

## МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

*Симионеску К., Опреа Кл. В.*

Рассмотрены механизм и условия механодеструкции некоторых гомо- и гетероцепочных полимеров, а также механохимической прививочной и блок-сополимеризации, поликонденсации и механохимического комплексообразования, что дает практически полное описание поведения исследуемых полимеров в механохимических процессах, обсуждена возможность изменять в желательном направлении структуру и свойства исходных полимеров. Особое внимание уделено реакциям гомо- и сополимеризации; показано, что механизм реакций и структура образующихся полимеров обладают особенностями, обусловленными природой активирующего воздействия (механической энергией).

Библиография — 129 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Активация твердых тел, в том числе полимеров, при воздействии механической энергии . . . . .	502
II. Реакции, инициированные активными фрагментами, полученными путем механодеструкции полимеров . . . . .	512
III. Реакции, инициированные на неорганических механоактивированных поверхностях . . . . .	516

**I. АКТИВАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ, В ТОМ ЧИСЛЕ ПОЛИМЕРОВ,  
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ**
**1. Сущность процесса**

Механохимия является наукой, развивающейся на грани химии и механики: она тесно связана также и с другими областями науки и техники — с физикой, в особенности с физикой твердого тела, биофизикой, физической химией, технологией полимеров, химией и технологией неорганических веществ, биохимией, молекулярной биологией, бионикой. Механохимия, отбирая и перерабатывая определенные факты и закономерности, взятые из всех этих областей науки, в свою очередь выдвигает собственные закономерности и выводы, способствующие делу развития и обогащения породивших ее наук.

В самом общем определении, механохимию можно назвать наукой, которая изучает взаимные превращения механической и химической энергии, протекающие в телах [1—3]. Но создание единого, всеобъемлющего представления, всесторонне отражающего все аспекты механохимического процесса, должно основываться на знании сложной структуры исследуемого объекта, которая обусловлена числом уровней надмолекулярной организации. Механохимическое явление включает в себя две основные составные части: механохимическую, определяющую превращение механической энергии в химическую, и хемомеханическую, представляющую собой выделение механической энергии вследствие протекания химических реакций.

При этом следует принять во внимание, что чрезвычайно трудно различить, является ли механическое воздействие первичным фактором, вызывающим химическое превращение, или лишь агентом, облегчающим воздействие среды. Поле механических сил влияет на вероятность инициирования различных реакций, а последние, в свою очередь, определяют пространственное расположение структурных элементов [4] (рис. 1).

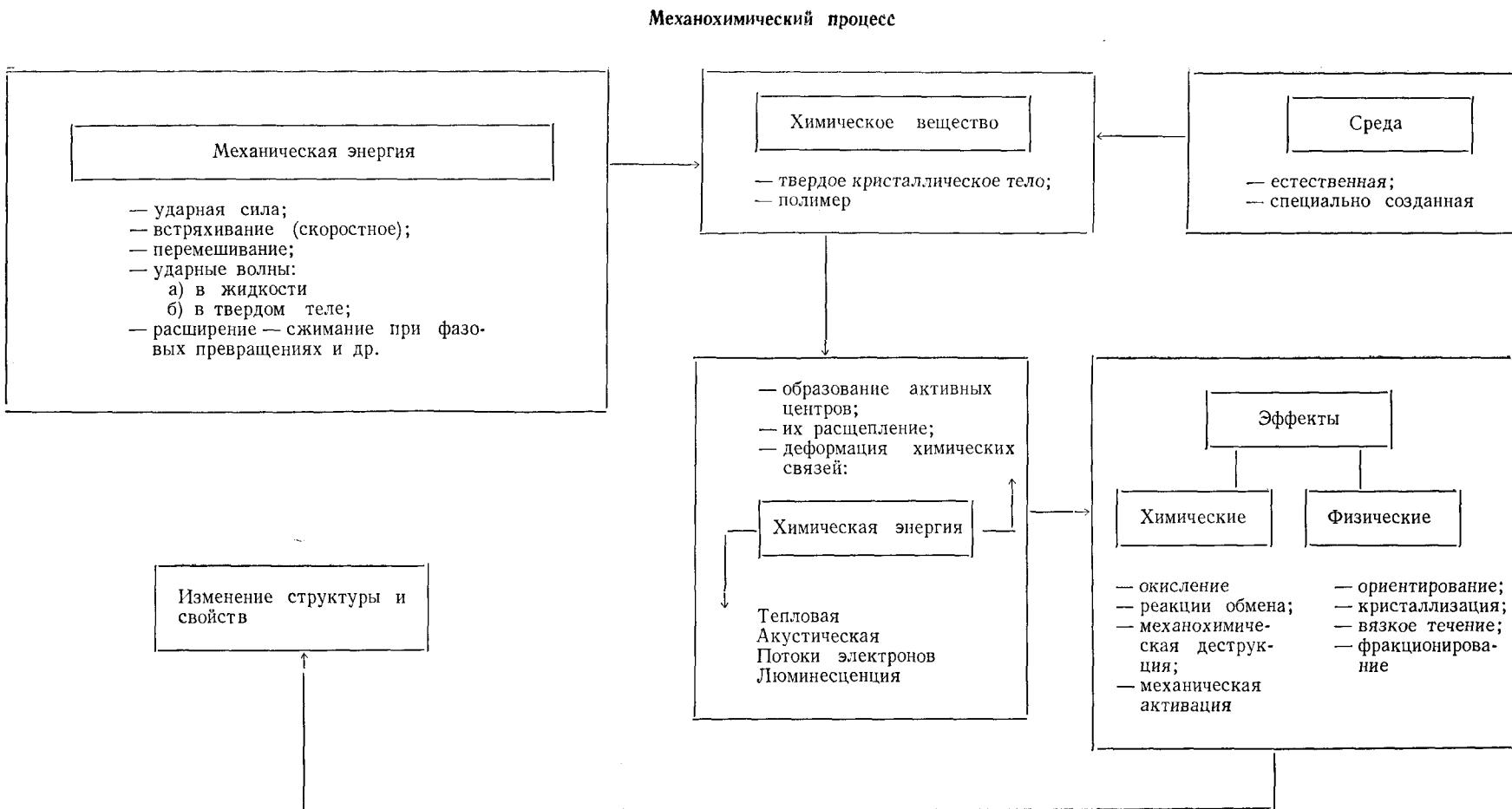


Рис. 1. Схематическое представление механохимических преобразований

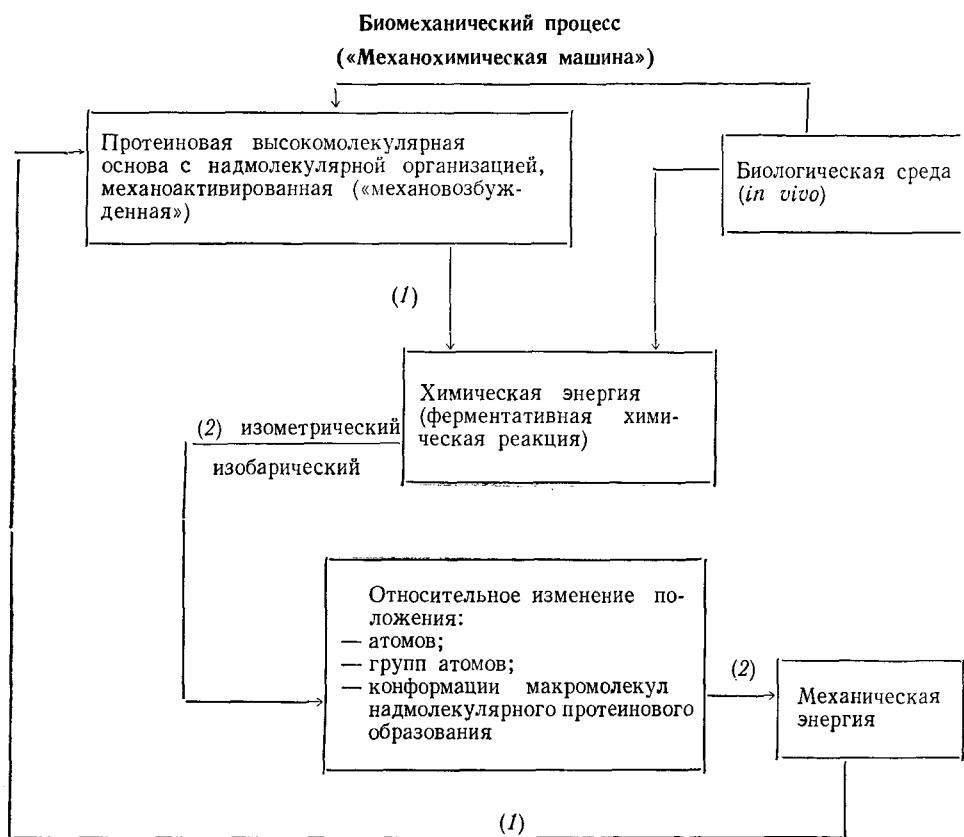
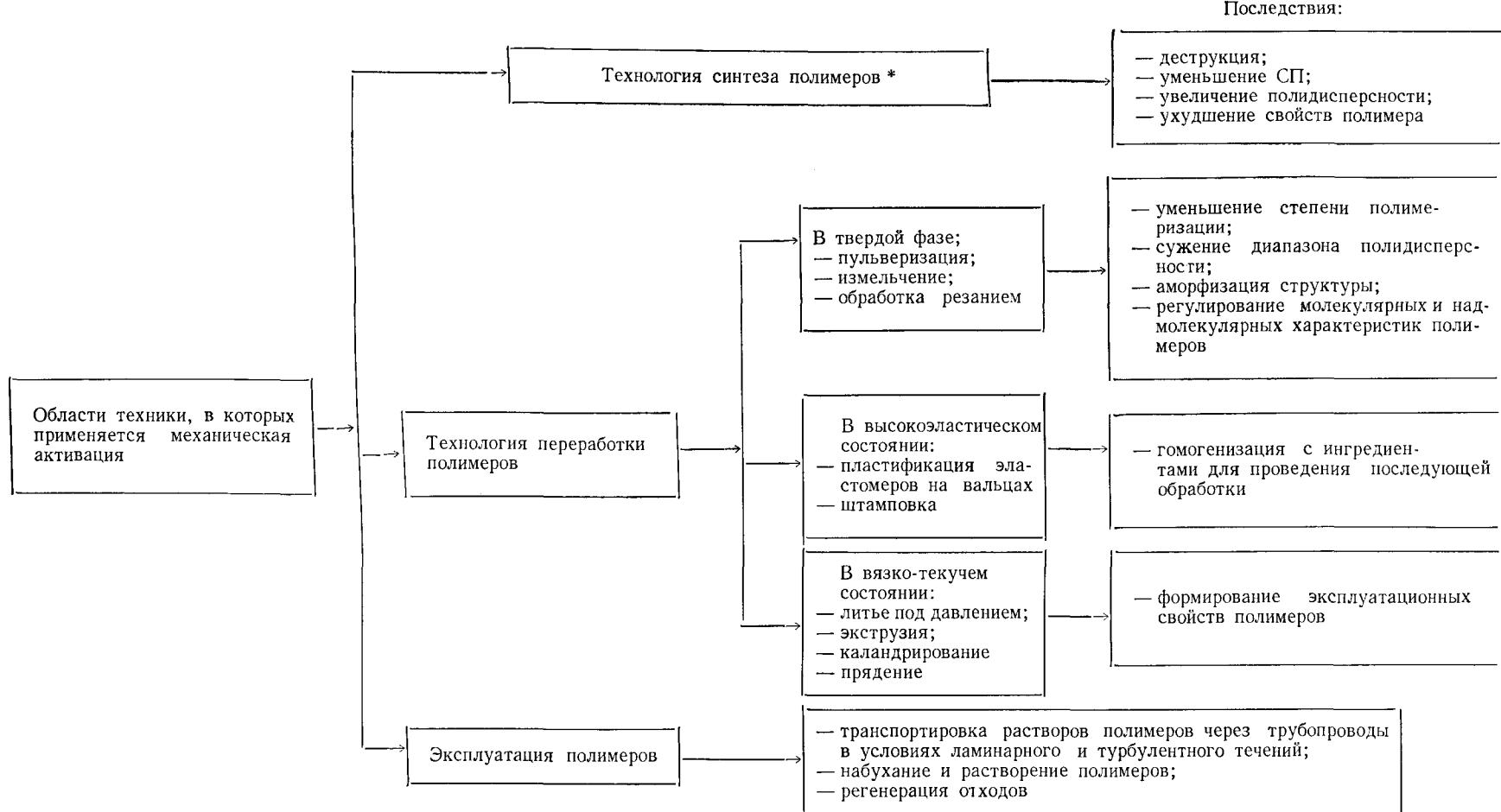


Рис. 2. Схематическое изображение биомеханического процесса; (1) — механохимическое превращение, (2) — хемомеханическое превращение

Хемомеханическая сторона явления была выявлена в результате исследований Куна [5] и Каагальского [6] с использованием искусственных систем. Такие же работы были проведены и другими авторами [8, 9]. Эти исследования интересны не только в силу их практической актуальности, но также и в силу того, что они моделируют важные биологические явления, такие как перенос вещества через мембранны или сокращение мышечной ткани, механизм которых в настоящее время почти доказан [10—23]. Опубликованы различные варианты «механохимической машины», где градиенты концентрации электролитов LiBr, NaCl и величины pH возбуждают расширение и сокращение белковых (коллаген) или целлюлозных волокон, которые, таким образом, в состоянии осуществить механический привод системы колес по принципу передаточного ремня [7].

Наиболее сложным процессом, ответственным за выделение механической энергии в живых организмах, является биомеханический процесс, который носит циклический характер. При мышечных сокращениях он протекает на уровне надмолекулярно организованных белковых макромолекул, представляющих собой макроскопические системы, которые механически возбуждаются за счет работы предыдущего цикла. В этом состоянии они становятся местом протекания химических реакций (в особенности ферментативного типа) с биологической средой. Таким образом, происходит изобарное и изометрическое механохимическое превращение (рис. 2). Его непосредственным результатом является изменение относительного расположения атомов, групп атомов, а также изменение конформации макромолекул. Конформационные изменения, происходящие на уровне каждой макромолекулы, проявляются в эффектах сжимания и расширения на уровне надмолекулярного образования, включающего эти макромолекулы; в результате это образование начи-



нает производить механическую работу. Таким образом происходит хемомеханическое превращение цикла (2) (рис. 2). Выделяемая механическая энергия воздействует на надмолекулярно организованные макромолекулы, последние переходят в механически возбужденное состояние и биомеханический цикл повторяется [23].

Следовательно, механохимический процесс объединяет как превращение химической энергии в механическую, так и механической в химическую; местом протекания этих превращений является подвергаемая воздействию структура. Механохимические и биомеханические процессы в настоящее время известны и изучаются в большом разнообразии; эти процессы находят значительные применения в жизни и технике [1, 2, 23—28] (рис. 3).

## 2. Ступенчатый и активационный характер механического процесса

Ступенчатый характер механохимического процесса проявляется при рассмотрении его на различных уровнях надмолекулярной организации. Он обусловлен структурными особенностями полимера, которые определяют специфический характер концентрирования механической энергии на конкретных химических связях, расположенных в зоне дефектов со статистическим распределением на молекулярном, надмолекулярноморгологическом и структурно-композиционном уровнях.

Микромеханика разрыва химических связей может быть успешно изучена на модели ориентированного полимера наибольшего механического сопротивления разрыву (имеющего профиль волокна) или на монокристалле, полученном путем полимеризации в твердой фазе [29]. Такие структуры обладают дискретными, четко разграниченными в пространстве образованиями надмолекулярной организации, превращение которых, вызываемое механическим воздействием, может быть оценено при помощи обычных методов исследования. Механическую модель такой структуры можно представить как совокупность макромолекул, удерживаемых в продольном направлении дисперсионными силами, природа которых зависит от конкретного химического строения изучаемого полимера (рис. 4, а).

Для правильного разграничения явлений, протекающих в элементарном объеме под воздействием механической энергии, надо учитывать следующие факторы. Реальные полимеры (и тела вообще) характеризуются структурной неоднородностью и, вследствие этого распределение механических напряжений осуществляется неравномерно. Поскольку определение величины напряжений химических связей является весьма трудной задачей, обычно определяют зависимость изменения постоянной скорости разрыва перенапряженных химических связей. При этом должна быть известна природа факторов, влияющих на вероятность начала цепной механодеструкции, и природа инициированных таким образом радикальных реакций.

Обычно в расчетах прибегают к применению упрощающих условий, состоящих, например, в том, что напряжения распределяются равномерно на каждый элемент структуры и химической связи. Для проведения аналитического исследования явлений, протекающих в некотором элементарном объеме (рис. 4, а), рассматривают изолированную макромолекулу, имеющую форму плоского зигзага (рис. 4, б), свойственную большинству известных полимеров. В результате воздействия на эту макромолекулу растягивающей силы  $P_1$  будет происходить деформация валентных углов и химических связей. Согласно принятому условию, сила распределяется на равные части  $P_i$ , которые действуют на соответствующие структурные микроэлементы, состоящие не менее, чем из двух химических связей (1—2 и 2—3) и валентного угла (1—2—3) (рис. 4, в), и может быть разложена на тангенциальную ( $P_{i,t}$ ) и нормальную ( $P_{i,n}$ ) составляющие. Несмотря на то, что деформация валентного угла больше, разрыв происходит в химической связи. Согласно [39], имеем:

$$P_{i,max} = \frac{P_{i,t,max}}{\sin \rho_0}$$

где  $P_{i,\max}$  — сила, производящая разрыв химической связи;  $P_{i,t,\max}$  — тангенциальная составляющая в момент разрыва, уравнивающая сопротивление химической связи;  $\rho_0$  — значение валентного угла в момент разрыва.

Разрыв участка  $BC$  (рис. 4, *a*) происходит под действием силы, определяемой длиной макромолекулы с наибольшей молекулярной массой ( $P_{i,t,\max} = \sum n P_{i,t}$ ). Следовательно, длина цепи, выраженная числом составных химических связей, является существенной для протекания процесса разрыва. В том случае, когда элементарный объем содержит мак-

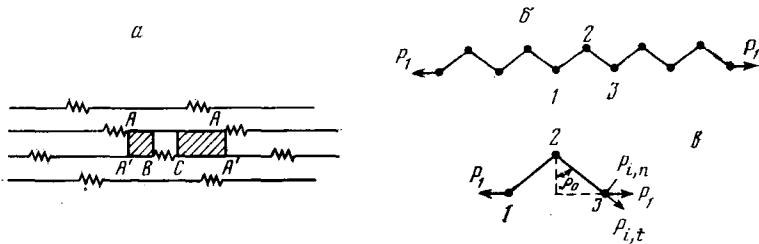
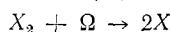


Рис. 4. *a* — Механическая модель частично ориентированного полимера [39]; *b* — макромолекула, подвергаемая действию силы  $P_1$ ; *c* — микроэлемент, подвергаемый действию силы  $P_i$

ромолекулы критической длины (которая намного большей средней длины), его прочность уже не зависит от энергии межцепных связей, а зависит от длины цепи. При критических длинах цепей развиваемая сила является максимальной и вызывает разъединение цепей, т. е. механокрекинг.

Разрыв связей путем механо-крекинга является химической реакцией, но такой, в которой участвующими кинетическими и структурными элементами являются не отдельные макромолекулы, а элементарные объемы разрыва. Поэтому, несмотря на то, что разрыв происходит в результате изменения связей на атомно-молекулярном уровне, механический процесс принадлежит, по существу, надмолекулярному уровню.

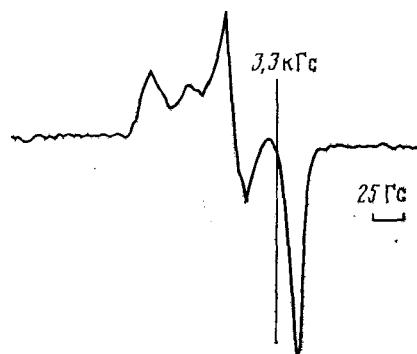
Если обозначить массу элементарного объема разрыва через  $X_2$ , то при поглощении определенного количества механической  $\Omega$  энергии произойдет ее разделение на две части ( $X$ ) [30]:



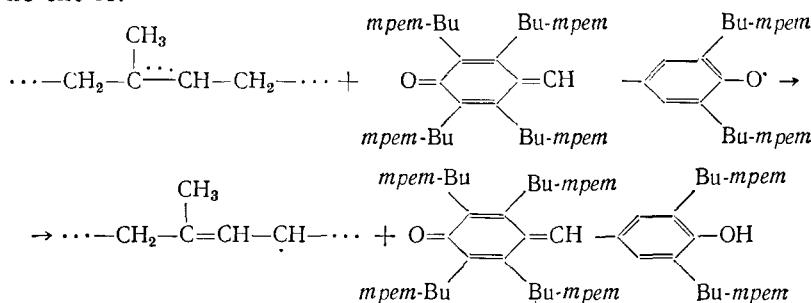
Поглощение упругой энергии приводит к неравномерному в различных областях элементарного объема разрыву связей. В тех микрообъемах, в которых потенциальная энергия становится достаточной для преодоления энергетического барьера, определяемого переходом в новое состояние, происходит элементарный акт разрыва, состоящий в превращении исходного конфигурационного состояния в другое, конечное состояние. На промежуточной стадии достигается критическая для данных условий конфигурация (соответствующая максимальной площади под кривой потенциальной энергии), которая представляет собой неустойчивый механовозбужденный комплекс. Этот комплекс стабилизируется за счет избытка энергии, получаемого при разрыве некоторого дополнительного числа химических связей. При этом накопленная энергия распределяется по степеням свободы колебательных и вращательных движений в соответствии с требованиями новых конфигураций. Отсюда следует, что на этапе деформации связей перед разрывом происходит рост реактивности системы с образованием механовозбужденных состояний и свободных радикалов, которые возникают вследствие механо-крекинга химических связей, ограниченно протекающего внутри наиболее активированных микрообластей. Совокупность макрорадикалов, образованных некоторым числом молекулярных разрывов в механовозбужденном микрообъеме, приводит к появлению зарождающейся микротрещины.

Появление механовозбужденного состояния и образование свободных радикалов было доказано при помощи исследования методом ЭПР и подтверждается характером некоторых химических реакций. Так например, каучук, деформированный путем растяжения, окисляется легче [31—33]; вулканизаты быстрее разрушаются при действии озона [34]; некоторые гетероцепные полимеры в условиях механического воздействия омыляются в холодном состоянии, тогда как в обычных условиях этот процесс может иметь место лишь при повышенных температурах [35, 36]. Механовозбужденное состояние в каучуке позволяет последне-

Рис. 5. Спектр ЭПР полизопренового каучука, растянутого при 366 К, спектр снят при температуре 200 К [39]



му входить в реакцию со стабильными радикалами типа гальвиноксила [37] по схеме:



При растяжении некоторых полиоксоамидов в инертной среде в холодном состоянии получаются свободные радикалы, образование которых можно определить визуально, так как они окрашены в красный цвет. После удаления силы активные центры исчезают, исчезает также и окраска, но испытываемые образцы становятся нерастворимыми в *m*-крезоле [38]. Растяжение вулканизированного каучука без добавок при низких температурах (93—193 К) приводит перед наступлением разрыва к появлению на поверхности образцов мелких пузырьков газа («эффект вспенивания»), который при хроматографическом анализе оказывается водородом, выделяемым при механическом разрыве цепей. Растяжение образцов при температуре 93 К с одновременным снятием спектров ЭПР указывает на образование свободных радикалов. Количество выделенного водорода и концентрация радикалов коррелирует со степенью структурирования эластомера и величиной приложенной силы (рис. 5, табл. 1).

Полученные результаты доказывают, что механический разрыв цепей протекает с участием радикалов по схеме:

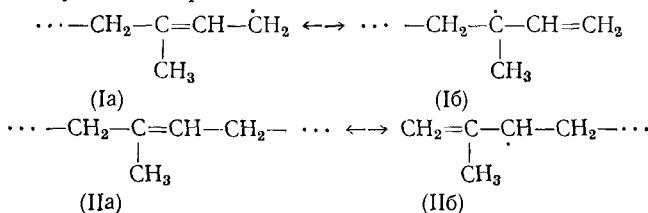


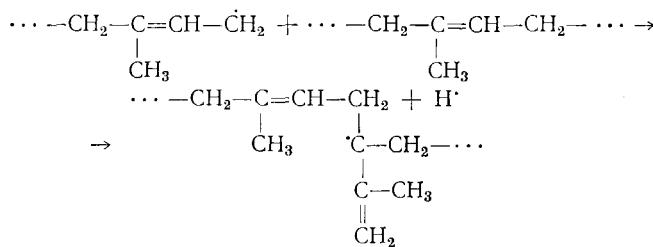
Таблица 1

**Характеристика образцов полизопренового каучука, подвергаемых растяжению при 93° К [39]**

$S, \%$	$M_c$	$M_c^*$	$10^{-17} \cdot a, \text{ спин/г}$	$l, \text{ см}^3/\text{г}$
1	11 158	10 668	4,0	28
2,5	6 082	5 370	8,9	47
4	4 385	3 850	9,5	50
6	3 364	2 934	11,1	60

**Обозначения:**  $M_c$  — начальная среднечисленная молекулярная масса;  $M_c^*$  — молекулярная масса после выделения водорода;  $a$  — концентрация спинов перед разрывом;  $l$  — количество выделившегося водорода;  $S$  — относительное удлинение образца.

и подтверждают следующий механизм:



Увеличение реакционной способности системы на стадии деформации перед разрывом объясняется появлением механовозбужденных состояний и свободных радикалов и определяется термином «механоактивация».

Накопление возрастающего числа элементарных объемов разрыва создает состояние, способствующее деструкции; при этом величина свободной энергии системы растет. При достаточно больших значениях величины химического потенциала механохимические явления приобретают такие количественные характеристики, которым отвечают ускорение в десятки раз всех химических реакций, возможных в данной системе [40]. В основном по цепному радикальному механизму протекает на атомно-молекулярном уровне вторая ступень механохимического процесса — механо-кrekинг. Результатом протекания этой ступени процесса является накопление продуктов деструкции с минимальной молекулярной массой (которая определяется природой полимера и среды, значениями параметров механического режима и температуры), называемой пределом деструкции ( $\bar{M}_\infty$ ). Совокупность актов механо-кrekинга, вызывающих потерю функциональных свойств полимера, определяет процесс механодеструкции.

Третья ступень механохимического процесса протекает главным образом на надмолекулярном уровне и состоит в реорганизации по цепному механизму всей структуры. Эта ступень состоит из следующих фаз: 1) инициирование, происходящее одновременно с образованием зарождающихся микротрещин; начало этого процесса происходит еще на стадии механоактивации ( $A, B, C$ , рис. 6); 2) рост микротрещин с формированием из них макротрещин ( $D$ ) и 3) превращение последних в магистральную трещину, способную, вследствие ее размеров, выявить в вершине трещины напряжения, достаточные для возникновения разрыва структурного элемента с образованием новой поверхности ( $E$  на рис. 6). На макроскопическом уровне происходит разрыв образца.

Скорость роста магистральных трещин в полимере ( $v$ ) выражается уравнением [41—44]:

$$v = C \cdot \exp \frac{U_0 - \alpha \sigma}{RT}$$

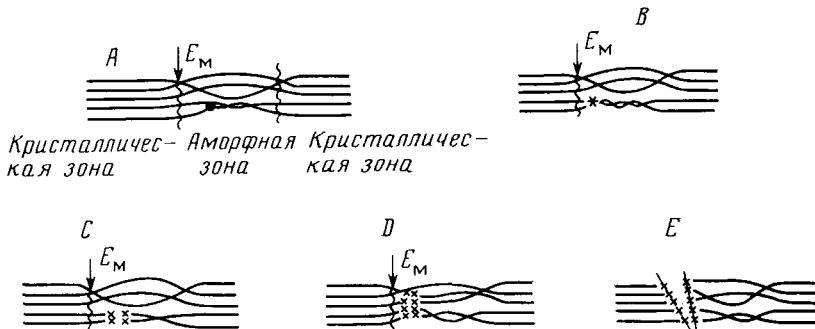


Рис. 6. Стадии механохимического процесса при разрушении полимеров (стрелкой показано место концентрирования механической энергии  $E_M$  — стык кристаллической и аморфной зон; черные точки обозначают дефект структуры в аморфной зоне; звездочкой отмечены дефекты структуры, которые механоактивированы напряжением, обусловленным действием механической энергии  $E_M$ )

где  $C$  — постоянная,  $C \approx 10^{10}$  см·с<sup>-1</sup>;  $U_0$  — энергия активации роста магистральной трещины,  $\alpha$  — коэффициент, учитывающий напряжения, появляющиеся в вершине трещины;  $\sigma$  — внешняя нагрузка;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура (К), при которой протекает процесс. Значение  $U_0$  численно равно величине энергии активации разрыва химических связей.

В момент разрыва появляются многочисленные активные центры радикального типа, которые появляются в результате гомолитического разрыва макромолекулярных цепей, находящихся на траектории магистральной трещины. После их стабилизации получаются новые концевые функциональные группы, о чем говорят данные ИК-спектроскопии [45]. При определении числа концевых групп на поверхности магистральной трещины было получено значение  $0,5 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup>, что приблизительно равно общему числу химических связей в одном кубическом сантиметре; следовательно, поверхность магистральной трещины практически содержит только концы цепей [48].

Как зарождающиеся микротрещины, являющиеся активными динамическими зародышами, так и магистральные трещины образуются посредством одного и того же механизма, который заключается в сущности в термофлуктуационном разрыве химических связей, активированном напряжениями, вызванными действием прилагаемой извне механической силы [41—47]. На образование, рост и распространение трещин посредством указанного выше механизма существенно влияет наличие химических агентов, проникающих в глубь этих трещин и ускоряющих явления, активируемые действием силы.

Следовательно, в условиях отщепления и размельчения надмолекулярных и морфологических образований твердого полимера механическая энергия расходуется на разрыв межатомных связей с образованием свободных радикалов, а также на разрыв ионных связей (с возникновением двойного электрического слоя), что тоже ведет к возникновению новых функциональных групп. Таким образом, появляются непрерывно обновляющиеся, сильно активированные поверхности, составляющие основу развертывания многочисленных химических реакций. Последние могут быть инициированы либо на радикальном этапе образования и роста трещин, либо позднее. Протекание этих реакций облегчается возникновением новых функциональных групп и разрыхлением структуры образца, увеличивающим доступ химических агентов к активным центрам.

### 3. Природа первичных активных центров

Анализ элементарного акта механохимического процесса должен иметь своим отправным пунктом определение природы первичного активного центра, появляющегося при разложении mechanovозбужденного состояния.

Таблица 2

Электронные переходы для некоторых полимеров  
(образцы в виде пленок)

Полимер	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$h\nu_{\text{max}}$ , кДж/моль	Переход
Полиэтилен	150	802	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
Полибутадиен	180	670	$\pi \rightarrow \pi^*$
Полистирол	187—200	461—645	a
Полиметилметакрилат	214	561	$p \rightarrow \pi^*$
Полиэтилентерефталат	290	415	$p \rightarrow \pi^*$
Полиэтилентерефталат	240	502	a

<sup>a</sup> Учитывая и систему  $\pi$ -электронов.

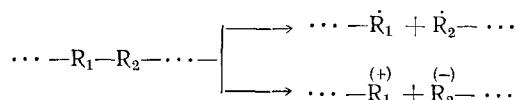
Таблица 3

Энергия активации  $E_a$  для разрыва цепи, содержащей радикал [47]

Полимер	$E_a$ , кДж/моль	Полимер	$E_a$ , кДж/моль
Полиэтилен	118	Поливинилфторид	116
Полипропилен	102	Поливинилиденфторид	131
Полизобутилен	76	Политетрафторэтилен	147
Полистирол	85	Поливинилацетат	118
Поли( $\alpha$ -метилстирол)	95	Полиметилметакрилат	98
Поливинилфторид	87	Полиметилакрилат	85
		Поли(капролактам)	117

Молекулярные переходы из основного состояния в активированное происходят от связанный орбитали  $\pi$ - или  $\sigma$ -электрон или от несвязанной орбитали ( $p$ -электрон) к противосвязанной ( $\pi^*$ - или  $\sigma^*$ -) электрон, нарушающей распределение основной электронной плотности. Это способствует возникновению неустойчивого характера химической связи в полимере [47]. Энергия, соответствующая возбужденным состояниям, намного превышает прочность любой химической связи  $\text{C}=\text{C}$  (табл. 2), так что рекомбинация макрорадикала энергетически не способна возбудить соседние частицы (макромолекулы, радикалы).

Для идеализированного случая разрыва в вакууме различных типов химических связей от гомополярных до чисто ионных можно предположить два варианта такого разрыва:



С наибольшей вероятностью появляются положительный ион или ион-радикальные центры с энергетическим уровнем ниже уровня возбужденного состояния. Диссоциация на молекулярные ионы  $\cdots -\text{R}_1-\text{R}_2-\cdots$  требует дополнительной энергии, равной 672 кДж/моль и даже больше, т. е. этот разрыв по сравнению с гомолитическим является более экономичным с энергетической точки зрения.

После образования свободных радикалов углерод-углеродные связи, расположенные в положении  $\alpha$  по отношению к атому углерода, обладающему неспаренным электроном, оказываются до некоторой степени более прочными, чем в основном состоянии, а связи, расположенные в положении  $\beta$  — менее прочными. Дальнейший разрыв углеводородной цепи, содержащей радикал, связан с образованием двойной связи и выделением энергии (250—280 кДж/моль). Это указывает на то, что для такого типа реакций энергия активации меньше (табл. 3) [47].

Энергии активации разрыва связей при атоме с неспаренным электроном были рассчитаны в работах Каги и др. [48]. Свободные радикалы получаются вследствие разрыва химических связей не только в органических, но и в элементоорганических или неорганических полимерах. Механическое диспергирование кварца ведет к освобождению активных частиц [49—51], парамагнитный характер которых был доказан химическим методом или с помощью парамагнитного ядерного резонанса [52—54]. При механическом диспергировании  $\text{SO}_2/\text{BaSO}_4$  были найдены электроны типа центров  $F$  или  $Y$ , но лишь при низких температурах [2, 27]. Посредством разрыва адгезионных связей получается двойной электрический слой на только что образованных соприкасающихся поверхностях, что порождает электрическое поле большой интенсивности. Покидающие свои исходные места электроны уходят от вновь образованных поверхностей в массу тела, что ведет к его электровозбуждению. Электрические разряды, вызванные активацией твердых соприкасающихся поверхностей, а затем и вновь образованных поверхностей, освобождают электроны, способные участвовать в последующих механохимических реакциях [27].

## II. РЕАКЦИИ, ИНИЦИИРОВАННЫЕ АКТИВНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ПУТЕМ МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Исследования в области прививочной блоксополимеризации были вызваны необходимостью создания процессов, позволяющих осуществить синтез соединений с необходимыми, заранее установленными свойствами. Исследования ставили своей целью получение сополимеров, составные части которых происходили бы от существенно различных полимеров (природных и синтетических, полярных, высокоэластичных и жестких) так, чтобы получаемое соединение объединяло свойства исходных компонентов [55—59].

Механическая активация прививочной блоксополимеризации считается одним из самых экономически выгодных способов для получения новых продуктов с использованием оборудования, общепринятого для обработки исходных полимеров. Первоначально механохимическая прививка была использована с целью выяснения характера механизма механохимической деструкции полимеров [1, 2, 60—64], и лишь позже — как метод направленного превращения их структуры и свойств в прикладных целях [65—73].

### 1. Механическая прививка в системе полимер — мономер

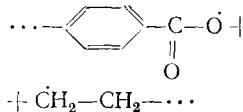
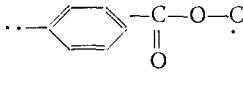
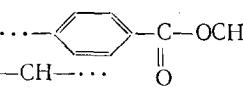
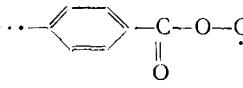
Процесс инициирования химических реакций в системе полимер — мономер обусловлен присутствием радикалов, которые образуются при расщеплении макромолекул полимеров, подвергаемых механической обработке. В принципе, активные первичные центры в присутствии мономеров должны вызывать образование блоксополимеров. Практически же наблюдается одновременное протекание прививочной полимеризации, так как при радикальном механизме неизбежна передача цепи, а в некоторых случаях и сшивание. В настоящее время нет таких методов, которые позволили бы установить конкретную долю их вклада в получение конечного продукта.

Из многочисленных исследованных систем в табл. 4 приведены лишь несколько примеров, имеющих отношение к направленному изменению некоторых свойств полимера-основы. Так, например, неполярные полимеры после проведения прививки с помощью акриловых кислот, малеинового ангидрида или же смесей указанных выше соединений со стиролом, винилацетатом, акрилонитрилом или метилметакрилатом изменяют характер процессов структурирования [68—72].

Улучшение поверхностно-активных свойств было достигнуто путем прививки полярных мономеров к некоторым полимерам полиамидного [65] или полиэфирного [66, 67] типа, что позволило преодолеть один

Таблица 4

## Блок-привитые сополимеры, синтезированные в системе полимер — мономер

Полимер-основа	Тип активного центра		Мономер	Условия обработки	Механохимическая реакция	Результат	Ссылки
	1	2					
Поли ( $\epsilon$ -капролактам)	NH—CO—CH <sub>2</sub> *	...—NH—CO—CH—	Стирол	Вибропомол, инертная среда; T=18±2° С	Прививка — блоксополимеризация	—	[65]
Полигексаметиленадипамид	То же	То же	Винилхлорид	То же	То же	—	[65]
То же	»	»	Акрилонитрил	»	»	—	[65]
»	»	»	Акриловая кислота	Вибропомол, инертная среда; T=196° С	»	Поверхностно-активные свойства	[66]
Полиэтилен-терефталат	...—  +—	...— 	Винилхлорид, акрилонитрил, винилацетат	Вибропомол, инертная среда; T=18±2° С	»	Гидрофильность	[67—81]
То же	То же	...— 	То же	То же	»	То же	[67—81]
»	»	То же	Акриловая кислота	Криолиз (цикл замораживание/размораживание); T=−40°	»	»	[67—81]
»	»	...— 	То же	То же	»	»	[67—81]

Поли(1,4-изопрён) синтетический природный	$\cdots - \text{CH}_2 - \text{CH} = \overset{\cdot}{\text{C}} \text{H}_2$ $\quad \quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \quad \text{CH}_3$	$\cdots - \text{CH} - \overset{\cdot}{\text{CH}} = \text{C} - \text{CH}_2 -$ $\quad \quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \quad \text{CH}_3$	Малеиновый ангидрид	Пластикация; комнатаная температура	Прививка — блок — сополимеризация	Регулирует гелеобразование	[69, 70]
То же	То же	$\cdots - \text{CH}_2 - \text{CH} = \overset{\cdot}{\text{C}} \text{H}_2 \text{O}\ddot{\text{O}}$ $\quad \quad \quad \quad   $ $\quad \quad \quad \quad \text{CH}_3$	Малеиновый ангидрид совместно со стиролом, метакрилатом, винил-ацетатом, акрилонитрилом	То же	То же	То же	[69, 70]
Полиизопрен природный	$\cdots - \text{CH}_2 - \text{CH} = \overset{\cdot}{\text{C}} \text{H}_2$ $\quad \quad \quad \quad   $ $\quad \quad \quad \quad \text{CH}_3$	$\cdots - \text{CH}_2 - \overset{\cdot}{\text{CH}} - \overset{\cdot}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \cdots$ $\quad \quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \quad \text{R}$ $\quad \quad \quad \quad \text{CH}_3$	Стирол •	Пластикация на вальцах	Прививка — блоксополимеризация	—	[71]
Полиизобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \cdots - \text{CH}_2 - \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—	Норборнен + $\text{SO}_2$	Скоростное перемешивание; комнатаная температура	Блоксополимеризация	—	[72]
Политетрафторэтилен	$\begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \cdots - \text{CH}_2 - \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \\   \\ \text{F} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3^* \\   \\ \cdots - \text{CH}_2 - \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	Метилметакрилат	Вибропомол, инертная среда; $T=77 \text{ K}$	Прививка	Гидрофильность	[73]
То же	То же	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \cdots - \overset{\cdot}{\text{C}} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	То же	То же	Блоксополимеризация	То же	[73]
»	»	То же.	Этен	»	То же	»	[73]

\* Радикалы установлены при помощи ЭПР,

\*\*  $\text{R}^* = - \text{CH}_2 - \overset{\cdot}{\text{C}} \text{H}_2$ .



из главных недостатков синтетических волокон — отсутствие обмена влагой с внешней средой. Норборнен и  $\text{SO}_2$  быстро полимеризуются в присутствии mechanорадикалов<sup>1</sup>, например, образованных из полизобутина, подверженного скоростному перемешиванию в растворе. Эту реакцию рекомендовали как метод распознавания свободных радикалов [72].

## 2. Механохимическая прививка — блоксополимеризация в системе полимер — полимер

Наиболее часто смесь полимеров подвергали совместной обработке с целью улучшения технологических и эксплуатационных свойств. Во многих случаях режим процесса совпадал с обычно употребляемым режимом технологической обработки, а иногда было использовано промышленное оборудование.

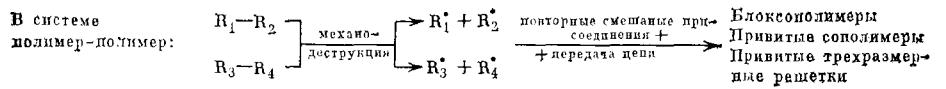
В принципе, синтез инициируется обычными активными фрагментами, получающимися путем разрыва макромолекул при совместном воздействии механических и термических факторов. Реакции образующихся активных центров впоследствии, как правило, усложняются из-за механо- и термоокислительных эффектов, неизбежных при протекании этих реакций в присутствии атмосферного кислорода. Атмосферный кислород, действуя как универсальный радикальный акцептор, обычно ускоряет энергетически инициированные процессы.

В табл. 5 приведен ряд примеров синтеза и свойств таких продуктов. Обработка полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП) проводилась как в присутствии некоторых полярных жесткоцепных полимеров, как например, этилцеллюлозы (ЭЦ) или  $\epsilon$ -поликаапролактама (ПК) [74—75, 80, 81], так и некоторых эластомеров [77—79]. Система ПЭ/ЭЦ подвергалась термомеханическому воздействию путем пластикации на пластографе Брайденберга. При этом было выяснено, что решающими факторами в образовании активных центров являются соотношения компонентов, продолжительность и температура, в то время как на протекание самого процесса существенное влияние оказывает присутствие аморфного кислорода, ускоряющее первичные радикальные реакции и приводящее к сшиванию (рис. 7) [74, 75]. Систему ПЭ/ПК обрабатывали путем вибрационного помола при низкой температуре ( $T=0 \div -40^\circ\text{C}$ ). Жесткость системы, являющаяся основным условием осуществления обработки по этому принципу, обеспечивалась присутствием полиамидной составляющей, а также применяемыми значениями температуры [76].

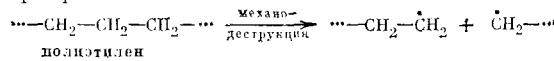
В обоих случаях главным результатом механосинтеза является то, что полиолефиновая основа становится нерастворимой в специфических растворителях. В исследуемых парах ПЭ представляет собой компонент, обуславливающий структурирование, а прививка — блоксополимеризация приводит к увеличению механической прочности и термоустойчивости [78—80]. Ударная прочность и сопротивление разрыву поливинилхлорида (ПВХ) заметно улучшались при соэкструдировании или пластикации этого полимера на валках в присутствии эластомеров [84—87] (табл. 5, 6).

Интенсивные воздействия, которым подвергаются системы ПВХ — эластомеры при обработке на валках, благоприятствует протеканию реакции прививки — блоксополимеризации — структурирования (табл. 6). Рост температуры способствует главным образом протеканию реакции структурирования, обеспечивающей увеличение сопротивления разрыву, в то время как выдерживание при низких температурах стимулируют механохимическую прививку — блоксополимеризацию, обуславливающую значительный рост ударной прочности. Во всех исследованных случаях можно было установить прирост на 100% сопротивления разрыву и ударной прочности; это является выдающимся результатом, если принять во внимание то, что в наиболее частных слу-

<sup>1</sup> Здесь и далее по обзору mechanорадикалами называются радикалы, образованные при mechanovозбуждении.



Например:



полиэтилен

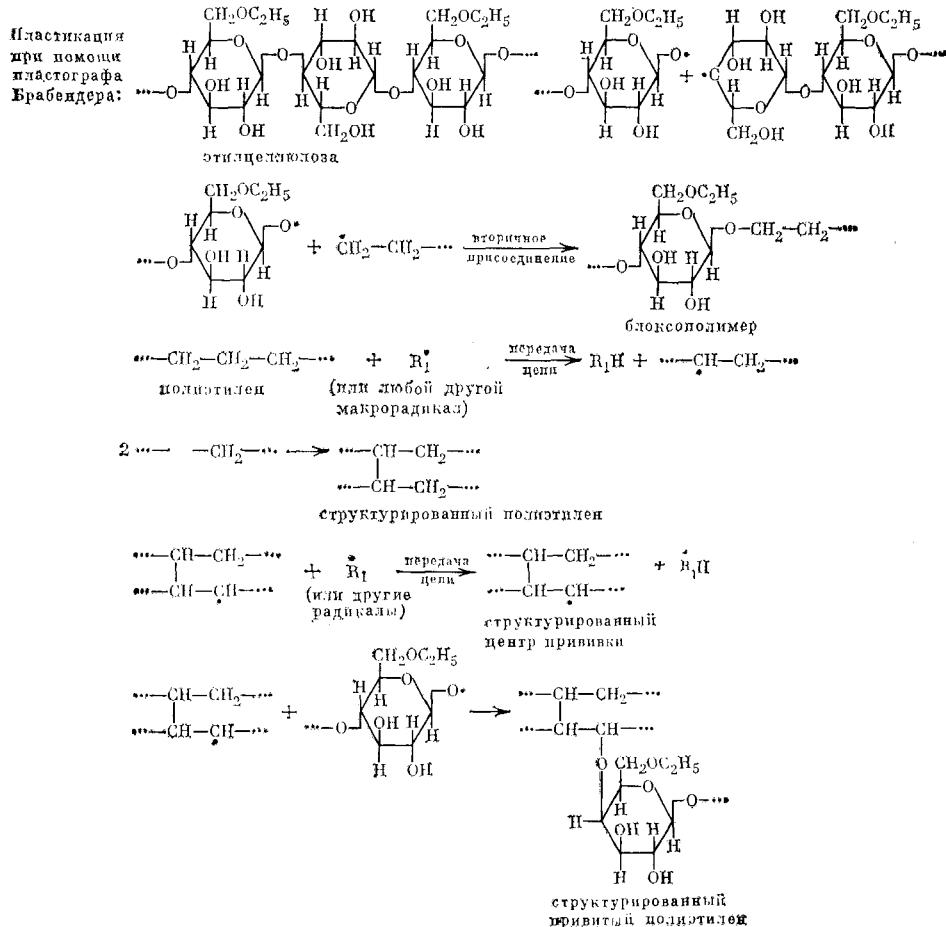


Рис. 7. Механохимические реакции, протекающие в процессе механосинтеза в системе полимер — полимер

чаях факторы, улучшающие одну из этих характеристик, ухудшают другую. Решение уравнений, выражающих зависимость механохимических свойств продуктов реакции от термомеханического режима, позволило установить оптимальные условия обработки на вальцах смеси ПВХ — эластомер [85—87].

Механосинтез в системе полимер — полимер (в случае системы отходы резиновых изделий — термореактивные смолы) приводит к получению материалов с улучшенными физико-механическими свойствами [87—89].

### III. РЕАКЦИИ, ИНИЦИИРОВАННЫЕ НА НЕОРГАНИЧЕСКИХ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

#### 1. Механохимическая прививка неорганических поверхностей

Механохимическая активация неорганических поверхностей и способность этих поверхностей активировать химические реакции известны уже давно [90—106]. В последнем десятилетии большое внимание было

Таблица 5

## Блок-привитые сополимеры, синтезированные в системе полимер — полимер

Полимер-основа	Модифицирующий агент	Условия работы	Механохимическая реакция	Результат	Ссылки
Полиэтилен низкой плотности	Этилцеллулоза	Пластикация на пластографе Брабендера; $T=165^\circ$ ; на воздухе	Прививка — блоксополимеризация; структурирование	Полимер-основа приобретает нерастворимость; расчет значения коэффициента текучести расплава; улучшение диэлектрических свойств	[74]
То же	Поли-ε-капролактам	Вибропомол, в инертной среде; $T=0 \div -40^\circ$	То же	Увеличение гидрофильности	[75]
Полиэтилен высокой плотности	Полиизобутен	Экструзия; $T=150 \div 260^\circ$	Прививка — блоксополимеризация	Увеличение прочности на разрыв; увеличение удлинения	[76]
То же	Полибутидien + металлы (Zn, Mg)	Экструзия; $T=170 \div 210^\circ$	Прививка — блоксополимеризация	Увеличение плотности; улучшение текучести; улучшение стойкости по отношению к термоокислительным воздействиям	[77]
»	Сополимер бутадиена со стиролом	$F_m = 1,5 \cdot 10^9$ дин/см <sup>2</sup>	То же	Увеличение прочности на разрыв	[78]
»	Сополимер изопрена со стиролом	То же	»	То же	[78]
»	Эпоксидные олигомеры	Вальцевание, $T=130 \div 140^\circ$	Прививка — блоксополимеризация; структурирование	Улучшение механической прочности	[79]

Таблица 5 (продолжение)

Полимер-основа	Модифицирующий агент	Условия работы	Механохимическая реакция	Результат	Ссылки
Полипропилен	Поли ( $\epsilon$ -капролактам)	Экструзия, $T=200-210^\circ$	То же	—	[80]
То же	Сополимер метилакрилата с алкилсульфонатом натрия	Экструзия; $F_{\text{ср}} = 1,5 \cdot 10^9$ дин/см <sup>2</sup>	»	Улучшение красящей способности	[82]
Полипропилен	Сополимер стирола со стиролсульфонамидом	То же	»	»	[82]
Поливинилхлорид	Сополимер бутадиена с акрилонитрилом	Экструзия	Прививка — блоксополимеризация	Улучшение ударной прочности	[83]
То же	Сополимер бутадиена с акрилонитрилом	Вальцевание, $T=150-190^\circ$	Прививка — блоксополимеризация; структурирование	Улучшение прочности на разрыв, ударной прочности	[84-86]
»	Полиуретановые эластомеры	То же	То же	То же	[84-86]
Бутадиен-стирольные эластомеры, сополимер бутадиена с акрилонитрилом	Термореактивные смолы резольного типа	Пластикация на пластограfe Брабендера	»	»	[87]
Каучук для подошв (отходы)	Смолы фенолоформальдегидные	Вальцевание	Прививка — блоксополимеризация	»	[88, 89]

Обозначения:  $F_M$  — механическая сила,  $F_{\text{ср}}$  — срезывающая сила.

Таблица 6

Изменение некоторых физико-механических свойств (%) для системы ПВХ—эластомеры в зависимости от условий обработки\* [85—87]

Параметры обработки на вальцах *	Значение параметра	Каучук нитрильный (СКН-18)		Каучук полиуретановый	
		$\sigma_p$	$a_k$	$\sigma_p$	$a_k$
Продолжительность обработки, мин (при $T=170^\circ\text{C}$ )	7	118	138	115	200
То же	14	117	258	115	136
»	21	116	233	115	156
Температура обработки, $^\circ\text{C}$ (при $t=14$ мин)	150	120	172	117	148
То же	170	117	258	115	136
»	190	115	90	119	216

Обозначения:  $\sigma_p$  — сопротивление на разрыв,  $a_k$  — ударная прочность.

\* Для системы состава 8% СКН, 2,5% ПВХ.

уделено изучению механизма этих реакций и выявлению природы центров, вызывающих эти реакции.

Разрушение ионных кристаллов, таких как  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ , каменная соль  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2$  ведет к их активации, степень которой оценивается их электронодонорной способностью, измеряемой при помощи спектроскопии ЭПР [107]. Поверхности, получающиеся в результате измельчения кристаллов, характеризуются испусканием электронов и способны инициировать прививку некоторых винильных мономеров, в частности стирола [107—109].

Корреляция между изменением интенсивности электронной эмиссии во время механического разрушения в вакууме ионных кристаллов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiF}$ ) и степенью прививки полистирола к новообразованным поверхностям указывает на сдвиг в развитии этих двух эффектов, а именно: прививка продолжается еще длительное время после того, как электронная эмиссия прекратилась (рис. 8). Следовательно, инициирование привитой полимеризации вызывается радикалами, порождаемыми на этих поверхностях под воздействием электронных зарядов, которые сохраняются долгое время после разрыва кристаллов [107]. Таким образом, можно говорить о пост-эффекте, связанном с реакционной способностью электрически заряженных активных центров на поверхности диспергированных кристаллов.

С целью выявления природы активных центров, инициирующих полимеризацию, было исследовано влияние паров воды на протекание прививки. Влажность кристалла и величина поверхности контакта с мономером оказались решающими факторами процесса. Для каждого типа кристалла имеется область значений влажности, в которой электрический потенциал и степень прививки достигают максимума. Существует,

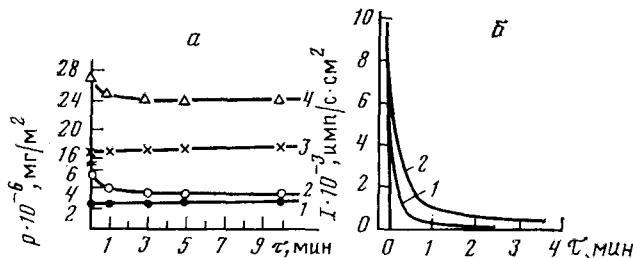


Рис. 8. *α* — Зависимость удельной степени прививки  $p$  полистирола от продолжительности выдержки  $\tau$  после разрыва кристалла в жидким мономере и аргоне, с последующим погружением в мономер ( $\text{NaCl}$  — кривые 1, 2;  $\text{LiF}$  — кривые 3, 4); *б* — затухание во времени электронной эмиссии (I) кристалла  $\text{NaCl}$  (1),  $\text{LiF}$  (2) [107]

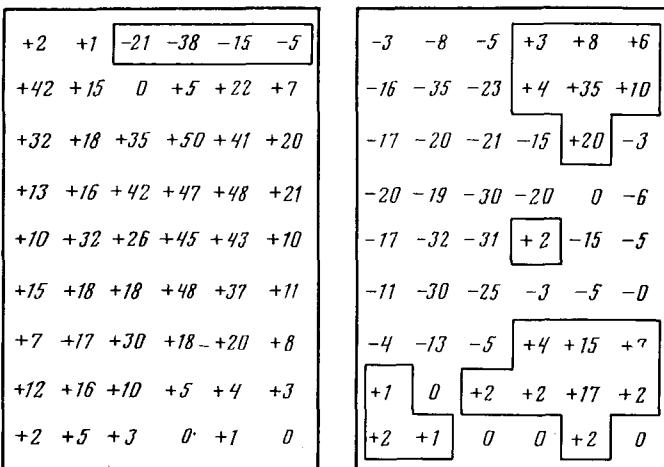


Рис. 9. Топография распределения электрических зарядов на поверхности кристаллов LiF (размеры поверхности 5 мм × 10 мм) цифры указывают интенсивность заряда в  $10^8$  е/см $^2$  [110]

следовательно, селективное каталитическое влияние количества паров воды, определяющее реакционную способность вновь образованной путем разрыва кристаллов неорганической поверхности [110]. Разрушение таких же кристаллов в вакууме ( $10^{-6}$  мм рт. ст.) при отсутствии влажности не вызывает прививки. Следовательно, адсорбция паров воды на электрических центрах благоприятствует образованию инициатора полимеризации. Под действием статического электричества механо-диспергированной кристаллической поверхности происходит диссоциация молекул воды, а получающиеся ионы водорода обеспечивают катионное инициирование полимеризации стирола. Введение гидрохинона в реакционную среду не вызывает нарушения процесса прививки, что является дополнительным аргументом в пользу катионного механизма.

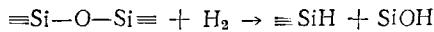
Одновременно с прививкой поверхности имеет место в ограниченном масштабе гомополимеризация, которой приписывается радикальный механизм, судя по наблюдаемому расходу гидрохинона. Можно предположить, что эти две реакции — прививка и гомополимеризация имеют общий механизм инициирования за счет активных центров, образующихся на неорганической поверхности. В тех случаях, когда степень полимеризации привитых цепей превышает некоторое определенное значение, происходит гомолитический разрыв этих цепей и образующиеся макромолекулы присоединяют гидрохинон. Как мономер нуклеофильного характера, стирол должен вступать в реакцию с положительно заряженными центрами, образующимися в результате диссоциации паров воды. Макромолекулы полимера должны вступать в физическое взаимодействие с отрицательно заряженными центрами, имеющимися на образованных поверхностях.

Этот механизм подтверждается однополярным характером заряда, возникающего на поверхностях разрыва кристаллов LiF. При разрыве кристаллов на две части соответствующие поверхности разрыва имеют в сопрягающихся точках заряды противоположного знака, результатом чего является образование мозаичного рисунка распределения зарядов на поверхности (рис. 9).

Степень прививки стирола, отнесенная к общей площади отрицательно заряженной поверхности, превосходит степень прививки, отнесенную к площади положительно заряженной поверхности. К тому же в результате флуоресцентного анализа привитых на порошках KCl продуктов установлено, что содержание K и Cl в привитом полистироле соответственно равны 0,27 и 0,71%; это указывает на нарушение стехиометрии.

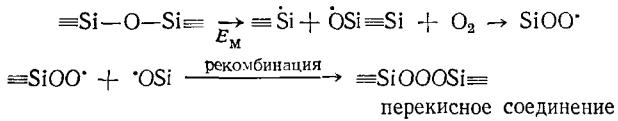
ческого состава подложки, которое объясняется необратимым взаимодействием макромолекул полистирола с ионами галогенов и отрицательно заряженными центрами на вновь образованных поверхностях кристалла.

Интенсивно изучается механохимия поверхности кварца и песка, причем в этой области пока еще не устранены имеющиеся разногласия. Основным вопросом в данном случае является выявление природы активных центров. Было доказано, во-первых, что в случае механо-диспергирования кварца при остаточном давлении  $10^{-3}$ —500 мм рт. ст. в присутствии водорода при температуре 80—400 К происходит диссоциативная хемосорбция последнего [52—54]. Активные центры, присоединяющие водород, образуются как в результате расщепления частиц кварца, так и в результате взаимного трения между этими частицами. Адсорбированный водород прочно присоединен к неорганической поверхности, и его удаление возможно только при повышении температуры до 600—700 К. На основании данных ЯМР- и ИК-спектроскопии реакцию между кварцем и водородом можно представить следующей схемой [101]:

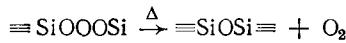


Протекание реакции обусловлено не только радикалами, которые можно обнаружить с помощью ЭПР, но также и mechanovозбужденными связями  $\equiv\text{Si}-\text{O}-$ , так как общее число активных центров на поверхности на порядок величины больше поверхностной концентрации свободных радикалов ( $10^{13}$  см $^{-2}$  по сравнению с  $10^{12}$  см $^{-2}$ ).

Первичным актом механохимической реакции между кварцем и кислородом является присоединение O<sub>2</sub> к радикалам  $\equiv\dot{\text{Si}}$ , получающимся при разрыве связи  $\equiv\text{Si}-\text{O}-$  [103]:



где  $E_m$  — механическая энергия. Представленная схема согласуется с расходом кислорода и концентрацией парамагнитных центров. Возможно термическое разложение конечного перекисного соединения:



Эта реакция объясняет термодесорбцию кислорода, протекающую при высоких температурах.

Механическая активация поверхностей SiO<sub>2</sub> может быть объяснена и прививкой некоторых винильных и акриловых мономеров в парооб-

Таблица 7

Адсорбционные характеристики некоторых органических соединений при вибрационном помоле песка

Соединение	$s, \text{ \AA}^2$	$10^{-18} \cdot N_1, \text{ молекул/Г}$	$10^{-18} \cdot N_{50}, \text{ молекул/Г}$	$N_1 + N_{50}, \text{ молекул/Г}$
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	34,3	3,0	4,9	2,7
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOOCH <sub>3</sub>	36,1	2,1	1,3	1,2
CH <sub>2</sub> =CHCOOCH <sub>3</sub>	30,8	3,1	4,6	2,4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>3</sub>	32,1	2,7	1,2	1,2
CH <sub>3</sub> COOH=CH <sub>2</sub>	31,2	2,7	1,0	1,2
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	32,5	2,7	1,0	1,2
CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	41,4	1,6	0,57	0,91
$\mu$ -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	42,5	1,3	0,57	0,80
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	26,9	3,3	1,2	1,2
$\mu$ -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	29,0	4,1	2,5	1,9
( $\mu$ -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> NH	40,7	2,8	1,6	1,8

Обозначения:  $s$  — площадь молекул,  $N_1$  — число адсорбированных молекул на 1 г-моль SiO<sub>2</sub>,  $N_{50}$  — то же после 50 минут помола.

разном состоянии (табл. 7) [111]. В условиях размола мономеры постепенно полимеризуются на твердой поверхности. Кислород оказывает ингибирующее влияние на эту реакцию, а адсорбция паров органических соединений не оказывает на нее какого-либо влияния, что говорит о радикальном характере процесса. Хотя в условиях эксперимента не было обнаружено свободных радикалов (ЭПР-спектроскопия), размоловый песок содержит большое число электронов в поверхностных ловушках, а адсорбция органических паров вызывает экзо-электронную эмиссию [112]. В связи с этим авторы работы [111] предлагаю такой механизм процесса, который начинается с передачи электрона адсорбированному мономеру, присоединенному к поверхности водородными связями, с получением затем ион-радикала, который, в свою очередь, вызывает реакцию за счет радикалов.

## 2. Механохимическая гомо- и сополимеризация

Доказательства, подтверждающие идею о способности механической энергии вызывать реакцию полимеризации, появились в результате исследований полимеров в твердой фазе. Адлер и сотр. [112] констатировали, что снятие строгого упорядочения в структуре кристаллической решетки существенно влияет на скорость распространения этого типа полимеризации. При помощи микроскопии в поляризованном свете он доказал, что полимеризация протекает именно на краях кристаллических нерегулярностей. По мере образования полимера объем решетки уменьшается и в ней появляются механические напряжения, благоприятствующие разрыву химических связей. При этом в реакционной среде возникают новые активные центры, которые ускоряют полимеризацию, инициированную в большинстве случаев действием радиации. Отсюда вытекает существенная роль механохимического акта для успешного осуществления процесса полимеризации в твердой фазе.

Другим аргументом в пользу механохимической гипотезы протекания полимеризации в твердой фазе являются опыты Белфорда с измельчением кристаллов акриловой и метакриловой кислот [113]. Эти кристаллы подвергались давлению в 1—5 атм, направленному перпендикулярно к оси кристаллической решетки. После облучения ультрафиолетовыми лучами было установлено, что полимеризация протекает без инициаторов именно в тех зонах, в которых кристаллы подвергались измельчению. Таким образом, была выдвинута идея, что для этого типа полимеризации механохимический акт не ограничивается ролью ускоряющего фактора, поскольку способен вызвать также инициирование. Впоследствии при использовании энергии ударной волны высокой интенсивности [114, 115] была доказана способность механической энергии вызвать настоящую полимеризацию со всеми этапами цепного механизма.

Каргин с сотр. [116] использовали вибрационное диспергирование с целью полимеризации твердого мономера — акрилата натрия. Причиной инициирования процесса авторы считали концентрирование механической энергии на структурных дефектах. К образованию радикала приводит энергетический переход электрона, находящегося в непосредственном соседстве с группой  $\text{COO}^-$ , за счет электронной вакансии в одном из узлов решетки.

В экспериментальных условиях, используемых в работе [116], акриламид не полимеризовался, в силу чего авторы пришли к выводу о существенной роли ионной природы кристаллической решетки мономеров.

Ряд авторов [117—122] разработал метод полимеризации, которая активируется «механо-инициаторами» — неорганическими кристаллическими солями, обладающими некомпенсированными электронами, так называемыми «ловушками для электронов». В условиях вибрационного диспергирования эти электроны перемещаются к новым образованным поверхностям и инициируют полимеризацию.

В дальнейшем удалось провести полимеризацию и сополимеризацию большого числа разнообразных мономеров в условиях вибрационного помола без инициирующих добавок. Исходные вещества (винильные, акриловые, диеновые и циклические мономеры или же мономеры, которые не удается полимеризовать при помощи обычных способов), использовались в твердом (акриламид,  $\varepsilon$ -капролактам и др.) или же в жидким состоянии [123—129].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Симионеску К., Опреа К. Механохимия высокомолекулярных соединений/Пер. с румынского под ред. Барамбайма Н. К. М.: Мир, 1970. С. 9.
2. Барамбайм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1971. С. 7.
3. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. С. 242.
4. Бартенев Г. М., Зуев Ю. С., Кузьминский А. С//Механика полимеров. 1967. № 2. С. 364.
5. Kuhn W./*Experientia* (Basel). 1949. B. 5. S. 318.
6. Katchalsky A./*Ibid*. 1949. B. 5. S. 319.
7. Steinberg J. L., Oplatka A., Katchalsky A./*Nature*. 1966. V. 210. P. 568.
8. Ionath T., Oplatka A./*Biopolymers*. 1968. V. 6. P. 1129.
9. Katchalsky A. Equilibrium Mechanochemistry of Collagen Fibers//*Structure and Function of Connective and Skeletal Tissue*. London: Butterworth, 1965. P. 31.
10. Flory P./*J. Cellular Physiol*. 1957. V. 49. P. 175.
11. Воробьев В. И./Биохимия. 1957. Т. 22. С. 597.
12. Kuhn W., Ramel M., Walters D., Enner G., Kuhn H./*Advances Polym. Sci.* 1960. V. 1. P. 340.
13. Воробьев В. И./Докл. АН СССР. 1961. Т. 137. С. 972.
14. Воробьев В. И., Кухарева Л. В./Там же. 1965. Т. 165. С. 435.
15. Воробьев В. И., Ганелина Л. С./Цитология. 1965. Т. 5. С. 672.
16. Френкель С. Я., Кухарева Л. В., Гинсбург Б. М. и др./Биофизика. 1965. Т. 10. С. 735.
17. Katchalsky A., Kedem O./*Biophys. J.* 1962. V. 2. P. 53.
18. Blumenthal R., Katchalsky A./*Biochim. biophys. acta*. 1969. V. 173. P. 51.
19. Katchalsky A./*Biology and Physical Sciences*. Columbia Univ. Press, 1969. P. 1.
20. Katchalsky A., Spangler R./*Quart. Rev. Biophys.* 1968. V. 1. P. 127.
21. Oster G., Perelson A., Katchalsky A./*Ibid*. 1973. V. 6. P. 1.
22. Katchalsky A., Oster G./*The Molecular Basis of Membrane Functions*/Ed. Tosteson D. Prentice-Hall, 1969. Р. 1.
23. Волькенштейн М. В./Общая биофизика. М.: Наука, 1978. С. 96, 211.
24. Болдырев В. В., Аббакумов Е. Г./Успехи химии. 1971. Т. 25. С. 1835.
25. Бутягин П. Ю./Там же. 1971. Т. 25. С. 1935.
26. Casals A., Porter R. S./*Polymer Stress Reactions*. N. Y.: Acad. Press, 1978. 1979. V. 1. P. 11.
27. Механохимические реакции в неорганических системах//По материалам III научно-технического совещания. 1978. 1979. Т. 7. С. 3.
28. Tawada K., Kounosu S., Oosawa F./*J. Theor. Biol.* 1974. Т. 45. Р. 45.
29. Бартенев Т. М., Валишин А. А./Механика полимеров. 1970. № 3. С. 458.
30. Гуль В. Е./Там же. 1968. № 3. С. 474.
31. Кузьминский А. С., Майзель М. Г., Лежнев Н. Н./Докл. АН СССР. 1950. Т. 71. С. 319.
32. Кузьминский А. С., Майзель М. Г., Лежнев Н. Н./Старение каучуков и резин и повышение их стойкости. М.: Госхимиздат, 1952. С. 106.
33. Кузьминский А. С., Любченская Л. С./Старение и утомление каучуков и резин и повышение их стойкости. М.: Госхимиздат, 1955. С. 89.
34. Марей А. И., Дикова М. П./Там же. С. 185.
35. Барамбайм Н. К./Научные труды Московского технологического института легкой промышленности. 1956. № 7. С. 46.
36. Барамбайм Н. К./Там же. 1957. № 8. С. 67.
37. Razdon D. R., Drozdowski V. F./*Rubber Chem. Technol.* 1971. V. 44. P. 668.
38. Mattes P., Schlag J., Schwarz E./*Angew. Chem.* 1965. B. 7. S. 323.
39. Natarajan R., Reed P. E./*J. Polym. Sci. Part A-2*. 1972. V. 10. P. 585.
40. Гутман Е. М./Механохимия и механоэмиссия твердого тела. Фрунзе: ИЛИМ, 1974. С. 40.
41. Журков С. Н., Томашевский Е. Е./Журн. технич. физики. 1957. Т. 27. С. 1248.
42. Лексовский А. М., Регель В. К./Физика твердого тела. 1970. Т. 12. С. 11.
43. Регель В. К., Лексовский А. М./Там же. 1970. Т. 12. С. 253.
44. Корсиков В. Е., Ветегренъ В. И., Новак Н. Н., Чмелъ А./Механика полимеров. 1972. № 4. С. 621.
45. Jurkov S. N., Korsukov V. E./*J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1974. V. 12. P. 385.
46. Andrews E. H., Reed P. E./*Advances Polym. Sci.* 1978. V. 27. P. 3.
47. Kausch H. H./*Polymer Fracture*. Berlin: Springer Verlag, 1978.
48. Kagya V. T., Takemoto K., Kagiwara M./*Macromol. Symp., Long-Termal Properties of Polymers and Polymeric Materials*. Stockholm, 1976. P. 86.

49. Grohn H., Paudert R.//J. Pract. Chem. 1964. N 11. P. 64.
50. Grohn H., Paudert R.//Wiss. Z. T. H. fur Chemie. Leuna — Merseburg. 1960/61. № 3. S. 203.
51. Grohn H., Paudert R., Hosselbarth B.//Plaste und Kautschuk. 1966. B. 13. S. 1.
52. Быстrikov A. B., Берестецкая И. В., Стрелецкий А. Н., Бутягин П. Ю.//Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 765.
53. Стрелецкий А. Н., Бутягин П. Ю.//Там же. 1980. Т. 21. С. 770.
54. Берестецкая И. В., Быстrikov A. B., Стрелецкий А. Н., Бутягин П. Ю. Там же. 1980. Т. 21. С. 1019.
55. Burlaut W. J., Hoffman A. S. Block and Graft Polymers. N. Y.: Reinhold Publ., 1961.
56. Geresa R. J./Block and Graft Copolymers. London: Butterworths, 1962.
57. Block Polymers/Ed. Aggarwal S. L. New York-London: Plenum Press, 1970.
58. Burke J. J., Weiss W.//Block and Graft Copolymers. Syracuse University Press. 1973.
59. Noshoy A., McGrath J. E.//Block Copolymers. New York — San Francisco — London: Acad. Press, 1977.
60. Casale A., Porter R. S.//Advances Polymer Science. Berlin — Heidelberg — New York: Springer Verlag, 1975.
61. Casale A., Porter R. S.//Polymer Stress Reacttion. N. Y: Acad. Press, 1978. V. 1. P. 11.
62. Williams J. L., Verma G. S.//Polymer Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 1971. V. 12. P. 504.
63. O'Driscoll K. F., Sridharan A. V.//Appl. Polym. Symp. 1975. V. 26. P. 135.
64. Fujisawa H., Kakichi H., Kasamaki K., Goto K.//Kobunshi Ronbusnu. 1976. V. 33. P. 183.
65. Grohn H., Oprea C. V.//Plaste und Kantschuk. 1966. B. 7. S. 383.
66. Simionescu Cr., Oprea C. V.//Ibid. 1970. B. 17. S. 639.
67. Oprea C. V., Negulianu Cl., Simionescu Cr.//Eur. Polym. J. 1970. V. 6. P. 181.
68. Махмудбекова Н. Л., Барамбайм Н. К.//Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16А. С. 1296.
69. Махмудбекова Н. Л., Барамбайм Н. К.//Там же. 1971. Т. 13. Б. С. 428.
70. Барамбайм Н. К.//Механоэмиссия и механохимия твердого тела. Фрунзе: ИЛИМ, 1974.
71. Beniska J., Kysela G., Staudner E.//Eur. Polym. J. 1974. V. 10. P. 51.
72. Sartori G., Lundberg R. D.//J. Polym. Sci. 1975. N 13. P. 1265.
73. Sakaguchi M., Masato K., Soma J., Junkichi K.//J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. P. 2915.
74. Oprea K. V., Simionescu Cr.//Plaste und Kautschuk. 1972. V. 12. P. 897.
75. Oprea K. V., Simionescu Cr.//Ibid. 1973. N 13. P. 179.
76. Акутин М. С., Артеменко Б. Н.//Пластич. массы. 1967. № 9. С. 64.
77. Акутин М. С., Артеменко Б. Н.//Высокомолекуляр. соединения. 1968. Т. 10А. С. 561.
78. Мудгири Б. Г., Соголова Т. И., Кербер М. Л., Южкина Т. В.//Пластич. массы. 1973. № 10. С. 79.
79. Хохлов Л. Л., Ярлыков Б. В., Акутин М. С. и др.//Пластич. массы. 1979. № 7. С. 26.
80. Барамбайм Н. К., Ракитянский В. Ф.//Там же. 1971. № 11. С. 34.
81. Graubner H., Illing G. Пат. 1131883 ФРГ//С. А. 1962. V. 57, 8749.
82. Farago J. Пат. 983434 Англия//С. А. 1965. V. 62, 16438.
83. Акутин М. С., Буншт-заде А. А., Ермакова И. С. и др.//Пластич. массы. 1971. № 1. С. 36.
84. Oprea K. V., Popa M.//Coll. Polym. Sci. 1982. V. 260. P. 570.
85. Опреа Кл. В., Попа М.//Механика комп. материалов. 1982. Т. 4. С. 679.
86. Белякова Л. К., Гусев В. В., Померанцева Е. Г., Константинова Е. Я.//Высокомолекуляр. соединения. 1976. Т. 18А. С. 1819.
87. Гинсбург Б. Н., Барамбайм Н. К., Казаченко В. П.//Там же. 1975. Т. 17А. С. 2023.
88. Полухина Л. М., Барамбайм Н. К., Богоявлена Л. Н., Журков В. А.//Изв. вузов. Технол. легкой пром-сти, 1975. № 1. С. 53.
89. Богоявлена Л. Н., Грубов О. Е., Барамбайм Н. К. и др.//Там же. 1976. № 6. С. 36.
90. Krammer J.//Der metalische Lustand. Gottingen: Springer Verlag, 1952. S. 134.
91. Krammer J.//Z. Phys. 1952. B. 133. S. 629.
92. Krammer J.//Ber. Deutschen. Keram. Ges. 1954. B. 30. S. 204.
93. Krammer J.//Acta fizica austriaca. 1957. B. 10. S. 392.
94. Denel H., Gentiti R.//Helv. chim. acta. 1956. V. 39. P. 1586.
95. Benson R. E., Castle J. E.//J. Fiz. Chem. 1958. V. 62. P. 840.
96. Каргин В. А., Платэ Н. А.//Высокомолекуляр. соединения. 1959. Т. 1. С. 330.
97. Платэ Н. А., Прокопенко В. В., Каргин В. А.//Там же. 1959. Т. 1. 1713.
98. Grohn H., Paudert R.//J. prakt. Chem. 1960. B. 11. S. 64.
99. Grohn H., Paudert R.//Wiss. Z. T. H. fur Chemie. Leuna-Merseburg. 1960/61. V. 3. S. 215.
100. Grohn H., Paudert R.//Chem. Technik. 1960. B. 12. S. 430.
101. Исков П. А., Кущиница Т. А.//Высокомолекуляр. соединения. 1960. Т. 2. С. 728.
102. Каргин В. А., Кабанов В. А., Pannoport C. B., Молодцова Н. Я.//Там же. 1961. Т. 3. С. 787.
103. Каргин В. А., Платэ Н. А., Литвинов И. А. и др.//Там же. 1961. Т. 3. С. 1091.

104. Grohn H., Friedrich H., Paudert R.//Z. Chem. 1962. N 2. S. 24.
105. Grohn H., Paudert R.//Ibid. 1963. N 3. S. 89.
106. Meyer K. Habilitationsschrift. Berlin, 1964.
107. Янова Л. П., Кузнецов В. А., Таубман А. Б.//Коллоид. журн. 1975. Т. 37. С. 614.
108. Янова Л. П., Таубман А. Б.//Там же. 1975. Т. 37. С. 825.
109. Янова Л. П., Кузнецов В. А., Толстая С. Н.//Там же. 1978. Т. 30. С. 590.
110. Janova L. P., Tolstaia S. N.//Thesen für die Vorträge VI. Symp. Mechano-emission und Mechanochemie. Thes. Vortzage. Berlin, 1977. S. 123.
111. Homose G., Jamada K., Nagagama K.//J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1974. V. 12. P. 623.
112. Adler G., Ballantine D., Baysal B.//J. Polym. Sci. 1962. V. 58. P. 928.
113. Bamford C. H., Eastmond G. C., Ward J. C.//Nature. 1960. V. 192. P. 1036.
114. Ададуров Г. А., Баркалов И. М., Голоданский В. И. и др.//Докл. АН СССР. 1965. Т. 165. С. 85.
115. Ададуров Г. А., Баркалов И. М., Гольданский В. И. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1965. Т. 7. С. 180.
116. Платэ Н. А., Карагин В. А., Прокопенко В. В.//Там же. 1959. Т. 1. С. 1713.
117. Карагин В. А., Кабанов В. А.//Там же. 1961. Т. 3. С. 787.
118. Semenov N. N.//J. Polym. Sci. 1961. V. 55. P. 653.
119. Kargin V. A., Kabanov V. A.//J. Polym. Sci. Part C. 1963. № 4. P. 1027.
120. Платэ Н. А., Строганов Л. Б., Ужинова Л. Д. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1972. Т. 14А. С. 440.
121. Антилова Л. А., Хрусталев Ю. А., Барамбайм Н. К., Кротова Н. А.//Коллоид. журн. 1976. Т. 38. С. 535.
122. Барамбайм Н. К., Антилова Л. А.//Там же. 1976. Т. 38. С. 961.
123. Oprea K. V., Avram J., Avram R.//Angew. makromol. Chem. 1978. B. 68. S. 1.
124. Simionescu Cr., Oprea C. V., Negulianu Cl.//Eur. Polym. J. 1979.. V. 15. P. 1037.
125. Oprea C. V., Pova M.//Angew. Makromol. Chem. 1980. B. 90. S. 13.
126. Oprea C. V., Popa M.//Ibid. 1980. B. 92. S. 73.
127. Oprea C. V., Weiner F.//Ibid. 1982. B. 106. S. 207.
128. Simionescu Cr., Oprea C. V., Negulianu Cl.//Ibid. 1983. B. 115. S. 1.
129. Simionescu Cr., Oprea C. V., Negulianu Cl.//Rev. Roum. Chim. 1982. V. 27. P. 1053.

Ясский политехнический институт, Социалистическая  
республика Румыния.