

## РЕАКЦИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ НАГРУЖЕНИИ

*Л. В. Бабарэ, А. Н. Дремин, В. П. Роцупкин*

*(Черноголовка)*

Прохождение ударной волны (УВ) часто приводит к ускорению химических реакций органических соединений в конденсированной фазе. При этом некоторые из них протекают специфическим путем [1, 2]. Своеобразное возмущение вещества, которое осуществляется УВ, очевидно, приводит к необычному состоянию органических молекул, что и отражается на протекании химических реакций. Изучение этого состояния — предмет данного сообщения.

Следует отметить, что было бы очень хорошо иметь возможность наблюдать за состоянием вещества и теми процессами, которые в нем происходят непосредственно за времена действия УВ на вещество. Однако пока такой возможности нет. Основным источником сведений о процессах в ударно-сжатом веществе сейчас является исследование образцов после воздействия на них УВ. Поэтому выбор химической реакции и условий ударно-волнового нагружения для исследования таких процессов, естественно, должен быть сделан таким образом, чтобы тот или иной эффект проявлялся наиболее сильно. Для этого необходимо, чтобы:

а) выбранная химическая реакция осуществлялась за времена действия ударного сжатия и не являлась постэффектом;

б) на состояние молекул и характеристики конечных продуктов реакции заметно влияли условия ударно-волнового нагружения.

Наиболее подходящая реакция с точки зрения приведенных рассуждений — полимеризация монокристаллического триоксана, которая имеет пространственно-анизотропный характер [3—8]. Кристаллическая решетка триоксана является как бы «заготовкой», где молекулы удобно расположены для присоединения друг к другу в процессе полимеризации. Кристаллическая решетка образующегося полимера соответствует кристаллической решетке исходного мономера, поэтому состояния молекул мономера, возникающие в связи с деформацией кристаллической решетки при прохождении УВ, должны повлиять на характеристики реакции полимеризации (выход полимера, количество полимерных цепей, их длина), а также на конформацию полимерных цепей, изменения которой легко регистрируются методом ИКС [9].

В соответствии с приведенными особенностями твердофазной полимеризации триоксана аморфизация кристаллической решетки или фазовый переход должны полностью подавлять процесс, что и наблюдается экспериментально [3—8]. Реакция полимеризации монокристаллического триоксана удобна для исследования еще и потому, что при этом образуется линейный и полностью растворимый полимер, что дает возможность точно определять количество образовавшихся цепей и их длину.

Проведение экспериментов по ударно-волновому нагружению монокристаллических образцов триоксана показало, что, несмотря на незначительную энергию решетки молекулярного кристалла [10], ее полная аморфизация не происходит, а, вероятно, образуются блоки, в которых осуществляется процесс полимеризации. Совершенство исходной кристаллической решетки триоксана положительно сказывается на процессе роста полимерной цепи как в обычных условиях, так и в условиях нагружения, при этом цепь растет вдоль кристаллографических осей С и Аз [11, 14]. Экспериментально показано, что характеристики образующегося полимера находятся в прямой зависимости от амплитуды и длительности УВ [12—15]. При одном и том же начальном давлении, но

Таблица 1

Номер образца	Расположение кристаллических осей относительно фронта УВ		Выход, %	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	Число полимерных цепей, $1/\text{см}^3$
	С	Аз			
1	0	62°	1,5	832	$0,16 \cdot 10^{17}$
2	90°	28°	5,9	447	$1,15 \cdot 10^{17}$
3	28°	90°	5,8	478	$1,04 \cdot 10^{17}$
4	45°	—	5,0	448	$0,96 \cdot 10^{17}$

Примечание. 1. Условия экспериментов: монокристалл триоксана, однократное сжатие,  $p=3,9$  ГПа. 2.  $\bar{M}_v$  — средневязкостная молекулярная масса рассчитывалась по формуле  $[\eta]=4,4 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_v^{0,66}$  [5], где  $[\eta]$  — характеристическая вязкость определялась вискозиметрически. В качестве растворителя применялся диметилформамид при  $T=150^\circ\text{C}$ .

действия наряду с количеством цепей приводит также к их удлинению.

Поскольку цепи образуются в основном за время действия волны [13], приведенный факт означает, что давление ускоряет их рост. Одной из причин этого ускорения может быть деформация молекул мономера, которая, как известно, меняет реакционную способность молекул, уменьшая активационный барьер процесса [16].

Предположение о том, что молекулы мономера под действием УВ находятся в деформированном состоянии, подтверждается результатами экспериментов, в которых при одних и тех же условиях ударно-волнового нагружения образцы монокристаллического триоксана ориентировались различным образом относительно фронта волны [11, 14, 15]. Оказалось, что ИК-спектры полимерных продуктов из образцов, различно сориентированных по отношению к ударному фронту, показывают качественные различия в конформациях полимерных цепей для всех рассматриваемых случаев ориентации<sup>1</sup>, указанных в табл. 1 (данные для образцов всех таблиц — усредненный результат 2—3 опытов) (рис. 1). Если бы полимеризация осуществлялась после прохождения волны (т. е. это было бы постэффектом ударно-волнового воздействия на мономер), то полученные полимеры не имели бы конформационных различий. Известно, что при статическом сжатии (до 4,2 ГПа), когда процесс полимеризации не проходит, деформация молекул кристаллического триоксана, регистрируемая методом ИКС непосредственно в ячейке сжатия, со снятием давления исчезает [17]. Таким образом, конформационные различия в ИК-спектрах означают, что во время роста полимерной цепи молекулы мономера были сформированы в разных ударно-сжатых образцах неодинаково, что и фиксировалось при присоединении мономера к растущей цепи в сформированной кристаллической матрице под давлением.

Обнаруженные конформационные различия, которые, очевидно, определяются геометрией и степенью деформации молекул мономера, коррелируют с другими характеристиками образовавшегося полимера: выходом, длиной и количеством полимерных цепей.

Из всех образцов, указанных в табл. 1, ИК-спектр первого образца (см. рис. 1) наиболее близок к расчетному для классической спирали полиоксиметилена (полимер триоксана), лишенной каких-либо напряжений. По сравнению с другими образцами здесь наблюдается наименьший выход полимера, образуется минимальное количество цепей, но наибольшей длины. ИК-спектры (см. рис. 1) образцов 2, 3, 4 в зависимости от особенностей их расположения по отношению к фронту волны характеризуются различной степенью уширения полос поглощения в области

<sup>1</sup> Образующиеся конформации метастабильны и легко поддаются отжигу.

различном градиенте давления за фронтом волны образуется одинаковое количество полимерных цепей, однако с увеличением времени спада давления растет длина цепи, что свидетельствует о росте цепи за время действия УВ. Следовательно, этот процесс не является постэффектом [12—15].

Увеличение давления УВ при одинаковом времени ее

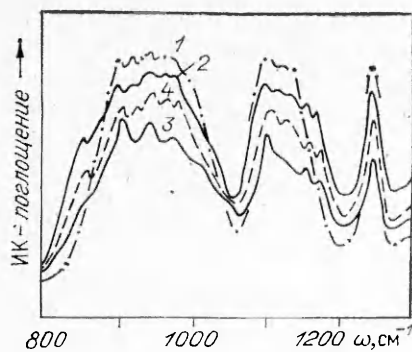


Рис. 1. ИК-спектры полиоксиметилена, полученного при однократном ударном сжатии монокристаллических образцов триоксана с различным расположением кристаллографических осей относительно фронта УВ.

1 — ось С перпендикулярна плоскости фронта УВ; 2 — ось Аз перпендикулярна плоскости фронта УВ, ось С под углом 28°; 3 — ось С параллельна плоскости фронта УВ; 4 — ось С под углом 45° относительно плоскости фронта УВ.

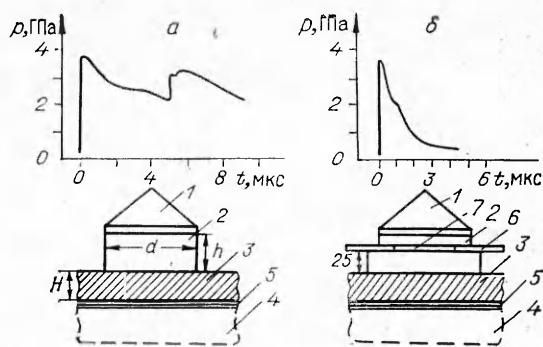


Рис. 2. Эволюция временного профиля УВ в различных условиях ударно-волнового нагружения.

а) генерирование УВ накладным зарядом ВВ; б) генерирование УВ алюминиевым ударником. 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 пластина; 6 — исследуемое вещество; 7 — марганцевый датчик.

903, 938, 1097 и 1238  $\text{см}^{-1}$ , которые, согласно [18], относятся к скелетным колебаниям цепи  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  в форме спирали 9/5 с гош-конформацией звеньев и углом внутреннего вращения  $77^\circ$ . Кроме того, в различных сочетаниях появляются новые полосы с частотами колебаний 850, 920, 970, 1030, 1130 и 1150  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к совершенно новой метастабильной конформации. Такой вид ИК-спектров свидетельствует о возникновении конформаций, характеризующих значительное напряжение образовавшихся полимерных цепей.

В отличие от первого для всех остальных образцов наблюдается значительный рост количества образовавшихся полимерных цепей при одновременном сокращении их длины. Это можно связать с более интенсивной деструкцией молекул мономера, приводящей к увеличению как активных центров полимеризации, так и активных частиц, обрывающих полимерную цепь. Следовательно, деформация мономера, действительно, коррелирует с их деструкцией.

По сравнению с первым в последующих образцах наблюдается также и увеличение выхода полимера, которое может происходить не только за счет роста количества одновременно растущих полимерных цепей, но и за счет ускорения роста цепей вследствие деформации молекул мономера. Подтверждением этому может быть, с одной стороны, отмеченное выше увеличение длины цепей с ростом давления ударного сжатия, с другой — зависимость скорости образования полимера и напряженности возникающих цепей от скорости спада давления. Во втором случае сравниваемые образцы подвергались воздействию УВ с одинаковым давлением в ударном скачке, но с различным временем его спада. Временные профили УВ в сопоставляемых экспериментах представлены на рис. 2, заимствованном из [12].

Сравнение выхода<sup>2</sup> полимера при изменении давления от  $\sim 3,3$  до  $\sim 5,5$  ГПа показывает, что при быстром спаде давления выход увеличивается в 11 раз (сравнивается выход в образцах 5 и 7 из табл. 2), а при медленном лишь в 5 раз (выход в образцах 8 и 10), несмотря на

<sup>2</sup> Сравнение проводилось по выходу, а не по длине и количеству полимерных цепей потому, что в данной постановке эксперимента при более медленном спаде давления увеличение амплитуды УВ до  $\sim 5,5$  ГПа сопровождается возникновением в образце отраженной волны, вызывающей деструкцию цепей, образующихся во входящей УВ [12].

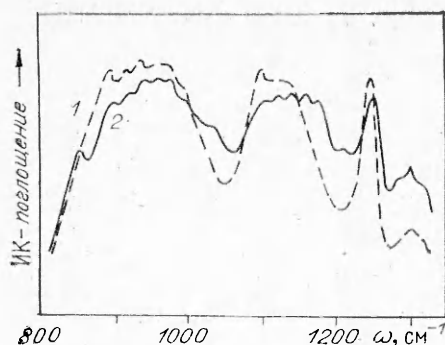


Рис. 3. ИК-спектры полиоксиметилена, полученного при однократном ударном сжатии монокристаллического образца триоксана с расположением оси С перпендикулярно плоскости фронта УВ. 1 — медленный спад давления в фазе разгрузки; 2 — быстрый спад давления в фазе разгрузки.

Таблица 2

Номер образца	p, ГПа	Выход, %	[η]	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	Число полимерных цепей, 1/см <sup>3</sup>
5	5,3	6,8	3,00	644	0,93 · 10 <sup>17</sup>
6	4,4	3,4	2,34	422	0,67 · 10 <sup>17</sup>
7	3,5	0,6	1,60	248	0,2 · 10 <sup>17</sup>
8	5,5	8,2	1,51	228	3,16 · 10 <sup>17</sup>
9	3,9	4,5	2,22	408	0,96 · 10 <sup>17</sup>
10	3,3	1,5	2,95	528	0,2 · 10 <sup>17</sup>

Примечание. 5—7 — быстрый спад временного профиля, 8—10 — медленный спад [12].

более быстрый рост количества полимерных цепей. Из сопоставления ИК-спектров (рис. 3) образцов 5 и 8 видно, что быстрый спад давления характеризуется увеличением числа полос метастабильной конформации, которая возникает в результате большей степени деформации молекул мономера. Очевидно, при медленном спаде давления деформационные напряжения молекул успевают частично отрелаксировать еще до образования из них полимерной цепи, что и определяет снижение скорости ее роста. Таким образом, деформационное состояние молекул мономера влияет как на скорость роста полимерной цепи, так и на иницирующую стадию процесса полимеризации — образование активных центров, возникновение которых определяется деструкцией молекул мономера.

Если рост цепи осуществляется в течение времени действия УВ, то возникновение активных центров (реакцию деструкции) можно связать с действием фронта волны на основании следующих фактов. В экспериментах, где амплитуды ударного скачка одинаковы, а время действия волны различно (см. рис. 2), образуется одинаковое количество полимерных цепей, но их длина различается в соответствии со временем их роста (сравниваются образцы 7 и 10 из табл. 2). Возникновение одинакового количества полимерных цепей соответствует примерно одинаковому количеству активных центров, а следовательно, и одинаковой деструкции, которая коррелирует со степенью деформации молекул.

Действие фронта УВ вызывает различия в деформации молекул мономера в опытах, которые отличаются лишь ориентацией упаковок молекул в монокристалле относительно фронта волны. Фиксация деформационных различий при росте полимерных цепей означает, что полимеризация проходит в неизотропно сдеформированной кристаллической решетке. Дело в том, что динамическая прочность монокристалла триоксана, как и практически всех молекулярных кристаллов органических соединений, существенно меньше амплитуд УВ, используемых в настоящих экспериментах (~3 ÷ 6 ГПа). Следовательно, при сжатии в ударном скачке материал должен течь или дробиться на блоки, которые смещаются друг относительно друга. При этом должны были бы возникать жидкие прослойки, обеспечивающие гидростатическое (изотропное) сжатие блоков. В случае триоксана это привело бы к тому, что различная ориентация образцов не должна бы влиять на процесс полимеризации. Поскольку результаты говорят об обратном, создается впечатление, будто триоксан в ударной волне обладает определенной прочностью, поэтому возникающие напряжения в различно сориентированных монокристаллических образцах различны и сдеформированы они неизотропно. Однако это лишь предположения и вопрос остается открытым.

Таким образом, проведенное сопоставительное рассмотрение экспериментальных данных показало, что молекулы триоксана при ударно-

волновом нагружении ( $\sim 3-6$  ГПа) находятся в сдеформированном состоянии. Это состояние ускоряет все стадии процесса полимеризации, проходящей за время действия УВ. Активные центры процесса полимеризации образуются при частичной деструкции молекул мономера в ударном скачке.

Поступила в редакцию 4/X 1982

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Ададунов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский и др. Докл. АН СССР, 1965, 165, 851.
2. А. Н. Дремин, О. Н. Бреусов. Природа, 1972, 12, 10.
3. К. Я. Hayashi, S. Okamura. Makromol. Chem., 1961, 47, 230, 237.
4. Y. Carazzolo, S. Lighissa, M. Mammi. Makromol. Chem., 1963, 60, 171.
5. Н. С. Ениколопан, С. А. Вольфсон. Химия и технология полиформальдегида. М.: Химия, 1968.
6. Хауани, Окамура. Химия и технология полимеров, 1964, 4, 89.
7. В. А. Каргин, В. А. Кабанов. ЖВХО им. Менделеева, 1964, IX, 602.
8. Окамура, Нисии. Хаяси. Химия и технология полимеров, 1964, 2, 82.
9. В. П. Роцупкин, Н. С. Андреев, Т. К. Гончаров. ВМС, 1972, А 14, 477.
10. А. И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
11. Л. В. Бабарэ, Г. К. Гончаров, А. Н. Дремин и др. ВМС, 1974, А 16, 969.
12. Л. В. Бабарэ. ФГВ, 1981, 17, 4, 113.
13. Л. В. Бабарэ. Детонация (матер. II Всес. совещ. по детонации). Вып. II. Черноголовка, 1981.
14. Л. В. Бабарэ, А. Н. Дремин, С. В. Першин, В. В. Яковлев.— В кн.: Докл. Междунар. конф. по использованию взрыва в химической промышленности. СССР, Пардубице, 1970.
15. A. N. Dremin, L. V. Babare. AIP Conference Proceedings N 78 «Shock Waves in Condensed Matter — 1981». American Institute of Physics. New-York, 1982.
16. П. Ю. Бутягин. Усп. химии, 1971, XL, 11, 1936.
17. M. Bradbury, S. Hamman, M. Linton. Austral. J. Chem., 1970, 23, 511.
18. A. Tadakoro, M. Kobayashi, V. Kavagushi e. a. J. Chem. Phys., 1968, 38, 703.

### О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ДЕТОНАЦИИ ПЛОСКИХ ЗАРЯДОВ УГЛЕНИТА Э-6 ПРИМЕНИТЕЛЬНО К СВАРКЕ ВЗРЫВОМ

В. М. Оголихин

(Новосибирск)

В настоящее время для сварки материалов взрывом применяется довольно ограниченный круг ВВ, выпускаемых отечественной промышленностью. Это объясняется тем, что ВВ, применяемые при сварке материалов взрывом, отличаются по скорости детонации, удобству использования и т. д. от ВВ, используемых в горном деле и других областях. Для сварки материалов взрывом желательно, чтобы скорость детонации  $D$  была меньше скорости звука в свариваемых материалах  $D < c$ . Взрывчатое вещество не должно обладать высокой бризантностью, приводящей к разрушению свариваемых материалов, а также стабильно детонировать в зарядах различной толщины и легко принимать требуемую конфигурацию в зарядах.

Широкое применение при сварке материалов взрывом находят насыпные ВВ на основе аммонитов, в которые для снижения скорости детонации и бризантности вводят добавки в виде аммиачной селитры, различных солей и других компонентов [1, 2]. Отечественной промышленностью налаживается выпуск ВВ АТ-1 и АТ-2 специально для сварки материалов взрывом. Это порошкообразные смесевые ВВ на основе аммонита 6ЖВ и аммиачной селитры, приготовляемые в промышленных условиях.

Основными недостатками ВВ, применяемых при сварке материалов взрывом, являются нестабильность скорости детонации зарядов ВВ, за-