

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА, ИНИЦИИРОВАННАЯ УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ

Г. А. Ададуров, В. В. Густов,
А. М. Каплан, М. Ю. Косыгин, П. А. Ямпольский
(Москва)

При выяснении закономерностей полимеризации акриламида (АА) в результате ударного сжатия было установлено, что выход и молекулярный вес получающегося полимера коррелируют с остаточными деформациями образцов, подвергнутых ударному сжатию в ампулах сохранения [1, 2]. Кроме того, было отмечено влияние на полимеризацию ударно сжатого АА начальной температуры сжатия, и таким образом показано, что эффективная энергия активации этого процесса отлична от нуля.

Для понимания процессов, происходящих в УВ, необходимо выяснить относительный вклад полимеризации в фазе сжатия и в пост-эффекте в суммарный выход полимера.

Настоящая работа посвящена выяснению роли быстрых и медленных процессов полимеризации АА, подвергнутого ударному сжатию при различных начальных температурах. Эксперименты были проведены в ампулах сохранения обычного типа с плоской геометрией нагружения.

Прохождение УВ по твердому веществу сопровождается микросдвигами во фронте УВ, разрушением кристаллов, ионизацией газа в порах, нагреванием вещества, возможными фазовыми переходами [2, 3]. Все эти факторы могут приводить, в случае мономера, к образованию активных центров, способных инициировать полимеризацию. Для сохранения активных центров, образовавшихся в результате прохождения УВ, проводилось динамическое сжатие мономера АА при начальной температуре $T_0 = -196^\circ\text{C}$ с последующим быстрым охлаждением после сжатия и вскрытия ампулы при температуре жидкого азота.

На рис. 1 показано увеличение выхода полимера в подвергнутом сжатию многократными УВ мономере АА до давлений $P = 150$ кбар при $T_0 = -196^\circ\text{C}$ в зависимости от времени выдерживания АА при $+20^\circ\text{C}$ после извлечения образца из ампулы. Приведенные данные свидетельствуют о наличии пост-эффекта.

Поскольку процесс полимеризации обычно сопровождается выделением тепла, оказалось удобным для изучения процессов пост-полимеризации использовать дифференциальный диатермический калориметр [4]. Образцы ударно сжатого АА размораживались в калориметре от температуры жидкого азота. На рис. 2, а приведена калориметрическая кривая размораживания половины образца АА, сжатого при $T_0 = +20^\circ\text{C}$. Ампула с образцом охлаждалась до -196°C через одну минуту после взрыва с тем, чтобы оборвать пост-полимеризацию, протекающую с большими скоростями при высоких остаточных температурах, и не допустить образования большого количества полимера, что затрудняет наблюдение пост-полимеризации.

Заметное тепловыделение при размораживании полученного в таких условиях образца наблюдается, начиная с $+10^\circ\text{C}$. Количество выделившегося до плавления тепла соответствует образованию 17%

полимера. Другая половина образца АА выдерживалась после ударного воздействия в течение трех часов при температуре $+20^{\circ}\text{C}$. Пост-полимеризация в твердом АА начала наблюдаться лишь с температур $+40\div 50^{\circ}\text{C}$ (рис. 2, б), а выход полимера до плавления составлял 11,5%. Тот факт, что полимеризация после выдержки начинается при более высоких температурах, а скорости полимеризации при температуре, близкой к $T_{\text{лп}}$ отличаются незначительно, указывает на то, что достаточно длительное выдерживание ударно сжатого АА в изотермических условиях не приводило к гибели активных центров, а лишь к «застыванию» их.

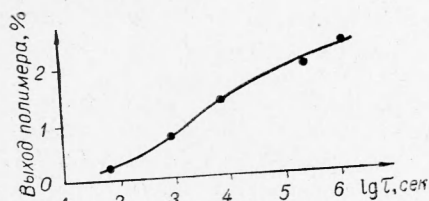


Рис. 1. Изменение выхода полимера в ударно-сжатом АА в зависимости от времени выдерживания при $+20^{\circ}\text{C}$.

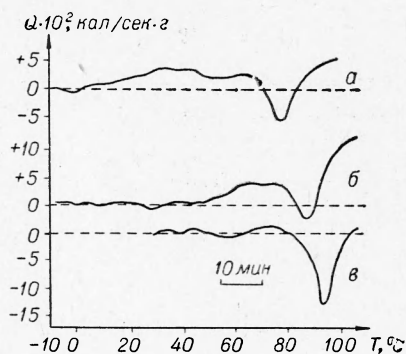


Рис. 2. Изменение скорости тепловыделения в зависимости от температуры.

На возможность «застывания» и последующего «оживания» полимерных цепей при повышении температуры указано в работе [5]. На калориметрических кривых рис. 2 а, б вслед за участком тепловыделения имеется эндотермический участок, соответствующий плавлению непрореагировавшего АА.

Таким образом, полимеризация ударно сжатого АА может протекать в форме медленной пост-полимеризации, и необходимо учитывать вклад пост-полимеризационных процессов в суммарный выход полимера, исследуемого при комнатной температуре.

Интересно отметить, что плавление ударно сжатых образцов АА необычно — образцы плавятся не теряя форму. Это связано, по-видимому, с тем, что плавление мономера происходит в микроячейках трехмерной сшитой полимерной структуры. Кроме того, следует отметить, что эндотермические участки на калориметрических кривых сжатых образцов несколько уширены и сдвинуты в область более низких температур по сравнению с исходным мономером (рис. 2, в). Причина этого явления может заключаться в дефектности ударно сжатых образцов.

Известно, что помимо медленных пост-полимеризационных процессов при определенных условиях инициирования и геометрии образца возможно протекание быстрой пост-полимеризации по механизму теплового взрыва [6]. Поскольку можно считать установленным, что инициирование в УВ протекает с весьма высокими скоростями, представлялось интересным проверить возможность такой быстрой реакции в акриламиде, активированном УВ. С этой целью были проведены модельные эксперименты с радиационным и химическим инициированием АА. В предварительно облученном γ -квантами при -196°C акриламиде наблюдался тепловой взрыв при температурах, изменяющихся от 85 до 65°C при увеличении дозы облучения от $0,5$ до 2 Мрад.

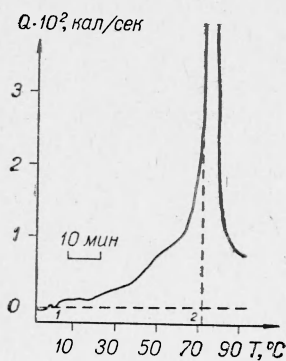


Рис. 3. Изменение скорости тепловыделения в зависимости от температуры АА, облученного γ -квантами при -196°C . Таблетка $\varnothing 15$ мм, вес 170 мг.

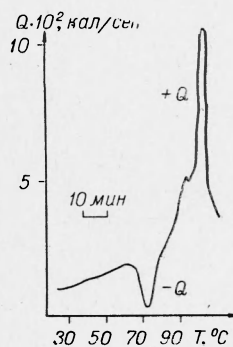


Рис. 4. Изменение скорости тепловыделения в зависимости от температуры в ударно сжатом АА. После вскрытия образцов сохранялся в жидком азоте, $p = 150$ кбар, вес 174 мг.

На рис. 3 приведена калориметрическая кривая образца АА, облученного дозой 0,8 Мрад. Тепловой взрыв начинается при температуре, отмеченной на рис. 3 точкой 2, и сопровождается резким увеличением скорости полимеризации. Тепловому взрыву предшествовал участок медленной полимеризации (1—2 на рис. 3) со скоростями 0,1—1% в минуту.

В тех случаях, когда в вещество вводился инициатор радикальной полимеризации — азобисобутиронитрил (АИБН), эффективно разлагающийся на два цианпропильных радикала при $65\text{—}75^\circ\text{C}$, также наблюдалась взрывная полимеризация АА при $70\text{—}75^\circ\text{C}$.

Взрывная полимеризация наблюдалась и в быстро охлажденных после ударного сжатия при начальной температуре -196°C образцах АА. На калориметрической кривой рис. 4 быстрая (взрывного типа) полимеризация наблюдается, начиная с $\sim +90^\circ\text{C}$. Выход полимера, определенный в быстро размороженном от температуры жидкого азота до комнатной образце, был менее 0,5%. После разогрева образца АА в калориметре определенный гравиметрически выход полимера составлял 91%, а рассчитанный по количеству выделившегося тепла $\sim 90\%$.

Взрывная полимеризация мономера АА может протекать в ударно сжатых образцах непосредственно после снятия давлений волнами разгрузки. Действительно, расчет значений остаточных температур [7] при $p = 200$ кбар приводит к величинам, превышающим температуры $65\text{—}85^\circ\text{C}$, при которых наблюдался быстрый постэффект на ударно сжатых образцах (рис. 4). Следует отметить, что наблюдаемые в калориметре тепловые взрывы ударно сжатого АА не сопровождались заметной потерей веса исследуемого АА в отличие от образцов, запolyмеризованных при ударном сжатии.

Это связано с тем, что при медленном разогреве в калориметре ударно сжатых образцов обеспечивается интенсивный теплоотвод, в то время как в ампулах сохранения условия быстрой реакции близки к адиабатическим. Для проверки были проведены специальные опыты, моделирующие адиабатические условия (полимеризация АА с АИБН в теплоизолированных блоках). Наблюдаемые в условиях, близких к адиабатическим, тепловые взрывы сопровождались образованием до 30% газообразных продуктов деструкции. Более интенсивное газообразование, свидетельствующее о высоких температурах, наблюдалось в центре блока. Выход полимера уменьшался от периферии к центру и молекулярный вес также падал от 75 000 на периферии до значений, меньших 10 000 в центре. Эти результаты дают возможность предположить, что потеря веса образца и уменьшение молекулярного веса, образующегося в результате ударного сжатия полимера, является следствием протекания быстрой реакции в адиабатических условиях.

Приведенные выше данные описывали полимеризационный тепловой взрыв, протекающий после снятия ударной нагрузки. Нельзя, однако, отрицать возможность образования полимера, непосредственно в сжатом веществе за времена порядка микросекунд.

При определенных условиях ударного сжатия значительная часть общего количества полимера может образовываться, по-видимому, за очень короткие времена в течение фазы сжатия. Оценки температур, сделанные в работе [7] для такого хорошо сжимаемого вещества, как плексиглас, показывают, что при сжатии до 350 кбар в веществе развиваются температуры до $T_y = 700^\circ \text{K}$.

Если для полимеризации в фазе сжатия, протекающей за 2 мксек, а следовательно, в адиабатических условиях, воспользоваться следующими кинетическими данными: энергия активации полимеризации $E = 5000 \text{ кал/моль}$ [9, 10], $[N]$ — концентрация активных центров для давлений 350 кбар, оцененная по результатам измерения выхода полимера и его молекулярного веса — $2 \cdot 10^{18} \text{ част/см}^3$; Z — частота столкновений; $Z = \frac{kT}{h} = 1,65 \cdot 10^{13} \text{ 1/сек}$; ρ — стерический фактор $\approx 10^{-3}$, то выход полимера (θ) в этих условиях будет равняться:

$$\theta = \frac{Mc}{Aq} = \frac{RT_y^2}{E} \ln \left(1 - \frac{\tau q [N] Z \rho E}{c_p \exp(E/RT_y) RT_y^2} \right) = 0,34,$$

где M — молекулярный вес мономерного звена; A — число Авогадро; q — тепловой эффект реакции полимеризации АА, равный $2,34 \cdot 10^{-20} \text{ кал/мон.звено}$ [8]; c — теплоемкость — $0,3 \text{ кал/г.град}$; τ — время сжатия — $2 \cdot 10^{-6} \text{ сек}$; ρ — плотность мономера — $1,12 \text{ г/см}^3$.

Приведенная оценка показывает, что при достаточно больших амплитудах УВ существенная часть полимера может образовываться непосредственно в фазе сжатия. При уменьшении давления заметно уменьшается температура в фазе сжатия, количество активных центров и выход полимера, образовавшегося непосредственно в фазе сжатия, может быть воспроизведено другими известными методами. Приведенные в работе модельные опыты воспроизводили только отдельные стороны весьма сложного процесса динамического сжатия. Сочетание очень высоких скоростей инициирования, высоких температур, ослабление диффузионных затруднений интенсивными процессами массопереноса, резкого понижения температуры при изэнтропической разгрузке приводит к своеобразному протеканию процессов полимеризации.

Таким образом, адиабатическая реакция полимеризации АА при высоких давлениях может протекать с очень высокими скоростями непосредственно в фазе сжатия. Однако при относительно низких давлениях (менее 300 кбар) или низких начальных температурах определяющими становятся быстрый взрывной процесс в пост-эффекте или медленная пост-полимеризация.

Поступила в редакцию
22/IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Ададулов, В. В. Густов, А. П. Ямпольский. ФГВ, 1971, 7, 2.
2. Г. А. Ададулов, В. В. Густов и др. III всесоюз. симп. по горению и взрыву. Автореф. докл. Черноголовка, 1971.

3. В. А. Веретенников, А. Н. Дремин, А. Н. Михайлов. ФГВ, 1966, 2, 3.
4. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин и др. Химия высоких энергий, 1969, 3, 5, 460.
5. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин и др. Докл. АН СССР, 1970, 190, 6, 1387.
6. I. M. Barkalov, D. P. Kiryochin a. o. 3-rd Symposium on Radiation Chemistry, Tihany, Hungary, B/25, 1971.
7. Л. В. Альтшулер, И. М. Баркалов и др. Химия высоких энергий, 1968, 2, 88.
8. R. M. Joshi. J. Polym. Sci., 1968, 56, 313.
9. A. J. Restaino, R. B. Mesrobian a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 13, 2939.
10. A. Charigo, M. Zumer. J. Chim. Phys., 1965, 62, 9, 947.

УДК 661.791.1

СВАРКА ВЗРЫВОМ СВИНЦА С НЕКОТОРЫМИ МЕТАЛЛАМИ И СПЛАВАМИ

И. В. Яковлев

(Новосибирск)

Получение прочного соединения свинца с различными металлами и сплавами представляет определенный теоретический и практический интерес. Свинец из-за своей низкой прочности с большим трудом может быть использован как конструкционный материал, поэтому биметалл, состоящий из свинца с каким-либо другим металлом или сплавом, может быть с успехом использован, например, для создания аппаратов, работающих в агрессивных средах. Способность свинца поглощать радиоактивное излучение может быть использована для изготовления соответствующей защитной аппаратуры из различных металлов, плакированных свинцом. Соединения свинца с такими металлами, как медь и ниобий, представляют интерес и с металлургической точки зрения, поскольку по диаграммам состояния [1] с подобными металлами свинец не образует в обычных условиях ни твердых растворов, ни химических соединений.

Обзор известных способов соединения металлов со свинцом

До последнего времени соединение больших поверхностей свинца с различными металлами и сплавами осуществлялось способами, которые, как правило, не обеспечивали свойств, интересующих технику. В частности, прочность сцепления слоев получаемых двухслойных материалов оказывалась очень низкой. К известным способам соединения металлов со свинцом относятся: способ заливки, электролитический способ, а также менее распространенный способ плазменного напыления.

Способ заливки. При этом способе пластина металла, соединяемого со свинцом, нагревается до температуры 300°С, а поверхность, на которую будет нанесен свинец, должна быть предварительно покрыта специальной эмульсией или слоем никеля толщиной в несколько микрон, нанесенного, например, электролитически. Подготовленная таким образом поверхность заливается расплавленным свинцом. Можно отметить следующие недостатки этого способа: