

ОБ УСИЛЕНИИ УДАРНОЙ ВОЛНЫ ЭНЕРГИЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
И ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ ДЕГОНАЦИИ

И.М.Баркалов, В.И.Гольданский, В.Л.Тальрозе,
П.А.Ямпольский

В последнее время было обнаружено явление полимеризации ряда твердых мономеров в ударной волне [1]. Так, например, было обнару-

лено, что при прохождении ударной волны с амплитудой около 50 кбар и больше происходит превращение 60% акриламида в полимер. Как известно [2], энергия полимеризации акриламида составляет около 15-20 ккал/моль. Таким образом, при 60% полимеризации акриламида выделяется $E_n = 10$ ккал/моль. Представляется интересным сопоставить эту величину с энергией E_y , которую получает вещество в результате сжатия ударной волной. Изменение внутренней энергии 1 г вещества, сжатого ударной волной без учета энергии химических процессов, равно $E_y = 1/2 \rho (V_0 - V)$, где V_0 - удельный объем вещества до сжатия, V - удельный объем вещества, сжатого до давления ρ . Для получения зависимости удельного объема вещества от приложенного давления необходимо определить ударную адиабату исследуемого вещества.

Мы воспользуемся для определения этих величин в акриламиде значениями, полученными для плексигласа и полистирола - веществ с той же начальной плотностью и примерно равными коэффициентами сжатия. Принимаем, что ударная адиабата для акриламида мало отличается от ударных адиабат плексигласа [3] и полистирола [4], которые при $\rho < 100$ кбар очень близки. Тогда при давлении $\rho = 5 \cdot 10^{10}$ дин/см² относительное сжатие $V/V_0 = 0,74$. Отсюда для акриламида с $V_0 = 0,85$ см³/г, $E_y \cong 10$ ккал/моль. Как известно [4], при давлениях, меньших 10^{11} дин/см², тепловая составляющая внутренней энергии сжатого вещества не превышает половины полной энергии. Поэтому нагрев вещества ударной волной составляет около 200°С. В результате же ударной полимеризации (в предположении, что она происходит в процессе прохождения ударной волны) вещество нагревается на 400°С¹⁾. В конечном счете температура сжатого вещества окажется, таким образом, не ниже 600°С.

Если бы образовавшаяся смесь мономера и полимера охлаждалась бы за счет теплопроводности - процесса, достаточно медленного, то после прохождения волны разряднения температура вещества должна была существенно превосходить температуру плавления. Между тем, авторы наблюдали, что вещество после прохождения ударной волны не обнару-

живает следов плавления. Это говорит о его чрезвычайно быстром адiabатическом охлаждении до $t < 100^{\circ}\text{C}$ (точка плавления акриламида при нормальном давлении). Из этого можно заключить, что значительная часть тепловой энергии, выделившейся в момент полимеризации, перекачивается в ударную волну, превращаясь в упругую энергию вещества. Как видно из предыдущих рассуждений, энергия, выделяющаяся при полимеризации, приблизительно равна энергии, затрачиваемой ударной волной на сжатие мономера. Поэтому дополнительная доля энергии, полученная ударной волной за счет химических процессов, сравнима с полной энергией, получаемой веществом при сжатии ударной волной.

Согласно Ю.Б.Харитону [5,6] для возникновения детонации необходимо, чтобы время химической реакции сжатого ударной волной вещества было меньше времени его разлета в стороны.

Недавно Н.М.Кузнецов [7], по просьбе авторов, произвел подробное теоретическое рассмотрение и показал (на примере фазового превращения), что условие экзотермичности химического превращения не является достаточным или необходимым для осуществления детонации: детонационный процесс может возникнуть, если при изобарическом и изэнтальпическом переходе удельный объем вещества будет увеличиваться.

Возникает вопрос, возможно ли при полимеризации ударной волной возникновение детонационного процесса? При полимеризации твердого мономера удельный объем продукта реакции полимера обычно несколько меньше удельного объема исходного вещества ²⁾. Вследствие того, что ударному сжатию подвергался поликристаллический мономер, спрессованный при больших давлениях ($\rho_0 \approx 1,18$), эффективная плотность полученного полимера практически не отличалась от эффективной плотности исходного вещества. При давлении порядка 50 кбар удельный объем сжатого мономера, как указывалось выше, равен $V = 0,74$, $V_0 = 0,62 \text{ см}^3/\text{г}$. Эта величина существенно меньше удельного объема полимера ($V \approx 1,1 \text{ см}^3/\text{г}$) в обычных условиях, поэтому за фронтом волны действие разгрузки по давлению преобладает над контракцией, связан-

ной с полимеризацией, и происходит расширение вещества. Поэтому давление продуктов полимеризации будет больше давления исходного вещества и условие для возникновения детонационного процесса в форме Кузнецова будет выполняться. Количество энергии, выделяющейся при полимеризации, примерно на порядок меньше калорийности твердых взрывчатых веществ, и температура во фронте волны будет, как уже указывалось выше, невелика. Однако поскольку энергия активации полимеризации в ударной волне очень мала [1], то реакция может происходить быстро и при достаточно низких температурах. Поэтому скорость реакции может оказаться достаточно большой, чтобы критический детонационный размер был реально достижимым.

Таким образом, обнаруженное на опыте усиление ударной волны энергией полимеризации и теоретические данные Кузнецова делают правомерной постановку вопроса о возможности возникновения полимеризационной детонации.

Авторы искренне признательны академику Н.Н.Семенову и Н.М.Кузнецову за ценную дискуссию.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
17 февраля 1966 г.

Литература

- [1] Г.А.Адалуров, И.М.Баркалов и др. Докл. АН СССР, 165, 851, 1965.
- [2] П.Вацулик. Химия мономеров. Изд. иностр. лит., 1960.
- [3] А.А.Баканова, Н.П.Дудолодов, Р.Ф.Трунин. ФТТ, 7, 1615, 1965.
- [4] G.E.Naiver. J. Appl. Phys., 36, 2113, 1965.
- [5] В.Розинг, К.В.Харитон. Докл. АН СССР, 26, 360, 1939.
- [6] Я.Б.Зельдович, А.С.Компанеев. Теория детонации, Гостехтеориздат, 1965.
- [7] Н.М.Кузнецов. ЖЭФ, 49, 1526, 1965.

1) При этом мы принимаем удельную теплоемкость мономера и полимера $C=0,3$ кал/г и пренебрегаем изменением теплоемкости с давлением.

2) При детонации гремучей смеси удельный объем продуктов реакции водяных паров тоже меньше объема исходных веществ.