

Типичное распределение относительной интенсивности I^+/I_0 в плоскости большого зеркала представлено на рис. 3. Значения I^+ отнесены к величине интенсивности в центре I_0 , возникающей при работе телескопического резонатора в режиме генерации. Кривая 1 соответствует распределению I^+/I_0 обычного телескопического резонатора с параметрами $l=100$ см, $l_1=5$ см, $l_2=15$ см и $M=2$. Давление торможения смеси $p_0=20$ атм. Кривые 2 и 3 относятся к распределениям I^+/I_0 в этом же резонаторе с отверстием в большом зеркале шириной 0,2 см и вводимым через это отверстие излучением интенсивности 1000 и 500 Вт/см² соответственно ($I_0=680$ Вт/см²).

Введение излучения извне вызывает перераспределение плотности излучения в резонаторе. Если плотность вводимого излучения превышает I_0 , то в резонаторе устанавливается распределение интенсивности выше уровня излучения генерации слева от оси и ниже этого уровня справа от оси резонатора (см. рис. 3, 2). При введении извне интенсивности ниже I_0 образуется стационарное распределение с меньшей интенсивностью в генераторной части и с более высокой интенсивностью в усилительной части резонатора (см. рис. 3, 3).

Расчеты показали, что введение излучения извне не дает выигрыша в энергетических характеристиках ГДЛ — мощности и эффективности. Наиболее значительное влияние испытывает распределение плотности. Таким образом, использование схемы телескопического резонатора с переменным потоком в центре эффективно с точки зрения перераспределения мощности выходящего потока излучения справа и слева от оси и изменения нагрузки на зеркалах.

Поступила в редакцию
21/V 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Козлов, В. И. Иванов, И. К. Селезнева. ФГВ, 1979, 15, 4, 88.
2. Ю. А. Ананьев. Квантовая электроника, 1971, 6, 3.
3. Ю. А. Ананьев, Л. В. Ковальчук и др. Квантовая электроника, 1974, 1, 5.
4. Я. З. Вирник, В. Б. Герасимов и др. Кр. сообщения по физике, 1979, 6.
5. Ю. А. Ананьев. Квантовая электроника, 1973, 1.
6. Ю. А. Ананьев, Д. А. Горячкин и др. Квантовая электроника, 1979, 6, 8.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В УСЛОВИЯХ УДАРНО-ВОЛНОВОГО НАГРУЖЕНИЯ

Л. В. Бабарэ
(Черноголовка)

В области исследования процесса твердофазной полимеризации под действием ударно-волнового нагружения накоплена значительная информация, касающаяся различных кристаллических мономеров [1—5]. Показано, что этот метод не является избирательным для того или иного механизма инициирования полимеризации и типа химической связи, по которой осуществляется процесс присоединения молекул. Кроме того, выявлена возможность полимеризации стерически трудных мономеров, практически не полимеризующихся при других методах энергетического воздействия [1—5].

Ударно-волновое погружение характеризуется комплексом различных воздействий на кристаллическое вещество. Во фронте УВ происходит

изменение давления, плотности, энтропии от исходного состояния до максимума за времена порядка 10^{-12} — 10^{-10} с. Состояние сжатого вещества непрерывно изменяется в течение 10^{-6} — 10^{-5} с. В фазе сжатия кроме теплового давления, связанного с тепловым движением молекул, в веществе возникает внутреннее давление за счет межмолекулярных сил отталкивания, что может приводить к значительной деформации молекул. При этом в фазах сжатия и разгрузки возникают интенсивные пластические течения. Поскольку времена возмущения вещества крайне малы, возникающие энергетические состояния различных степеней свободы молекул вещества могут быть в значительной степени неравновесными, что должно играть важную роль в протекании химических превращений, снижая эффективную энергию активации процессов [6].

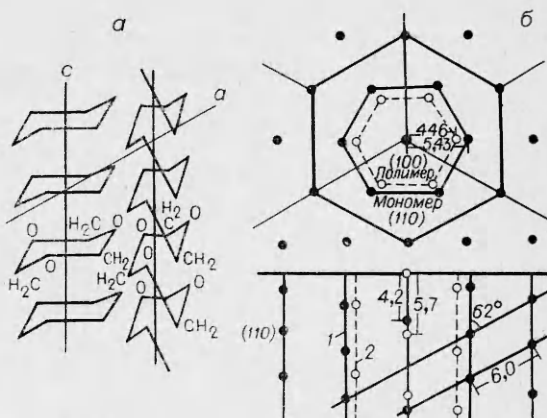
Столь сложный характер нагружения крайне затрудняет исследование механизма процесса полимеризации. Поэтому в настоящее время усилия исследователей направлены на то, чтобы попытаться выделить влияние отдельных составляющих и хотя бы в какой-то степени оценить их роль в иницировании и протекании процесса. Прежде всего необходимо ответить на вопросы: 1) сводится ли роль ударно-волнового нагружения к генерации активных центров и условий для роста цепи после нагружения (пост-эффект) или оно создает также определенные условия для ускорения роста цепи в фазе сжатия и каковы эти условия; 2) влияют ли при этом физико-химические свойства мономера и в какой степени.

Практически единственно доступным подходом для исследования особенностей механизма полимеризации в рассматриваемом случае является изучение изменения характеристик образовавшихся полимерных продуктов в сохраненных образцах в зависимости от условий нагружения. При этом условия нагружения позволяют в какой-то мере выделить влияние на процесс того или иного фактора.

Наиболее изучена к настоящему времени полимеризация кристаллического акриламида [1, 7—10], как мономера наиболее легко полимеризующегося при ударно-волновом нагружении. В [1, 7, 11] показано, что полимеризацию нельзя свести к совместному действию только давления и нагрева. В работе [10] определен относительный вклад в полимеризацию акриламида пост-эффекта и убедительно показано, что последний может играть значительную роль. Поскольку энергия, выделяющаяся при полимеризации акриламида, достигает 15 ккал/моль, процесс может проходить по механизму теплового взрыва в адиабатических условиях, возникающих в ампуле сохранения. Авторы не исключают возможности определенной степени конверсии мономера в полимер и за времена ударного сжатия также по механизму теплового взрыва.

Таким образом, высокая энергия полимеризации акриламида сильно маскирует особенности роста цепи, обусловленные спецификой нагружения. Кроме того, образуется значительное количество «защитного» полимера, что затрудняет, а порой делает вообще невозможным анализ количества образовавшихся цепей и их длины для сопоставления данных в различных условиях ударно-волнового эксперимента. Поэтому представляется важным выбор такого мономера, при полимеризации которого можно четко разграничить и выделить эффекты, приносимые теми или иными изменениями в условиях ударно-волнового нагружения. Предварительные эксперименты показали, что удобен в этом отношении кристаллический триоксан. Он полимеризуется с образованием полностью растворимого линейного полимера — полиоксиметилена в различных условиях нагружения. Энергия, выделяющаяся при полимеризации кристаллического полиоксиметилена, составляет 1,5 ккал/моль, а энергия активации полимеризации по данным разных авторов более 10 ккал/моль [12, 13], что исключает возможность теплового взрыва и значительной пост-полимеризации по этому механизму.

1 — триоксан; 2 — полиоксиметилен.



влиянием условий полимеризации [14, 15]. Кроме того, показана анизотропия роста цепи триоксана при ударно-волновом нагружении, что свидетельствует о влиянии кристаллической решетки на рост цепи в этих условиях.

В [4] показано, что при ударно-волновом нагружении лишь значительная подвижность молекул, возникающая при многократном прохождении УВ, обеспечивает образование полимера. При достижении того же давления (5 ГПа) однократным прохождением УВ полимер практически не образовывался. Если полагать, что полимеризация акриламида при ударно-волновом нагружении проходит в основном по механизму теплового взрыва [8, 10], то для начальной стадии процесса (реализация активных центров, начало роста цепи) необходима интенсивная подвижность молекул.

В отличие от акриламида кристаллическая структура триоксана практически не отличается от кристаллической структуры образующегося полимера. Кристаллическая решетка является как бы «заготовкой», где молекулы «удобно» расположены для присоединения друг к другу. Поэтому для присоединения молекулы к растущей цепи нет необходимости в столь сильных смещениях из равновесного состояния, как в предыдущем случае (рис. 1). При полимеризации триоксана конфигурация кристалла незначительно удлиняется в направлении оси кристалла c и сокращается в перпендикулярном направлении. Кроме того, существует возможность роста цепи в направлении под углом 62° к первому. При этом кристаллическая структура полимера полностью соответствует таковой мономеру [16], поэтому на начальных стадиях, когда нет ощутимых напряжений в решетке при росте цепи, наблюдаются чрезвычайно высо-

Таблица 1

Образец триоксана	p , ГПа	Выход, %	η	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	Число полимерных цепей, $1/\text{см}^3$
Монокристалл ($\rho_0 = 1,46 \text{ г/см}^3$)	3,9	4,5	2,22	407	$0,96 \cdot 10^{17}$
Поликристалл ($\rho_0 = 1,41 \text{ г/см}^3$)	3,9	2,0	1,41	187	$0,92 \cdot 10^{17}$

Примечание. ρ_0 — плотность образца; характеристическая вязкость η определялась вискозиметрически.

кпе скорости роста цепи — «эффект скачка». В крупных, совершенных кристаллах триоксан полимеризуется гораздо лучше, чем в мелких, а в жидком состоянии под действием радиации вообще не полимеризуется [12, 16].

Совершенство исходной кристаллической решетки триоксана положительно сказывается на процессе роста цепи и в условиях ударно-волнового нагружения. В одних и тех же условиях нагружения (однократное прохождение УВ по образцу) выход и молекулярный вес при практически одном и том же количестве образовавшихся цепей в случае монокристаллического образца выше, чем для поликристаллического (табл. 1). В качестве растворителя применялся диметилформамид при $T = 150^\circ\text{C}$. Для стабилизации полимера использовалась добавка дифениламина (2%) [12], средневязкостный молекулярный вес $\bar{M}_v$ рассчитывался по формуле $[\eta] = 4,4 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_v^{0,66}$ [12]. Непрореагировавшая часть мономера отделялась вакуумированием. Данные во всех представленных в работе экспериментах являются усредненным результатом 2—3 опытов.

Для устранения влияния на инициирование, рост и обрыв цепи величины кристаллов триоксана, степени их дефектности и пористости, возникающих при прессовании образцов, а также анизотропии роста цепи, все эксперименты по выявлению влияния тех или иных факторов нагружения проводились на монокристаллических образцах ($\rho_0 = 1,46 \text{ г/см}^3$) с ориентацией оси c кристалла перпендикулярно фронту УВ. Различные условия нагружения осуществлялись в постановках, представленных на рис. 2.

Выбор диапазона давлений волны нагружения во всех экспериментах определялся тем, что более высокие давления приводят к подплавлению

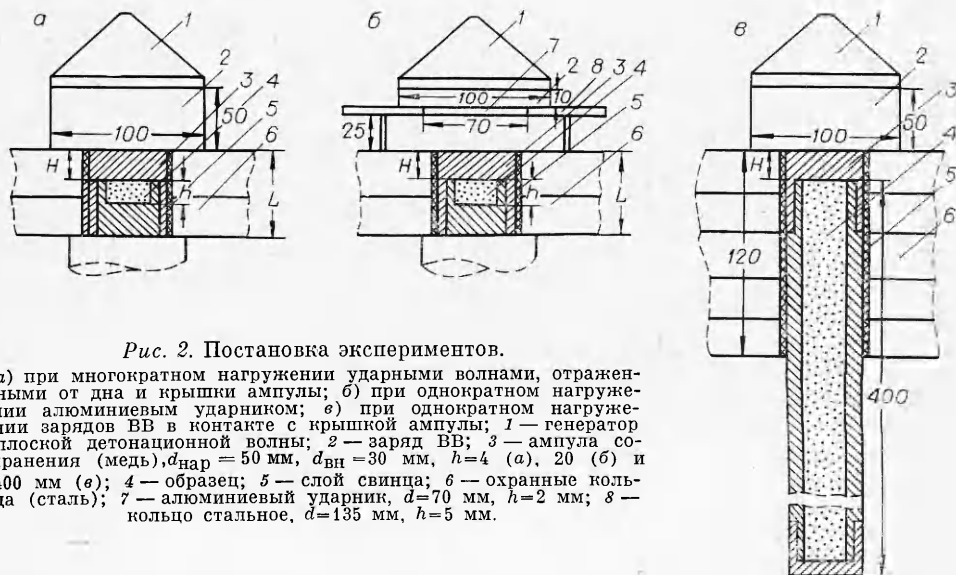
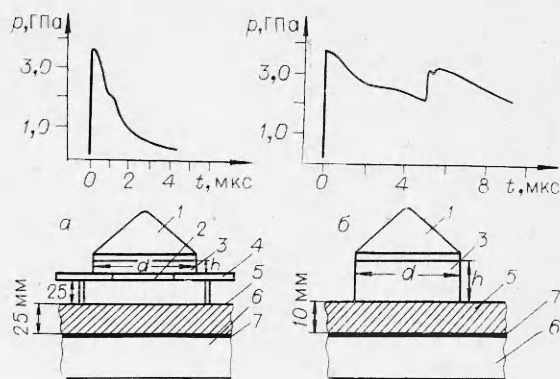


Рис. 2. Постановка экспериментов.

а) при многократном нагружении ударными волнами, отраженными от дна и крышки ампулы; б) при однократном нагружении алюминиевым ударником; в) при однократном нагружении зарядов ВВ в контакте с крышкой ампулы; 1 — генератор плоской детонационной волны; 2 — заряд ВВ; 3 — ампула хранения (медь), $d_{нар} = 50 \text{ мм}$, $d_{вн} = 30 \text{ мм}$, $h = 4$ (а), 20 (б) и 400 мм (в); 4 — образец; 5 — слой свинца; 6 — охранные кольца (сталь); 7 — алюминиевый ударник, $d = 70 \text{ мм}$, $h = 2 \text{ мм}$; 8 — кольцо стальное, $d = 135 \text{ мм}$, $h = 5 \text{ мм}$.

Рис. 3. Эволюция временного профиля ударной волны в плексигласе при различных условиях ударно-волнового нагружения.

1 — генератор плоской детонационной волны; 2 — алюминиевый ударник $d=70$ мм, $h=2$ мм; 3 — заряд ВВ; 4 — стальное кольцо, $d=135$ мм, $h=5$ мм; 5 — медная пластинка; 6 — плексиглас; 7 — манганиновый датчик.



образцов, а более низкие характеризуются малой степенью превращения, что затрудняет анализ продуктов полимеризации. Давление в

образцах регулировалось соответствующими зарядами ВВ и изменением толщины крышки медной ампулы сохранения. Затухание давления в меди с увеличением расстояния от поверхности контакта с ударником или зарядом ВВ измерялось с помощью манганиновых датчиков давления [20]. Расчет ударной адиабаты монокристаллического триоксана выполнен по методу, предложенному в [21]. Экспериментально полученная адиабата для поликристаллического триоксана взята из работы [9].

Для определения влияния тех или иных факторов на процесс полимеризации в различных экспериментальных постановках важно знание эволюции временного профиля давления УВ в исследуемом образце. Эти профили определены с помощью манганиновых датчиков в условиях, соответствующих постановкам экспериментов, используемых для исследования процесса полимеризации. Давление определялось в плексигласе под медной пластиной, имитирующей крышку ампулы (рис. 3). Хотя возможно определенное отличие профилей для плексигласа и монокристаллического триоксана, но закономерности их эволюции, определяемые особенностью постановки эксперимента, очевидно, не должны изменяться, это утверждение справедливо при отсутствии фазовых переходов в триоксане.

Рассмотрим особенности полимеризации монокристаллического триоксана в постановке эксперимента, представленной на рис. 2, б. Однократное прохождение УВ по образцу инициировалось алюминиевым ударником толщиной 2 мм, разогнанным продуктами взрыва заряда ВВ ($d=100$ мм, $h=10$ мм). Давление в образце регулировалось толщиной крышек ампул ($H=15; 20; 25$ мм). Профиль давления в аналогичной постановке для плексигласа представлен на рис. 3, а. В данной постановке толщины крышек ампул не будут влиять на эволюцию профиля УВ. Разлет продуктов взрыва произойдет раньше, чем отражение от них волны разгрузки (база полета ударника 25 мм, время полета 11 мкс). Как видно из рис. 3, а, время ударного сжатия в этом случае невелико. Характерен довольно резкий спад давления.

Характеристики образовавшегося полимера в зависимости от давления ударного сжатия представлены в табл. 2. Видно, что с увеличением давления растет число полимерных цепей и их длина, которая характеризуется величиной $\bar{M}_n$. Число цепей определяется количеством возникающих активных центров. Количество активных центров, связанное с деструкцией химических связей органических молекул, как и возникновение других типов дефектов, очевидно, растет с увеличением интенсивности нагружения [22—24]. С увеличением количества дефектов растет вероятность обрыва цепи. Если процесс роста цепи является пост-эффектом, это должно привести к снижению длины цепи с ростом давления, т. е. результаты должны быть противоположными, представленным в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Номер опыта	p , ГПа	Выход, %	η	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	Число поли- мерных це- пей, $1/\text{см}^3$
1	5,3	6,8	3,00	644	$0,93 \cdot 10^{17}$
2	4,4	3,4	2,34	442	$0,67 \cdot 10^{17}$
3	3,5	0,6	1,6	248	$0,2 \cdot 10^{17}$
4	5,5	8,2	1,51	228	$3,16 \cdot 10^{17}$
5	3,9	4,5	2,22	408	$0,96 \cdot 10^{17}$
6	3,3	1,5	2,95	628	$0,2 \cdot 10^{17}$

Однако можно предположить, что при использованных давлениях концентрация дефектов не столь высока, чтобы приводить к обрыву цепи. Тогда при пост-полимеризации длина цепей во всех трех случаях должна быть примерно одинаковой. Если предположить, что разница в длинах цепей диктуется возможностью фазовых переходов с изменением давления, то возникновение иной симметрии кристаллической решетки должно подавлять процесс роста цепи в пост-эффекте, как это следует из особенностей твердофазной полимеризации триоксана [16].

Если рост цепи действительно протекает в фазе ударного сжатия и диктуется в определенной степени состоянием образца за фронтом УВ, то увеличение времени однократного ударного сжатия может повлиять на процесс. Эксперименты осуществлялись в постановке, представленной на рис. 2, в. Время ударного сжатия значительно увеличено за счет нагружения образца зарядом ВВ ($d = 100$ мм, $h = 50$ мм) в контакте с крышкой ампулы. Давление регулировалось составом заряда ВВ. Наиболее низкое давление достигалось увеличением толщины крышки ампулы с 10 до 25 мм. Профиль давления в аналогичной постановке для плексигласа представлен на рис. 3, б. При толщине пластины 10 мм через 5 мкс возникает вторая ударная волна за счет отражения волны разгрузки от продуктов взрыва. Зная, что давление в меди с увеличением толщины с 10 до 25 мм падает на $\sim 2,0$ ГПа, можно считать, что скорость УВ ($D = 3,958 + 1,497 u$ км/с) в этом случае не меняется. В самом деле, массовая скорость u изменяется при этом на 0,005 км/с, чем при расчете D можно пренебречь. Тогда при толщине крышки ампулы 25 мм вторая ударная волна должна бы возникнуть через 12,5 мкс, что приведет к практически гладкому профилю. Полученные характеристики процесса в данной постановке эксперимента представлены в табл. 2.

Из сопоставления результатов опытов 3 и 6 (профили давления в обоих случаях гладкие) следует вывод: увеличение времени ударного сжатия при $p = 3,3$ ГПа не приводит к генерации новых полимерных цепей, но значительно увеличивает их длину, что свидетельствует о продолжении роста цепи с увеличением времени ударного сжатия. Это дает возможность полагать, что рост цепи ограничивается временем ударного сжатия. Кроме того, полученные данные снимают вопрос о влиянии остаточной температуры на процесс роста цепи в пост-эффекте, так как конечные давления, а соответственно и остаточные температуры в обоих сравниваемых случаях примерно одинаковы.

На основании заключения о том, что длина цепи определяется временем ударного сжатия данные табл. 2, где время ударного сжатия во всех опытах практически не отличается, свидетельствуют о том, что скорость роста цепи увеличивается с ростом давления ударной волны нагружения. Возможно, это связано с интенсивностью специфических межмолекулярных взаимодействий, характерных для ударно-волнового нагружения.

Давление в сочетании с определенной подвижностью молекул может приводить к изменению симметрии молекул триоксана [25], что может значительно снижать энергию активации присоединения молекулярного звена к растущей цепи [6]. Подтверждает это факт резкого отличия конформаций полимерных цепей, полученных при данном методе нагружения, от таковых при других методах твердофазной полимеризации триоксана [14]. Различия в конформациях наблюдаются также при различных условиях ударно-волнового нагружения [14]. Необходимо отметить, что при статическом сжатии до 4,2 ГПа, когда процесс полимеризации не осуществляется, деформация молекул триоксана со снятием давления исчезает [22]. Отличие конформаций цепей при ударном нагружении может свидетельствовать также о росте цепи под давлением. Кроме того, более интенсивная подвижность молекул с ростом давления нагружения должна приводить к более эффективному снятию напряжений в решетке и выводу растущего конца цепи из ловушки. Поэтому, несмотря на увеличение числа дефектов с ростом давления, происходит образование цепей большей длины.

В опытах 4 и 5 (см. табл. 2) по сравнению с опытами 1 и 2 наблюдается рост количества полимерных цепей, выхода полимера, но при этом происходит значительное уменьшение M_v . В отличие от других опытов, приведенных в табл. 2, в опытах 4 и 5 сжатое вещество подвергается воздействию второй ударной волны. Аналогичный профиль представлен на рис. 3, б. При этом, очевидно, значителен вклад состояния вещества во фронте второй ударной волны. В работах [22—24] указывается на то, что преобладающая часть дефектообразования происходит во фронте и растет с интенсивностью УВ. Можно полагать, что образование активных центров и деструкция полимерных цепей, связанные с разрывом химических связей, также определяются экстремальными энергетическими условиями во фронте, хотя четкие доказательства этого факта отсутствуют. Результаты опытов 4 и 5 определяются деструкцией химических связей и образованием других видов дефектов.

Не исключено, что значительное влияние оказывает деструкция полимерных цепей, образовавшихся до прихода второй УВ. Сделаем приблизительную оценку вероятности такой деструкции. При сопоставлении данных опытов 1 и 4 можно предположить, что изменения характеристик в опыте 4 определяются событиями, прошедшими за дополнительное время ударного сжатия. Разница по выходу и количеству образовавшихся цепей в этих случаях дает возможность примерно оценить M_v цепей, образующихся за дополнительное время: $M_v = 64 \cdot 10^3$. Молекулярный вес, который должен быть при этом в опыте 4, очень грубо оценивается как сумма парциальных вкладов по выходу полимера с $M_v = 644 \cdot 10^3$ и $64 \cdot 10^3$, что дает $M_v = 547 \cdot 10^3$. В эксперименте $M_v = 288 \cdot 10^3$, что подтверждает вероятность деструкции во второй УВ уже образовавшихся цепей.

Еще одним подтверждением влияния условий ударно-волнового нагружения на процесс полимеризации является воздействие ударных волн, многократно отраженных от дна и крышки ампулы (см. рис. 2, а). Время ударного сжатия то же, что и в постановке рис. 2, в. Характеристики процесса полимеризации отражены в табл. 3.

При сопоставлении опытов 4—6 и 7—9 видно, что многократное прохождение УВ накладывает свой отпечаток. Сравнение данных опытов 9 и 6 показывает, что, хотя в первом случае достигается более высокое конечное давление, генерация активных центров крайне мала, число образовавшихся цепей вдвое меньше. Очевидно, интенсивность межмолекулярных взаимодействий при однократном сжатии характеризуется энергией, достаточной для разрыва связей большего числа молекул, чем и определяется возникновение активных центров. Создание даже несколько

Таблица 3

Номер опыта	p, ГПа		Выход, %	η	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	Число полимерных цепей, 1/см ³
	входящая волна	конечное				
7	3,9	8,5	19,0	2,99	635	$2,62 \cdot 10^{17}$
8	3,3	7,0	11,0	3,25	924	$1,05 \cdot 10^{17}$
9	1,8	4,0	1,3	4,40	1130	$0,09 \cdot 10^{17}$

более высокого давления, чем при однократном сжатии, многократным нагружением (опыт 9) сводится к прохождению по образцу УВ значительно меньшей амплитуды, достаточных в основном лишь для возникновения подвижности молекул, которой можно приписать создание условий роста цепи. При этом, очевидно, снимаются напряжения в кристаллической решетке, происходит «отжиг» дефектов и выход растущего конца полимерной цепи из ловушки. Молекулярный вес в опыте 9 достигает оптимальной величины.

О роли подвижности, в частности о роли сдвиговой деформации, свидетельствует эксперимент, где деформация сдвига в значительной степени затруднена. Многократное нагружение до $p = 4,0$ ГПа пластины кристаллического триоксана толщиной 0,5 мм не привело к образованию полимера.

С увеличением давления многократного нагружения возникает сложная картина взаимодействия УВ, отраженных от продуктов взрыва и от дна и крышки ампулы. В данном случае, как и при однократном сжатии (см. табл. 2, опыты 4—6), с увеличением давления наблюдается тенденция к уменьшению M_v и росту количества полимерных цепей. Однако во всем диапазоне использованных давлений M_v значительно выше, чем при однократном сжатии. Удивительным является факт, что отраженная от продуктов взрыва вторая УВ характеризуется превалирующей деструкцией химических связей, а многократно отраженные от дна и крышки ампулы УВ приводят к превалирующей реакции присоединения (роста цепи). Можно полагать, что основную роль в реакции присоединения играют рост давления и определенная подвижность молекул, снижающие высоту энергетического барьера реакции. Как отмечалось выше, эксперимент свидетельствует об ускорении роста цепи с ростом давления. Прохождение второй УВ, отраженной от продуктов взрыва, в данной геометрии не приводит к увеличению давления по сравнению с восходящей УВ (см. рис. 3, б). При этом более явной становится реакция деструкции химических связей, а не рост цепи.

Необходимо отметить более мягкое действие многократного сжатия по сравнению с однократным. Как следует из табл. 2, 3, достижение даже более высоких конечных давлений многократным нагружением приводит к относительно низкому числу полимерных цепей и к большей их длине. Однако значительная длина цепи определяется не только более низкой дефектностью, а определенными условиями роста цепи. Из сравнений результатов опытов 5 и 8, 6 и 7 видно, что при многократном нагружении, несмотря на большее число цепей (а соответственно и дефектов), длина цепи намного выше. Чтобы объяснить такое увеличение длины цепи в пост-эффекте, необходимо предположить возникновение нового состояния монокристаллического триоксана, приводящего к увеличению длины цепи, несмотря на рост дефектности, определяющей обрыв цепи. Следовательно, чтобы иметь возможность отнести процесс роста цепи к пост-эффекту, необходимо предположить, что каждое из использованных в работе условий ударно-волнового нагружения переводит монокри-

сталл триоксана в новые, отличные друг от друга состояния, определяющие тот или иной результат, что не реально. Данные, полученные в работе [26], также подтверждают факт полимеризации кристаллического триоксана за времена ударного сжатия.

Твердофазная полимеризация кристаллического триоксана в условиях ударно-волнового нагружения значительно отличается от радиационной и каталитической в области «скачка». Если обычно «эффект скачка» в монокристалле не превышает по выходу 10% [12, 27], то при ударно-волновом нагружении он достигает 20%. Кроме того, условия нагружения приводят к образованию цепей существенно большей длины [12].

Данных по влиянию статического давления на твердофазную полимеризацию триоксана крайне мало. В работе [28] говорится о том, что увеличение давления до 300 атм уменьшает «эффект скачка» и скорость последующей полимеризации. Об этом же свидетельствуют и данные работы [29], где статическое давление достигало 15 ГПа.

Деформация сдвига при высоком давлении, по мнению авторов [25], в основном сводится к генерации активных центров. Информацию о влиянии наложения сдвига на скорость роста цепи и ее длину найти не удалось. Крайне малый выход полиоксиметилена [30] может быть связан со значительным разрушением кристаллической решетки, что подавляет рост цепи. В отличие от рассмотренных условий, условия ударно-волнового нагружения приводят к чрезвычайно высоким скоростям роста цепи и к образованию цепей значительной длины. За крайне малые времена нагружения M_v достигает $1130 \cdot 10^3$. Возможно, это определяется тем, что характер динамики молекул в рассматриваемом случае несколько иной, чем при давлении с наложением сдвига. Кроме того, в условиях ударно-волнового нагружения интенсивная подвижность молекул связана с чрезвычайно высокими скоростями возмущения молекул, о роли которых сказано выше.

Таким образом, использование для исследования процесса полимеризации при ударно-волновом нагружении мономера со свойствами, присущими кристаллическому триоксану, дало возможность установить:

1) полимеризация может осуществляться за времена ударного сжатия и не является пост-эффектом. Рост полимерной цепи при этом ограничивается временем ударного сжатия;

2) увеличение давления приводит к значительному ускорению роста полимерной цепи;

3) специфическая подвижность молекул в сочетании с давлением при прохождении УВ оказывает сильное влияние на процесс роста цепи;

4) на рост полимерной цепи в данных условиях оказывает влияние кристаллическая решетка и степень ее совершенства.

Сопоставление твердофазной полимеризации акриламида и триоксана дает возможность сделать заключение, что, несмотря на определенную универсальность использованного метода, каждый тип мономера характеризуется специфическими особенностями протекания процесса полимеризации. Эти особенности определяются химическим строением и физическим состоянием мономера.

Поступила в редакцию
27/X 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Адауров, В. И. Гольдманский, П. А. Япольский. ЖВХО, им. Менделеева, 1973. XVIII, 1.
2. Л. В. Бабарэ, А. Н. Дремин и др. ФГВ, 1969, 5, 4.
3. Л. В. Бабарэ, А. Н. Дремин и др. ВМС, 1967, 8.
4. Л. В. Бабарэ, С. В. Першин, В. В. Яковлев. Автореф. докл. II Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву. Ереван, 1969.

5. Г. А. Ададунов, И. М. Баркалов и др. Докл. АН СССР, 1965, 165, 851.
6. П. Ю. Бутягин. Усп. химии, 1971, XL, 11.
7. П. А. Япольский, Т. Н. Игнатович. ХВЭ, 1970, 4, 74.
8. Г. А. Ададунов, В. В. Густов и др.— В сб.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972.
9. А. Н. Михайлов. Канд. дис. ОИХФ АН СССР, 1968.
10. Г. А. Ададунов, В. В. Густов и др. ФГВ, 1972, 8, 4.
11. И. Н. Дулин, В. Н. Зубарев, А. Г. Казакевич. ХВЭ, 1969, 3, 372.
12. Н. С. Ениколопян, С. А. Вольфсон. Химия и технология полиформальдегида. М.: Химия, 1968.
13. А. А. Берлин, К. А. Богданова. ВМС, 1977, А17, 3.
14. Л. В. Бабарэ, Т. К. Гончаров и др. ВМС, 1974, А16, 5, 969.
15. В. П. Рощупкин, Н. С. Андреев, Т. К. Гончаров. ВМС, 1972, А14, 477.
16. Шапиро. Химия и технология полимеров, 1964, 4.
17. Хояши, Окамура. Химия и технология полимеров, 1964, 4.
18. В. А. Каргин, В. А. Кабапов. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1964, IX, 6.
19. М. А. Брук.— В сб.: Успехи химии полимеров. М., 1968.
20. Г. И. Канель. ВИНТИ, Деп. № 477—74.
21. И. М. Воскобойников, А. Н. Афанасенков, В. М. Богомоллов. ФГВ, 1967, 3, 4.
22. M. F. Rose. Bull. Amer. Phys. Soc., 1968, 13, 11.
23. В. С. Бацапов. ИФЖ, 1967, XII, 1.
24. B. Alder.— In.: Solids under pressure. 1963.
25. M. G. Bradbury, S. D. Hamman, M. Linton. Aust. J. chem., 1970, 23, 3.
26. А. Г. Казакевич, М. Ю. Мессинев, Г. А. Ададунов. ХВЭ, 1980, 14, 1.
27. S. Okamura, K. Hayashi, S. Kitanishi. J. Polym. Sci., 1962, 58, 925.
28. А. А. Жаров, А. А. Берлин, Н. С. Ениколопян. Докл. АН СССР, 1966, 167, 1087.
29. J. Osugi. Nippon Kagaku Zasshi, 1968, 89, 5.
30. В. М. Капустян, А. А. Жаров, Н. С. Ениколопян. Докл. АН СССР, 1968, 184, 627.

ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА В ЦЕНТРАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ ПРИ КАМУФЛЕТНЫХ ВЗРЫВАХ В КАМЕННОЙ СОЛИ

*С. В. Бобровский, В. М. Гоголев, Б. В. Замышляев,
В. П. Ложкина
(Ленинград)*

В [1—4] приводится ряд экспериментальных и теоретических результатов по механике и термодинамике взрывов в каменной соли. Эти данные дополняются теоретическими исследованиями [5] процесса формирования продуктов в полости взрыва в гидродинамической фазе и вопросов их остывания на примере силикатных грунтов.

В настоящей работе на основе данных [1—4] и уравнения состояния [6] строится приближенная модель формирования продуктов в полости взрыва при сильных взрывах в каменной соли, рассматривается динамика изменения состояния вещества в полости и окружающего грунта при их остывании за счет процессов молекулярной теплопроводности. Количественные оценки даются применительно к условиям взрывов «Гном» и «Салмон».

Физическая модель

Описание процесса формирования газообразных продуктов в полости взрыва на гидродинамической стадии можно представить в виде следующей приближенной физической модели. В процессе распространения