

* * *

1. Исследованы необратимые изменения кварцевого стекла после воздействия ударных волн различной интенсивности.

2. Подтверждено, что необратимое уплотнение стекла начинается после достижения порогового значения пикового давления (100 кбар), а степень уплотнения проходит через максимум (~ 210 кбар).

3. Следует отличать два вида уплотнения кварцевого стекла:

а) «истинное» (до ~ 617 кбар), исчезающее в результате отжига при 800°C ;

б) «кажущееся», вызванное загрязнением кварцевого стекла материалом ампул сохранения, и не исчезающее при отжиге.

4. Подтверждена повышенная склонность уплотненных стекол к кристаллизации при отжиге. В уплотненных стеклах, полученных ударным сжатием, обнаружена частичная кристаллизация кварца.

*Поступила в редакцию
12/X 1973*

ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Bridgman, J. Simon. J. Appl. Phys., 1953, 24, 4, 405.
2. H. M. Cohen, R. Roy. J. Am. Cer. Soc., 1962, 45, 8, 898.
3. G. C. Kennedy et al. Am. J. Sci., 1962, 260, 501.
4. H. Graig. J. Geophys. Res., 1969, 74, 20, 4910.
5. E. B. Christiansen et al. J. Am. Cer. Soc., 1962, 45, 4, 172.
6. J. D. Mackenzie. J. Am. Cer. Soc., 1963, 46, 10, 461.
7. J. D. Mackenzie. J. Am. Cer. Soc., 1963, 46, 10, 470.
8. J. E. Neely, J. D. Mackenzie. J. Mat. Sci., 1968, 3, 603.
9. P. M. Bell, E. C. Chao. Carnegie Inst. Wash. Yr. Book, 1969, 68, 336 (цит. по [13]).
10. J. Viard. Compt. Rend., 1959, 249, 820 (цит. по [11]).
11. J. Wackerly. J. Appl. Phys., 1962, 33, 3, 922.
12. R. G. McQueen. J. Geophys. Res., 1963, 68, 8.
13. R. V. Gibbons, T. J. Ahrens. J. Geophys. Res., 1971, 76, 23.
14. I. Arndt, U. Hornemann, W. F. Müller. Phys and Chem. Glasses, 1971, 12, 1, 1.
15. А. А. Дерибас, Н. Л. Добрецов и др. Докл. АН СССР, 1966, 168, 3, 665.
16. А. В. Ананьин, О. Н. Бреусов. ФГВ, 1974, 10, 2.
17. E. R. Lippincott, A. V. Valkenburg et al. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1958, 61, 1, 61.

УДК 539.89+532.593

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРЕВРАЩЕНИЕ АКРИЛОНИТРИЛА ПРИ ВЫСОКИХ ДИНАМИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В. В. Якушев, С. С. Набатов, О. Б. Якушева
(Москва)

Воздействие ударных волн на конденсированные органические вещества широко исследуется как для изучения химических превращений и инициирования детонации взрывчатых веществ, так и с целью получения новых, в частности высокомолекулярных, химических соединений [1—6]. В последнем случае обычно ограничиваются анализом образцов, сохраненных в специальных металлических ампулах после взрывного воздействия, что не позволяет судить о состоянии вещества непосредственно вблизи фронта ударной волны (ФУВ) в области высоких давлений и температур. Между тем, знание этого состояния необходимо как для правильной интерпретации результатов экспериментов по сохранению, так и для выяснения природы быстрых превращений, идущих в органических веществах за ФУВ [7—10].

В настоящее время применительно к условиям взрывного эксперимента разработан ряд методов, позволяющих изучать с разрешающим временем порядка 10^{-7} с электрические [11—14] и оптические [9, 15] свойства веществ вблизи ФУВ. Совместное применение подобных методов, наряду с изучением динамической сжимаемости [16], дает возможность провести более или менее всестороннее исследование состояния органических веществ при высоких динамических давлениях.

Одним из наиболее интересных объектов для такого изучения является акрилонитрил. Как показано в [5], сохраненный после взрывного воздействия акрилонитрил содержит до 30% полимерных соединений различного строения.

В настоящей работе проведено комплексное изучение динамической сжимаемости, прозрачности в видимой области спектра, электропроводности, диэлектрической проницаемости и ударной поляризации акрилонитрила при давлениях до 10,7 ГПа. Особое внимание уделено изучению природы обнаруженного в акрилонитриле при 4,3 ГПа превращения, предварительные данные о котором сообщены в [17]. Результаты ударно-волновых экспериментов сопоставлены с опытами по сохранению.

В экспериментах использовался акрилонитрил марки «ч», перегнанный над пятиокисью фосфора. Начальная плотность составляла 0,806 Мг/м³.

Динамические давления в образцах создавались при помощи взрывной системы, состоящей из генератора плоской детонационной волны и заряда взрывчатого вещества высотой 120 м и диаметром 80 мм. Исследуемое вещество отделялось от заряда 8-миллиметровым металлическим экраном того же диаметра. Давление в жидкости изменялось подбором состава и плотности взрывчатого вещества, а также материала экрана. Для электрических и временных измерений применялся двухлучевой осциллограф ОК-33 конструкции ИФЗ АН СССР.

Динамическая сжимаемость

Данные по динамической сжимаемости (ударная адиабата) устанавливают связь между давлением p в веществе за ФУВ и величиной сжатия σ . Они необходимы, в частности, для расчета давлений в ударно-волновых экспериментах и дают информацию о физико-химических превращениях, идущих с изменением объема.

Ударная адиабата акрилонитрила определялась методом отражения [18] с использованием в качестве эталонов алюминия $U=5,25+1,39u$ км/с [19] и меди $U=3,95+1,50u$ км/с [20] (здесь U — скорость ударной волны, u — массовая скорость за ФУВ). Экспериментально измеряемыми в отдельных опытах параметрами являлись скорость свободной поверхности экрана $w=2u$ и скорость ФУВ в жидкости.

Для измерения скоростей применялись электроконтактные датчики. Моменты замыкания датчиков поверхностью экрана или ФУВ в жидкости фиксировались при помощи двух электрических схем (рис. 1), сигналы с которых подавались на два канала осциллографа. Скорость развертки составляла 10 или 3,3 км/с. Частота калибровочных меток времени контролировалась электронно-счетным частотомером ЧЗ-12. Для исключения погрешности за счет конечного времени срабатывания датчиков в опытах определялись разности моментов срабатывания пар датчиков. В единичном эксперименте использовались две пары датчиков, которые устанавливались в углах квадрата на расстоянии 7 мм от центра экрана. При этом равноотстоящие от экрана датчики находились в противоположных углах квадрата. Такое расположение датчиков, с последующим усреднением результатов, значительно снижает погрешности, связанные со случайными перекосами ФУВ.

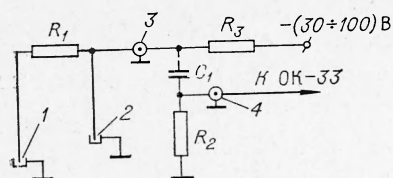


Рис. 1. Электрическая схема.
1, 2 — первый и второй электроконтакт-
ные датчики; 3, 4 — кабель РК-75.

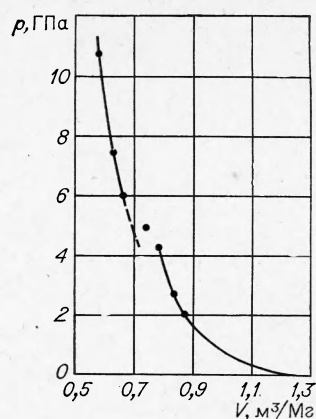


Рис. 2. Ударная адиабата акрилонитрила.

Величины w измерялись при помощи обычных датчиков — игл (см., например, [21]) на базе 1 мм.

Поскольку акрилонитрил имеет заметную начальную электропроводность, для предотвращения электрического пробоя датчики для измерения U были выполнены герметичными. В области давлений выше 3 ГПа датчики представляли собой эмалевую проволоку ПЭВ-2 0,15 мм, плотно надетую на полосу из плексигласа толщиной 1 мм, шириной 3 мм и закрытую сверху алюминиевой фольгой толщиной 0,05 мм. Фольга слегка натягивалась, в результате чего в том месте, где она соприкасалась с проволокой, образовывался выступ, являющийся опорной точкой при измерении расстояния между торцами датчиков. Контакт между проволокой и фольгой возникал при разрушении эмали ударной волной. При давлениях меньше 3 ГПа применялись датчики с воздушным зазором 0,02 мм, который создавался при помощи выреза в полоске изоляционной бумаги, зажатой между двумя металлическими фольгами толщиной 0,01 мм. Оба типа датчиков изолировались от жидкости чехлом из 0,015 мм тефлоновой пленки. Величины U измерялись на базе 2 мм.

Оцененная погрешность измерений w и U составляла 2%. Разброс значений скоростей в серии повторных экспериментов также не превышал 2%.

Экспериментальные данные, необходимые для построения ударной адиабаты акрилонитрила, даны в табл. 1, где величины скоростей усреднены по трем независимым опытам каждая.

На рис. 2 представлена ударная адиабата в координатах: давление p , удельный объем V .

Ход адиабаты указывает на то, что при давлении $\approx 4,3$ ГПа в акрилонитриле за ФУВ возникает физико-химическое превращение (переход), идущее с уменьшением объема. Отметим, что всякое превращение происходит в течение конечного времени, поэтому начало его, определенное методом отражения, может несколько сдвинуться по шкале давлений в

Таблица 1

Экран			Акрилонитрил			
материал	u , км/с	p , ГПа	U , км/с	u , км/с	p , ГПа	σ
Cu	0,48	20,0	2,98	0,90	2,10	1,43
Cu	0,55	23,4	3,24	1,03	2,69	1,47
Cu	0,76	34,5	3,83	1,40	4,32	1,58
Al	0,95	16,85	3,92	1,58	4,99	1,68
Al	1,13	20,8	4,00	1,87	6,03	1,88
Al	1,30	24,8	4,32	2,14	7,45	1,98
Al	1,65	33,6	5,01	2,66	10,74	2,13

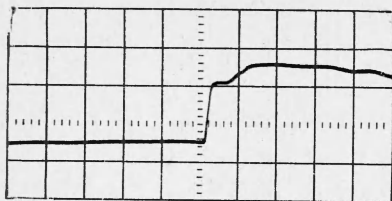


Рис. 3. Профиль массовой скорости, чувствительность 0,91 км/с, масштаб времени 0,455 мкс.

зависимости от того, на какой базе производилось измерение скорости U .

До давления 4,3 ГПа экспериментальная зависимость скорости ФУВ от массовой скорости описывается соотношением $U = 1,46 + 1,69 u$ км/с. Выше 6,0 ГПа $U = 1,49 + 1,33 u$ км/с.

Поскольку метод отражения не может дать истинной картины сжатия вещества в области перехода, для определения величины уменьшения объема при

превращении верхняя ветвь адиабаты была проэкстраполирована вниз до пересечения ее с горизонтальной прямой, проведенной через точку начала перехода. Оцененное таким образом изменение объема оказалось равным примерно 8%.

Следует сказать, что вид ударной адиабаты свидетельствует о возможности образования при динамическом сжатии жидкого акрилонитрила двухволновой конфигурации, наблюдавшейся ранее только в твердых веществах [16]. В связи с этим представляло интерес зарегистрировать в области перехода профиль массовой скорости. Соответствующие эксперименты были выполнены с использованием электромагнитной методики [22]. Экраном в данном случае служила парафиновая пластина толщиной 10 мм, диаметр заряда составлял 100 мм. П-образный датчик массовой скорости изготавливался из 0,01-миллиметровой алюминиевой фольги и располагался в жидкости на различных расстояниях от экрана. Взрывчатое вещество подбиралось таким образом, чтобы получить давление ударной волны, входящей в образец, несколько выше, чем давление в точке первого излома на адиабате.

Типичная осциллограмма, полученная при расстоянии экран — датчик 12 мм, представлена на рис. 3. Первый отброс соответствует $u = 1,45$ км/с, что практически совпадает с величиной u в точке излома. Наличие второго отброса свидетельствует или о существовании двухволновой конфигурации, или отражает кинетические особенности превращения. Из-за значительного разброса при количественных измерениях однозначно установить природу второго скачка массовой скорости оказалось затруднительным.

Поглощение света

Прозрачность акрилонитрила изучалась методом цветной высокоскоростной фотографии [9] в диапазоне динамических давлений 0,6—10,7 ГПа. Просвечивание образца проводилось в плоской геометрии аргоновым взрывным источником света. Прошедший через слой сжатого акрилонитрила световой сигнал регистрировался с использованием прибора СФР-2 на фотопленке ДС-5.

В результате экспериментов установлено, что начиная с давления $\approx 4,9$ ГПа, т. е. в области превращения, зафиксированного на ударной адиабате, акрилонитрил теряет прозрачность. При достаточно низких давлениях (0,6—4,9 ГПа) за время наблюдения, составляющее ~ 1 мкс, образец остается прозрачным и бесцветным. Выше 7,0 ГПа фиксируется полная отсечка света при входе ФУВ в исследуемое вещество вследствие того, что акрилонитрил становится непрозрачным за время меньше 0,1 мкс. В промежуточной области давлений (4,9—7,0 ГПа) акрилонитрил за ФУВ обладает частичной прозрачностью в видимой области спектра. Как и в органических жидкостях других классов [9], в акрилонитриле при этом наблюдается преимущественное поглощение синей части спектра. Характерно, что в области перехода цветовые изменения и затем полная потеря прозрачности происходят очень резко после

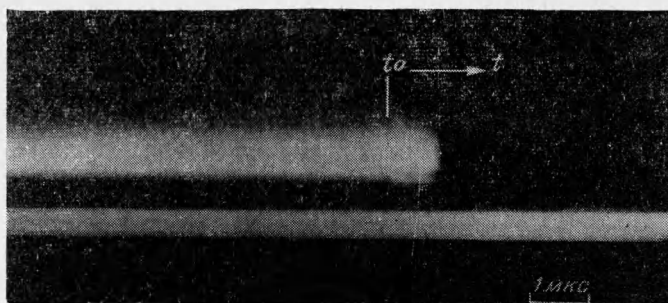


Рис. 4. Фоторазвертка поглощения света (оригинал цветной);
 t_0 — момент входа ФУВ в образец; $p=5,0$ ГПа.

ярко выраженного периода индукции (рис. 4), величина которого быстро падает с ростом давления. Временная протяженность зоны дисперсии коэффициента поглощения при всех давлениях очень мала и с трудом разрешается на фоторазвертках при скорости записи 3 км/с.

Электропроводность

Схема импульсной установки, разработанной для измерения электропроводности конденсированных веществ за ФУВ, представлена на рис. 5. Принцип измерений аналогичен описанному в [11, 12].

Измерения осуществлялись с использованием ячейки, образованной металлическим экраном 5 и электродом $1 \varnothing 23,5$ мм из 0,01 мм медной или алюминиевой фольги, наклеенной на тефлоновую пленку 3 толщиной 0,015 мм. Последняя натягивалась строго параллельно экрану на расстоянии от него $x_0=3$ мм. Экран и электрод делались из одного металла. Благодаря такой конструкции ячейки, ударная волна, прошедшая через образец, практически не испытывает отражения от тонкого электрода и некоторое время слой жидкости между экраном и электродом находится в условиях однократного динамического сжатия.

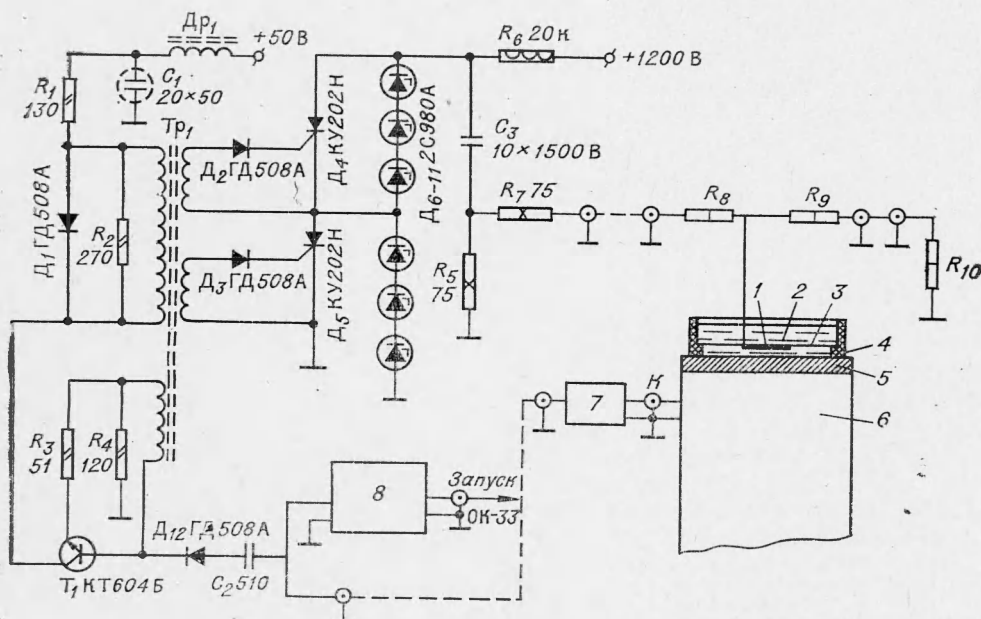


Рис. 5. Схема установки для измерения электропроводности.
1 — электрод; 2 — исследуемое вещество; 3 — тефлоновая пленка; 4 — эбонитовые кольца; 5 — экран;
6 — заряд взрывчатого вещества; 7 — формирующая схема; 8 — блок регулируемой задержки; R_{10} —
входное сопротивление осциллографа.

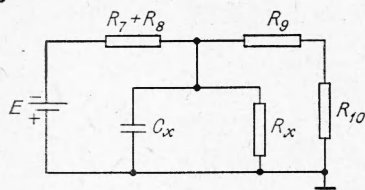


Рис. 6. Эквивалентная электрическая цепь; R_x , C_x — сопротивление и емкость измерительной ячейки.

ров D_4 и D_5 . Переходной процесс в тиристорах заканчивается через 1—2 мкс и на резисторе R_5 возникает отрицательный импульс напряжения амплитудой $E=1000$ В, который подается на ячейку через резисторы R_7 и R_8 . Резисторы R_8 и R_9 устанавливаются непосредственно на ячейке. Постоянная времени спада импульса более чем в 100 раз превышает время измерения. Отметим, что в данной схеме напряжение подается на ячейку только за несколько микросекунд перед измерением, что исключает поляризацию электродов.

Эквивалентная электрическая цепь реализуемая в эксперименте, показана на рис. 6. Постоянная времени этой цепи

$$t_1 \leq \frac{\max C_x(t)}{\frac{1}{\max R_x(t)} + \frac{1}{R_7 + R_8} - \frac{1}{R_9 + R_{10}}}. \quad (1)$$

Для корректного определения R_x необходимо, чтобы t_1 была много меньше времени измерения t_2 . Это условие ограничивает сверху диапазон измеряемых сопротивлений. В наших экспериментах t_2 составляла 1—1,5 мкс, а t_1 при максимальных измеряемых сопротивлениях не превышала 0,5 мкс.

Если $t_1 \ll t_2$, влиянием емкости ячейки можно пренебречь. При этом R_x вычисляется из соотношения

$$R_x = \frac{(R_7 + R_8)(R_9 + R_{10})}{\left(\frac{E_\infty}{E_x} - 1\right)(R_7 + R_8 + R_9 + R_{10})}, \quad (2)$$

где E_x — падение напряжения на входном сопротивлении осциллографа в опыте, а E_∞ — до опыта при пустой ячейке, т. е. при $R_x = \infty$.

Величина удельного сопротивления, усредненная по толщине образца, находится из формулы

$$\rho = \frac{R_x S \sigma}{x_0}, \quad (3)$$

где S — площадь электрода; σ — сжатие. Как показано в [12], при отношении диаметра электрода к толщине образца больше 2 краевыми эффектами практически можно пренебречь. В наших экспериментах это отношение было больше 7, поэтому (3) записано без учета краевых эффектов. Оцененная погрешность измерений ρ при $t_1 \ll t_2$ не превышает $\pm 10\%$.

Момент входа ФУВ в ячейку фиксировался по возникновению тока ударной поляризации или в отдельных опытах при помощи электроконтактных датчиков, сигнал с которых подавался на второй канал осциллографа.

Некоторые типичные осциллограммы, полученные в экспериментах, представлены на рис. 7. Результаты измерений сведены в табл. 2, где ρ_1 — начальное удельное сопротивление акрилонитрила, ρ_2 — удельное сопротивление за ФУВ.

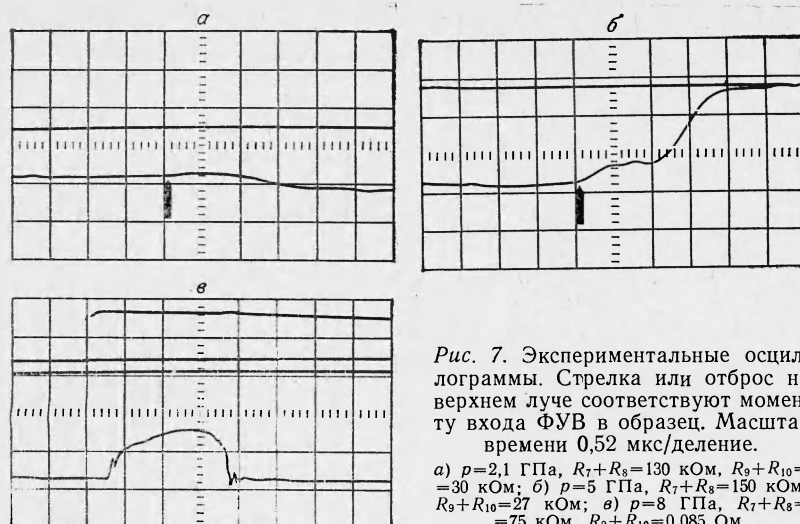


Рис. 7. Экспериментальные осциллограммы. Стрелка или отброс на верхнем луче соответствуют моменту входа ФУВ в образец. Масштаб времени 0,52 мкс/деление.

а) $p=2,1$ ГПа, $R_7+R_8=130$ кОм, $R_9+R_{10}=30$ кОм; б) $p=5$ ГПа, $R_7+R_8=150$ кОм, $R_9+R_{10}=27$ кОм; в) $p=8$ ГПа, $R_7+R_8=75$ кОм, $R_9+R_{10}=0,085$ Ом.

При давлениях 2—4 ГПа (рис. 7, а) $\rho_2 > \rho_1$. Существенно, что отношение ρ_2/ρ_1 в пределах погрешности измерений не меняется при изменении ρ_1 в несколько раз. Последнее было достигнуто в опытах с акрилонитрилом различной степени чистоты. Этот факт однозначно свидетельствует о том, что в указанном интервале давлений не происходит образования новых носителей тока, а увеличение ρ за ФУВ связано с небольшим уменьшением подвижности ионов, имеющих в исходном состоянии.

При давлениях выше 4,3 ГПа, т. е. в области превращения, электропроводность в акрилонитриле за ФУВ резко возрастает. При этом характерной особенностью является отсутствие скачка ρ сразу до максимального значения за ФУВ, выражающееся в плавном изменении $R_x(t)$ после выхода ударной волны на электрод (рис. 7, б). Например, при $p=6,03$ ГПа минимальное $\rho=9,1 \cdot 10^{-5}$ кОм·м достигается через $\sim 0,5$ мкс после контакта ФУВ с электродом. Это свидетельствует, в частности, о том, что электропроводным становится не сам акрилонитрил, а продукты его химического превращения. Поскольку: 1) используемый принцип измерений дает значение ρ , усредненное по базе, 2) на начальной стадии эксперимента характерное время изменения R_x оказывается сравнимым с постоянной времени t_1 , 3) при изменении ρ можно ожидать и изменения диэлектрической проницаемости, т. е. возникновения неучитываемого в (2) тока смещения, — определить истинную зависимость $\rho(t)$ из данных экспериментов не представляется возможным. Однако сам факт наличия переходной зоны электропроводности, протяженность которой уменьшается с ростом давления, сомнений не вызывает.

Интересные результаты были получены при попытке выяснить природу электропроводности продуктов превращения акрилонитрила

Таблица 2

p , ГПа	σ	ρ_1 , кОм·м	ρ_2 , кОм·м	ρ_2/ρ_1
2,1	1,43	1,17	2,37	2,03
2,1	1,43	2,25	4,56	2,03
2,69	1,47	1,18	2,35	1,99
2,69	1,47	3,10	5,82	1,88
3,83	1,55	1,20	2,02	1,65
3,83	1,55	2,10	3,93	1,84
3,83	1,55	3,57	6,17	1,73
6,03	1,88	—	$9,1 \cdot 10^{-5*}$	—
7,45	1,98	—	$4,0 \cdot 10^{-5}$	—
8,80	2,04	—	$2,9 \cdot 10^{-5}$	—
10,74	2,13	—	$3,1 \cdot 10^{-5}$	—

* Достигается через $\sim 0,5$ мкс после выхода ФУВ на электрод.

электрохимическим методом э. д. с. [13]. Эксперименты, проведенные при $p=11$ ГПа, показали, что возможные электрохимические потенциалы на паре электродов медь — магний не превышают уровень шумов, равный $\sim 0,1$ В. Таким образом, акрилонитрил в данном случае ведет себя аномально по отношению к жидким диэлектрикам, изученным в [13]. По-видимому, этот факт свидетельствует в пользу предположения об электронном типе проводимости продуктов превращения акрилонитрила, например, по пространственным сеткам из частиц, богатых углеродом.

Диэлектрическая проницаемость

Изучение диэлектрических свойств конденсированных веществ при ударном сжатии позволяет получать ценную информацию о молекулярной структуре вещества и характере межмолекулярных взаимодействий при высоких плотностях и температурах.

Согласно теории Онзагера — Кирквуда — Фрелиха [23], относительные статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s и высокочастотная проницаемость ϵ_∞ связаны с вакуумным дипольным моментом μ и корреляционным фактором Кирквуда g соотношением

$$g\mu^2 = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{3\epsilon_s} \left(\frac{3}{\epsilon_\infty + 2} \right)^2 \frac{3V_m k T \epsilon_0}{N}, \quad (4)$$

где N — число Авогадро; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; V_m — киломолярный объем; $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — электрическая постоянная. В отсутствие ориентирующего взаимодействия между молекулами $g=1$. Если возникают ассоциации с параллельной ориентацией диполей, то $g>1$, если с антипараллельной — то $g<1$.

Диэлектрическая проницаемость ϵ_s акрилонитрила измерялась методом колебательного контура [14] в области динамических давлений от 0,54 до 4,3 ГПа. При давлениях выше 4,3 ГПа из-за возникновения высокой электропроводности диэлектрические измерения становились невозможными. В экспериментах использовалась конденсаторная ячейка той же конструкции, как и для измерения электропроводности. Оцененная погрешность определения ϵ_s не превышала 5%.

Расчет температуры за ФУВ проводился по методу [24]. При этом коэффициент термического расширения $\alpha = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 293° K был определен по зависимости плотности акрилонитрила от температуры [25]. Скорость звука $C_0 = 1,15$ км/с вычислена в [26] по формуле Рао. Зависимость теплоемкости от температуры [27] $C_v = 132570,8 - 368,4585 \cdot T + 1,323209 \cdot T^2 - 0,00118731 \cdot T^3$ Дж/(к·моль·К) экстраполировалась в область температур ударного сжатия.

Величины ϵ_∞ принимались равными $1,1 n^2$, где n — показатель преломления. При нормальных условиях $n_D^{20} = 1,393$ [28]. Значения n за ФУВ находились из формулы Лоренц — Лорентца с учетом уменьшения поляризуемости молекул при сжатии. Соответствующие поправочные ко-

эффициенты были получены усреднением данных [15, 29] по зависимостям показателей преломления жидких диэлектриков от давления. При вычислении g предполагалось, что дипольный момент молекул $\mu = 1,294 \cdot 10^{-29}$ Кл·м [30] не меняется при сжатии. Результаты измерений и расчетов сведены в табл. 3. Видно, что уже в обычных условиях $g < 1$. Этот факт объясняется авто-

Таблица 3

p , ГПа	σ	T , °K	ϵ_s	ϵ_∞	g
10-4	1,0	293	33,0	2,134	0,78
0,54	1,195	299	35	2,38	0,63
2,1	1,43	368	30	2,68	0,48
3,2	1,51	433	25,9	2,79	0,44
4,3	1,58	514	24,8	2,85	0,46

рами [31] в предположении, что часть молекул акрилонитрила образует связанные пары с антипараллельной ориентацией диполей. Обнаруженное в настоящей работе уменьшение величины g при сжатии свидетельствует о том, что константа образования антипараллельных димеров возрастает с увеличением давления.

Как показано в [14], метод колебательного контура позволяет, в принципе, определять не только диэлектрическую проницаемость, но и время релаксации поляризации τ в сжатом диэлектрике. Соответствующие оценки показали, что в акрилонитриле во всем исследованном диапазоне динамических давлений $\tau \leq 2 \cdot 10^{-11}$ с. Получить точные значения τ в данных экспериментах оказалось затруднительным из-за их чрезвычайно малых величин. Сравнение приведенной оценки τ с величиной времени релаксации поляризации акрилонитрила в обычных условиях [25] ($\tau = 5 \cdot 10^{-12}$ с) свидетельствует о незначительном изменении вязкости при переходе вещества через ФУВ.

Ударная поляризация

Эксперименты по ударной поляризации акрилонитрила были выполнены с использованием обычного плоскопараллельного конденсаторного устройства с охранным кольцом (см., например, [32, 33]). Диаметр электрода составлял 15 мм, расстояние между экраном и электродом $x_0 = 2,5$ мм. Сопротивление нагрузки было равно 75 Ом. Типичные осциллограммы поляризационных сигналов даны на рис. 8.

Зависимость поляризационного тока от времени $j(t)$ в виде короткого импульса в начале осциллограммы (рис. 8, а), характерная для

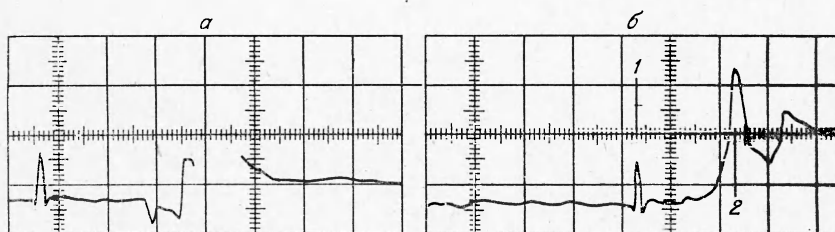


Рис. 8. Осциллограммы поляризационных сигналов.

1 — момент входа ФУВ в образец; 2 — касание ФУВ электрода. Чувствительность 0,1 В; масштаб времени 0,25 мкс. а) $p = 6,03$ ГПа; б) $p = 10,74$ ГПа.

акрилонитрила при $p < 8$ ГПа, свидетельствует о том, что время релаксации поляризации в сжатом веществе меньше или равно длительности этого импульса [34]. Отсюда $\tau \leq 3 \cdot 10^{-8}$ с. Этот результат согласуется с оценкой $\tau \leq 2 \cdot 10^{-11}$ с, полученной выше методом колебательного контура.

Качественное изменение характера $j(t)$, выражающееся в резком увеличении тока в конце записи (рис. 8, б), которое наблюдается при $p > 8$ ГПа, связано с возникновением за ФУВ электропроводности с задержкой t_3 , удовлетворяющей условиям $\tau < t_3 < x_0/U$ [34]. Таким образом, эксперименты по ударной поляризации дополняют описанные выше опыты по измерению электропроводности и свидетельствуют о том, что переходная зона проводимости, непосредственно зарегистрированная при $p = 6,03$ ГПа, сохраняется и при более высоких давлениях. Иными словами, состояние с высокой электропроводностью в акрилонитриле не возникает сразу на ФУВ ни при каком изученном давлении, вплоть до 10,7 ГПа.

Эксперименты по сохранению

Опыты по сохранению продуктов превращения акрилонитрила после ударного сжатия были проведены в плоской медной ампуле аналогично [5]. Максимальное давление, которое удалось достичь в крышке ампулы без ее разрушения, составило ~ 24 ГПа. При вскрытии ампулы наблюдалось выделение больших количеств аммиака. Оставшееся вещество представляло собой мягкий, бархатисто-черный порошок, имеющий высокую электропроводность и пикнометрическую плотность $2,2 \text{ Мг/м}^3$. По данным количественного анализа, в образце находилось 14,64% меди, попавшей из ампулы. Отсюда нетрудно рассчитать, что средняя плотность без меди составляла $1,69 \text{ Мг/м}^3$.

Рентгенограмма, полученная в камере РКД на отфильтрованном медном излучении, кроме линий меди, содержала очень диффузные, но достаточно интенсивные отражения, соответствующие (002), (100), (101), (004) и (110) плоскостям гексагонального графита. Следует отметить, что образование подобных сеток ароматического углерода неоднократно наблюдалось при пиролизе полиакрилонитрила в обычных условиях. При этом, как правило, в сетку углерода входят и атомы азота, число которых уменьшается с увеличением температуры пиролиза [35, 36].

Для проверки наличия в образце летучих соединений азота или водорода порошок из ампулы был прогрет в вакууме при 500°C до постоянного веса. Потеря веса при этом составила 6,7%.

Отметим, что как и в любых экспериментах по сохранению, в данном случае достоверно нельзя определить, когда и за счет чего в исследуемом веществе произошли те или иные изменения. Можно только утверждать, что конечные продукты, содержащиеся в ампуле, возникли не за фронтом первой ударной волны, амплитуда которой составляла $\sim 2,6$ ГПа, что много меньше не только давления конца, но и давления начала превращения на ударной адиабате.

Обсуждение результатов

Анализ экспериментальных данных по физическим свойствам акрилонитрила за ФУВ, изученным в настоящей работе, указывает на наличие двух резко отличных областей поведения исследуемого вещества, разделенных по давлению первым изломом на кривой динамической сжимаемости при $p = 4,3$ ГПа.

До этого давления ударная адиабата не имеет особенностей. За время наблюдения, составляющее ~ 1 мкс, акрилонитрил остается прозрачным и бесцветным. Диэлектрическая проницаемость ϵ_s несколько падает, что связано с ростом температуры и увеличением константы образования антипараллельных молекулярных димеров. Время релаксации поляризации остается меньше $2 \cdot 10^{-11}$ с. Удельное сопротивление увеличивается в $1,7 \div 2$ раза за счет уменьшения в такое же число раз подвижности примесных ионов.

Все эти факты свидетельствуют о том, что в рассматриваемой области давлений, по крайней мере в течение 1 мкс, акрилонитрил не испытывает никаких химических превращений.

Отсутствие генерации новых носителей тока при ударном сжатии позволяет применить в данном случае ($p < 4,3$ ГПа) правило Вальдена $p_2 \eta_{10} = p_1 \eta_2$, где η_1 и η_2 — вязкости, соответственно, в исходном и сжатом состояниях, и получить предварительную оценку вязкости акрилонитрила за ФУВ: $\eta_2 = (1,7 \div 2) \eta_{10}$. Если учесть некоторое увеличение эффективного радиуса сольватных оболочек ионов за счет роста кулоновских сил при падении ϵ_s , которое также приведет к уменьшению подвижности, можно заключить, что вязкость акрилонитрила практически не ме-

няется при ударном сжатии до давлений 2,1—3,8 ГПа. Этот интересный факт свидетельствует о взаимной компенсации влияний на вязкость сжатия и повышения температуры за ФУВ.

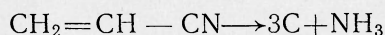
Рассмотрим поведение акрилонитрила при $p > 4,3$ ГПа. В этой области давлений в исследуемом веществе возникает быстрое превращение, идущее с уменьшением объема, резко увеличивается электропроводность и происходит потеря прозрачности. Характерно, что как электропроводность, так и потеря прозрачности возникают не сразу на ФУВ, а спустя некоторый период индукции. В полупрозрачной области аналогично многим другим органическим жидкостям [9] фиксируется преимущественное поглощение синей части спектра. Эти особенности превращения позволяют сделать вывод о том, что мы имеем дело с высокоскоростной химической реакцией, продукты которой не прозрачны и хорошо проводят ток. Действительно, как скачок электропроводности, так и картину потери прозрачности трудно связать с альтернативной возможностью фазового перехода.

Для качественного объяснения направления протекания химических процессов при ударном сжатии необходимо учитывать как рост температуры за ФУВ, так и влияние высокого давления. В связи с этим необходимо отметить, что акрилонитрил отличается чрезвычайно низкой термической стабильностью: уже при температурах 110—150°С в нем отмечаются процессы деструкции и полимеризации [31].

Зависимость константы равновесия K от давления описывается известным уравнением

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V}{RT}, \quad (5)$$

где ΔV — изменение объема при реакции. Из (5) следует, что повышение давления способствует протеканию реакций, идущих с уменьшением объема. В случае многих органических веществ, при достаточно высоких динамических давлениях, сюда, прежде всего, можно отнести процессы пиролиза. Уменьшение объема при пиролизе достигается, как правило, в основном за счет карбонизации исходных соединений с образованием плотных сажистых частиц. В случае акрилонитрила одна из возможных схем процесса накопления углерода в продуктах превращения



обеспечивает при нормальных условиях уменьшение объема на 0,0217 м³/к·моль. В пользу такого направления реакции при высоких динамических давлениях, наряду с электрическими и оптическими свойствами продуктов, свидетельствует наличие значительных количеств аммиака в сохраненных образцах. При этом электропроводность и поглощение света объясняются образованием пространственной сетки хорошо проводящих карбонизованных частиц.

Очевидно, что предложенная формальная схема не может отражать истинных сложных процессов, идущих при термическом превращении акрилонитрила в условиях ударного сжатия. Проведенное в настоящей работе изучение физических свойств акрилонитрила за ФУВ и, тем более, анализ сохраненных образцов, позволяют однозначно установить только сам факт пиролиза, но, конечно, не достаточны для выяснения деталей механизма или кинетики превращения, за исключением, по-видимому, их автокаталитического характера.

Авторы благодарят О. Н. Бреусова, В. Н. Дробышеву, А. И. Рогачеву и В. Ф. Тация за анализ сохраненных образцов и обсуждение результатов, Л. А. Ананьеву и Е. Е. Чемагина за большую помощь при проведении экспериментов.

Поступила в редакцию
27/II 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Ададуров и др. Докл. АН СССР, 1965, **165**, 4.
2. П. А. Ямпольский и др. Высокомолекул. соед., 1968, **A10**, 4.
3. Л. В. Бабарэ, А. Н. Дремин и др. ФГВ, 1969, **5**, 4.
4. И. Н. Дулин, В. Н. Зубарев и др. ХВЭ, 1969, **3**, 4.
5. Л. В. Бабарэ, А. Н. Дремин и др. Докл. АН СССР, 1969, **184**, 5.
6. Г. А. Ададуров, В. В. Густов и др. ФГВ, 1972, **8**, 4.
7. В. А. Веретенников, А. Н. Дремин, А. Н. Михайлов. ФГВ, 1966, **2**, 3.
8. R. D. Dick. J. Chem. Phys., 1970, **52**, 12.
9. О. В. Yakusheva, V. V. Yakushev, A. N. Dremine. High Temperatures — High Pressures, 1971, **3**, 3.
10. И. Н. Дулин, В. Н. Зубарев и др. ЖФХ, 1973, **47**, 4.
11. Л. В. Альтшулер, Л. В. Кулешова, М. Н. Павловский. ЖЭТФ, 1960, **39**, 1.
12. A. C. Mitchell, R. N. Keeler. Rev. Sci. Instrum., 1968, **39**, 4.
13. В. В. Якушев, А. Н. Дремин. ЖФХ, 1971, **45**, 1.
14. В. В. Якушев, С. С. Набатов, А. Н. Дремин. В сб. «Горение и взрыв». М., «Наука», 1972, стр. 584.
15. С. Б. Кормер. УФН, 1968, **94**, 4.
16. Л. В. Альтшулер. УФН, 1965, **85**, 2.
17. В. В. Якушев, С. С. Набатов, О. Б. Якушева. Докл. АН СССР, 1974, **214**, 4.
18. Л. В. Альтшулер, К. К. Крупников, М. И. Бражник. ЖЭТФ, 1958, **34**, 4.
19. Л. В. Альтшулер, А. А. Баканова, Р. Ф. Трунин. Докл. АН СССР, 1958, **121**, 1.
20. Л. В. Альтшулер, М. И. Бражник, Г. С. Телегин. ПМТФ, 1971, **6**.
21. Л. В. Альтшулер, К. К. Крупников и др. ЖЭТФ, 1958, **34**, 4.
22. А. Н. Дремин, С. Д. Савров и др. Детонационные волны в конденсированных средах. М., «Наука», 1970.
23. Г. Фрелих. Теория диэлектриков. М., ИЛ, 1960.
24. И. М. Воскобойников, А. Н. Афанасенков, В. М. Богомолов. ФГВ, 1967, **3**, 4.
25. G. P. Srivastava, P. C. Mathur, K. N. Tripathi. Indian J. Pure and Appl. Phys., 1971, **9**, 6.
26. О. Б. Якушева. Канд. дисс. М., 1972.
27. H. L. Finkle, J. F. Messerly, S. S. Todd. J. Chem. Thermodyn., 1972, **4**, 3.
28. Краткий справочник химика. М.—Л., ГН—ТИХЛ, 1951.
29. T. J. Ahrens, M. H. Ruderman. J. Appl. Phys., 1966, **37**, 13.
30. О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский. Справочник по дипольным моментам. М., «Высшая школа», 1971.
31. W. Dapphauser, A. F. Flueckiger. J. Phys. Chem., 1964, **68**, 7.
32. G. E. Hauver. J. Appl. Phys., 1965, **36**, 7.
33. А. Г. Иванов, Е. З. Новицкий и др. ЖЭТФ, 1967, **53**, 1.
34. В. В. Якушев. ПМТФ, 1972, **4**.
35. Р. М. Асеева, З. С. Смуткина и др. В сб. «Структурная химия углерода и углей». М., «Наука», 1969.
36. Е. Н. Зильберман. Реакции нитрилов. М., «Химия», 1972.

УДК 532.593

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УДАРНЫХ ВОЛН НА ОСТАТОЧНЫЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АРМКО-ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ

А. Н. Киселев, Т. М. Соболенко, Т. С. Тесленко
(Новосибирск)

Прохождение ударных волн через сплошную среду сопровождается возникновением как кратковременных эффектов, так и остаточных, среди которых наиболее исследованы фазовые переходы, проводимость, поляризация, процессы распада и синтеза. Магнитные свойства материалов изучались значительно меньше [1—3]. Представляло интерес ис-