

УДК 541.64:539.3:532.5

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МОНОМЕРОВ И ДРУГИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ И ДЕФОРМАЦИИ СДВИГА

© 2004 г. А. А. Жаров

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 47

В сильно сжатых твердых веществах в момент их деформации сдвига весьма эффективно протекают такие реакции, как полимеризация, замещение, присоединение, деструкция и другие. Приложение мощных сдвиговых напряжений качественно меняет механизм химического процесса. Резко возрастает реакционная способность молекул, меняется селективность реакций, обнаруживаются принципиально новые продукты. На константы скоростей и активационные параметры реакций существенное влияние оказывают физические свойства реакционной смеси и величина напряжения сдвига, действующая в момент деформации. В обзоре обсуждается современное состояние исследований механизма твердофазных реакций, протекающих при высоких давлениях в сочетании с деформацией сдвига.

### ВВЕДЕНИЕ

Деформация вещества в момент его сжатия – распространенное явление в природе и практической деятельности человека. В природе это условие реализуется в недрах земли при тектонических явлениях. В технологических процессах сочетание деформации сдвига (ДС) и высокого давления (ВД) возникает при воздействии на твердые тела механической энергии. Во многих используемых в промышленности операциях, связанных с приложением к твердым материалам механических сил (дробление, диспергирование, вальцевание, экструзия и т.п.), при работе узлов трения, при действии на вещества ударных волн и обработке металлов давлением всегда создаются условия ДС + ВД. С применением ДС + ВД к настоящему времени испытаны сотни соединений различных классов, а число реакций изученных в этих условиях приближается к ста.

За короткое время исследования в этой области привели к значительным успехам в изучении реакционной способности органических соединений. При изучении кинетики и механизма реакций были установлены основные закономерности химических процессов при ДС + ВД. Главными их особенностями являются аномально высокие ско-

рости реакций и зависимость глубины превращения от величины деформации сдвига.

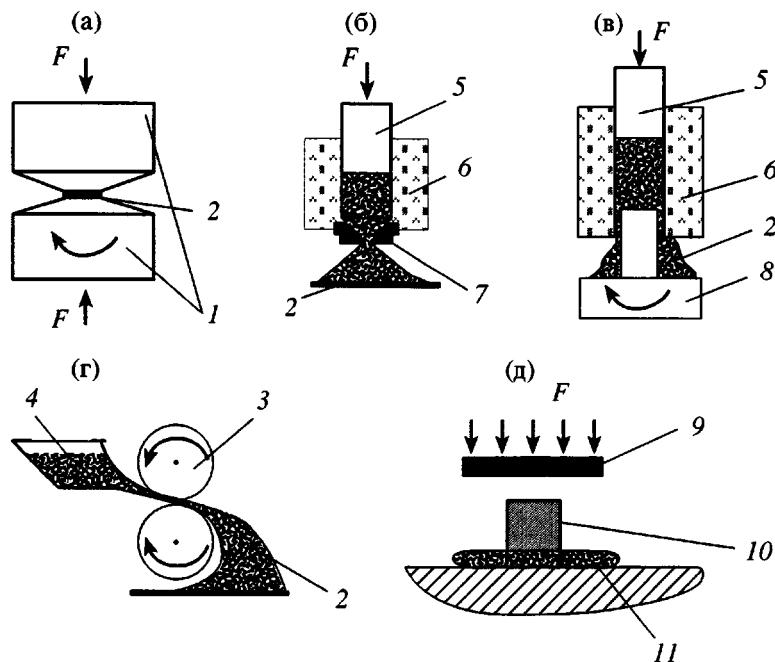
К настоящему времени известны сотни публикаций, относящихся к изучению органических реакций в условиях ДС + ВД. Большинство работ в этом направлении выполнено в СССР, а затем в Российской Федерации.

### ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ В УСЛОВИЯХ ДС + ВД

*Методы создания в веществе условий ДС + ВД*

Воздействие механических сил на твердые тела практически всегда сопровождается их сжатием и деформацией. При этом, как правило, наблюдаются и другие явления, способные оказывать влияние на протекающие в веществе физические и химические процессы. Так, в момент разрушения кристаллической структуры твердого тела происходят электрические разряды, эмиссия электронов, возникновение активных участков поверхности, возникают локальные разогревы, и т.п. Все эти сопутствующие явления мешают при оценке роли деформации сдвига и сжатия в физических и химических процессах, протекающих при воздействии механических сил на твердые тела.

E-mail: Zharov@ioc.ac.ru (Жаров Алексей Алексеевич).



**Рис. 1.** Методы создания в твердых телах высокого давления и деформации сдвига: а – аппаратура типа наковален, б – продавливание через фильтр, в – экструзия через кольцевой зазор при вращении дорна, г – вальцы, д – ударно-волновое сжатие. 1 – Наковальни, 2 – деформируемое вещество, 3 – вальцы, вращающиеся с разной скоростью, 4 – дозатор, 5 – шток, 6 – блок высокого давления, 7 – фильтра, 8 – вращающийся донн, 9 – пластина, разгоняемая взрывом, 10 – вещество до ударно-волнового сжатия, 11 – вещество после воздействия ударно-волнового сжатия.

Для создания условий, при которых деформация и сжатие имеют преимущественное значение, может быть использован ряд методов, важнейшие из которых приведены на рис. 1. Экспериментальная проверка этих методов на одних и тех же реакционных смесях показала, что наименее эффективной (наименьшие степени превращения реагентов) является аппаратура (б), в которой для создания ДС + ВД используется фильтр. Большой эффективностью характеризуется аппаратура типа наковален (а) [1] и установка (в) [2] для экструзии через кольцевой зазор при вращении центральной части (дорна). Воздействие ударных волн (д) помимо высокого давления и деформации вызывает значительный разогрев вещества [3], что оказывает свое влияние на выход и на состав продуктов реакции.

#### Аппаратура типа наковален

При изучении физических и химических процессов при ДС + ВД необходим контроль давления, температуры, величин напряжения и деформации сдвига. Большинство из представленных на рис. 1 методов не позволяют во время экспери-

мента одновременно контролировать указанные параметры. Выбор экспериментальной аппаратуры, отвечающей этим требованиям, ограничен. Обычно для таких целей используются установки типа наковален различной конструкции [1, 4–8, 10, 11], принцип действия которых был впервые реализован Бриджменом. Он основан на том, что сжатие и деформация твердого вещества между двумя плоскостями не приводит к его вытеканию, если взять достаточно тонкий образец.

Бриджменом было исследовано поведение различных веществ в условиях ДС + ВД [7–9] и испытано около 300 неорганических и 25 органических соединений. Помещая вещества между наковальнями, прижимаемыми друг к другу с помощью гидравлического пресса, он исследовал главным образом фазовые превращения веществ. При изучении органических соединений помимо фазовых превращений Бриджмен в ряде случаев обнаружил изменение цвета деформированного образца и сделал заключение о возможности протекания химических превращений в условиях ДС + ВД. Бриджмен также впервые наблюдал превращения в полимерах. Он нашел, в

частности, что каучук после воздействия ДС + ВД превращается в роговидную массу [8].

**Установки ДС + ВД для температур 273–500 К с измерением напряжения сдвига.** Существует большое число вариантов установок, использующих принцип наковален Бриджмена [1, 4, 6, 8]. Вариант современной аппаратуры типа наковален [1] приведен на рис. 2. Преимуществом изображенной на рисунке установки является возможность работать на одной паре наковален, что облегчает сохранение центровки наковален во время их вращения и позволяет проводить поворот наковален на большие углы ( $1000^\circ$  и более). Важное достоинство установки – возможность измерения усилия сдвига.

Напряжение сдвига  $\tau$ , действующее на испытуемое вещество, рассчитывали по формуле  $\tau = -3M/2\pi r^3$ , где  $r$  – радиус рабочей поверхности наковален,  $M$  – крутящий момент, измеряемый на опыте.

Между наковальнями, изготовленными из шарикоподшипниковой стали или твердого сплава ВК-6 и имеющими форму усеченных конусов, помещают твердую реакционную смесь. Наковальни сжимают с помощью пресса, способного создавать нагрузку до 100 тонн, при этом в образце создается давление до 10 ГПа. После создания давления деформацию образца производят путем поворота нижней наковальни, которая располагается на платформе, опирающейся на упорный шарикоподшипник. Поворот платформы осуществляют с помощью электромотора и шестеренчатого редуктора. Усилие сдвига измеряют с использованием устройства, состоящего из упругого элемента, рычагов и механотрона, сигнал от которого выведен на самописец. Электрическая схема механотрона позволяет измерять угол скручивания упругого элемента с точностью до  $\sim 1$  угловой секунды. Наковальни могут термостатироваться в интервале 273–600 К. Толщина образца зависит от природы вещества и диаметра рабочих поверхностей наковален. Если площадь наковален  $1 \text{ см}^2$ , то количество вещества составляет 5–10 мг и его достаточно для анализа современными методами исследования.

В настоящее время на аппаратуре типа наковален проводятся эксперименты при высоких и низких температурах, выполняются исследования с привлечением методов ИК-спектроскопии. Есть

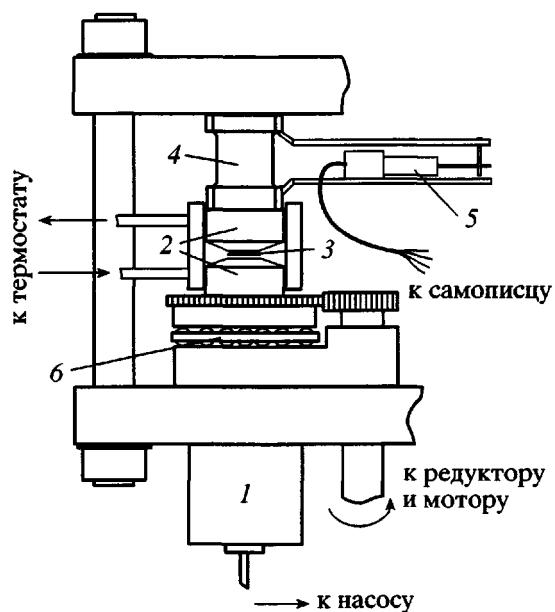
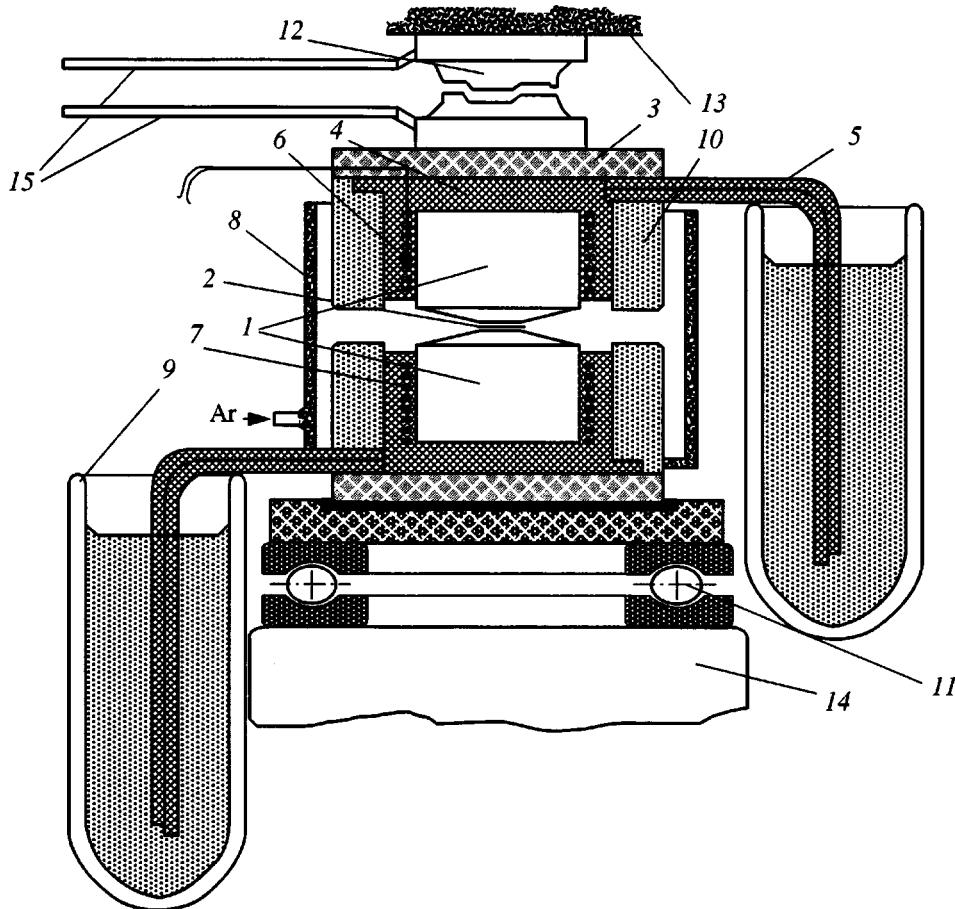


Рис. 2. Аппаратура для изучения физических и химических превращений веществ в условиях ДС + ВД: 1 – цилиндр гидравлического пресса, 2 – наковальни, 3 – испытуемое вещество, 4 – стальной упругий элемент, 5 – механотрон, 6 – упорный шарикоподшипник.

сообщение [12] о применимости метода ЭПР для исследования превращений веществ при ДС + ВД с использованием аппаратуры типа наковален.

**Эксперименты ДС + ВД при низких температурах.** На рис. 3 приведена одна из известных схем [5] установки для проведения опытов ДС + ВД при низких температурах. Наковальни могут термостатироваться в интервале от 120 до 300 К. С помощью упругого элемента 12 таким же методом, как и в случае аппаратуры, описанной выше (рис. 2), измеряется напряжение сдвига, действующее в момент деформации. Чтобы предотвратить намерзание на наковальни влаги воздуха, эксперименты проводят в среде тщательно осущестившего воздуха или сухого инертного газа, например аргона. Экран 8, сделанный из органического стекла, служит для изоляции газовой среды, окружающей наковальни, от атмосферного воздуха.

**Аппаратура типа наковален, выполненная из алмаза.** Наковальни для исследований при ДС + ВД могут изготавливаться и из других твердых материалов, среди которых наиболее твердыми и, следовательно, способными работать при более высоких давлениях, являются кубический



**Рис. 3.** Аппаратура для исследования веществ при ДС + ВД при 120–300 К: 1 – наковальни, 2 – исследуемое вещество, 3 – диск из текстолита, 4 – блок из латуни, 5 – пластины из красной меди, 6 – термопара, 7 – нагреватель, 8 – экран из оргстекла, 9 – сосуд Дьюара с жидким азотом, 10 – изоляция из пенопласта, 11 – упорный шарикоподшипник, 12 – стальной упругий элемент, 13 – верхняя опора пресса, 14 – поршень пресса, 15 – рычаги для измерения угла скручивания.

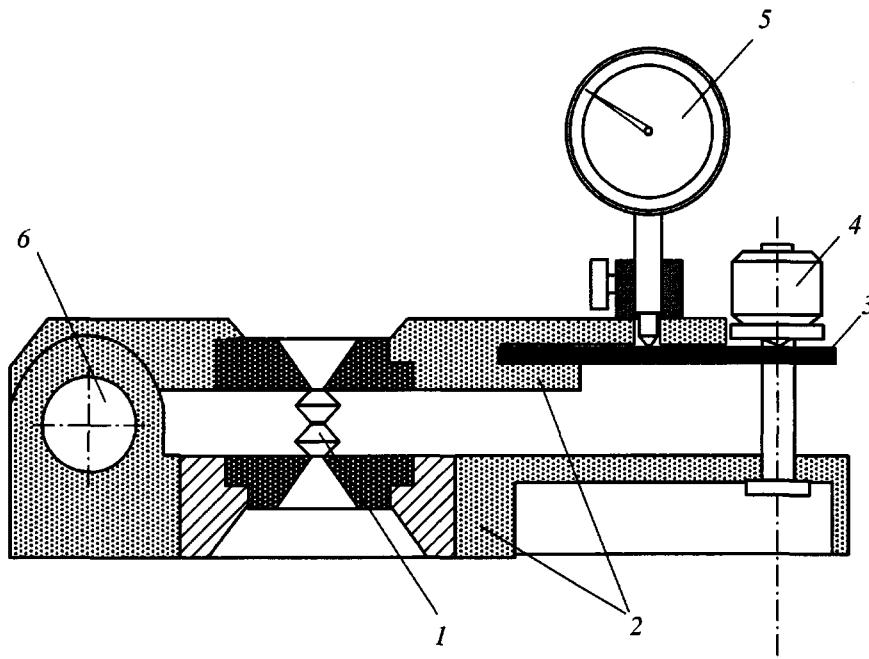
нитрид бора и алмаз. В случае наковален из алмаза (рис. 4) установка миниатюрна и легко размещается на столике микроскопа [13, 14]. Камера позволяет снимать ИК-спектры деформируемого вещества, с этой целью ее размещают в пучке лучей ИК-спектрометра. Для фокусировки луча на наковальнях используется система линз из КВр.

#### Распределение давлений и характер деформации вещества

**Исследование характера движения вещества.** В экспериментах, в которых изучается зависимость интенсивности протекания физических или химических процессов от величины деформации сдвига, важно знать, соответствует ли деформация вещества углу поворота наковален. Такое соответствие выполняется не всегда и нередко наблюдаются проскальзывание образца по поверх-

ности наковален без видимых признаков перемещения вещества. Для выяснения характера деформации образца предложен метод частично окрашенных таблеток [13, 15].

Суть метода ясна из рис. 5. В вещество, составляющее один из полудисков, введен краситель (доли %), не оказывающий влияния на напряжение сдвига и пластические свойства испытуемого образца. На этом рисунке представлен случай, когда угол, образованный окрашенной зоной вещества, соответствует углу поворота наковален. Практика работы с органическими соединениями свидетельствует о том, что нередко угол смещения окрашенной зоны  $\theta'$  меньше угла поворота наковален  $\theta$ , т.е. величина деформации ниже рассчитанной по углу поворота наковален. Для оценки величины деформации в этом случае предложено ввести понятие коэффициента деформации



**Рис. 4.** Схема алмазной камеры для оптических и спектральных исследований при ДС + ВД: 1 – алмазные наковальни, 2 – верхний и нижний рычаги камеры, 3 – плоская пружина, 4 – винт, регулирующий нагрузку, 5 – индикатор, измеряющий прогиб пружины 3, 6 – опорная ось.

[16]  $K_{\text{деф}} = \theta'/\theta$  и с его помощью установить связь между  $\theta$  и  $\theta'$ . Для непластичных веществ движение окрашенной границы мало заметно, т.е.  $K_{\text{деф}} = 0$ .

**Распределение давлений на движущихся наковальнях Бриджмена.** Величина давления  $p$ , которая обычно указывается в экспериментах ДС + ВД является усредненной, поскольку она находится делением нагрузки  $F$ , прилагаемой к наковальням, на площадь  $S$  меньшей из наковален по формуле  $p = F/S$ . В действительности же, если не принимать мер по формированию распределения давления, в сжатом образце давление может быть распределено очень неравномерно, что может приводить к существенным ошибкам в оценке эффектов, вызванных действием ДС + ВД. Примером могут служить данные, полученные на аппаратуре с алмазными наковальнями [17] (рис. 6). Видно, что давление в центре наковален вдвое выше, чем рассчитанное среднее давление.

Распределение давлений в образце, сжатом между двумя наковальнями, теоретически рассчитывалось и измерялось в ряде работ [12, 14, 16–18]. Распределение давлений на движущихся наковальнях исследовалось в работах [13, 19, 20]. Виды распределения давлений в органическом веществе (акриламид) на движущихся наковаль-

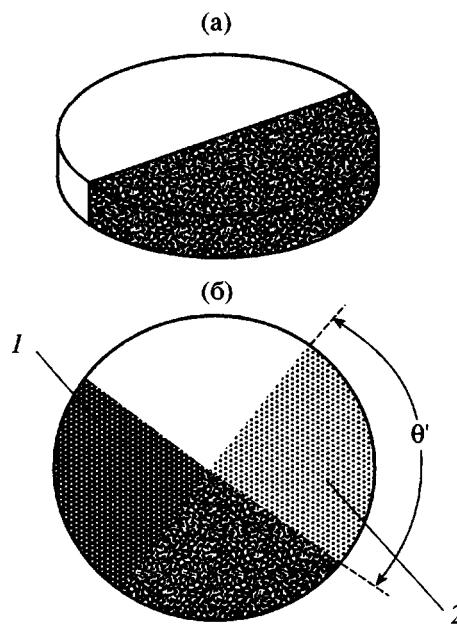
нях, выполненных из шарикоподшипниковой стали ХВГ и твердого сплава ВК-6, приведены на рис. 7.

В результате этих работ было установлено следующее.

Профиль давления изменяется при одних и тех же размерах образца с увеличением нагрузки, прилагаемой к наковальням. При малых нагрузках максимум давления находится в центре. С ростом нагрузки максимум давления перемещается к периферии образца. При увеличении толщины образца при постоянной нагрузке максимум давления смещается к центру.

При переходе от шарикоподшипниковых стальных к твердому сплаву ВК-6, модуль сжатия которого выше, чем у сталей, смещение максимума давления от центра к периферии происходит при более высоких нагрузках.

Существует интервал нагрузок, характерный для данной пары наковален и конкретного образца, при котором распределение давлений приближается к равномерному. Это обстоятельство дает возможность путем подбора наковален и геометрии образца проводить эксперименты в условиях



**Рис. 5.** Образцы для изучения движения вещества при ДС + ВД методом частично окрашенных таблеток: а – исходный образец, составленный из двух полудисков (окрашенного и неокрашенного) испытуемого вещества; б – вид образца после поворота наковален на угол  $\theta = 90^\circ$ . 1, 2 – области смещения окрашенной и неокрашенной зон, угол  $\theta'$ .

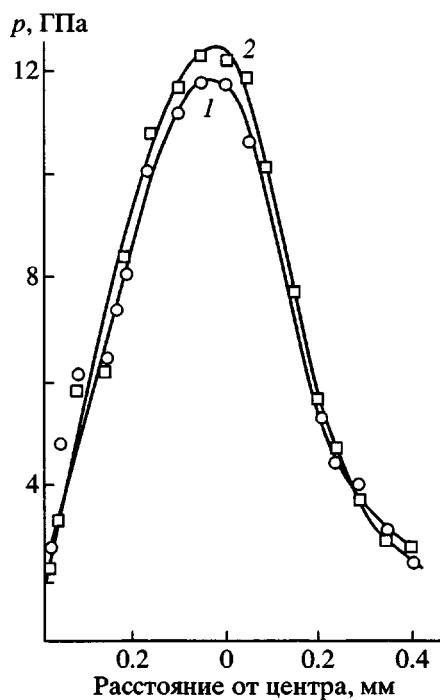
практически равномерного распределения давлений в исследуемом образце вещества.

Вращение наковален почти не влияет на распределение давлений, т.е., если толщина образца подобрана таким образом, что при движении наковален не происходит существенного вытекания вещества, то распределение давлений на движущихся наковальнях и находящихся в статических условиях практически одно и то же.

#### РЕАКЦИИ ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ИХ ДЕФОРМАЦИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

##### *Реакции образования высокомолекулярных соединений*

**Реакции полимеризации.** Одной из самых изученных реакций является полимеризация. О реакциях образования высокомолекулярных соединений при деформации сдвига твердых мономеров под высоким давлением впервые сообщалось в статье [21]. За короткое время исследования в этой области расширились, и к настоящему времени реакциям полимеризации органических со-



**Рис. 6.** Изменение распределения давлений в образце, сжатом между двумя алмазными наковальнями: 1 – до поворота наковален, вызывающего деформацию сдвига вещества, 2 – после поворота наковален.

единений различных химических классов посвящены десятки работ [12, 22–42]. Соединения, способные к полимеризации в условиях ДС + ВД: содержащие связь C=C углеводороды (этилен, стирол,  $\alpha$ -метилстирол и т.д.), сложные эфиры (алкилакрилаты, алкилметакрилаты), ненасыщенные кислоты и спирты (акриловая, метакриловая, кротоновая и другие, аллиловый спирт) [23], ангидриды, амиды, имиды [24, 25, 26] и нитрилы ненасыщенных кислот [25], хлорсодержащие соединения (дихлорпропены, трихлорпропены, тетрахлорэтилен и др. [27]); соединения с со пряженными двойными связями (бутадиен, цикlopентадиен [28, 29], 1,1,2-трихлорбутадиен [30], хиноны [31, 32–34]); соединения с тройными связями C≡C и C≡N (*n*-диэтилбензол, дифенилацетилен [34], производные диацетилена [35], малононитрил, цианацетамид, динитрил терефталевой кислоты, 4-нитрилпиридин и др. [13, 35]); гетероциклические соединения (триоксан, гексаметилтрисилоксан [21], тиофен, пиридин [36]); ароматические соединения (бензол, нафталин [37], антрацен, фенантрен [15, 38]).

Таким образом, если в молекуле вещества содержатся ненасыщенные группы и даже гетероциклы и ароматические кольца, то условия, возникающие при деформации образца, способны стимулировать образование высокомолекулярных соединений [12, 35]. 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 т.д. [39–41]), соединения, не дающие в других условиях высокомолекулярных продуктов в твердом состоянии (метилметакрилат [42], малеиновый ангидрид [29]), и вещества, относящиеся к труднополимеризуемым (нитрилы, производные ацетилена), полимеризация которых происходит [35] только в жестких условиях при высоких температурах.

**Реакции поликонденсации.** Известен ряд работ, в которых исследовались реакционные смеси, способные вступать в реакции поликонденсации [43–46]. Процессы образования полигетероариленов при ДС + ВД были изучены в области давлений 1–8 ГПа. Основные кинетические закономерности исследованы на примере взаимодействия 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира и 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола при давлениях 1 и 2 ГПа. Выход продуктов и приведенная вязкость полимера возрастают с увеличением угла поворота наковален и давления. Оценка энергии активации процесса дает величину 7.5–10 кДж/моль. Условия ДС + ВД способствуют быстрому отверждению эпоксидных смол. Смеси ароматических диаминов с диглицидиловым эфиrom гидрохинона реагируют при ДС + ВД до глубины превращения 90–95% [44–46].

**Реакции сополимеризации.** Ряд исследований был выполнен на реакционных смесях, состоящих из двух мономеров [47–49]. При деформации образцов из смесей акриламида и метакриламида эвтектического состава (87% акриламида и 13% метакриламида, интервал давлений 500–1500 МПа, температура 293 К) наблюдалось образование сополимеров. При этом было найдено, что скорость сополимеризации выше скоростей гомополимеризации чистых акриламида и метакриламида.

Изучение сополимеризации малеинового ангидрида с аценафтиленом в условиях ДС + ВД по-

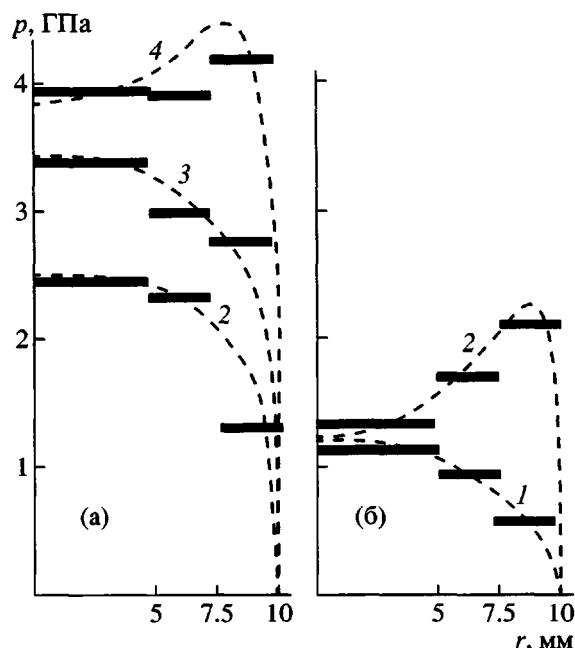


Рис. 7. Распределение давлений по радиусу *r* образца в зависимости от среднего давления *p* (нагрузка, отнесенная к площади наковальни) на наковальнях, выполненных из разных материалов: а – твердый сплав ВК-6; б – закаленная сталь ХВГ. Горизонтальные прямые – экспериментальные данные, пунктир – вероятный профиль распределения давлений. Цифры на кривых – среднее давление, ГПа.

казалось, что зависимость состава сополимера от состава исходной смеси имеет тот же характер, что и при жидкофазной сополимеризации тех же мономеров в ацетоне. При изменении состава исходной смеси (увеличение доли малеинового ангидрида от 20 до 85%) состав сополимера не меняется. Это объясняется тем, что малеиновый ангидрид и аценафтилен образуют друг с другом комплекс с переносом заряда, который быстро полимеризуется с образованием сополимера эквимольного состава.

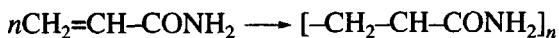
Сравнительные исследования сополимеров стирола и метилметакрилата, полученных радикальной полимеризацией в жидкой фазе, радиационно-инициированной полимеризацией твердых мономеров и в условиях ДС + ВД (20 ГПа, 195 К) [49], показывают, что характер распределения звеньев стирола и метилметакрилата в макромолекулах сополимеров, образовавшихся при ДС + ВД, близок к синтезированным радикальной сополимеризацией. Полимеры, полученные радиационной твердофазной полимеризацией, обнаружива-

ют распределение звеньев, характерное для блок-сополимеров. Зависимость выхода сополимера от состава исходной смеси, описывающая эксперименты при ДС + ВД, также близка к зависимости, наблюдавшейся при жидкофазной сополимеризации, в то время как при радиационной твердофазной сополимеризации вид этой зависимости существенно иной. Таким образом, твердые смеси мономеров при ДС + ВД образуют композиционно-однородные сополимеры. Состав сополимеров и распределение мономерных звеньев в полимерной цепи близки к тем, которые характерны для сополимеров, полученных жидкофазной радикальной полимеризацией. Отсюда следует, что состояние вещества в условиях ДС + ВД по ряду свойств близко к жидкому (квазижидкое состояние).

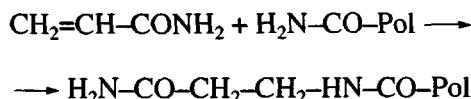
**Реакции на глубоких стадиях превращений мономера в полимер.** В условиях больших деформаций и давлений при достижении глубоких конверсий реагентов помимо полимеризации протекают химические процессы, не проявляющие себя на ранних стадиях полимеризации. В ряде случаев о глубоких изменениях в образце деформированного мономера можно судить по изменению цвета или потере растворимости образовавшегося полимера. Так, полимеризация стирола на глубоких стадиях сопровождается реакциями, связанными с раскрытием ароматических колец. Взаимодействие других функциональных групп обнаруживается также при полимеризации нитрилов.

Сложный механизм превращений полимерных продуктов реакции и оставшегося мономера на глубоких стадиях реакции детально исследовался на примере полимеризации акриламида [50, 51]. Эксперименты выполняли при давлениях 2–8 ГПа при 293 К и углах поворота наковален от десятых долей градуса до 2000°. Перечень реакций, которые обнаружены или могут происходить в условиях ДС + ВД с акриламидом и его полимером, следующий.

### 1. Полимеризация:



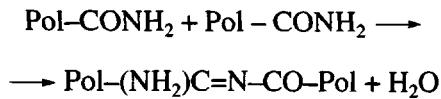
### 2. Реакция нуклеофильного присоединения:



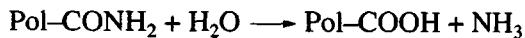
### 3. Деструкция полимера:



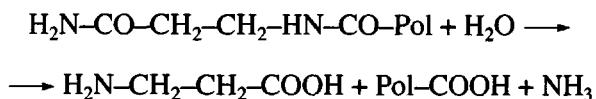
### 4. Конденсация:



### 5. Гидролиз амидной группы:



### 6. Гидролиз пептидных групп:



На начальных стадиях деформации происходит радикальная полимеризация акриламида (реакция (1)) и медленный процесс нуклеофильного присоединения амидной группы к двойной связи мономера (реакция (2)). В дальнейшем скорости этих параллельных процессов сравниваются, а затем скорость образования β-аланиновых звеньев превосходит скорость радикальной полимеризации. При больших углах поворота наковален расход акриламида связан в основном с реакцией нуклеофильного присоединения. При увеличении деформации (углы поворота свыше 30°), протекают процессы деструкции полимерных цепей (реакция (3)) и в заметной степени реакции конденсации (реакция (4)), сопровождающиеся выделением воды. Последняя в свою очередь участвует в реакциях гидролиза (реакции (5) и (6)), в результате которых происходит расщепление пептидных связей и выделение свободного β-аланина.

Результаты исследования реакций полимеризации (в частности, акриламида) на глубоких стадиях иллюстрируют насколько сложными могут быть химические процессы при воздействии механических нагрузок. Интересно, что в условиях ДС + ВД могут проявляться и химические взаимодействия, которые трудно предсказать. Так, выявила важную роль воды, которая, как оказалось, весьма активно вступает в реакции с веществами, подвергающимися действию механических напряжений. Высокая реакционная способность амидных группировок, находящихся в поле действия механических сил, относительно реакции гидролиза находит подтверждение в теоретических расчетах, выполненными в работе [52]. Установ-

лено влияние деформации фрагмента  $-\text{CONH}_2$  на энергию активации реакции гидролиза амидной группы и показано, что с увеличением деформации энергия активации падает, а при больших деформациях гидролиз амидной связи может происходить безбарьерно.

#### *Превращения полимеров в условиях ДС + ВД*

Многие полимеры (ПЭ, ПП, ПММА, полиэтилакрилат, ПВХ и другие) претерпевают при ДС + ВД превращения, приводящие к снижению ММ. В случае полимеров с кратными связями (ПС, поли- $\alpha$ -метилстирол, поли-*цис*-1,4-изопрен и т.д.) наряду с деструкцией полимерных цепей наблюдается увеличение ММ полимера и образование сшитых структур [53–56].

Изучению превращений полимеров при ДС + ВД посвящено большое число публикаций [57–64]. Полимеры, содержащие кристаллические фрагменты, такие как изотактический ПП [64], поликарилонитрил, полифенил и полидифенилацетилен, при деформации под давлением становятся рентгеноаморфными и дают нередко окрашенные в красный или коричневый цвет продукты, обладающие сигналом ЭПР.

Из природных высокомолекулярных соединений наиболее исследованными являются древесина, ее компоненты [65–71], а также хитин и хитозан [72–75]. При ДС + ВД прежде всего изменяется структура компонентов биокомпозитной системы клеточных оболочек древесины, биологический и субмикроскопический (отдельные слои клеточных оболочек, целлюлозные фибриллы) уровни древесины полностью уничтожаются. Существенные изменения претерпевают фазовая и конформационная структура целлюлозы, происходят процессы деполимеризации, сопровождающиеся интенсивным падением ММ и увеличением выхода легко гидролизуемых кислотой продуктов. Наблюдается уширение распределения набора конформаций цепей и перестройка водородных связей. Образцы микрокристаллической целлюлозы претерпевают полную аморфизацию. Все три эффекта (деполимеризация, расширение распределения набора конформеров и аморфизация кристаллитов) обнаруживаются также в целлюлозе, входящей в состав клеточных оболочек древесины березы и ели. При деформации древесины основные изменения приходятся

на целлюлозу, в лигнинной части древесины химические изменения практически не обнаруживаются.

В условиях ДС + ВД хитозан может вступать во взаимодействие с карбоновыми кислотами, производными порфирина, с целлюлозой и другими реагентами [71–74]. После деформирования на наковальнях Бриджмена (2 ГПа) в ИК-спектрах смесей целлюлозы и хитозана в областях валентных колебаний связанных групп OH и NH наблюдается расщепление спектральной полосы почти на  $250 \text{ cm}^{-1}$ , что соответствует изменению энタルпии водородной связи  $\sim 21 \text{ кДж/моль}$ . Столь сильная дифференциация связей по энергиям свидетельствует о значительном изменении межмолекулярных расстояний (на  $0.5\text{--}1.0 \text{ \AA}$ ) с образованием более плотно упакованных и практически полностью разделенных участков макромолекул целлюлозы и хитозана. После обработки на наковальнях смеси целлюлозы и хитозана практически полностью аморфизуются.

В работе [75] показано, что при обработке смеси энзима (трипсина), хитозана и целлюлозы на наковальнях Бриджмена (1 ГПа) происходит внедрение энзима в структуры хитозана и целлюлозы (иммобилизация). Такая иммобилизация сохраняет 70–80% активности энзима. Отмечается, что при ДС + ВД в макромолекулярные структуры вводится значительно большее количество активного белка по сравнению с равновесной сорбцией из раствора.

При деформации полимеров под давлением проявляет себя целый ряд физических явлений: наблюдается сильная аморфизация кристаллических полимеров; в полимерных молекулах возникают конформационные переходы; кристаллические полимеры могут претерпевать фазовые превращения; при ДС + ВД может происходить перемешивание гетерогенных смесей термодинамически совместимых полимеров на сегментальном уровне; в ряде случаев наблюдалась гомогенизация смесей из термодинамически несовместимых полимеров. Полимеры могут претерпевать глубокие химические изменения, сопровождаемые изменением цвета исходного полимера, а также потерей его растворимости. Распространенными являются деструкционные процессы, нередко сопровождающиеся образованием полимерных ра-

**Таблица 1.** Энергии активации и объемные эффекты активации реакций распада пероксидов в жидкой фазе и при ДС + ВД

Пероксид	<i>E</i> , кДж/моль		$\Delta V^\#$ , см <sup>3</sup> /моль	
	жидкая фаза	ДС + ВД	жидкая фаза	ДС + ВД
Бензоила	130	13	8	-1.3
Лауроила	131	18	-	-1.9
Диинтарной кислоты	170	-	-9	-0.6

дикалов, присутствие которых может быть обнаружено методом ЭПР.

### *Распад пероксидов*

Органические пероксиды в условиях ДС + ВД разлагаются иначе, чем в растворах. Так, при ДС + ВД пероксид бензоила распадается, давая продукты, в которых нет дифенила, обычно образующегося при нагревании этого пероксида в растворе. В то же время в образце после воздействия ДС + ВД обнаруживается фенол и значительные количества полимера, которых нет в продуктах термического распада пероксида бензоила. В отличие от жидкофазного процесса выход продуктов реакции при ДС + ВД слабо изменяется с температурой и давлением [76, 77]. Примеры энергий активации и объемных эффектов активации для реакций разложения пероксидов в жидкой и твердой фазах приведены в табл. 1.

### *Реакции этерификации*

Выход сложных эфиров возрастает с увеличением деформации образца, а также с повышением давления. Глубина протекания этерификации существенно изменяется в зависимости от пары кислота–спирт. Наибольшую реакционную способность проявляют смеси миндалевой кислоты с борнеолом, ментолом и с адамантилкарбинолом [78, 79]. Реакционная способность кислот в общем случае не коррелирует с их константами ионизации. Зависимость глубины конверсии от состава реакционной смеси имеет сложный характер, причем максимальный выход наблюдается при составах, близких к эвтектической смеси реагентов.

Скорости образования сложных эфиров в условиях ДС + ВД очень велики и намного превосходят скорости реакций этерификации в жидкой фазе. Так, например, константа скорости взаимо-

действия миндалевой кислоты и борнеола в диоксане при 293 К оказалась равной 10<sup>-4</sup>/ч. Оценка той же константы для реакции при ДС + ВД дает величину 2%/ч, что в 20000 раз превышает константу скорости жидкофазной реакции.

### *Реакции нуклеофильного присоединения*

**Присоединение амиака к двойной связи.** Аммонийные соли  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот реагируют при ДС + ВД с образованием  $\beta$ -аминокислот. Кроме самих аминокислот образуются также их амиды. Так, в продуктах превращения аммонийных солей фумаровой и малеиновой кислот кроме аспарагиновой кислоты были обнаружены аспарагин и изоаспарагин. Выход аминокислот возрастает с увеличением деформации сдвига, а также с повышением давления, при котором деформируется образец [80, 81].

**Присоединение воды к двойной связи.** Ненасыщенные кислоты в условиях ДС + ВД способны реагировать с водой с образованием гидроксикислот [82]. Фумаровая, малеиновая, цитраконовая кислоты реагируют с водой, образуя яблочную и метиляблочную кислоты соответственно. Параллельными реакциями, протекающими в этих реакционных смесях, были полимеризация и изомеризация. Примером изомеризации является переход малеиновой кислоты в фумаровую [23].

### *Реакции обмена*

В условиях ДС + ВД (8 ГПа, 293 К) изучали следующие реакции: обмен атома галогена алифатического радикала (галогенкарбоновые алифатические кислоты, бром-адамантан) и галогена, связанного с ароматическим ядром (галоген-бензойные кислоты, дигалогенбензолы), на галоген соли щелочного металла Na, K, Rb и Cs [83, 84]; замещение галогена алифатического радикала на гидроксил (твердофазный гидролиз);

**Таблица 2.** Выход амидов из аммонийных солей карбоновых кислот при их деформации под высоким давлением (8 ГПа, 293 К, угол поворота наковален 360°)

Аммонийная соль	Выход амида, %
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	1.0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONH}_4$	3.0
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COONH}_4$	5.6
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COONH}_4$	7.5
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COONH}_4$	9.6
$\text{NH}_4\text{OOC}(\text{CH}_2)_5\text{COONH}_4$	18.0
$\text{NH}_4\text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{COONH}_4$	24.0
$\text{PhCH}_2\text{COONH}_4$	1.5

синтез аминокислот при деформации сдвига аммонийных солей  $\alpha$ -галогенкарбоновых кислот. Самая высокая интенсивность обмена галогенов, связанных с алифатическим атомом углерода, обнаруживается при взаимодействии иодидов щелочных металлов с бромзамещенными уксусной и пропионовой кислотами: обменное взаимодействие в этих смесях наблюдается даже при растирании в ступке. Рост интенсивности замещения Br на I в ряду  $\text{NaI}-\text{CsI}$  связан с возрастанием величины напряжения сдвига этих солей и, следовательно, с увеличением механической энергии, подводимой к реакционной смеси.

В отличие от условий жидкой фазы при ДС + ВД успешно протекают реакции обмена галогена ароматического ядра с галогенидами щелочных металлов, при этом реакционная способность галогенидов изменяется в ряду катионов  $\text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ . При ДС + ВД 1-Br-адамантан ре-

агирует с водой с образованием адамантанола. Отмечается высокая реакционная способность присутствующей в реагентах сорбированной воды [83, 84].

#### Синтез амидов (аминолиз)

**Синтез амидов из аммонийных солей карбоновых кислот.** При деформации под давлением до 10 ГПа аммонийные соли алифатических и ароматических кислот, как и их смеси с аммонийными солями сильных минеральных кислот, способны реагировать с образованием соответствующих амидов [51, 85]. Выход амидов растет с давлением, температурой и с величиной деформации сдвига. Энергии активации и объемные эффекты активации для этой реакции низки и составляют величины 2.5–4 кДж/моль и 1–2 см<sup>3</sup>/моль соответственно. В качестве примера в табл. 2 приведены значения выходов амидов из аммонийных солей при ДС + ВД. Видно, что выход амидов растет с увеличением длины алифатического радикала кислоты, а также при переходе от одноосновных кислот к двухосновным.

**Взаимодействие замещенных аминов с одно- и двухосновными кислотами.** Твердые смеси карбоновых кислот и ароматических аминов реагируют при их деформации под давлением (до 8 ГПа) с образованием амидов [86, 87]. В этих условиях скорости превращения в сотни тысяч раз выше, чем при проведении тех же процессов в жидкой фазе. Реакционные смеси, условия опытов и их результаты приведены в табл. 3. Видно, что все испытанные пары реагентов вступают в реакции

**Таблица 3.** Реакции ароматических аминов с карбоновыми кислотами в условиях ДС + ВД (6 ГПа, 293 К, угол поворота 360°, мольный состав исходной смеси 1 : 1)

Амин	Кислота	Выход амида, %
Анилин	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	47.0
»	$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	50.0*
<i>n</i> -Толуидин	$\text{Ph}-\text{COOH}$	57.3
»	$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	39.4
»	$\text{Ad}-\text{COOH}$	54.5
<i>o</i> -Аминофенол	$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	14.0
2-Аминопиридин	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	21.3
»	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	21.0
»	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	44.1*
1,2-Фенилендиамин	$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	8.2 (амид) + 4.3 (бензимидазол)

\* Реакция в среде адамантана (90%).

**Таблица 4.** Реакции диенового синтеза в условиях ДС + ВД

Реакция	<i>p</i> , ГПа	<i>T</i> , К	Выход аддуктов, %
Циклопентадиен (циклогидимеризация)	4.5	153	60
Циклопентадиен + цитраконовый ангидрид (1 : 1)	4.5	153	40
Бутадиен (циклогидимеризация)	4.5	153	5
Метиловый эфир сорбиновой кислоты (циклогидимеризация)	3.0	273	5
Нафталин + малеиновый ангидрид (1 : 2)	5.0	293	7
Антрацен + малеиновый ангидрид (1 : 2)	3.0	293	5

с образованием ароматических амидов. Условия ДС + ВД благоприятны для синтеза ароматических амидов, выход которых достигает 50% и более.

**Синтез пептидов.** Аминокислоты, такие как глицин, аланин и их смеси с валином, лейцином и другими аминокислотами, способны реагировать при ДС + ВД с образованием ди-, три- и полипептидов. Найдено, что конденсация аминокислот может происходить даже при температуре жидкого азота [88]. Оценка энергии активации образования диглицина дает величину 2 кДж/моль.

#### Реакции циклизации

**Синтез бензимидазолов.** При реакции *o*-фенилендиамина с органическими кислотами сначала образуются амиды, которые затем циклизуются, давая бензимидазолы [89]. Реакционная способность кислот зависит от длины алифатического радикала: чем длиннее радикал, тем выше конверсия. Данный факт не коррелирует с константами ионизации этих кислот [90]. Реакции амидизации и циклизации, приводящие к бензимидазолам, протекают при ДС + ВД в десятки и даже сотни тысяч раз быстрее, чем в расплаве [87].

**Реакции Дильса–Альдера.** В условиях ДС + ВД реакционные смеси различных производных, содержащих обычные и сопряженные двойные связи, способны вступать в реакции диенового синтеза [28], с выходами аддуктов, достигающими десятков процентов (табл. 4). Параллельно и нередко весьма интенсивно наблюдается полимеризация [29]. Состав продуктов реакции при ДС + ВД довольно часто отличается от полученных при реакции в жидкой фазе. Например, при взаимодействии циклопентадиена с цитраконовым ангидридом в жидкой фазе образуется смесь эндо- и экзо-изомеров. В условиях ДС + ВД обнаруживается толь-

ко эндо-изомер. При термической обработке бутадиен димеризуется, образуя винилциклогексен-3, *транс*-1,2-дивинилцикlobутан и *цис-цис*-циклооктадиен-1,5. При ДС + ВД из бутадиена получается только 1-винилциклогексен-3.

Сравнение процесса при ДС + ВД и жидкофазного процесса показало, что при одних и тех же температуре и давлении константа скорости димеризации циклопентадиена в условиях ДС + ВД в  $\sim 10^{10}$  раз выше, чем при жидкофазной реакции. При проведении реакции диенового синтеза с циклопентадиеном в условиях ДС + ВД было также обнаружено, что соотношение констант скорости тримеризации и димеризации при ДС + ВД более, чем в 100 раз превышает аналогичную величину для жидкофазного процесса [28, 29].

#### МЕХАНИЗМ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ДС + ВД

К фундаментальным кинетическим закономерностям реакций органических веществ при ДС + ВД следует отнести функциональную зависимость глубины протекания химических процессов от величины деформации сдвига. Иными словами, параметр деформация сдвига *x* становится аргументом, заменяя время в кинетических уравнениях. Примеры таких зависимостей, аргументом которых является угол поворота наковален (величина, пропорциональная деформации сдвига *x*) представлены на рис. 8.

Важно отметить, что при ДС + ВД глубина конверсии реагентов практически не зависит от скорости их деформирования. Величина деформации при использовании аппаратуры типа наковален определяется по формуле  $x = r\theta/z$ , где *r* – радиус кольцевой дифференциальной зоны образ-

ца, см;  $\theta$  – угол поворота наковален, рад;  $z$  – высота образца, см.

#### *Сравнительная оценка констант скоростей*

Как указывалось выше, химические процессы при ДС + ВД осуществляются за время деформации, измеряемое секундами или даже долями секунды, т.е. скорости реакций очень велики и намного превосходят скорости жидкофазных реакций при тех же температурах и давлениях. В ряде случаев может быть сделана оценка нижнего предела константы скорости реакции при ДС + ВД. Данные по константам скорости различных химических реакций в жидкой фазе и при ДС + ВД приведены в табл. 5. Видно, что скорости реакций при ДС + ВД на много порядков превосходят скорости тех же процессов в жидкой фазе.

Другой важнейшей особенностью процессов в условиях ДС + ВД является слабая чувствительность их скоростей к изменению температуры. Значения энергии активации некоторых процессов по данным работ [12, 28, 91, 92] приведены в табл. 6. Величины энергии активации составляют 1.5–10 кДж/моль. При таких энергиях активации многие процессы могут протекать при очень низких температурах, например, при температурах жидкого азота.

#### *Роль локальных разогревов реакционной смеси в условиях ДС + ВД*

При деформации твердых образцов затрачивается значительная механическая работа, основная часть которой превращается в теплоту. Поэтому оценка величины разогрева вещества, имеет важное значение для интерпретации результатов опытов при ДС + ВД и, в частности, для выяснения причин высокой реакционной способности

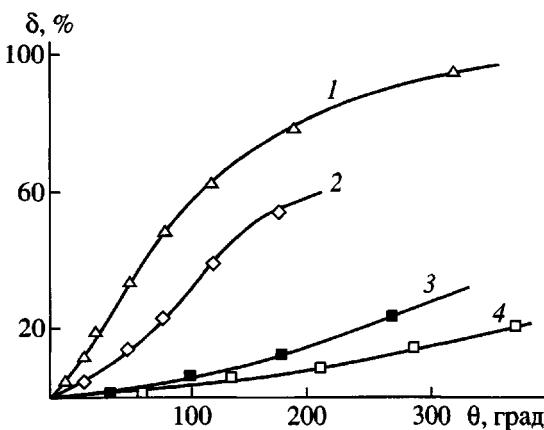


Рис. 8. Зависимость выхода полимера  $\delta$  от угла поворота наковален  $\theta$  (2 ГПа, 293 К). Полимеризация акриламида (1), метакриламида (2), малинового ангидрида (3); 4 – реакция фумаровой кислоты с водой, синтез яблочной кислоты.

органических соединений. Расчеты и непосредственные измерения температуры образцов показали, однако, что общий разогрев вещества при деформации на аппаратуре типа наковален не значителен ( $1\text{--}10^\circ\text{C}$ ) и не может быть ответствен за высокую скорость химических превращений [12, 93].

Другое объяснение высокой реакционной способности веществ основано на том, что в момент деформации в образце возникают зоны, в которых из-за неоднородности деформирования образца, срыва пластического течения или по иным причинам происходит резкое повышение температуры (концепция “горячих точек”). Размеры таких зон невелики, но они на много порядков превосходят размеры молекул [92]. Заметим также, что температура в таких “горячих точках” не может превышать температуру плавления  $T_f$  вещества при данном давлении [94].

Таблица 5. Сравнение констант скорости реакций в условиях ДС + ВД ( $k_{\text{ДС} + \text{ВД}}$ ) с константами скорости жидкофазных ( $k_{\text{жф}}$ ) процессов при одинаковых давлениях и температурах

Реакция	$T, \text{K}$	$p, \text{ГПа}$	$k_{\text{ДС} + \text{ВД}}/k_{\text{жф}}$
Полимеризация стирола	193	1	$>10^2$
Полимеризация акриламида	153	1	$>10^2$
Полимеризация бутадиена	153	2	$>10^4$
Диеновый синтез (цикlopентадиен $\longrightarrow$ дициклопентадиен)	153	4	$\sim 10^{10}$
Этерификация (адипиновая кислота + борнеол)	293	5	$>10^4$
Циклизация (синтезベンзимидазола)	293	6	$>0.5 \times 10^5$

**Таблица 6.** Выход продуктов при различных давлениях ( $T \leq 200$  К) и энергии активации реакций (угол поворота наковален  $360^\circ$ )

Реагент	$T, \text{ К}$	$p, \text{ ГПа}$	Продукты реакции (выход, %)	$E_a, \text{ кДж/моль}$
Полимеризация				
Этилен	77	8	Полиэтилен	—
Акриламид	195	1	Полиакриламид (5)	7.1
Диметилфумарат	195	8	Полидиметилфумарат (7)	10
Бутадиен	77	4.5	Полибутадиен (10)	—
Дивинилбензол	153	3	Полидивинилбензол (50)	—
<i>n</i> -Диэтилбензол	77	2	Полидиэтилбензол (80)	—
Синтез пептидов				
Глицин	77	6	Диглицин (0.2)	2
Диеновый синтез				
Циклопентадиен	153	4	Дициклопентадиен (47)	—
Синтез аминокислот				
Аммонийная соль фумаровой кислоты	198	6	Аспарагиновая кислота (2.2)	2
То же	77	6	Аспарагиновая кислота (0.06)	
Аммонийная соль акриловой кислоты	198	6	$\beta$ -Аланин (13.2)	1.5
То же	77	6	$\beta$ -Аланин (1.1)	

Для решения вопроса о роли таких горячих зон, как мест протекания реакции при ДС + ВД, было исследовано влияние давления на константы скорости изо- и синдиотактического присоединения растущего полимерного радикала к двойной связи метилметакрилата ( $k_i$  и  $k_s$  соответственно) при жидкофазной полимеризации [42, 95, 96]. Показано, что для интервала давлений 800–1050 МПа изменение объема реагентов при образовании переходного комплекса  $\Delta V^{\#} = \Delta V_i^{\#} - \Delta V_s^{\#}$  составляет  $-0.3 \text{ см}^3/\text{моль}$ , а разность энергий активации  $E_i - E_s$  при нормальном и при высоком давлении равна 4.6 кДж/моль. При ДС + ВД было найдено, что  $\Delta V^{\#} = -0.08 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

Полученные значения  $\Delta V^{\#}$  и  $E_i - E_s$ , были использованы для проверки концепции “горячих точек”. Если бы реакция происходила в зонах, разогретых до предельно возможной температуры  $T_f$ , т.е. в расплавленном мономере, то изменение  $\lg(k_i/k_s)$  с давлением при ДС + ВД должно было бы определяться абсолютной величиной  $|\Delta V^{\#}| > 0.3 \text{ см}^3/\text{моль}$ , поскольку с давлением увеличивается температура расплавленных зон за счет возрастания  $T_f$ . При ДС + ВД значение  $\Delta V^{\#} = -0.08 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Таким образом, результаты опыта не согласуются с представлениями о су-

ществовании расплавленных микрозон, возникающих при деформации вещества.

Концепция “горячих точек” проверяется также при сопоставлении величин  $k_i/k_s$ . Это соотношение для условий ДС + ВД существенно выше, чем при полимеризации в жидкой фазе. Для объяснения такой разницы необходимо допустить, что разогрев мономера при деформации происходит до температуры, на  $100^\circ\text{C}$  превышающей  $T_f$  метилметакрилата при данном давлении (1000 МПа). Это противоречит существующим представлениям о локальных разогревах, температура которых не может быть выше  $T_f$  среды.

#### Роль среды при химических превращениях в условиях ДС + ВД

При изучении кинетики реакций в смесях, содержащих большое количество индифферентного вещества (матрицы), было установлено его влияние на протекание химического процесса [97]. Так, если при изучении превращений ароматических углеводородов в качестве матриц использовали такие вещества, как адамантан, *o*-карборан, камфора, уротропин, адипиновая и янтарная кислоты, то выход продуктов реакции во всех случаях был выше, чем при деформации чистых углеводородов. Перечисленные матрицы,

как оказалось, обладали способностью к пластичной деформации, а величины напряжения сдвига матриц были всегда выше, чем у взятых для исследования ароматических углеводородов.

Систематические исследования роли матрицы были выполнены с адамантаном [98, 99]. В табл. 7 представлены данные о пороговых давлениях (давление, начиная с которого при одном и том же угле поворота в образце обнаруживаются продукты превращения), характеризующих реакционную способность ароматического углеводорода. Видно, что в среде адамантана существенно возрастает реакционная способность соединений, что выражается в резком снижении пороговых давлений. Интересно, что в матрице адамантана наблюдаются химические превращения таких веществ, как 2,6-нафталин и дурол, которые в чистом виде не реагируют при ДС + ВД даже при 10 ГПа.

Влияние матрицы на процесс превращения ароматических углеводородов было изучено на примере веществ, молекулы которых имели сходное строение. В качестве матриц использовали соединения, молекулы которых имеют сферическую форму. Результаты опытов с матрицами, молекулы которых по форме близки к шару, приведены в табл. 8. В качестве реагента в этой серии экспериментов был выбран фенантрен. Данные таблицы свидетельствуют о корреляции между напряжением сдвига матрицы и реакционной способностью фенантрена: чем выше напряжение сдвига, действующее в опыте, тем больше реакционная способность фенантрена.

В другой серии опытов использовали гомологический ряд двухосновных предельных кислот, а в качестве реагента наряду с фенантреном брали пероксиды лаурила и бензоила. Результаты опытов, приведенные на рис. 9, иллюстрируют зависимость реакционной способности фенантрена и пероксидов лаурила и бензоила от напряжения сдвига. Выход продуктов превращения фенантрена, степень разложения пероксида лаурила и константа скорости разложения пероксида бензоила изменяются в ряду кислот, выбранных в качестве матриц, таким же образом, как и напряжение сдвига этих кислот. Полученные результаты указывают на то, что при ДС + ВД на химический процесс помимо температуры и давления оказывает значительное влияние напряжение сдвига реакционной смеси.

Таблица 7. Пороговые давления  $p_{\text{пор}}$  и напряжения сдвига ароматических углеводородов ( $T = 293 \text{ K}$ ,  $\theta = 360^\circ$ )

Реагент	Напряжение сдвига при 5 ГПа, МПа	$p_{\text{пор}}$ , ГПа	
		100%-ный реагент	2% реагента в адамантане
Нафталин	175	4	2
<i>n</i> -Терфенил	60	4	2
Бензол*	—	7	4
Дифенил	135	7	4
Фенатрен	170	7	3
1,5-Диметил-нафталин	185	9	3.5
Гексаметил-бензол	55	10	7
2,6-Диметил-нафталин**	145	>10	3.5
Дурол **	140	>10	3.5

\* При 253 К.

\*\* При 10 ГПа не реагирует.

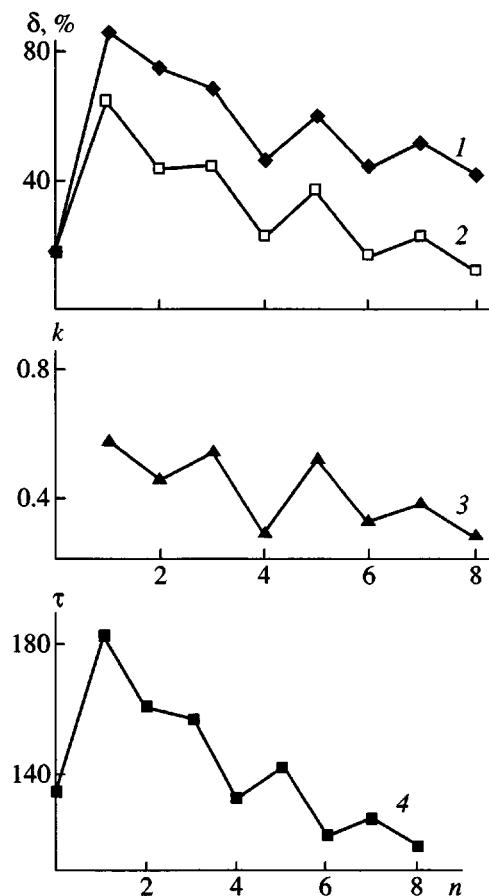
Таблица 8. Пороговые давления  $p_{\text{пор}}$  превращения фенантрена при его деформировании в среде, состоящей из молекул шаровидной формы

Реакционная смесь	$p_{\text{пор}}$ , ГПа	Напряжение сдвига, усл. ед.
Фенантрен	7.0	90
Уротропин + 2% фенантрена	3.5	135
Адамантан + 2% фенантрена	3.0	145
<i>o</i> -Карборан + 2% фенантрена	2.0	190

В результате исследований реакционной способности органических соединений в индифферентных средах установлено правило [100]: “Если матрица обладает пластичностью и имеет напряжение сдвига выше, чем у исходных реагентов, то при проведении реакции в такой матрице реакционная способность реагентов повышается, при этом эффект тем больше, чем больше различаются величины напряжения сдвига матрицы и реагента.”

*Применение методов формальной кинетики для изучения механизма органических реакций при ДС + ВД (кинетика и механизм полимеризации акриламида)*

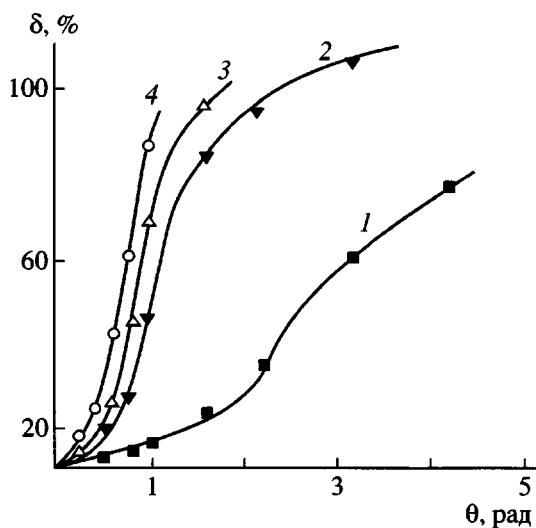
Для выяснения механизма и особенностей кинетики реакций при ДС + ВД был выполнен ком-



**Рис. 9.** Реакционная способность веществ в матрицах двухосновных кислот в зависимости от  $n$ -числа  $\text{CH}_2$ -групп в молекуле кислоты (матрицы). 1 – Степень распада пероксида лауроила, 2 – выход полимерных продуктов фенантрена, 3 – константа разложения пероксида бензоила, 4 – напряжение сдвига  $\tau$  двухосновных кислот.

плекс работ по полимеризации акриламида, включающий исследования физического состояния вещества при его деформации и кинетические измерения и расчеты, предпринятые с целью изучения механизма реакции и нахождения константы скорости элементарных стадий [12, 24, 92, 100–105]. В результате этих исследований установлен ряд общих закономерностей реакций в условиях ДС + ВД. Обнаружено, что выход полимера при постоянных давлении и температуре зависит от величины деформации и не зависит от скорости деформирования образца.

Кинетические кривые имеют S-образный характер (рис. 10), причем точка перегиба соответствует области перехода от внутреннего перемещения слоев вещества к поверхностному скольжению наковален по образцу. Из рис. 10 видно, что с ростом дав-



**Рис. 10.** Зависимость выхода полиакриламида  $\delta$  от угла поворота наковален  $\theta$  при 293 К и давлении 1 (1), 2 (2), 2.5 (3) и 3 ГПа (4).

ления положение точки перегиба смещается в область более высоких конверсий, что связано с усилением адгезии образца к материалу наковален. При расчетах использовали данные, относящиеся к области, в которой угол поворота наковален соответствовал величине деформации акриламида. ММ полиакриламида сначала повышается с величиной деформации, затем достигает максимума при 2–8% конверсии (в зависимости от условий опыта) и далее падает (рис. 11).

Исследование кинетики полимеризации акриламида в зависимости от введенных в мономер акцепторов радикалов, а также эксперименты с предварительно облученными образцами (обработка  $\gamma$ -лучами от источника  $\text{Co}^{60}$ ) позволили сделать заключение о радикальном механизме полимеризации. Показано также, что скорость процесса возрастает пропорционально содержанию полимера в образце. Механизм ускорения полимеризации с увеличением концентрации полимера, вероятно, связан с тем, что при появлении полимера растет напряжение сдвига (рис. 12), которое должно вызывать увеличение скорости реакции. Весьма вероятно также, что образование по ходу превращения полимерных макромолекул способствует возникновению областей, в которых происходит концентрирование механических напряжений, способствующих генерированию активных центров полимеризации.

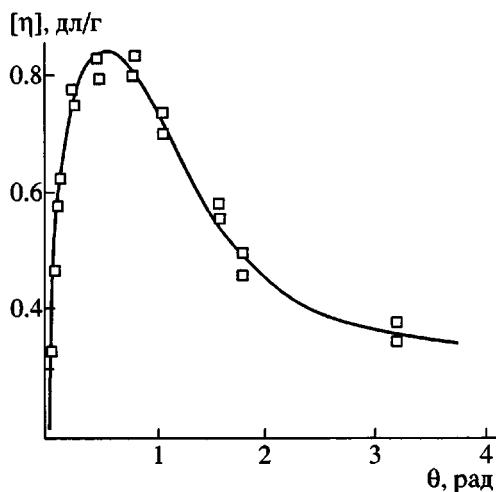


Рис. 11. Зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  поликариламида от угла поворота наковален при 293 К.  $p = 1$  ГПа.

На основании найденных закономерностей был предложен механизм полимеризации акриламида, при этом были сделаны следующие допущения.

Все элементарные акты полимеризации (инициирование, 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, выбирается не время, а величина деформации сдвига.

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:

$$dR/dx = k'_i M_0 + k_i(M_0 - M) - k_t R^2 \quad (1)$$

$$-dM/dx = d(M_0 - M)/dx = k_p M_0 R \quad (2)$$

где величина деформации сдвига  $x = r\theta/z$  не имеет размерности,  $r$  – радиус кольцевой дифференциальной зоны образца, см;  $\theta$  – угол поворота наковален, рад;  $z$  – высота образца, см;  $M$ ,  $(M_0 - M)$  и  $R$  – концентрации мономера, полимера и радика-

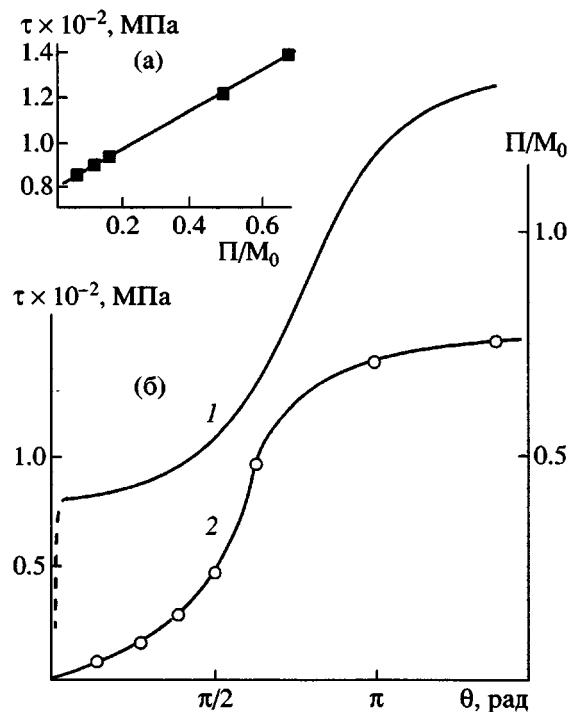


Рис. 12. Связь между напряжением сдвига образца, степенью превращения и углом поворота наковален. а – Зависимость напряжения сдвига  $\tau$  от концентрации полимера в образце  $\Pi/M_0$ ; б – зависимость напряжения сдвига  $\tau$  (1) и степени превращения  $\Pi/M_0$  (2) от угла поворота наковален  $\theta$ .

лов, моль/л;  $k'_i$  и  $k_i$  – константы скорости инициирования в чистом мономере и в присутствии полимера;  $k_p$  и  $k_t$  – константы скоростей роста и обрыва полимерных цепей.

Решение уравнений (1) и (2) с использованием принципа стационарности приводит к выражению

$$\frac{\Pi}{M_0} = \frac{k_p^2 k_i}{8k_t} M_0 \frac{(r_2^2 + r_1^2)}{z^2} \theta^2 \quad (3)$$

Здесь  $\Pi$  – средняя концентрация полимера в кольцевой зоне образца, ограниченной радиусами  $r_1$  и  $r_2$ .

На рис. 13 приведены зависимости  $(\Pi/M_0)^{1/2}$  от  $\theta$ , полученные при различных давлениях для разных радиальных зон образца. Видно, что экспериментальные данные с хорошей точностью спроямляются в этих координатах.

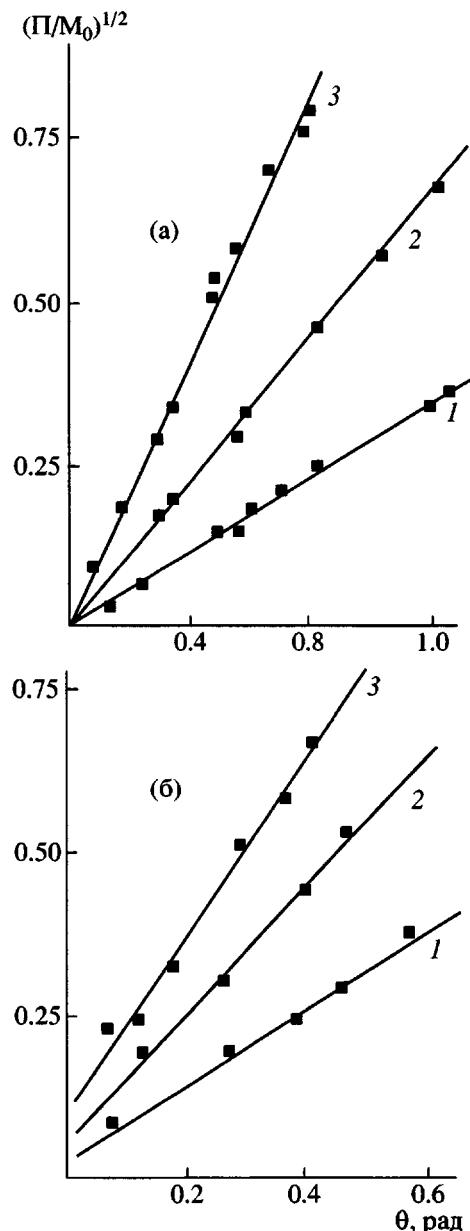


Рис. 13. Зависимости  $(\Pi/M_0)^{1/2}$  от  $\theta$  для различных дифференциальных зон образца при 1 (а) и 2 ГПа (б). 1–3 – кольцевидные радиальные зоны диаметром 0–10, 10–15 и 15–20 мм соответственно.

В работе [103] получено уравнение, связывающее ММ образующегося полимера с углом поворота наковален  $\theta$ . Степень полимеризации  $DP$ , средняя для всего образца, определяется как

$$\frac{1}{DP} = \frac{4 k_i \theta \rho}{15 z} \quad (4)$$

( $\rho$  – радиус рабочей поверхности наковальни).

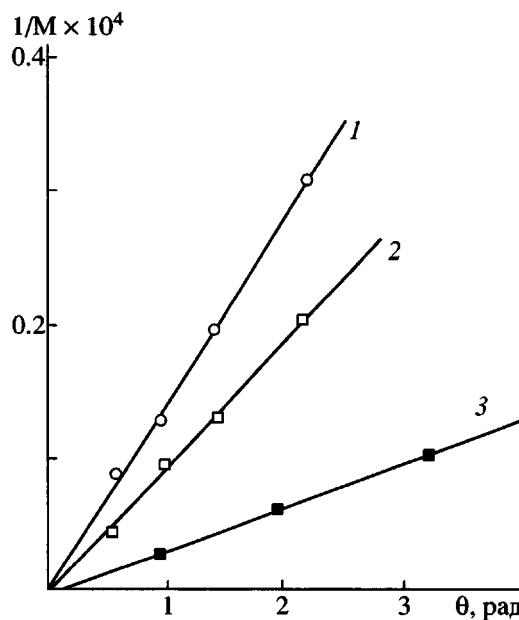


Рис. 14. Зависимость  $1/M$  от  $\theta$  при  $p = 2$  (1), 1 ГПа (2, 3) и  $T = 293$  (1, 2), 195 К (3).

На рис. 14 представлены зависимости  $1/M$  от  $\theta$  для давлений 1 и 2 ГПа и для температур 293 и 195 К. При этом использовали данные, соответствующие глубине превращения 3% и выше. Согласно уравнению (4), тангенс угла наклона прямых пропорционален  $k_i$ , следовательно, скорость образования радикалов в образце увеличивается с ростом давления и температуры.

Предложенный механизм полимеризации и математическая обработка экспериментальных данных с использованием принципа стационарности позволяют описать зависимости  $DP$  от  $\theta$  и  $\Pi/M_0$  от  $\theta$ . Исходя из этого механизма, можно объяснить, почему уменьшается ММ полимера при глубинах превращения выше 3–5%: падение ММ вызвано быстрым нарастанием концентрации активных центров полимеризации по мере протекания реакции. Уравнения (3) и (4) позволили рассчитать величины констант скорости элементарных реакций и их соотношения (табл. 9).

Хотя уравнения (3) и (4) удовлетворительно описывают основные кинетические данные, они не объясняют, даже качественно, причины возникновения максимума на кривых зависимости ММ от  $\theta$ . Сделано предположение, что возрастание ММ полимера при малых деформациях связано с нестационарным характером процесса на начальной стадии полимеризации. Для его проверки

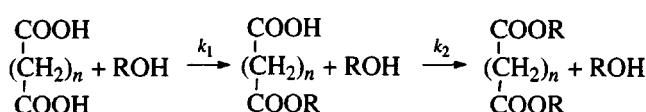
решена система уравнений без применения принципа стационарности. Дифференциальные уравнения (1) и (2) решали при использовании экспериментально полученных значений  $k_i$  и  $k_p^2/k_t$  (табл. 9) и варьировании величины  $k_t/k_p$ . При этом величину  $k_t/k_p$  подбирали таким образом, чтобы рассчитанные зависимости  $\Pi/M_0$  от  $\theta$ ,  $DP$  от  $\theta$  и  $DP$  от  $\Pi/M_0$  были близки к экспериментальным.

На рис. 15 представлены экспериментальные и полученные в результате расчета зависимости  $\Pi/M_0$  от  $\theta$  и  $DP$  от  $\theta$ . Видно, что теоретические кривые, рассчитанные для интервала  $k_t/k_p = 10-20$ , соответствуют экспериментальным данным при всех степенях конверсии. Таким образом, эти результаты подтверждают предположение о нестационарном характере полимеризации на ранних стадиях деформации акриламида.

#### *О зонном механизме химических процессов при DC + ВД*

В ряде работ [88, 100, 106–108] исследовано влияние DC + ВД на механизм последовательных реакций органических соединений, относящихся к трем различным типам

#### Этерификация



#### Синтез пептидов

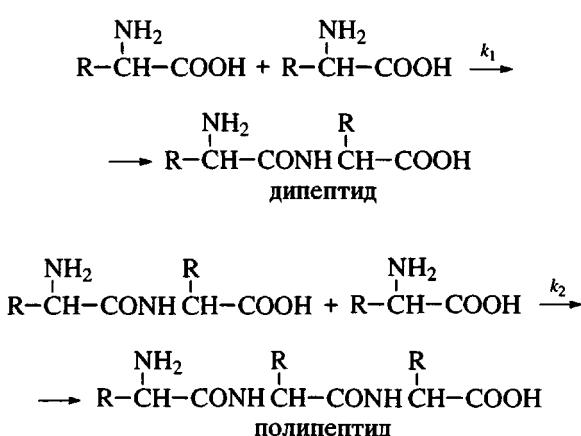
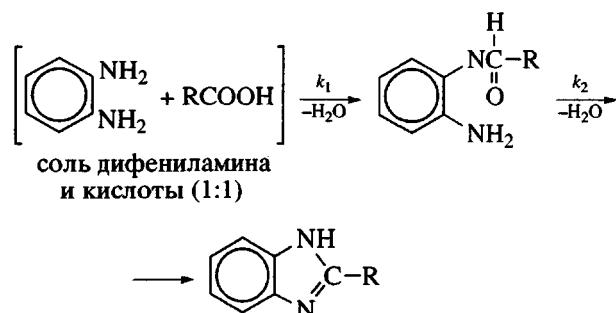


Таблица 9. Константы скорости и их соотношения для элементарных актов полимеризации акриламида при DC + ВД

Условия	$(k_p^2 k_i/k_t) \times 10^5$ , л/моль рад <sup>2</sup>	$k_i \times 10^5$ , рад <sup>-1</sup>	$k_p/k_t$
2 ГПа, 293 К	5.9	7.5	0.88
1 ГПа, 293 К	1.8	5.2	0.58
1 ГПа, 195 К	4.2	2.0	0.45

#### Амидализация и синтез бензимидазола



Следует заметить, что в первых двух системах реакционные способности функциональных групп и в первой и во второй стадиях равны или очень близки друг другу.

Дифференциальные уравнения, отвечающие первой из этих реакций, имеют вид

$$dC_1/dx = k_1 AB - k_2 C_1 B \quad (5)$$

$$dC_2/dx = k_2 C_1 B, \quad (6)$$

где A и B – концентрации первого (кислоты) и второго реагента (спирт), а  $C_1, C_2$  – концентрации продуктов первой и второй стадий соответственно.

Их решение связывает константы скорости  $k_1$  и  $k_2$  с глубиной превращения реагентов:

$$\frac{k_2}{2k_1} \ln(1 - c_1 - c_2) = \ln \left( 1 - \frac{k_2 c_1}{2k_1} - c_2 \right) \quad (7)$$

( $c_1 = C_1/A_0$ , а  $c_2 = C_2/A_0$ ).

Используя последнее уравнение, были рассчитаны величины  $k_2$  и  $k_1$  и оказалось, что для этой двустадийной реакции константа скорости второй стадии всегда выше константы первой, а соотношение  $k_2/k_1$  падает с глубиной превращения.

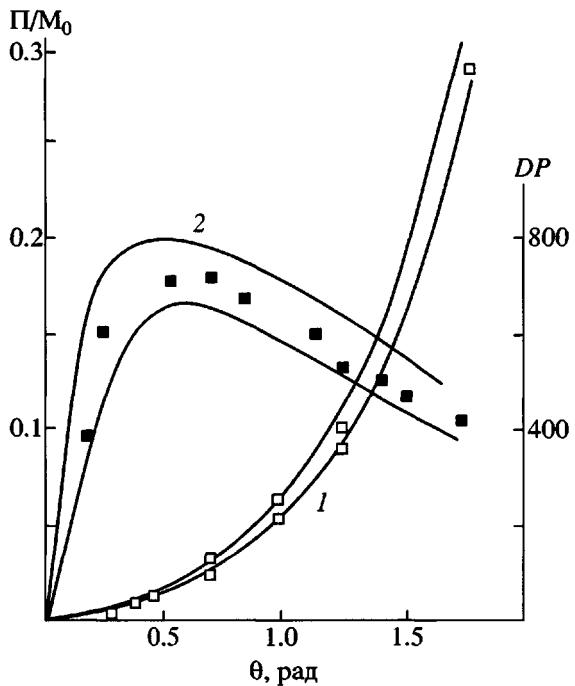


Рис. 15. Зависимость выхода  $\Pi/M_0$  (1) и степени полимеризации  $DP$  (2) полиакриламида от угла поворота наковален  $\theta$ . Точки – эксперимент, кривые – расчет.

Аналогичный эффект наблюдался при исследовании синтеза пептидов и бензимидазола: всегда  $k_2 > k_1$ , а  $k_2/k_1$  также падает по ходу реакции [87, 88].

Эти парадоксальные результаты нашли свое объяснение в концепции о зонном механизме превращений при ДС + ВД, предполагающим, что деформация вещества происходит не равномерно, а по слоям. Само явление ступенчатого деформирования твердых тел – факт хорошо известный в физике металлов и кристаллов. Естественно ожидать, что неравномерность деформации вещества должна обуславливать и неравномерность протекания химического процесса в реакционной смеси. Там, где происходит деформирование вещества, создаются зоны с повышенной глубиной конверсии первого и второго продуктов реакции. Соотношение этих концентраций должно характеризовать процесс, произошедший в зоне деформации. Однако найденная величина конверсии исходных веществ относится ко всей взятой для анализа массе вещества, а не к зоне реакции. Подстановка такой величины в кинетические уравнения приводит, естественно, к изложенным выше необычным результатам. Используя дан-

ные опыта, были сделаны оценки величин конверсии в зоне деформации, которые оказались в 40–50 раз выше конверсий, характерных для всего образца.

В настоящее время существует достаточно фактов и косвенных аргументов для вывода о том, что зонный механизм является характерной чертой химических превращений, возникающих при приложении механических сил к твердым веществам. Наличие зонного механизма осложняет использование методов формальной кинетики для изучения механизма реакций при ДС + ВД. Очевидно, что применение кинетических методов наиболее перспективно в том случае, если переходы пластического течения и связанного с этим химического процесса из одной зоны твердой реакционной смеси в другую происходят часто и при незначительном возрастании концентрации продукта в зоне реакции. Иными словами, перед тем как использовать методы формальной кинетики для описания реакций при ДС + ВД, следует удостовериться, что химический процесс происходит по всей массе реакционной смеси в достаточной степени однородно.

Противоположный случай – это процесс превращения ароматических углеводородов (нафталин, антрацен, дифенилы, терфенилы и т.д.), который сопровождается образованием продуктов с низким напряжением сдвига. Уже на ранних стадиях деформации продукты, образовавшиеся на поверхности образца, создают зону, по которой происходит в дальнейшем скольжение наковальни. Деформация вещества внутри образца при этом практически не возникает, и с увеличением угла поворота наковален наблюдается лишь слабое нарастание глубины превращения исходного углеводорода, а кинетические зависимости имеют типичный вид кривых, выходящих на плато. По этим причинам прежде, чем приступить к исследованиям кинетики при ДС + ВД разумно сделать оценки однородности деформации данной реакционной смеси. С этой целью можно рекомендовать измерить напряжения сдвига исходных реагентов и продуктов реакции и выполнить опыты по изучению движения вещества при повороте наковален. Например, провести эксперименты с частично окрашенными таблетками. Так, если смещение окрашенной зоны соответствует углу поворота наковален, а измерения напряжения сдвига свидетельствуют о том, что  $\tau_{\text{прод}} \gg \tau_{\text{иск}}$  (на-

пряжения сдвига продуктов и исходных веществ), то выполняются необходимые условия для обработки кинетических результатов методами формальной кинетики.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность представленных в обзоре экспериментальных данных свидетельствует о том, что механические напряжения, возникающие в сильно сжатых твердых веществах в момент их деформации сдвига, достигают величин, сопоставимых с прочностью химических связей. В полях сдвиговых напряжений способны реагировать органические соединения самых различных химических классов, и к настоящему времени обнаружены десятки химических реакций, способных протекать в условиях ДС + ВД.

Характерными чертами химического процесса при воздействии ДС + ВД являются следующие.

### 1. Высокая реакционная способность соединений.

Выполненные измерения и расчеты указывают на то, что скорость реакций при ДС + ВД может превосходить в миллионы раз скорость жидкофазных реакций при тех же температурах и давлениях. Причины высокой реакционной способности при ДС + ВД недостаточно ясны. Для объяснения этого явления предложено 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, обусловленных движением вещества при деформации. Другой возможный механизм заключается в том, что напряженная в результате деформации связь, фрагмент молекулы, сама молекула или микробольца 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 оба позволяют объяснить и

аномально высокие скорости превращений и слабую зависимость скоростей реакций от температуры. В первом случае механические напряжения, приложенные к химическим связям молекул, способны снижать энергию активации реакции, во втором – высокие колебательные температуры обеспечивают большие скорости превращений и проявляются в кажущихся низких значениях энергий активации.

2. Проведение реакций в отсутствие растворителей, катализаторов, инициаторов и т.п.

3. Синтез соединений из веществ, которые при обычных условиях не взаимодействуют друг с другом или реагируют с трудом.

4. Осуществление реакций с участием нерастворимых и неплавких соединений.

5. Возможность изменения селективности химического процесса.

6. Осуществление химических превращений при очень низких температурах.

7. Гомогенизации смесей твердых реагентов и стимулирование химических реакций введением добавок с высоким напряжением сдвига.

К важнейшим кинетическим особенностям реакций при ДС + ВД следует отнести функциональную зависимость химического процесса от величины деформации сдвига, низкие энергии активации, малые значения разностей активационных объемов и зонный механизм химических реакций, обусловленный неоднородным протеканием процесса деформации, возникающего при приложении механических сил к твердым веществам.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жаров А.А., Чистотина Н.П. // Приборы и техника эксперимента. 1974. № 2. С. 229.
2. Богданов А.Ю., Жаров А.А., Жулин В.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 1. С. 250.
3. Агадуров Г.А. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 4. С.579.
4. Бриджмен П.В. Физика высоких давлений. М.; Л.: ОНТИ, 1935.

5. Жаров А.А., Макарова З.Г., Шаховской Г.П., Жулин В.М. // Приборы и техника эксперимента. 1979. № 1. С. 248.
6. Верещагин Л.Ф., Апарников Г.Л., Зубова Е.В., Жуковский Ю.К. // Приборы и техника эксперимента. 1973. № 2. С. 210.
7. Bridgman P.W. // Proc. Ann. Acad. Arts Sci. 1937. V. 71. P. 387.
8. Бриджмен П.В. // Новейшие работы в области высоких давлений М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
9. Bridgman P.W. // Phys. Rev. 1935. V. 48. P. 825.
10. Ogo Y., Nishiguchi N., Okuri Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981. V. 54. P. 520.
11. Towle L.C., Riecker R.R. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 6. P. 2368.
12. Дадали А.А., Ластенко И.Р., Аксененков В.В., Иванов А.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 1. С. 166.
13. Жаров А.А. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1978.
14. Чистотина Н.П., Жаров А.А., Жулин В.М., Шаховской Г.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 4. С. 786.
15. Ениколопян Н.С., Жаров А.А., Жорин В.А., Казакевич А.Г. // Тез. докл. 1 Всесоюз. совещ. по физике и технике высоких давлений. Донецк, 1973. С. 154.
16. Матвеев М.Г. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М: ИОХ АН СССР, 1985.
17. Современная техника и методы экспериментальной минералогии. М.: Наука, 1985. С. 168.
18. Перлин П.И. // Журн. прикл. механики и техн. физики. 1974. № 3. С. 188.
19. Ениколопян Н.С., Жаров А.А., Жорин В.А., Казакевич А.Г., Ямпольский П.Ю. // Журн. прикл. механики и техн. физики. 1974. № 1. С. 143.
20. Шестopal О.Я., Шурин Я.И. // Журн. прикл. механики и техн. физики. 1963. № 6. С. 174.
21. Капустян В.М., Жаров А.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. № 3. С. 627.
22. Жаров А.А. // Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений. 1974. Т. 5. С. 89.
23. Хорошилова Е.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1985.
24. Казакевич А.Г., Ямпольский П.А., Ениколопян Н.С., Гольданский В.И. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 186. № 6. С. 1348.
25. Дзамукашвили В.Г., Жаров А.А., Олейник Э.Ф., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. № 3. С. 620.
26. Ogo Y., Okuri Y. // Mem. Fac. Eng Osaka, City Univ. 1980. V. 21. P. 159.
27. Макарова З.Г. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1981.
28. Абрамов В.С., Жаров А.А., Жулин В.М. // Изв. АН СССР Сер. хим. 1977. № 4. С. 965.
29. Абрамов В.С., Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1980.
30. Макарова З.Г., Жаров А.А., Жулин В.М., Климентова Н.В., Супрун А.П. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 8. С. 609.
31. Гоникберг М.Г., Жулин В.М., Пахомова И.Е., Яковлев И.П. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. № 4. С. 828.
32. Пахомова И.Е., Иванов В.П., Шапиро А.Б., Жулин В.М., Розанцев Е.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. № 6. С. 1418.
33. Пахомова И.Е., Жулин В.М., Гоникберг М.Г., Яковлев И.П., Сускина В.И., Розанцев Е.Г., Шапиро А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 8. С. 1849.
34. Макарова З.Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1981.
35. Пахомова И.Е., Жулин В.М., Гоникберг М.Г., Иванов В.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. № 4. С. 857.
36. Чистотина Н.П., Жаров А.А., Дзамукашвили В.Г., Киссин Ю.В., Ениколопян Н.С. // Тез. докл. IV Всесоюз. симп. по механохимии и механоэмиссии твердых тел. Иркутск, 1973. С. 177.
37. Гоникберг М.Г., Петров А.А., Анели Д.Н., Шаховской Г.П., Яковлев И.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 3. С. 486.
38. Дзамукашвили В.Г. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тбилиси: Политехн. ин-т, 1974.
39. Казакевич А.Г., Жаров А.А., Ямпольский П.А. // Тез. докл. I Междунар. симп. по макромолекулярной химии. Будапешт, 1969. С. 23.
40. Okuri Y., Ogo Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1982. V. 55. P. 645.

41. Жаров А.А., Ениколопян Н.С. // Тез. докл. I Междунар. симп. по макромолекулярной химии. Будапешт, 1969. С. 170.
42. Чистотина Н.П., Жаров А.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. № 4. С. 900.
43. Жорин В.А., Чеснокова А.Е., Берестнева Г.Л., Коршак В.В. Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 140.
44. Жорин В.А., Зеленецкий А.Н., Соловьева А.Б., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 11. С. 866.
45. Индолева Е.Л., Жорин В.А., Зеленецкий А.Н., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 2. С. 373.
46. Зеленецкий А.Н., Жорин В.А., Жорина Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 762.
47. Okuri Y., Ogo Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1982. V. 55. P. 647.
48. Жорин В.А., Жаров А.А., Киссин Ю.В., Ениколопян Н.С. // Тез. докл. IV Всесоюз. симп. по механохимии и механоэмиссии твердых тел. Иркутск, 1973. С. 175.
49. Жорин В.А., Жаров А.А., Киссин Ю.В., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 3. С. 647.
50. Жаров А.А., Чистотина Н.П. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 5. С. 1158.
51. Жаров А.А., Чистотина Н.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1992. № 5. С. 1197.
52. Крысюк Б.Е., Полянчик Е.В. // Тез. докл. IX Всесоюз. симп. по механохимии и механоэмиссии твердых тел. Чернигов, 1990. С. 13.
53. Larsen H.A., Drickamer H.G. // J. Chem. Phys. 1957. V. 61. P. 1643.
54. Петров А.А., Гоникберг М.Г., Анели Д.Н. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 4. С. 875.
55. Компаниец Л.В., Дубникова И.В., Ерина Н.А., Купцов С.А., Жаров А.А., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 511.
56. Прут Э.В., Купцов С.А., Дубникова И.В., Компаниец Л.В., Жаров А.А. // Тез. докл. 2 Междунар. конфер. по механохимии и механической активации (ICOME-2). Новосибирск, 1997. С. 74.
57. Towle L.C. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. P. 1611.
58. Towle L.C. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. P. 5389.
59. Жорин В.А., Киссин Ю.В., Луизо Ю.В., Фридман М.Н., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2677.
60. Жорин В.А., Киссин Ю.В., Фридман М.Н., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 232. № 1. С. 118.
61. Жорин В.А., Миронов Н.А., Никольский В.Г., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 244. № 5. С. 1153.
62. Жорин В.А., Миронов Н.А., Никольский В.Г., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 397.
63. Жорин В.А., Усиченко В.М., Будницкий Ю.М., Акутин М.С., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1889.
64. Компаниец Л.В., Дубникова И.Л., Купцов С.А., Жаров А.А., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 3. С. 524.
65. Гравитис Я.А., Богданов А.Ю., Кокоревич А.Г., Жаров А.А., Тээяэр Р.Э., Жулин В.М., Липпмайя E.T. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 6. С. 1413.
66. Gravitis J., Kokorevics A., Teehaar R., Zharov A., Lippmaa E. // J. Pulp Paper Sci. 1991. № 4. P. 17.
67. Жорин В.А., Марченко Г.Н., Жбанков Г.Л., Шипина О.Т., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 712.
68. Gravitis J., Kokorevics A., Vaivads G., Teehaar R. // Abstrs. Third Eur. Workshop in Linocellulosics and Pulp. Stockholm, 1994. P. 187.
69. Роговина С.З., Сахоненко Л.С., Жорин В.А., Трунова М.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 2. С. 127.
70. Gravitis J., Kokorevics A., Teehaar R., Zharov A., Lippmaa J. // Wood Chemistry. 1994. № 2. P.3.
71. Teehaar R., Lippmaa J., Gravitis J., Kreituss A., Kokorevics A., Zharov A. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 54. P. 697.
72. Гамзазаде А.И., Голиков Н.А., Савченко В.П., Жаров А.А., Чистотина Н.П. // Тез. докл. Материалы 5 Всерос. конф. "Новые перспективы в исследовании хитина и хитозана". 1999. С. 29.

73. Rogovina S.Z., Vikhoreva G.A., Akopova T.A., Gorbatcheva L.N. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 16. P. 616.
74. Rogovina S.Z., Akopova T.A., Vikhoreva G.A., Gorbatcheva L.N. // Polym. Degrad. Stab. 2001. V. 73. № 3. P. 557.
75. Зеленецкий А.Н., Акопова Т.А., Кильдеева Н.Р., Вихорева Г.А., Оболонкова Е.С., Жаров А.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 2003. № 9. С. 1963.
76. Дятлов А.И., Жаров А.А., Жулин В.М. // Тез. докл. УП Всесоюз. конф. по химии органических пероксидов. Волгоград, 1980. С. 82.
77. Дятлов А.И., Жаров А.А., Жулин В.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 5. С. 1028.
78. Яковлева И.И., Жаров А.А., Жулин В.М. // Тез. докл. IX Совещ. по кинетике и механизму твердофазных реакций. Алма-Ата, 1986. С. 76.
79. Чистотина Н.П., Жаров А.А., Яковлева И.И., Жулин В.М. // Тез. докл. XI Междунар. конф. по высоким давлениям МАРИВД. Киев, 1987. С. 37.
80. Жаров А.А., Хорошилова Е.В., Кравченко Н.А., Жулин В.М. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 248. № 3. С. 660.
81. Хорошилова Е.В., Жаров А.А., Яковлева И.И., Кравченко Н.А., Жулин В.М. // Тез. докл. Конф. "Современные проблемы эволюции биохимии и происхождения жизни". Петрозаводск, 1984. С. 8.
82. Хорошилова Е.В., Жаров А.А., Алимов М.А. // Тез. докл. Всесоюз. совещ. "Применение высоких давлений для получения новых материалов и создания интенсивных процессов химических технологий". М., 1986. С. 52.
83. Газиев Р.Г., Жаров А.А., Чистотина Н.П. // Тез. докл. Науч. конф. "Коллоидная химия и физико-химическая механика природных дисперсных систем. Материалы комплекса научных и научно-технических мероприятий стран СНГ". Одесса, 1993. С. 276.
84. Жаров А.А., Чистотина Н.П., Газиев Р.Г., Яковлева И.И. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 6. С. 1090.
85. Чистотина Н.П., Жаров А.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 10. С. 2289.
86. Леонтьев А.И., Жаров А.А., Чистотина Н.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1992. № 9. С. 2147.
87. Леонтьев А.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ РАН, 1993.
88. Яковлева И.И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М: ИОХ АН СССР, 1990.
89. Чистотина Н.П., Жаров А.А., Агафонов Н.Е., Богданов В.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 6. С. 1452.
90. Леонтьев А.И., Жаров А.А., Чистотина Н.П., Агафонов Н.Е. // Тез. докл. XI Всесоюз. симп. по механохимии и механоэмиссии твердых тел. Чернигов, 1990. С. 76.
91. Абрамов В.С., Жаров А.А., Жулин В.М., Шаховской Г.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 1462.
92. Calvert P.D., Brown T.J., Uhlman D.R. // American Mineralogist. 1969. V. 54. P. 1732.
93. Бууден Ф.П., Тейбор Д. // Трение и смазка. М.: Машгиз, 1960.
94. Чистотина Н.П., Жаров А.А., Морозова Л.С., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. № 2. С. 408.
95. Чистотина Н.П. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1978.
96. Матвеев М.Г. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1985.
97. Матвеев М.Г., Жаров А.А., Жулин В.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 3. С. 719.
98. Матвеев М.Г., Жаров А.А., Жулин В.М., Журавлева Е.В. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. № 5. С. 1156.
99. Казакевич А.Г., Жаров А.А., Ямпольский П.А., Ениколопян Н.С. // Механохимия и механоэмиссия твердых тел. Фрунзе: Илим, 1974. С. 247.
100. Жаров А.А. // Тез. докл. Всесоюз. совещ. "Применение высоких давлений для получения новых материалов и создания интенсивных процессов химических технологий". М., 1986. С. 15.
101. Казакевич А.Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975.
102. Быковская Л.А., Жаров А.А., Каган В.А., Казакевич А.Г., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 201. № 5. С. 1140.
103. Жаров А.А., Казакевич А.Г., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. № 2. С. 354.

104. Жаров А.А., Казакевич А.Г. // Матер. V Всесоюз. симп. по механохимии и механоэмиссии твердых тел. Таллин, 1977. Ч. II. С. 9.
105. Жаров А.А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 236.
106. Чистотина Н.П., Жаров А.А., Яковлева И.И., Жулин В.М. // Тр. XI AIRAPT Междунар. конф.
107. Жаров А.А. // Тез. докл. XI Междунар. конф. по высоким давлениям МАРИВД. Киев, 1987. С. 34.
108. Чистотина Н.П., Жаров А.А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. № 3. С. 650.

## Reactivity of Monomers and Other Organic Compounds in the Solid State under High Pressure and Shear Deformation

A. A. Zharov

*\*Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 47, Moscow, 119991 Russia*

**Abstract**—Polymerization, addition, degradation, and other reactions quite effectively proceed in strongly compressed solids during their shear deformation. Application of a powerful shear stress qualitatively changes the mechanism of a chemical reaction. The reactivity of molecules drastically increases, reaction selectivity changes, and essentially new products appear. The rate constants and activation parameters of reactions are substantially affected by the physical properties of the reaction mixture and by the magnitude of shear stress acting during deformation. The state of the art research in the mechanism of solid-state reactions occurring under high pressure in combination with shear deformation is discussed.