

ОБ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МОНОМЕРОВ
ПРИ УДАРНОМ СЖАТИИ

Г. А. Ададуров, А. Н. Дремин, А. Н. Михайлов
(Москва)

Изучению проводимости некоторых органических и неорганических веществ в условиях ударного сжатия посвящены работы [1—3]. В работе [1] показано, что кристаллический CsJ и прессованные образцы из J_2 , CsBr, Cs, $LiAlH_4$ при воздействии ударных волн до давлений 250 кбар уменьшают свое сопротивление до нескольких сотен ом. Тефлон и прессованные образцы из NaCl в этих условиях не показали уменьшения сопротивления. В экспериментах с парафином и плексигласом было показано, что при давлениях во фронте ударной волны ~ 1000 кбар [2] их электропроводность приближается к электропроводности металлов. Применение более чувствительной схемы позволило на кристаллическом NaCl получить зависимость электропроводности от температуры в условиях ударного сжатия, начиная с давлений 100 кбар [3].

В настоящей работе объектом исследования был выбран триоксан — один из мономеров, образующих полимер при ударном сжатии [4, 5]. Для измерения проводимости использовалась схема с повышенной чувствительностью, близкая к схеме, примененной в [3]. Схема сборки для измерения проводимости показана на рис. 1. Измерялась проводимость

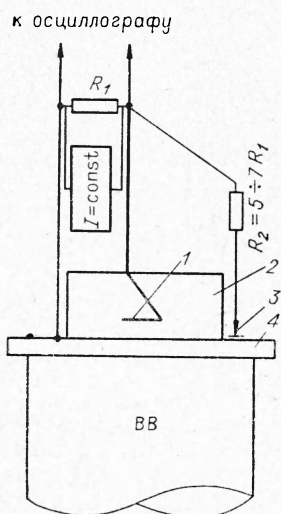


Рис. 1. Схема сборки для измерения электропроводности.

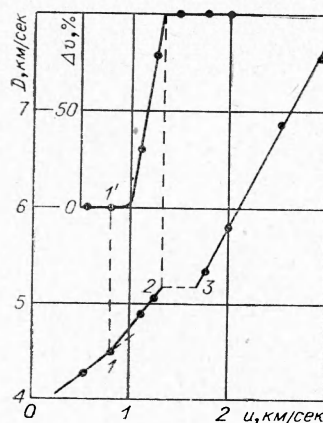


Рис. 2. Динамическая сжимаемость и электропроводность триоксана.

слоя исследуемого вещества между датчиком 1 из медной фольги (толщина 0,05 мм, квадрат 10×10 или круг Ø 10 мм) и металлическом диске 4 из Al, который одновременно служит генератором ударной волны известной амплитуды. Ударная волна создавалась детонацией заряда, подрываемого взрывной линзой, дающей плоскую детонационную волну. Давления ударных волн варьировались изменением плотности или состава заряда. Размеры сборок и времена измерения подбирались таким образом, чтобы исключить боковые разгрузки и чтобы весь слой вещества между датчиками можно было считать сжатым примерно до одного давления в течение времени измерения. Толщина таблетки, в которой измерялась проводимость, была около 5 мм.

Для того чтобы знать момент подхода ударной волны к датчику 1 (см. рис. 1), ставился специальный датчик 3, дающий на осциллограмме отметку времени выхода ударной волны из экрана. Его можно ставить и в сечении датчика 1. Если датчик 3 расположен так, как показано на рис. 1, то время, необходимое для подхода ударной волны к датчику 1, рассчитывалось из ударной адиабаты вещества. Изменение падения напряжения на сопротивлении R_1 при возникновении проводимости записывалось на осциллографе.

Для того чтобы знать давление ударного сжатия и скорость ударных волн в образце, методом отражения [6] была снята ударная адиабата триоксана на образцах толщиной 5 мм начальной плотности $\rho_0 = 1,40 \text{ г/см}^3$ в области от 20 до 320 кбар (рис. 2). Как было показано в работе [7], области полимеризации отвечает участок кривой между точками 1—2, участок 2—3 отвечает деструкции и разложению образующегося здесь же полимера. На этом же рисунке вверху показана кривая зависимости проводимости триоксана при различных степенях ударного сжатия. Проводимость выражена в относительных единицах падения напряжения на сопротивлении R_1 , так как точное выражение проводимости вещества в этих условиях в обычных единицах затруднительно, о чем будет говориться ниже. Точка 100% Δv на оси ординат отвечает настолько большой проводимости образца, что на осциллограммах она воспринимается как короткое замыкание сопротивления R_1 .

Данные рис. 2 показывают, что заметная проводимость появляется, начиная с ударного сжатия, соответствующего массовой скорости вещества за фронтом ударной волны $u \sim i \text{ км/сек}$ ($p \sim 50 \text{ кбар}$). С повышением параметров ударного сжатия проводимость увеличивается и при $u = 1,30 \text{ км/сек}$ ($p = 100 \text{ кбар}$) достигает своей предельной величины, разрешаемой предлагаемым измерительным устройством. Из рис. 2 видно, что появление проводимости и процесс полимеризации наблюдаются в одной и той же области параметров сжатия. Небольшое расхождение по u точек 1 и 1' может обуславливаться слабым разрешением измерительной схемы при очень малой проводимости вещества. Возникновение проводимости совпадает по времени (с точностью до 0,015–0,035 мксек) с рассчитанным временем подхода ударных волн к датчику 1 (см. рис. 1). Это означает, что в пределах данной точности проводимость появляется сразу при подходе ударной волны к датчику, без заметных задержек во времени.

Надо отметить, что измерения проводимости и сжимаемости триоксана производились на прессованных таблетках. Триоксан является легко прессуемым веществом, и плотность используемых образцов ($\rho_0 = 1,40 \text{ г/см}^3$) весьма близка к монолиту. Уже при слабых давлениях прессования плотность образцов достигает своей предельной величины и в дальнейшем остается постоянной. Но в проводимость образца может внести некоторый вклад проводимость даже незначительного количе-

ства воздуха в порах прессованной таблетки. Ясно, что воздух в порах, ионизованный при ударном сжатии, проводит электрический ток, но это не может обеспечить появления проводимости, когда поры окружены изолятором и не соединены друг с другом. Если вещество обладает невысоким динамическим пределом текучести и уже при слабых ударных нагрузках сжимается пластически, то воздух оказывается в виде пузырьков, заключенных в жидкости, и появление проводимости такого образца может быть связано лишь с проводимостью самого вещества.

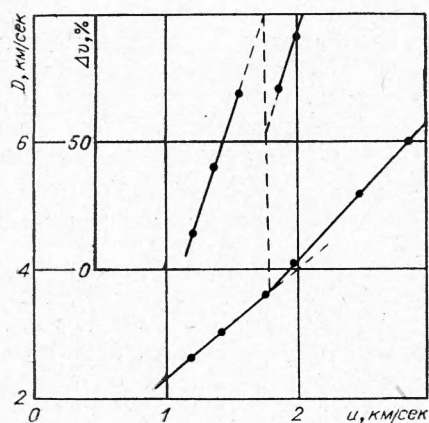


Рис. 3. Динамическая сжимаемость и электропроводность окиси магния.

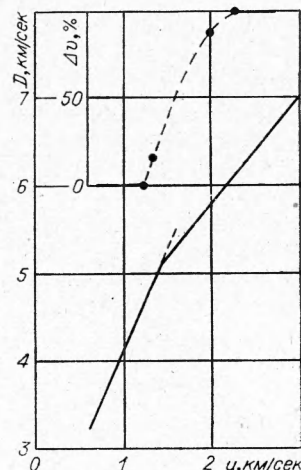


Рис. 4. Динамическая сжимаемость и электропроводность парафина.

В то же время у прочных веществ при низких давлениях (до перехода к пластическому сжатию) проводимость образцов может быть обусловлена проводимостью воздуха в порах, соединенных друг с другом каналами между частицами вещества. В этом случае должно наблюдаться резкое падение величины проводимости при переходе к пластическому сжатию. Для проверки этого предположения была изучена проводимость MgO — вещества с высоким пределом текучести. Это подтверждается тем, что даже при давлении $\sim 10^4$ атм плотность прессованных образцов достигает лишь $\sim 55\%$ от плотности монолита, равной $3,70$ г/см³.

На рис. 3 приведена ударная адиабата и результаты по измерению проводимости образцов MgO с начальной плотностью $1,94$ г/см³. Ударная адиабата претерпевает излом при $D=3,60$ км/сек, $u=1,76$ км/сек и $p=123$ кбар. Излом наблюдается при ударном сжатии, когда достигается плотность $3,79$ г/см³, близкая к плотности монокристалла. До этих параметров ударного сжатия частички окиси магния разрушались или текли лишь в местах наибольших концентраций напряжений (границы, острые выступы). При давлении, соответствующем излому адиабаты, напряжения, превышающие предел текучести MgO , достигаются на всех местах контакта частиц. Это приводит к полному смыканию всех пор. В этих условиях воздух оказывается в виде пузырьков в жидкости и из-за сильного адиабатического сжатия занимает очень незначительный объем от общего.

Из рис. 3 видно, что проводимость возрастает с увеличением степени сжатия в области $u=1,10$ – $1,60$ км/сек и затем скачком падает. При дальнейшем увеличении давлений ударного сжатия она опять возрастает. Действительно, проводимость вещества при ударном сжатии,

близком к условиям, когда превосходит предел текучести, резко падает и в дальнейшем уже обусловлена как проводимостью самого вещества, так и, возможно, исходным вкладом проводимости воздуха. Отметим, что несколько качественных опытов были проведены при начальной плотности окиси магния $1,50 \text{ г/см}^3$. Ударная адиабата и результаты по измерению проводимости имеют подобный вид, причем резкое падение проводимости при достижении излома на ударной адиабате выражено сильнее, так как этот переход достигается при меньших давлениях и проводимость самого MgO еще не так велика.

Таким образом, воздух в порах прессованного образца может в какой-то степени исказить результаты измерения проводимости при ударном сжатии. Тем не менее воздух, заключенный в порах непроводящего вещества, при его пластическом сжатии не может показать наличие проводимости. Поэтому, несмотря на то, что появление проводимости триоксана в области давлений полимеризации и качественный вид зависимости ее от давлений не вызывают никаких сомнений, о численной величине этой проводимости говорить нельзя, пока не будет учтен вклад проводимости воздуха (хотя здесь он и не может быть значительным из-за малой пористости образца). Это относится и ко всем другим прессованным образцам веществ, проводимость которых изучалась ранее.

В качестве возможного объяснения процесса ударной полимеризации [5] приводилась гипотеза коллективного возбуждения, выдвинутая Н. Н. Семеновым [8]. В этой гипотезе предполагается, что в кристаллических мономереях имеются определенным образом расположенные заготовки молекул с объединенными электронными уровнями. Энергия, выделившаяся в элементарном акте реакции полимеризации передается следующим молекулам и по такой энергетической цепи будет распространяться очень быстрая и практически безактивационная реакция, обрывающаяся лишь на дефектах решетки.

Твердые мономеры, как и их полимеры, обычно представляют собой диэлектрики. В то же время при перестройках решеток, при образовании ионов или радикалов, которые могли бы инициировать реакцию полимеризации, при возникновении единых электронных уровней из-за совершенствования кристаллических решеток при ударном сжатии, можно было бы ожидать появления проводимости.

Действительно, из приведенных выше экспериментальных результатов для триоксана видно, что при одних и тех же параметрах ударного сжатия имеет место ударная полимеризация и резкое возрастание проводимости. Оба процесса наблюдаются во фронте, или в непосредственной близости за фронтом ударной волны. Можно думать, что такое совпадение условий появления этих двух процессов может подтверждать высказанные выше предположения об изменении физического состояния мономера при ударном сжатии. Но в настоящий момент нельзя совершенно однозначно сказать, что эти явления — суть две стороны одного процесса. Не исключена вероятность того, что они могут оказаться не связанными друг с другом или связанными не так, как предполагается в настоящей работе. Проводимость может явиться следствием термического нагрева вещества при ударном сжатии или ударной полимеризации, которая идет с выделением энергии.

Проводимость органических веществ при ударном сжатии может оказаться связанной еще с какими-то процессами. На рис. 4 приведены данные по измерению проводимости и ударная адиабата парафина. Ударная адиабата взята из работы [9]. Видно, что при ударных сжатиях, приблизительно соответствующих излому адиабаты ($p=65 \text{ кбар}$), по-

является проводимость. Какого типа фазовый переход в парафине выражается в изломе его ударной адиабаты, пока не выяснено. Возможно там идет деструкция длинных молекул. На то, что это вполне возможно, указывалось в работе [10], а также следует из настоящих исследований, в которых изучалось действие ударного сжатия на такие полимеры, как полиэтилен, полипропилен, полиметилметакрилат. Анализ сохраненных после ударного воздействия образцов этих полимеров показал значительное уменьшение молекулярного веса образцов, тем большее, чем выше амплитуда ударного сжатия.

Таким образом, вопрос о связи проводимости с явлением ударной полимеризации, наблюдающейся в том же интервале давлений, что установлено в настоящей работе, требует дальнейшего исследования.

Авторы выражают благодарность С. В. Першину, совместно с которым была получена ударная адиабата окиси магния.

*Поступила в редакцию
15/VIII 1966*

ЛИТЕРАТУРА

1. В. J. Alder, R. N. Christian. Phys. Rev., 1956, 104, 550.
2. А. А. Бриш, Н. С. Тарасов, В. А. Цукерман. ЖЭТФ, 1960, 38, 1, 22.
3. Л. В. Альтшулер, Л. В. Кулешов, М. Н. Павловский. ЖЭТФ, 1960, 39, 16.
4. Г. А. Ададулов, И. М. Баркалов и др. Высокомолекулярное соединение, 1965, 7, 1, 180.
5. Г. А. Ададулов, И. М. Баркалов и др. Докл. АН СССР, 1965, 165, 4, 851.
6. Л. В. Альтшулер, С. В. Кормер, Н. И. Бражник. ЖЭТФ, 1958, 34, 886.
7. В. А. Веретенников, А. Н. Дремин, А. Н. Михайлов. ФГВ, 1966, 4.
8. Н. Н. Семенов. Химия и технология полимеров. 1960, 7—8, 196.
9. А. Н. Дремин, И. А. Карпунин. ПМТФ, 1960, 3, 184.
10. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский и др. Докл. АН СССР, 1966, 167, 5, 1077.