

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ПРИ УДАРНОМ СЖАТИИ МОНОМЕРОВ**

*В. А. Веретенников,
А. Н. Дремин, А. Н. Михайлов*
(Москва)

В работах [1, 2] сообщалось о явлении полимеризации при ударном сжатии мономеров. Приводились некоторые косвенные доказательства того, что полимеризация происходит именно при ударном сжатии, а не после него, в результате, например, нагрева вещества. В настоящей работе ставилась задача найти прямое экспериментальное доказательство данного утверждения. Таким доказательством может быть, например, кривая ударной сжимаемости (ударная адиабата) мономера, способного к полимеризации при ударном сжатии. Известно, что в условиях ударного сжатия многие вещества претерпевают различные фазовые превращения. В случае этих фазовых переходов на ударных адиабатах веществ наблюдаются изломы, имеющие различный характер в зависимости от типа превращения. Перестройка решетки, переупаковка атомов обычно сопровождаются изломами в сторону уменьшения объема [3—5]. Скачок плотности в них, с учетом различной сжимаемости вещества до и после превращения, обычно близок к скачку плотности, соответствующему данному фазовому переходу, определяемому другими методами. Превращения, при которых выделяется энергия, могут сопровождаться изломом в сторону увеличения давления.

Известно, что полимеризация при нормальных условиях сопровождается уменьшением объема примерно на 20% и выделением теплоты полимеризации, которая может быть весьма велика, например, для акриламида $E_T = 14 \div 16$ ккал/моль. Если процесс полимеризации идет при самом ударном сжатии, то оба эти фактора должны были бы сказаться на ударной адиабате мономера. Предполагалось, что ударная адиабата полиакриламида, напротив, окажется гладкой, так как там дальнейшая полимеризация невозможна.

Ударные адиабаты веществ снимались по известному методу отражения с использованием электроконтактных датчиков для измерения скорости ударной волны [4]. Параметры ударных волн в экране взяты из работы [4]. В исследуемом веществе определялось время прохождения ударной волны по образцу толщиной около 5 мм. Отсюда рассчитывались скорости ударных волн и другие параметры ударного сжатия. Полученные ударные адиабаты акриламида и полиакриламида приведены на рис. 1 и 2.

Рассмотрим подробно ударную адиабату акриламида. В области давлений $80 \div 110$ тыс. атм адиабата в координатах давление — удель-

ный объем (ρv) имеет излом в сторону уменьшения объема. Соответствующий излом с участком $D = \text{const}$ имеется и на диаграмме скорость ударной волны — массовая скорость движения вещества за фронтом ударной волны (Du).

Кроме указанного выше излома, в области 2—3 в точке 1 заметен более резкий подъем ударной адиабаты по сравнению с участком 0—1.

Предполагаем, что в области 1—2 и идет полимеризация. Тогда пунктирная кривая (рис. 2) будет предположительно ударной адиабатой акриламида, не претерпевающего полимеризации.

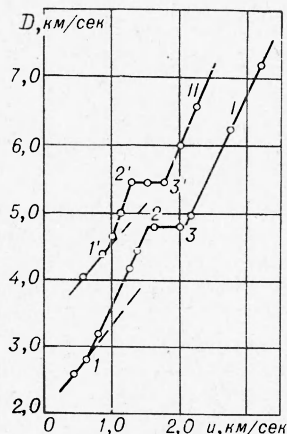


Рис. 1. Ударные адиабаты (Du -диаграмма).
I — акриламид; II — полиакриламид.

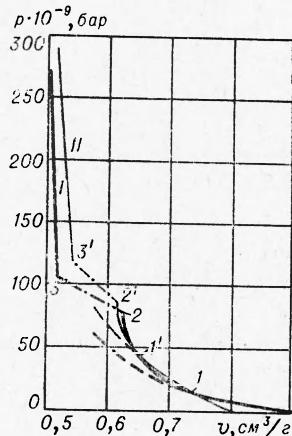


Рис. 2. Кривые ударной сжимаемости (ρv -диаграмма).
I — акриламид; II — полиакриламид.

В пользу подобного предположения говорит следующее.

1. Известно, что возникновение активных начальных центров полимеризации можно вызвать самыми различными механическими воздействиями, действием ультрафиолетового облучения, ионизованным газом или другим каким-то образом [6—8]. И в ударной волне имеет место сжатие вещества, дробление кристаллов, сильные пластические течения, удары частиц, нагрев вещества. Кроме того, воздух в порах твердого образца дает сильное свечение и ионизуется. По выяснению механизма возникновения активных центров в настоящее время проводятся специальные исследования. Независимо от того, какой из этих процессов образовал начальные активные центры, они, при соответствующих условиях, поведут полимеризацию. При ударном сжатии расстояния между мономерными молекулами могут стать такими же, как и в полимере, и им останется только соединиться химически. Активные центры полимеризации должны сыграть свою роль тем успешнее, чем ближе плотность мономера к плотности полимера. Действительно, ударная адиабата акриламида начинает резко идти вверх именно при достижении плотности, примерно соответствующей плотности полиакриламида при том же давлении ударного сжатия ($v_1 = 0,71$). Некоторое расхождение возможно из-за различной ударной сжимаемости полимера и мономера, так как у них различны v_0 .

2. В сохраненных после ударного обжатия образцах акриламида обнаруживается заметное количество полимера, если давление входящей ударной волны порядка 30 ÷ 40 тыс. атм. Примерный расчет времени

ударного обжата и скоростей ударных волн при данных размерах заряда ВВ и сборки говорит за то, что основная часть образца может успеть подвергнуться действию один раз отраженной от дна ампулы ударной волны с максимальным давлением во фронте около 30 тыс. *атм*, если амплитуда входящей ударной волны 15 тыс. *атм*. Надо заметить, однако, что этот расчет не учитывает затухания ударной волны в образце, т. е. на самом деле давление еще меньше. В опытах по сохранению не обнаруживалось полимера при давлении входящей ударной волны 15 тыс. *атм*. Действительно, для образования полимера при ударном сжатии необходимы ударные волны с амплитудой 20—30 тыс. *атм*, что соответствует окрестности точки 1 на ударной адиабате акриламида. Таким образом, опыты с сохранением ударно-обжатых образцов подтверждают, что именно в области 1—2 образуется полимер.

3. В точке 1 мономер уже сжат до плотности полимера, поэтому при полимеризации в этих условиях нет скачка плотности с уменьшением объема, наблюдаемого при полимеризации в нормальных условиях, а просто выделяется энергия полимеризации. Теоретическое рассмотрение вопроса о ходе ударной адиабаты вещества, у которого при ударном сжатии выделяется энергия, показывает, что она должна идти выше ударной адиабаты инертного вещества. Построив графики таких ударных адиабат, например, для тротила, получим подобные ударной адиабате акриламида кривые, идущие круче ударной адиабаты нереагирующего вещества и отстоящие от нее тем дальше, чем больший процент вещества прореагировал. По-видимому, ударная адиабата акриламида также именно за счет выделения теплоты полимеризации уходит вверх от обычной адиабаты.

В пользу того, что на участке 1—2 выделяется теплота полимеризации, говорят эксперименты с сохранением акриламида при ударном сжатии порядка 70 тыс. *атм*. В этих условиях выход полимера в сохраненных образцах приближается к 60%. Было замечено, что в этом случае вещество в ампуле в значительной степени выгорает, обугливается. В то же время обжатый полиакриламид при давлениях того же порядка остается белым или серым — выгорания не наблюдается. Температуры самого ударного сжатия полимера и мономера отличаются мало, т. е. значительное выгорание акриламида можно приписать только внутреннему выделению тепла. Надо заметить, что при 50% полимеризации энергии выделяется около 100 *кал/г*. Даже если часть энергии уходит на подпитку ударной волны, что выражается в загибе ударной адиабаты, то все же оставшейся энергии может хватить для заметного выгорания образца.

Остается только выяснить, какому процессу соответствует излом ударной адиабаты в области 2—3. Может также возникнуть вопрос, почему на ударной адиабате полиакриламида имеется область (хоть и значительно меньшая, чем в акриламиде) отклонения от предположительно просто ударной сжимаемости. Ведь, казалось бы, в полимере уже нет связей $C=C$ и дальнейшая полимеризация невозможна. Для выяснения этого вопроса были проведены эксперименты по сохранению ударно-обжатого полиакриламида в области давлений 1—3. Анализ сохраненных образцов показал, что в этой области происходит незначительное увеличение молекулярного веса. Так, например, при давлении около 70 тыс. *атм* характеристическая вязкость полиакриламида (η) возросла с 3,75 до 4,25.

Защитного полимера в области 1—2 не обнаружено. В области давлений ударного сжатия 2—3 происходит деструкция и зашивание обжатого полиакриламида, например, при давлении ударной волны 108 тыс.

атм наблюдалось уменьшение η от 1,32 до 0,48 и появление зашитого полиакриламида в количестве 20%. На факт возможного зашивания и деструкции полимерных цепей при ударном сжатии указывалось уже в работе [9], где изучалось ударное обжатие каучуков. При давлениях 30—100 тыс. *атм* наблюдалась увеличивающаяся степень зашивки каучука.

Таким образом, можно считать установленным, что полимеризации акриламида отвечает участок 1—2 ударной адиабаты с диапазоном давлений ударной волны 20—80 тыс. *атм*. Область 2—3 соответствует деструкции и зашиванию образующегося здесь же полимера. Механизм зашивания полиакриламида пока еще не выяснен. Это могут показать лишь дальнейшие исследования. Надо заметить, что при высоких давлениях ударного сжатия могут идти какие-то общие для органических веществ процессы. На это указывает снятая в работе [10] ударная адиабата парафина, вещества, неспособного к полимеризации, которая имела слом при давлениях около 65 тыс. *атм*.

Из того, что излом на ударной адиабате акриламида в области 1—2 соответствует именно полимеризации, можно сделать основной вывод данной работы, а именно, что процесс полимеризации идет или в самом фронте ударной волны или по прошествии совершенно незначительного времени после прохождения ударного фронта. Действительно, ударная адиабата снималась на образцах порядка 5 мм высотой. Электроконтактным методом замерялась средняя скорость ударной волны на этой базе. При скоростях ударной волны около 5 км/сек время измерения бралось порядка 1 мксек. Если информация о каком-то превращении не будет достигать ударного фронта за данное время измерения, то получим обычную ударную адиабату инертного вещества и она должна быть гладкой. Чтобы информация о превращении, возникшем при каком-то давлении, могла сказаться на скорости ударной волны, необходимо, чтобы это превращение происходило или сразу во фронте ударной волны или за очень незначительное время после прохождения ударного фронта, причем это время индукции превращения должно быть много меньше времени измерения, т. е. в данном случае < 1 мксек, так как необходимо еще время для догона информацией ударного фронта.

Подтверждением вывода о том, что полимеризация происходит при самом ударном воздействии на образец служат и следующие экспериментальные результаты. Была проведена серия качественных опытов по сохранению образцов акриламида, подверженных ударному сжатию с различным временем действия ударной волны. Времена ударного сжатия менялись от долей до нескольких микросекунд. При этом была замечена резкая зависимость процента выхода полимера от времени ударного сжатия. Даже при достаточно сильных ударных волнах (до 100 тыс. *атм*), но очень коротких временах ударного сжатия, полимера не наблюдается.

Активные центры полимеризации, образующиеся по любому из возможных механизмов их инициирования, возникают во фронте ударной волны, т. е. их число определяется в основном только амплитудой волны. Если бы полимеризация мономера происходила много позже возникновения активных центров, через сотни и больше микросекунд после ударного сжатия, то при одинаковом количестве активных центров не имела бы значения длина ударной волны, прошедшей по образцу. Однако этого не наблюдается. Таким образом, пребывание образца в условиях ударного сжатия является необходимым не только для образования активных центров, но и для самого процесса роста полимерных цепей, который прекращается после снятия ударной нагрузки.

Примерный расчет температуры мономера непосредственно за фронтом ударной волны показывает, что она во всей области давлений от 20 до 80 тыс. атм значительно меньше температуры плавления в тех же условиях. Это означает, что полимеризация происходит в твердой фазе. В связи с этим можно высказать следующие качественные соображения.

При макроскопическом рассмотрении деформация вещества за фронтом ударной волны является одноосной. Но, с другой стороны, совершенно очевидно, что при больших давлениях, превышающих по величине прочность вещества, сжатие всестороннее; термодинамически выгодна более плотная упаковка, которая и достигается при всестороннем сжатии [11]. А это означает, что во фронте волны имеется некоторая конечная зона, в которой и происходит перестройка кристаллической решетки.

При исследованиях воздействия ударной волны на неорганические кристаллы [12] было установлено, что если вещество не испытывает ни фазовых, ни химических превращений, после ударного воздействия зачастую наблюдается улучшение кристаллической решетки. Значения плотности и показателя преломления сохранных кристаллитов приближаются к соответствующим значениям хорошо образованных монокристаллов. Количество макродефектов в кристаллах резко уменьшается.

Если перестройка кристаллической решетки, которая приводит к снижению дефектности кристаллов, происходит во фронте ударной волны, можно думать, что она играет важную роль и в явлениях ударной полимеризации. Естественно, что перестройка кристаллической решетки связана с вынужденным перемещением атомов вдоль ударного фронта, т. е. перпендикулярно направлению распространения волны. Это перемещение на начальных стадиях, по-видимому, приводит к образованию большого числа дефектов и только к концу переходной зоны может сформироваться кристаллическая решетка с количеством макродефектов меньшим, чем в исходном веществе.

Можно предположить, что для кристаллических мономеров в самом начале зоны перестройки кристаллической решетки возникает большое число иницирующих полимеризацию активных центров. Сама полимеризация протекает во время или после формирования более совершенной кристаллической решетки, чем исходная. Необычно высокие взрывные скорости перехода из мономерного состояния в полимер могут определяться благоприятной для реакции полимеризации относительной ориентацией в кристалле молекулы мономера [13]. Тем более, что в данном случае мономерные молекулы сжаты до плотности полимера, поэтому в процессе роста полимерной цепи не должны образовываться дефекты, возникающие при полимеризации в нормальных условиях за счет разности удельных объемов мономера и полимера и препятствующие полимеризации.

Поступила в редакцию
21/II 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Ададунов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский и др. Высокомолекулярное соединение, 1965, 7, 1, 180.
2. Г. А. Ададунов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский и др. Докл. АН СССР, 1965, 165, 4, 851.

