, при повышении давления в опытах ДС+ВД может меняться структура образовавшегося высокомолекулярного соединения вследствие протекания побочных реакций, не проявляющих себя при низких давлениях.

3) Триоксан. Изучение полимеризации триоксана показало [7], что этот мономер при ДС+ВД полимеризуется с большим трудом. При давлениях 3000—4000 МПа и $\theta=4-5$ рад выход полимера составлял не более 1%. При более низких давлениях (1000—1500 МПа) полимер не

обнаруживается совсем. Однако если триоксан предварительно обработать проникающим излучением, т. е. ввести в него активные центры ионного типа, то этот мономер легко полимеризуется при деформации уже при давлении 1000 МПа с образованием полиоксиметилена (см. рис. 2).

Факт образования в условиях $\Delta\text{C} + \text{ВД}$ полиоксиметилена из триоксана, содержащего активные центры ионного типа, свидетельствует о том, что образование макромолекул не обусловлено только возникновением активных центров и что именно деформация твердого мономера обеспечивает условия необходимые для протекания цепного процесса роста полимерных молекул.

Особый интерес представляют соединения, реакции полимеризации которых при обычных условиях затруднены или даже совсем не обнаруживаются.

1. Полимеризация нитрилов и ароматических соединений

Нитрилы при обычных условиях вступают в реакции полиприсоединения либо под воздействием больших доз проникающего излучения, либо в присутствии кислот Льюиса с сокатализаторами. Пассивность цианогруппы по отношению к реакциям полимеризации объясняется тем, что образование последовательностей связей $-\text{C}=\text{N}-$ во многих случаях является термодинамически невыгодным процессом [33].

Однако в условиях $\Delta\text{C} + \text{ВД}$ твердые нитрилы способны реагировать с образованием последовательностей из связей $-\text{C}=\text{N}-$, полученные полимеры имеют коричневый или черный цвет и дают сигнал ЭПР в виде синглета, характерного для полисопряженных систем [19]. Изменение окраски нитрилов при полимеризации позволило применить микроаппаратуру с прозрачными наковальнями из алмазов и визуально следить за превращениями нитрилов в ходе деформации [18]. Такие наблюдения, сделанные на примере тетрацианэтилена, малононитрила и динитрила терефталевой кислоты, позволили зафиксировать разрушение кристаллических блоков в поле сдвиговых напряжений, наблюдать зоны перемещения вещества и, главное, обнаружить развитие процесса полимеризации по мере увеличения деформации образца [18].

Изучение превращений других нитрилов в условиях $\Delta\text{C} + \text{ВД}$ было выполнено с использованием обычной аппаратуры [17–20]. Реакционная способность этих соединений меняется в широких пределах [7, 18]. Наименее реакционноспособны производные соединения алифатического ряда: стеаронитрил и пальмитонитрил не реагируют даже при 10 000 МПа; сукционитрил полимеризуется при этом давлении, но при больших величинах деформации. Накопление CN -групп в молекуле, дополнительные функциональные группы, такие как $-\text{C}=\text{C}-$, NO_2 , ароматические циклы и др. в значительной степени увеличивают реакционную способность соединения: бензонитрил реагирует при 8000 МПа, *n*-нитробензонитрил — при 5500 МПа, фумаронитрил — при 3000 МПа, малононитрил — при 1000 МПа и т. д. [18]. В условиях деформации нередко реагируют обе функциональные группы. Так, 4-цианпиридин и бензонитрил реагируют как по $\text{C}\equiv\text{N}$ -группе, так и с раскрытием ароматического цикла. Если в молекуле есть более реакционноспособная группа, чем CN , например группа $-\text{C}=\text{C}-$ в акрилонитриле, то полимеризация протекает в первую очередь по этой группе [20].

Таким образом, превращения нитрилов сопровождаются образованием продуктов, имеющих высокую молекулярную массу. Однако формирование структуры полимерных молекул в общем случае обусловлено не только последовательным присоединением групп CN друг к другу, но и взаимодействием других функциональных групп ($-\text{C}=\text{C}-$, амидных, NO_2 и т. д.) [18].

Ароматические углеводороды претерпевают в условиях $\Delta\text{C} + \text{ВД}$ необычные превращения, главной особенностью которых является раскрытие ароматических колец [4]. Известно, что ароматические фраг-

менты молекул являются одними из наиболее стойких при химических взаимодействиях. Очень высокие давления в десятки тысяч МПа, как правило, не вызывают превращений ароматических углеводородов [34].

Классическими примерами соединений ароматического ряда являются бензол, пиридин, тиофен. Все эти вещества при 8000—10 000 МПа в условиях деформации сдвига претерпевают превращения, сопровождающиеся разрывом ароматического кольца и образованием высокомолекулярных соединений [9, 20, 35, 36]. Например, бензол превращается в полимер коричневого цвета, неплавкий и не растворимый в обычных растворителях; ИК-спектр продукта не содержит полос поглощения, характерных для ароматических производных, и идентичен спектру полиацетилена, полученного на катализаторах Циглера—Натта, т. е. бензол в условиях ДС+ВД превращается в полимер, построенный из последовательностей связей $-\text{C}=\text{C}-$ [25, 36]. Образование полиеновых структур при ДС+ВД имеет уникальный характер. О раскрытии бензольного кольца в других условиях есть сообщения в литературе: оно может происходить, например, под действием радиации [37], ультразвука [38] и ударных волн [39], однако при этом не наблюдается образования последовательностей из связей $-\text{C}=\text{C}-$.

Полиядерные соединения как с изолированными, так и с конденсированными кольцами (нафталин, дифенил, антрацен, фенантрен и др.) также образуют в условиях ДС+ВД высокомолекулярные соединения путем разрыва ароматического цикла [20, 36]. Как и в случае нитрилов, давления, при которых ароматические соединения начинают реагировать, характерны для каждого вещества [7]. Так, антрацен начинает полимеризоваться при давлении 2000 МПа и выше, нафталин — при 4000 МПа, дифенил — при 8000 МПа; при 10 000 МПа в реакцию вступают дibenзил и 2,3-диметилнафталин (отметим, что дурол при этих давлениях [36] не реагирует).

Было обнаружено, что при ДС+ВД реакционная способность углеводородов зависит от числа ароматических циклов в молекуле, от способа их соединения и от природы заместителей [35, 36]. Устойчивость ароматического производного падает с увеличением числа циклов (бензол устойчивее нафталина, нафталин — антрацена, дифенил — терфенила). При одинаковом числе циклов реакционная способность углеводородов зависит от способа соединения циклов: антрацен реагирует при меньших давлениях, чем фенантрен, а фенантрен вступает в реакции раньше, чем терфенил. Соединения с изолированными ядрами устойчивее, чем с конденсированными: дифенил устойчивее нафталина и т. д. Сильное влияние на реакционную способность оказывают алифатические группировки. Диметилнафталин, дibenзил, дурол значительно устойчивее при ДС+ВД, чем их незамещенные аналоги. Стойкость этих соединений в поле механических напряжений не может быть объяснена в рамках обычных представлений органической химии, поскольку группы CH_3 или CH_2 практически не влияют на прочность ароматического ядра. Предложено объяснение [7, 35], что механические напряжения могут по-разному «концентрироваться» на химических связях; подвижные алифатические группы препятствуют «концентрации» механических напряжений на молекуле или ее фрагментах, следствием чего является снижение реакционной способности веществ в условиях ДС+ВД.

2. Оценка констант скорости роста полимерных цепей

Как указывалось выше, химические процессы при ДС+ВД осуществляются за время, измеряемое секундами или даже долями секунды, т. е. скорости реакций очень велики. В ряде случаев удалось оценить нижний предел константы скорости реакции [7, 42].

Для расчета нижнего предела константы скорости используется очевидное неравенство [7]:

$$k_p \geq P/M_0 t$$

ТАБЛИЦА 1

Рассчитанные для жидкой фазы и наблюдаемые при ДС + ВД константы скорости роста (моль/л·с) полимерных цепей

Мономер	<i>p</i> , МПа	<i>T</i> , К	<i>t</i> , с	<i>P</i>	<i>k_p</i> (расч.)	<i>k_p</i> (ДС + ВД)	Ссылки
Стирол	1000	195	1	1000	1,6	$\geq 10^2$	[7, 30]
Акриламид	1000	150	1	1000	1,5	$\geq 10^2$	[3, 7]
Бутадиен	2000	150	1	200	10^{-3}	≥ 20	[7, 29]

ТАБЛИЦА 2

Глубина превращения, выходы продуктов и константы скоростей димеризации и тримеризации циклопентадиена [42]

<i>T</i> , К	<i>p</i> , МПа	<i>t</i> , ч	$10^2 M/M_0$	$10^2 2M_2/M_0$	$10^2 3M_3/M_0$	<i>k_d</i> , л/моль·с	<i>k_t/k_d</i>
Опыты в жидкой фазе *							
353	500	1	8,35	91,3	0,32	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
353	0,1	5	31,7	68,2	0,076	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$
293	0,4	170	56,9	43,4	0,0021	$7,2 \cdot 10^{-7}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$
Опыты в условиях ДС + ВД **							
153	4000	0,02***	45,5	47,3	7,2	—	$2,5 \cdot 10^{-1}$

* Использован 10%-ный раствор в толуоле.

** Чистый циклопентадиен.

*** Угол поворота наковален равен 2,6 рад.

связывающее константу скорости роста полимерных цепей (k_p , л/моль·с) с концентрацией мономера (M_0 , моль/л), степенью полимеризации (P) и временем реакции (t , с). Подставив в полученное неравенство время опыта и степень полимеризации, можно вычислить нижний предел константы скорости роста полимерной цепи. Такие оценки были сделаны для некоторых реакций полимеризации (табл. 1). Приведенные в табл. 1 примеры свидетельствуют о том, что в условиях ДС + ВД константы скорости полимеризации на 2–5 порядков выше соответствующих констант скорости полимеризации в жидкой фазе. Иными словами, при деформации твердых мономеров происходит стимулирование взаимодействия двойных связей с радикалами.

Количественная оценка констант скорости реакции в условиях ДС + ВД была сделана также при исследовании реакции димеризации циклопентадиена [42]. В жидкой фазе эта реакция сопровождается образованием небольших количеств олигомеров, главным образом тримеров, поэтому кинетика димеризации описывается уравнениями с учетом образования тримеров [29, 42]:

$$-\frac{dM_1}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dM_2}{dt} = k_d M_1^2 \quad (1)$$

$$\frac{dM_3}{dt} = k_t M_1 M_2 \quad (2)$$

где M_1 , M_2 , M_3 — концентрации мономера, димера и тримера в моль/л, k_d и k_t — константы димеризации и тримеризации соответственно. Часть экспериментальных результатов, а также константы k_d и k_t , рассчитанные на основе формул, полученных при решении дифференциальных уравнений (1) и (2) [7, 29], приведены в табл. 2. Видно, что при проведении реакции в условиях ДС + ВД константа скорости тримеризации значительно возрастает относительно константы скорости димеризации. Интересный результат получается при сопоставлении рассчитанной для жидкой фазы и наблюдаемой при ДС + ВД констант скорости димеризации. Расчет k_d для жидкофазной реакции (при температуре и давлении опыта ДС + ВД) был сделан по известным величинам

энергии активации [40] и объемного эффекта образования активированного комплекса [41]. Расчетная величина скорости оказалась равной $2 \cdot 10^{-9}$ масс.%/мин, в то время как наблюдаемая при ДС+ВД скорость составляет величину не менее, чем 15—20 масс.%/мин т. е. в 10^{10} раз выше [42].

Оценки констант скорости реакций в условиях ДС+ВД свидетельствуют, таким образом, об аномально высокой реакционной способности веществ при их деформации в сжатом состоянии.

3. Роль разогревов в условиях ДС+ВД

При деформации твердых образцов затрачивается значительная механическая работа, основная часть которой превращается в теплоту; поэтому решение вопросов, связанных с оценкой разогревов вещества, имеет важное значение для интерпретации результатов опытов при ДС+ВД и, в частности, для выяснения причин высокой реакционной способности соединений. Расчеты и непосредственные измерения температуры образцов показали [7, 49], что общий разогрев вещества при деформации на аппаратуре типа наковален незначителен и не может быть ответственен за высокую скорость химических превращений.

Другой механизм, который можно привлечь для объяснения высокой реакционной способности соединений, основан на концепции «горячих точек». Предполагается [7], что в момент деформации в образце существуют зоны, в которых из-за неоднородности образца, срыва пластического течения вещества или по иным причинам происходит резкое повышение температуры. Размеры таких зон, очевидно, на много порядков превосходят размеры молекул, температура в таких «горячих точках» не может превышать температуру плавления вещества при данном давлении [44].

Для решения вопроса о существовании при ДС+ВД таких расплавленных зон и об их роли, как мест протекания реакций, было исследовано влияние давления на константы скорости изо- и синдиотактического присоединения растущего полимерного радикала к двойной связи метилметакрилата (k_{ii} и k_{ei}) при жидкофазной полимеризации [45] и при полимеризации этого мономера в условиях ДС+ВД [8]. Были определены величины разности объемных эффектов активации $\Delta V^* = -\Delta V_{ii}^* - \Delta V_{ei}^* = -0,3$ см³/моль (жидкофазная полимеризация, интервал давлений 8000—1050 МПа) и разность энергий активации $E_{ii} - E_{ei}$, которая как при обычном, так и при высоком давлении оказалась равной 1,1 ккал/моль. При ДС+ВД была найдена величина $\Delta V^* = -0,08$ см³/моль [8]. Полученные значения ΔV^* и $E_{ii} - E_{ei}$ были использованы для проверки концепции «горячих точек».

Если реакция происходит в зонах расплавленного мономера, то изменение $\lg(k_{ii}/k_{ei})$ с давлением при ДС+ВД должно определяться величиной $|\Delta V^*| > 0,3$ см³/моль, поскольку с давлением увеличивается температура расплавленных зон за счет возрастания $T_{пл}$ при повышении давления. Таким образом, найденное при ДС+ВД значение $\Delta V^* = -0,08$ см³/моль не согласуется с представлениями, связанными с предположением о существовании расплавленных зон.

Справедливость концепции «горячих точек» может быть проверена также другим способом — сопоставлением величин k_{ii}/k_{ei} . Показано [7], что это соотношение в условиях ДС+ВД существенно выше, чем в случае полимеризации в жидкой фазе. Для того, чтобы объяснить такую разницу необходимо допустить, что разогрев мономера при деформации происходит до температуры, на $\sim 100^\circ$ превышающей $T_{пл}$ метилметакрилата при данном давлении, но это противоречит существующим представлениям о локальных разогревах [44]. Таким образом, при ДС+ВД либо не возникает локальных расплавленных зон мономера, либо это явление не вносит существенного вклада в химический процесс.

4. Реакции сополимеризации

Ряд исследований был выполнен на реакционных смесях, состоящих из двух мономеров [46–49]. При деформации образцов из смесей акриламида и метакриламида эвтектического состава (87% акриламида и 13% метакриламида) наблюдалась реакция, сопровождающаяся образованием полимерных продуктов (интервал давлений 500–1500 МПа, температура 293 К). На основе данных гель-проникающей хроматографии сделано заключение об образовании сополимеров [46]. Интересно, что скорость сополимеризации акриламида и метакриламида выше скоростей полимеризации чистых акриламида и метакриламида.

Изучение сополимеризации смесей малеинового ангидрида с аценафтиленом в условиях ДС+ВД показало [47, 49], что зависимость состава сополимера от состава исходной смеси имеет тот же характер, что и при жидкокфазной сополимеризации тех же мономеров в растворе ацетона. При изменении состава исходной смеси (увеличение доли малеинового ангидрида от 20% до 85%) состав сополимера не меняется. Авторы [47] объясняют это тем, что малеиновый ангидрид и аценафтилен образуют друг с другом комплекс с переносом заряда, который быстро полимеризуется и образует сополимер определенного состава.

Как известно, реакции сополимеризации нередко чувствительны как к механизму полимеризации, так и к фазовому состоянию исходной смеси мономеров. К таким реакциям относится сополимеризация стирола и метилметакрилата, поэтому эта реакция подробно исследовалась в условиях ДС+ВД [6, 48, 49]. Эксперименты проводились при 2000 МПа, 195 К и таких углах поворота наковален, чтобы выход сополимера не превышал 10%. Исследования ИК- и ЯМР-спектров сополимеров стирола и метилметакрилата (полученных при ДС+ВД, в жидкой фазе и при радиационно-инициированной полимеризации твердых мономеров), фракционирование полимерных продуктов и последующий анализ фракций дали следующие результаты [48]: 1) при ДС+ВД смеси стирола и метилметакрилата реагируют с образованием сополимеров; 2) характер распределения звеньев стирола и метилметакрилата в макромолекулах сополимеров, полученных радикальной сополимеризацией, и сополимеров, полученных при ДС+ВД, одинаков; 3) сополимеры, полученные в процессе твердофазной полимеризации, обнаруживают распределение звеньев, приближающееся к найденному для смеси гомополимеров стирола и метилметакрилата; 4) зависимость выхода сополимера от состава исходной смеси, полученная при ДС+ВД, близка к зависимости, соответствующей жидкокфазной сополимеризации (при твердофазной сополимеризации вид этой зависимости существенно иной).

Таким образом, несмотря на то, что исходные твердые смеси мономеров являются неоднородными, при их деформации происходит эффективное перемешивание компонентов и образование композиционно-однородных сополимеров. Кроме того, состав сополимеров и распределение мономерных звеньев в полимерной цепи близки к тем, которые наблюдаются в сополимерах, полученных жидкокфазной радикальной полимеризацией. На основании этих факторов авторы [48] сделали вывод, что состояние вещества в условиях ДС+ВД по ряду свойств близко к жидкому (квазижидкое состояние).

III. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В УСЛОВИЯХ ДЕФОРМАЦИИ СДВИГА И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

Для выяснения механизма и особенностей кинетики реакций полимеризации при ДС+ВД был выполнен комплекс работ, связанный с детальным исследованием реакции полимеризации акриламида, в который вошли исследования физического состояния вещества при его деформации [50–52, 54] и совокупность кинетических измерений и расчетов, предпринятых с целью изучить механизм полимеризации [3, 32].

и найти константы скоростей элементарных стадий реакций полимеризации акриламида [7, 53, 55].

В результате этих исследований был установлен ряд общих закономерностей полимеризации в условиях ДС+ВД. Обнаружено, что выход полимера при постоянном давлении и температуре зависит от величины деформации и не зависит от скорости деформирования образца [3, 7]. Кинетические зависимости имеют *S*-образный характер (рис. 4), причем точка перегиба соответствует области перехода от внутреннего перемещения слоев вещества к поверхностному скольжению наковален

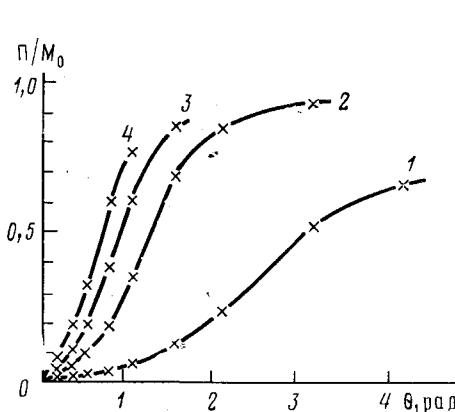


Рис. 4

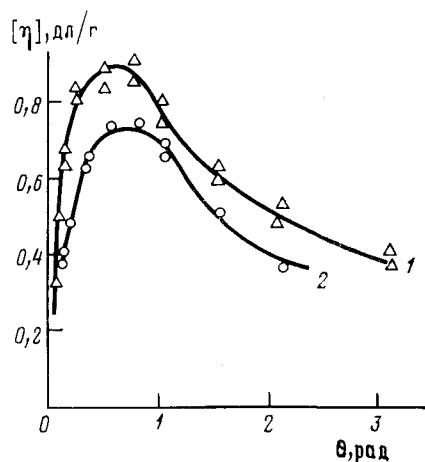


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость выхода полиакриламида от угла поворота наковален при 293К и разных давлениях [7]: 1 — 1000, 2 — 2000, 3 — 2500, 4 — 3000 МПа

Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ полиакриламида от угла поворота наковален при 293К [7] 1 — 1000, 2 — 2000 МПа

по образцу [7]. Из рис. 4 можно видеть, что с ростом давления положение точки перегиба смещается в область более высоких конверсий, что связано с усилением адгезии образца к материалу наковален. При расчетах использовались данные, относящиеся к области, в которой угол поворота наковален соответствовал величине деформации акриламида [7]. Молекулярная масса полиакриламида сначала растет с величиной деформации, затем достигает максимума при 2—8% конверсии (в зависимости от условий опыта) и далее падает (рис. 5).

Исследование кинетики полимеризации акриламида в зависимости от введенных в мономер акцепторов радикалов, а также эксперименты с предварительно облученными образцами (обработка γ -лучами от источника ^{60}Co) позволило авторам работы [32] сделать заключение о радикальном механизме полимеризации акриламида. Было показано также, что скорость полимеризации возрастает пропорционально содержанию полимера в образце [32]. Механизм ускорения полимеризации с увеличением концентрации полимера во многом неясен. Известно, что появление полимера приводит к росту напряжения сдвига, прикладываемого к образцу (см. например, рис. 3, *a*), что может приводить к увеличению скорости реакции, поскольку напряжение сдвига, прикладываемое к реакционной смеси, как показано в работе [56], влияет в условиях ДС+ВД на скорость химического процесса. Вероятно также, что появление полимерных молекул в образце способствует возникновению областей, в которых происходит концентрирование механических напряжений, способствующих генерированию активных центров полимеризации [32].

На основании найденных закономерностей был предложен механизм полимеризации акриламида [7, 53, 55], при этом были сделаны следующие допущения: а) все элементарные акты полимеризации (иницирование, рост и бимолекулярный обрыв цепи) протекают во время

деформации образца; столкновение молекул реагентов осуществляется только в результате движения слоев вещества относительно друг друга при деформации сдвига. Таким образом, независимой переменной в уравнениях, описывающих элементарные акты, следует считать не время, а величину деформации вещества; б) возникновение активных центров (радикалов) происходит механохимически в среде мономера в областях концентрации механических напряжений, и число таких областей пропорционально количеству образовавшегося полимера. Дифференциальные уравнения записывались следующим образом [53]:

$$\frac{dR}{dx} = k_u' M_0 + k_u \Pi - k_o R^2 \quad (3)$$

$$-\frac{dM}{dx} = \frac{d\Pi}{dx} = k_p M_0 R \quad (4)$$

где x — величина деформации сдвига ($x = r\theta/z$); r — радиус дифференциальной зоны образца, в см; θ — угол поворота наковален, в рад; z — высота образца, см; M , Π и R — концентрации мономера, полимера и радикалов, мол/л; k_u' и k_u — константы скорости инициирования в чистом мономере и в присутствии полимера; k_p и k_o — константы скоростей роста и обрыва полимерных цепей.

Решение уравнений (3) и (4) с использованием принципа стационарности приводит к выражению [7, 53]:

$$\frac{\bar{\Pi}}{M_0} = \frac{k_p^2 k_u}{8k_o} M_0 \frac{(r_2^2 + r_1^2)}{z^2} \theta^2 \quad (5)$$

где $\bar{\Pi}$ — средняя концентрация полимера в кольцевой зоне образца, ограниченной радиусами r_1 и r_2 .

На рис. 6 изображены зависимости θ , полученные при различных давлениях для разных радиальных зон образца. Видно, что полученные экспериментальные данные с хорошей точностью спроямляются в этих координатах.

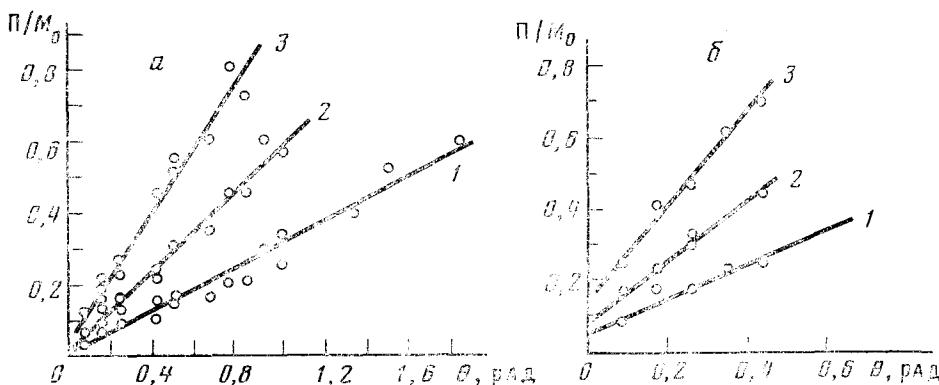


Рис. 6. Зависимость (Π/M_0) от θ , полученные для различных зон образца при разных давлениях [53] а — 1000, б — 3000 МПа; 1, 2, 3 — радиальные зоны образца диаметром от 0 до 10 мм, от 10 до 15 мм и от 15 до 20 мм, соответственно

С помощью формулы (5) в работе [53] проверена зависимость выхода полимера от радиуса наковальни. На рис. 7 представлены зависимости $(\Pi/M)^{1/2}$ от θ , которые получены путем усреднения результатов 16-ти экспериментальных серий, сделанных на наковальнях диаметром 10 и 20 мм. Видно, что тангенсы углов наклона прямых, соответствующих опытам на наковальнях разного диаметра, отличаются в два раза, а выходы полимера отличаются, соответственно, в четыре раза. Согласно уравнению (5), выходы полимера при фиксированном угле поворота и одинаковой толщине образцов также должны отличаться в четыре раза; таким образом, эти результаты свидетельствуют о хорошем совпадении теории и эксперимента.

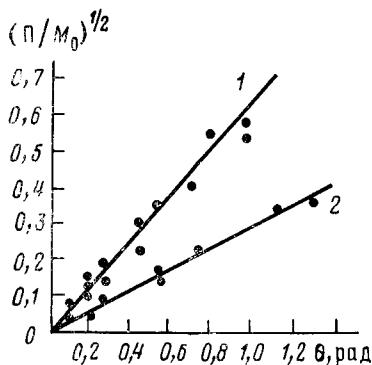


Рис. 7

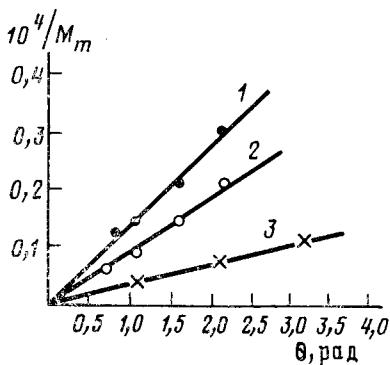


Рис. 8

Рис. 7. Зависимости $(\Pi/M_0)^{1/2}$ от θ , полученные на наковальнях различного диаметра [53] при 1000 мПа, 293 К: 1 — 20, 2 — 10 мм

Рис. 8. Зависимость обратной величины молекулярной массы полиакриламида от угла поворота наковален при разных условиях [53]: 1 — 2000 МПа, 293К; 2 — 1000 МПа, 293К; 3 — 1000 МПа, 195К

Рис. 9. Зависимости выхода и степени полимеризации полиакриламида от угла поворота наковален [7]: 1 — рассчитанные кривые, 2 — экспериментальные данные

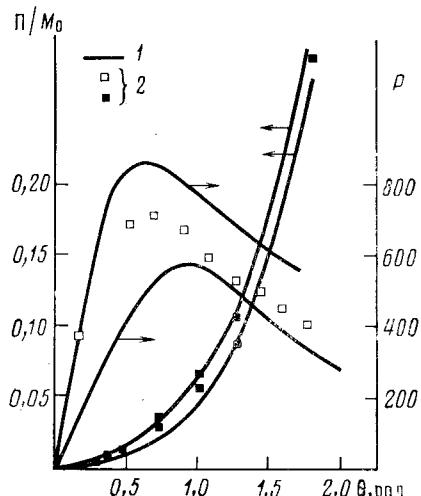


Рис. 9

Для обработки экспериментальных данных по молекулярным массам в той же работе [53] получено уравнение, связывающее среднемолекулярную массу образующегося полимера M_m с углом поворота наковален θ . Степень полимеризации \bar{P} , средняя для всего образца, определяется как $\bar{P} = G/N$, где G — масса полимера, а N — общее число полимерных частиц. Решение этого уравнения [7] привело к формуле:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{4}{15} \frac{k_{ii}\theta\rho}{z} \quad (6)$$

где ρ — радиус рабочей поверхности наковални.

На рис. 8 представлены зависимости $1/M_m$ от θ для давлений 1000 и 2000 МПа и для температур 293 и 195 К. При этом использовались данные, соответствующие глубинам превращения 3% и выше [53], т. е. обрабатывалась нисходящая ветвь зависимости молекулярной массы от угла поворота наковален. Согласно уравнению (6), тангенс угла наклона прямых пропорционален k_{ii} ; следовательно, скорость образования радикалов в образце увеличивается с ростом давления и температуры.

Предложенный механизм полимеризации и математическая обработка экспериментальных данных, сделанная с использованием принципа стационарности, позволяют описать зависимости P от θ и Π/M_0 от θ . Исходя из этого механизма, можно объяснить, почему уменьшается молекулярная масса полимера при глубинах превращения более 3—5%: падение молекулярной массы вызвано быстрым нарастанием концентрации активных центров полимеризации по мере протекания реакции [7].

ТАБЛИЦА 3

Константы скорости и их соотношение для элементарных актов полимеризации акриламида при ДС + ВД [7]

Условия	$10^4 k_p k_i / k_o$	$10^4 k_i$	k_p / k_o
2000 МПа, 293К	0,59	0,75	0,88
1000 МПа, 293К	0,18	0,52	0,58
1000 МПа, 195К	0,42	0,2	0,45

Уравнения (5) и (6) позволили рассчитать величины констант скоростей элементарных реакций и их соотношения [7, 53] (табл. 3). Хотя уравнения (5) и (6) удовлетворительно описывают основные кинетические данные, они не объясняют, даже качественно, причины возникновения максимума на кривых зависимости молекулярных масс от θ . Было сделано предположение [7, 55], что возрастание молекулярной массы полимера при малых деформациях связано с нестационарным характером процесса на начальной стадии полимеризации. Для проверки этого предположения в работах [7, 55] была решена система уравнений без применения принципа стационарности. Дифференциальные уравнения (3) и (4) были решены численными методами при использовании экспериментально полученных значений k_p и k_p^2/k_o (см. табл. 3) и варьирований величины k_o/k_p . Задача состояла в том, чтобы, пользуясь значениями k_p^2/k_o и k_p , подобрать k_o/k_p таким образом, чтобы получить близкие к экспериментальным зависимостям Π/M_o от θ , P от θ и P от Π/M_o .

На рис. 9 представлены экспериментальные и полученные в результате расчета зависимости Π/M_o от θ , P от θ [7]. Видно, что теоретические кривые, рассчитанные для $k_o/k_p=10 \div 20$, совпадают в пределах 20—30% с экспериментальными при всех степенях конверсии. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о справедливости предположения о нестационарном характере процесса полимеризации на ранних стадиях деформации акриламида.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность полученных экспериментальных данных свидетельствует о том, что в условиях деформации сдвига под высоким давлением твердые органические соединения различных классов способны полимеризоваться с аномально высокими скоростями и могут реагировать по реакционным путям, не реализуемым для них в обычных условиях.

Выполненные измерения и расчеты указывают на то, что константы скоростей реакций полимеризации при ДС+ВД могут превосходить в 10^5 раз и более аналогичные константы, характеризующие жидкофазные реакции при тех же температурах и давлениях. В условиях деформации может значительно изменяться селективность химического процесса. В ряде случаев побочные реакции, практически не идущие при обычных условиях, становятся сопоставимыми по скорости с основной реакцией.

Причины высокой реакционной способности веществ при ДС+ВД пока не достаточно изучены. Тем не менее следует заметить, что зависимость основных кинетических параметров (глубины превращения концентрации радикалов, молекулярной массы полимера и др.) от величины деформации сдвига означает, что продолжительность элементарных актов взаимодействия реагирующих частиц очень мала, а число элементарных актов является функцией деформации сдвига. Для объяснения этой особенности процессов в условиях ДС+ВД можно предложить два альтернативных механизма. Первый состоит в том, что в условиях ДС+ВД в молекулах реагентов создаются напряженные и, следовательно, активированные в химическом отношении связи, которые реагируют затем с другими молекулами или их фрагментами при столкновениях, обусловленными движением вещества при деформации. Дру-

гой возможный механизм заключается в том, что напряженная в результате деформации связь, фрагмент молекулы, молекула или микрообласть твердого реагента при дальнейшей деформации «сбрасывает» запасенную энергию (релаксирует); при этом потенциальная энергия упругой деформации переходит в колебательную энергию молекул и отдельных связей, которые вследствие этого проявляют высокую реакционную способность.

В настоящее время трудно решить, какой из этих механизмов преобладает в условиях $ДС+ВД$, поскольку и тот, и другой позволяют объяснить и аномально высокие скорости превращений, и слабую зависимость скорости реакций от температуры. В первом случае механическое напряжение, приложенное к связи, способно снижать энергию активации реакции, во втором случае высокие колебательные температуры обеспечивают большие скорости превращений и проявляются в низких значениях кажущихся энергий активации. Выяснение механизма, который обусловливает высокую реакционную способность веществ, а также выявление причин перемешивания гетерогенных твердых смесей в условиях $ДС+ВД$ на уровне, близком к молекулярному, относятся к важнейшим задачам физико-химических исследований при $ДС+ВД$.

Другой важной проблемой является установление типов химических превращений, которые могут происходить при деформации твердых реагентов. К настоящему времени в условиях $ДС+ВД$ обнаружено около двадцати типов химических реакций. Среди них — присоединение по двойной связи $—C=C—$ малых молекул и функциональных групп (воды, аммиака, карбоксила, амидной группы и др.), реакции Дильса — Альдера, разложение пероксидов, реакции этерификации и т. д. В результате этих исследований выяснено, что имеются химические процессы, для протекания которых условия $ДС+ВД$ являются благоприятными и, наоборот, существуют типы превращений, которые с трудом или совсем не осуществляются при деформации сжатых реагентов. К числу реакций, для которых условия $ДС+ВД$ благоприятны, прежде всего следует отнести синтез высокомолекулярных соединений. Этому типу превращений посвящено наибольшее число работ, выполненных при $ДС+ВД$. По этим принципам результаты исследования процессов полимеризации при $ДС+ВД$ служат (и, несомненно, будут служить при дальнейшем углубленном изучении) феноменологической и теоретической базой для развития химии твердых органических соединений в условиях деформации под высоким давлением в сжатом состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Капустян В. М., Жаров А. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1968, т. 179, с. 627.
2. Казакевич А. Г., Жаров А. А., Ямпольский П. А. I Междунар. симп. по макромолекулярной химии. Препринты, т. 4, Будапешт, 1969, с. 23.
3. Казакевич А. Г., Жаров А. А., Ямпольский П. А., Ениколопян Н. С., Гольданский В. И. Докл. АН СССР, 1969, т. 186, с. 1348.
4. Жаров А. А. В сб.: Химия и технология высокомолекулярных соединений. Итоги науки и техники. Москва, т. 5, 1974, с. 89.
5. Дзамукашвили В. Г., Жаров А. А., Олейник Э. Ф., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1972, т. 203, № 3, с. 620.
6. Жаров А. А., Ениколопян Н. С. Междунар. симп. по макромолекулярной химии. Тезисы докл. Будапешт, 1969, с. 170.
7. Жаров А. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук, М.: ИОХ АН СССР, 1978.
8. Чистотина Н. П., Жаров А. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1973, т. 209, с. 900.
9. Пахомова И. Е., Жулин В. М., Гоникберг М. Г., Яковлев И. П., Сускина В. И., Розанцев Э. Г., Шапиро А. Б. Высокомолек. соед., 1970, т. 12А, с. 1849.
10. Жулин В. М., Яковлев И. П., Макарова З. Г., Шапиро А. Б., Розанцев Э. Г., Локтев М. И., Шаховской Г. П. Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, № 12, с. 2708.
11. Ogo Y., Nishiguchi N., Okuri Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1981, v. 54, p. 520.
12. Okuri Y., Ogo Y. Ibid., 1982, v. 55, p. 645.
13. Соловьева А. Б., Жорин В. А., Ениколопян Н. С., Криницкая Л. А., Киссин Ю. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 717.
14. Абрамов В. С., Жаров А. А., Жулин В. М. Там же, 1977, с. 965.
15. Макарова З. Г., Жаров А. А., Жулин В. М., Климентова Н. В., Супрун А. П. Высокомолек. соед., 1978, т. 20Б, с. 609.

16. *Ogo Y., Okuri Y.* Mem. Fac. Eng. Osaka, Citi Univ., 1980, v. 21, p. 159; С. А., v. 95, ref. 169835 g.
17. *Пахомова И. Е., Жулин В. М., Гоникберг М. И., Иванов В. П.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 857.
18. *Чистотина Н. П., Жаров А. А., Жулин В. М., Шаховский Г. П.* Там же, 1983, с. 786.
19. *Дзамукашвили В. Г.* Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Тбилиси: Политехнический ин-т, 1974.
20. *Чистотина Н. П.* Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1978.
21. *Пахомова И. Е., Розынов Б. В., Шапиро А. Б., Жулин В. М., Розанцев Э. Г.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 1418.
22. *Чистотина Н. П., Жаров А. А., Дзамукашвили В. Г., Киссин Ю. В., Ениколопян Н. С.* IV Всесоюзн. симп. по механохимии и механоэмиссии твердых тел. Тезисы докл. Иркутск, 1973, с. 177.
23. *Гоникберг М. Г., Жулин В. М., Пахомова И. Е., Яковлев И. П.* Докл. АН СССР, 1969, т. 185, с. 828.
24. *Гоникберг М. Г., Петров А. А., Анели Д. Н., Шаховской Г. П., Яковлев И. П.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, № 3, с. 486.
25. *Чистотина Н. П., Жаров А. А., Киссин Ю. В., Ениколопян Н. С.* Докл. АН СССР, 1970, т. 191, с. 633.
26. *Бриджмен П. В.* Физика высоких давлений. М.—Л.: ОНТИ, 1935.
27. *Жаров А. А., Макарова З. Г., Шаховской Г. П., Жулин В. М.* Приборы и техн. эксперим., 1979, с. 248.
28. *Жаров А. А., Чистотина Н. П.* Там же, 1974, № 2, с. 229.
29. *Абрамов В. С.* Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1980.
30. *Жорин В. А., Жаров А. А., Киссин Ю. В., Ениколопян Н. С.* Деп. в ВИНИТИ, деп. № 726—74.
31. *Казакевич А. Г., Жаров А. А., Ямпольский П. А., Ениколопян Н. С.* В сб.: Механоэмиссия и механохимия твердых тел. Фрунзе: Илим, 1974, с. 247.
32. *Казакевич А. Г., Жаров А. А., Ямпольский П. А., Ениколопян Н. С.* Докл. АН СССР, 1974, т. 215, с. 1404.
33. *Kabanov V. A., Zubov V. P., Kargin V. A.* J. Polymer Sci., 1964, v. C2, № 8, p. 1009.
34. *Drickamer H. G., Frank C. W.* Electronics Transitions and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids. London, 1973, p. 186.
35. *Дзамукашвили В. Г., Жаров А. А., Чистотина Н. П., Киссин Ю. В., Ениколопян Н. С.* Докл. АН СССР, 1974, т. 215, с. 127.
36. *Чистотина Н. П., Жаров А. А., Матвеев М. Г., Жулин В. М.* Там же, 1983, т. 269, с. 648.
37. *Russel J. J. Chem. Phys.*, 1960, v. 32, p. 953.
38. *Zechmeister L., Wallcave L.* J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 2853.
39. *Бабарэ Л. В., Дремин А. Н., Першин С. В., Яковлев В. В.* Физика горения и взрыва, 1968, с. 528.
40. *Денисов Е. Т.* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.
41. *Гоникберг М. Г.* Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М.: Химия, 1969.
42. *Абрамов В. С., Жаров А. А., Жулин В. М., Шаховской Г. П.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 1462.
43. *Calvert P., Brown T. J., Uhlmann D. R.* American Mineralogist, 1969, v. 54, p. 1732.
44. *Боуден Ф., Тейбор Д.* Трение и смазки. М.: Машгиз, 1960.
45. *Чистотина Н. П., Жаров А. А., Морозова И. С., Ениколопян Н. С.* Докл. АН СССР, 1973, т. 209, с. 408.
46. *Okuri Y., Ogo Y.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1982, v. 55, p. 647.
47. *Жорин В. А., Жаров А. А., Киссин Ю. В., Ениколопян Н. С.* IV Всесоюзн. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Тезисы докл. М., 1973, с. 175.
48. *Жорин В. А., Жаров А. А., Киссин Ю. В., Ениколопян Н. С.* Докл. АН СССР, 1974, т. 219, с. 647.
49. *Жорин В. А.* Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975.
50. *Быковская Л. А., Жаров А. А., Каган С. А., Казакевич А. Г., Ениколопян Н. С.* Докл. АН СССР, 1971, т. 201, с. 1140.
51. *Ениколопян Н. С., Жаров А. А., Жорин В. А., Казакевич А. Г., Ямпольский П. А.* Ж. прикладной мех. и технич. физ., 1974, № 1, с. 143.
52. *Жорин В. А., Жаров А. А., Казакевич А. Г., Ениколопян Н. С.* Физика тв. тела, 1975, т. 17, с. 393.
53. *Жаров А. А., Казакевич А. Г., Ениколопян Н. С.* Докл. АН СССР, 1976, т. 230, с. 354.
54. *Ениколопян Н. С., Жаров А. А., Жорин В. М., Казакевич А. Г.* В сб.: Труды I Всесоюзн. совещ. по физике и технике высоких давлений. Донецк, 1973, с. 170.
55. *Жаров А. А., Казакевич А. Г.* Материалы V Всесоюзн. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Таллин, 1977, часть II, с. 9.
56. *Матвеев М. Г., Жаров А. А., Жулин В. М.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 719.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
АН СССР, Москва