

ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА ОТ АМПЛИТУДЫ УДАРНОГО СЖАТИЯ, ВЛИЯНИЕ ОТРАЖЕННЫХ УДАРНЫХ ВОЛН

А. В. Барабэ, А. Н. Дремин, А. Н. Михайлов
(Москва)

В работах [1—3] сообщалось о твердофазной полимеризации при ударном сжатии. На примере акриламида было показано, что ударная полимеризация начинается с давлений, при которых плотность мономера достигает плотности полимера при том же давлении, и доказывалось, что ударная полимеризация проходит либо сразу, во фронте ударной волны, либо за времена, много меньше, чем 10^{-6} сек, после прохождения фронта [3].

Представляло интерес выяснить влияние амплитуды ударного сжатия на процентный выход полимера, степень полимеризации и характер протекания процесса. В исследовании применялся акриламид марки «ч», дважды перекристаллизованный из бензола ($t_{пл}$ равнялась $86-87^\circ\text{C}$). Для предотвращения термической полимеризации из-за сильного разогрева ампулы акриламид предварительно сплавляли с 0,2% гидрохинона.

Опыты проводились в медных ампулах. Методика проведения эксперимента аналогична описанной ранее [2]. Давления входящей в ампулу ударной волны варьировались изменением начальной плотности взрывчатого вещества $\rho_0 = 1,3; 1,35; 1,4; 1,44; 1,5 \text{ г/см}^3$, что соответствует 17; 20; 25; 27 и 32 кбар. В качестве ВВ применялись шашки ТНТ диаметром $60 \times 40 \text{ мм}$. Для расчета давлений входящей ударной волны использовалась ударная адиабата акриламида [3] и измерялась скорость ударной волны в условиях, аналогичных условиям сохранения образцов.

Так как в описываемой постановке опытов кроме первой ударной волны возникают отраженные ударные волны, важно было выяснить их воздействие на процесс ударной полимеризации. Были проведены три серии опытов с различной толщиной слоя акриламида в ампулах (5; 2,5 и 1,5 мм), что позволило выявить качественную картину этого влияния. Количественные измерения в настоящее время провести затруднительно, так как необходимо знание ударных адиабат многократного сжатия, методика определения которых до сих пор не разработана.

В настоящее время можно лишь сказать, что при одинаковых зарядах ВВ (одинаковом времени ударного воздействия), чем тоньше образец акриламида, тем больше количество и конечная амплитуда отраженных от дна и крышки ампулы ударных волн. Зная кривую ударной сжимаемости акриламида и принимая, что при небольших перепадах давления адиабата однократного сжатия мало отличается от адиабаты двухкратного сжатия, можно оценить амплитуду лишь первой отраженной от дна ампулы ударной волны. Они оказываются (для используемого ряда плотностей ВВ) соответ-

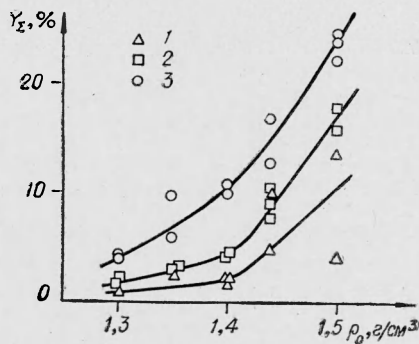


Рис. 1. Влияние плотности заряда ВВ на суммарный выход полиакриламида.
Толщина образца, мм: 1 — 5; 2 — 2,5; 3 — 1,5.

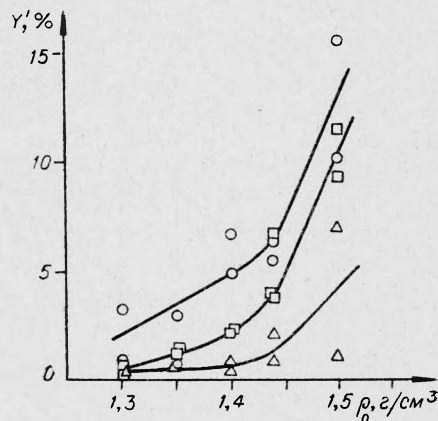


Рис. 2. Зависимость выхода растворимого в воде полиакриламида от плотности заряда. (Обозначения см. на рис. 1).

венно 39; 48; 61; 67; 79 кбар. Отсюда видно, что для зарядов высокой плотности уже следующее отражение (от крышки ампулы) перейдет давление 80 кбар, с которого, согласно работе [3], начинается участок ударной адиабаты акриламида, отвечающий деструкции образующегося полимера.

Результаты проведенных исследований представлены на рис. 1, 2, 3, 4.

Зависимость общего процентного выхода полимера (Y_{Σ} , %) от давления ударной волны (см. рис. 1) показывает, что полимер более 1% образуется при давлениях ~20 кбар. С увеличением количества отражений (толщина образца 1,5 мм) при том же заряде выход возрастает до 4%. Увеличение амплитуды входящей ударной волны при постоянной толщине образца приводит к резкому возрастанию общего выхода полимера. Наибольший выход по всему диапазону используемых давлений наблюдается при максимальном количестве отражений.

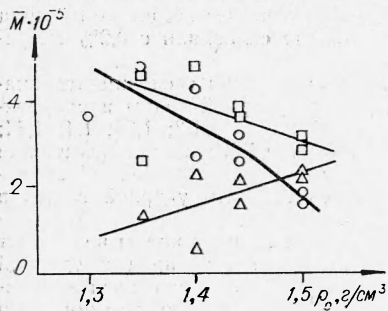


Рис. 3. Влияние начальной плотности ВВ на средневязкостный вес полиакриламида. (Обозначения см. на рис. 1).

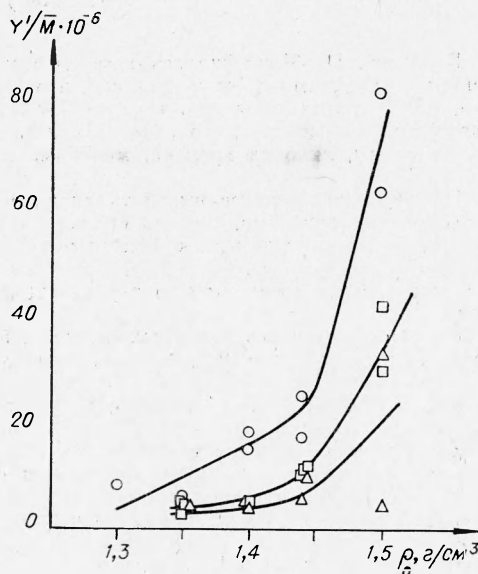


Рис. 4. Зависимость относительного количества полимерных цепей от плотности заряда. (Обозначения см. на рис. 1).

Зависимость процентного выхода растворимого полимера (Y , %) от давления ударной волны (см. рис. 2) повторяет предыдущую закономерность.

Таким образом, увеличение амплитуды входящей ударной волны и количества отраженных ударных волн приводит во всем исследованном диапазоне давлений к увеличению выхода полиакриламида. Средневязкостный молекулярный вес ($\bar{M} \cdot 10^{-5}$) от давления меняется следующим образом (см. рис. 3).

На рис. 3 для образца толщиной 5 мм показано некоторое возрастание \bar{M} с увеличением амплитуды ударной волны. При переходе к 2,5 мм и далее к 1,5 мм виден значительный рост \bar{M} (при низких давлениях). Увеличение амплитуды входящей ударной волны приводит к падению \bar{M} в этих двух случаях (см. рис. 3, 2, 3).

Так как параметры первой ударной волны в этих случаях те же, что и при толщине образца 5 мм, уменьшение или увеличение молекулярного веса полученного полимера в случае тонких образцов можно приписать лишь действию последующих отраженных ударных волн. Характер их воздействия определяется амплитудой этих волн. В данном случае он полностью согласуется с данными работы [3], где указывалось, что при небольших давлениях ударно обжатый полиакриламид увеличивает молекулярный вес, а при давлениях больше 80 кбар наблюдается уменьшение \bar{M} и появление зашитого полиакриламида.

Однако возрастание или уменьшение \bar{M} при увеличении количества отражений в несколько раз меньше, чем рост относительного количества полимерных цепей в случае тонких образцов (см. рис. 4).

Если считать количество полимерных цепей пропорциональным количеству активных центров полимеризации, то можно сделать вывод, что наряду с воздействием на образовавшийся ранее полимер отраженные ударные волны способны создавать в оставшемся мономере новые активные центры, ведущие дальнейшую полимеризацию.

Как отмечалось выше, для любой из толщин образца увеличение амплитуды ударного сжатия увеличивает выход полимера.

Из рис. 3 и 4 видно, что рост количества полимерных цепей с амплитудой волны много больше, чем увеличение их за счет падения молекулярного веса (на тонких образцах). Для образцов толщиной 5 мм наблюдается одновременное возрастание M и количества полимерных цепей.

Таким образом, увеличение амплитуды ударной волны приводит к росту выхода полимера главным образом за счет количества активных центров полимеризации.

Поступила в редакцию
14/III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Ададулов, И. М. Баркалов и др. Высокомолекулярное соединение, 1965, 7, 1, 180.
2. Г. А. Ададулов, И. М. Баркалов и др. Докл. АН СССР, 1965, 165, 4, 851.
3. В. А. Веретенников, А. Н. Дремин, А. Н. Михайлов. ФГВ, 1966, 2, 3.

УДК 662.215.1

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК САЖИ И Fe_2O_3 НА БОГАТЫЙ ПРЕДЕЛ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ

В. В. Евдокимов, Н. Н. Бахман
(Москва)

В работе [1] для смесей перхлората аммония (ПХА) с полиметилметакрилатом (ПММА) и полистиролом (ПС) был определен верхний (богатый) концентрационный предел горения, т. е. определен максимальный процент горючего (и соответственно минимальное значение стехиометрического коэффициента $\alpha = \alpha_{в.п}$), при котором смесь еще способна к горению. В работе [1] были получены зависимости $\alpha'_{в.п}$ от давления (p), размера частиц окислителя (d) и природы горючего.

В данной работе было изучено влияние добавок сажи и окиси железа на положение верхнего предела горения тех же смесей.

Сажа была выбрана из следующих соображений. В [1] было показано, что при прочих равных условиях значение $\alpha_{в.п}$ для смеси ПХА+ПС в 2—3 раза ниже, чем для смеси ПХА+ПММА (т. е. смесь ПХА+ПС может быть гораздо сильнее забалластирована горючим, чем смесь ПХА+ПММА). В [1] этот эффект связывался с тем, что газификация ПС (в отличие от газификации ПММА) сопровождается образованием большого количества сажи. Естественно было предположить, что добавки сажи могут расширить предел горения для смеси ПХА+ПММА (и не будут влиять на предел горения смеси ПХА+ПС).

Были проведены опыты¹ (при $p=40$ атм) со смесью ПХА (63—100 мк)+ПММА (~3 мк) с добавками сажи² по методике, описанной в [1].

Опыты показали, что добавки сажи позволяют ввести в смесь дополнительный избыток полиметилметакрилата.

На рис. 1, 1 представлена зависимость $\alpha_{в.п}$ от процента сажи, причем $\alpha_{в.п}$ вычислено лишь для смеси ПХА+ПММА, т. е. в предположении, что сажа не является горючим. Даже в этом предположении значение $\alpha_{в.п}$ быстро уменьшается по мере увеличения процента n сажи в области $n < 5\%$. Если при отсутствии сажи удается поджечь смесь с $\alpha=0,31$, то при добавке 5% сажи горит смесь с гораздо более высоким избытком ПММА ($\alpha=0,21$). При дальнейшем увеличении процента сажи (при $n > 5\%$) кривая $\alpha_{в.п} = f(n)$ выходит на плато.

Если вычислить значение $\alpha'_{в.п}$ с учетом того, что сажа также является горючим, кривая $\alpha'_{в.п} = f(n)$, естественно, пойдет еще ниже и будет непрерывно снижаться по

¹ В работе принимал участие студент МИФИ В. С. Печенин.

² Сажа добавлялась сверх 100%.