

УДК 541(14+64):542.952

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ФРОНТАЛЬНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ ГЕЛЕЙ¹

© 1998 г. К. Г. Костарев*, Т. М. Юдина*, С. Н. Лысенко**

*Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук
614013 Пермь, ул. Королева, 1

**Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук
614000 Пермь, ул. Ленина, 13

Поступила в редакцию 29.04.98 г.
Принята в печать 21.05.98 г.

Экспериментально исследовано гелеобразование в ходе сополимеризации полиакриламида с N,N'-метилен-бис-акриламидом в условиях, исключающих конвективное движение реакционной смеси. Использование оптических методов позволило визуализировать распределение конверсии мономера в ходе реакции и установить характер распространения фронта полимеризации. Сравнение полученных результатов с экспериментальными данными по фотополимеризации в невесомости и аналитическими расчетами для неподвижной среды показало перспективность предложенного подхода для изучения фронтальных процессов в лабораторных условиях.

Исследования закономерностей фронтальной фотополимеризации жидких реакционных смесей во многом ограничены возможностью возникновения конвективного движения мономера. Конвекция перемешивает полимеризат с различной степенью превращения, изменяя условия развития реакции и ее характерные времена. Как показали эксперименты [1, 2], причиной конвекции являются локальные неоднородности плотности смеси, обусловленные экзотермичностью реакции и появлением гель-фракции. Зная источники конвективного движения, можно попытаться предотвратить его возникновение и таким образом провести фронтальную полимеризацию в неподвижном мономере.

Сохранение равновесия слоя формирующегося полимера возможно в двух случаях.

Фронт полимеризации движется вертикально (изолинии конверсии мономера горизонтальны). Это классический случай гидродинамической устойчивости – максимальная высота кюветы-реактора, при которой слой еще сохраняет равновесие, может быть оценена по критическом числу

Рэлея для горизонтального слоя с одной свободной границей.

Фронт полимеризации движется горизонтально. Ситуация гидродинамически неустойчива, так как фронтальная полимеризация в горизонтальном слое при инициировании реакции сбоку аналогична горизонтальному слою жидкости с боковым подогревом. Однако равновесие можно сохранить, если изменить соотношение адгезия-архимедовы силы в пользу адгезии с помощью специальных приемов, например, уменьшив объем зоны реакции и одновременно увеличив теплоотвод из нее. Таким требованиям удовлетворяет тонкий горизонтальный слой с границами высокой теплопроводности.

Аналитический расчет устойчивости слоя геля очень сложен, поскольку нет полных данных ни о физико-химических параметрах реакционной смеси, ни об их изменениях в ходе реакции. Анализ расчетов и наши предварительные эксперименты показали, что толщина слоя мономера не может превышать 3–4 мм. Использование второго способа сохранения равновесия дает возможность изучить развитие фронтальной полимеризации в неподвижной среде в лабораторных условиях.

¹ При подготовке статьи, наряду с другими, использовались материалы исследований по контракту NASA-RSA STAC STB-12 (BT-10).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбрали фотоницируемую сополимеризацию акриламида (15%) и N,N'-метилен-бис-акриламида (сшивающий агент, 0.46%). Для инициирования использовали систему рибофлавин (4.9×10^{-4} %) и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (1×10^{-2} %). Реакцию проводили в водном буферном растворе на основе трисметоксиметиламина (4.6%) и соляной кислоты (рН 8.3) [3]. Так как кислород является ингибитором для используемой системы, непосредственно перед началом опыта реакционную смесь барботировали аргоном.

Экспериментальная модель представляла собой горизонтальный слой толщиной 1.3 мм, ограниченный с торцов плоскими стеклами до размеров 90×30 мм. Верхняя и нижняя границы слоя образованы плоскопараллельными стеклами толщиной 10 мм, создающими при монохроматическом освещении сверху рабочую ячейку интерферометра Физо [4, 5]. Со стороны узкой грани 1.3×30 мм полость освещали инициирующей лампой. Модель располагалась на массивной стальной подставке для улучшения теплопередачи через нижнюю грань.

Хороший теплоотвод дополнялся большим отношением масс кюветы–рабочая жидкость, что также снижало среднюю температуру мономера в зоне реакции. Кроме того, как показали эксперименты, скорость распространения фронта полимеризации полиакриламидного геля (ПАГ) оказалась сопоставимой со скоростью распространения тепловой волны. Совокупность всех перечисленных факторов создала бесконвективные условия для основного объема реакционной смеси с низкой степенью полимеризации.

Источником инициирующего света в эксперименте служил модифицированный светильник СД 1-7, максимум интенсивности излучения которого расположен в синей части спектра (рис. 1). Светильник располагали на расстоянии 15 см от модели. Световой поток диафрагмировали до размеров полости. Кроме системы диафрагм между светильником и кюветой устанавливали тепловой фильтр. В ряде опытов вместо светильника СД 1-7 использовали ртутную лампу ДРТ-240, снабженную простейшим коллиматором в виде линейной диафрагмы и оптически сопряженной с ней цилиндрической линзы для получения параллельного пучка света. Длительность освещения 1 ч.

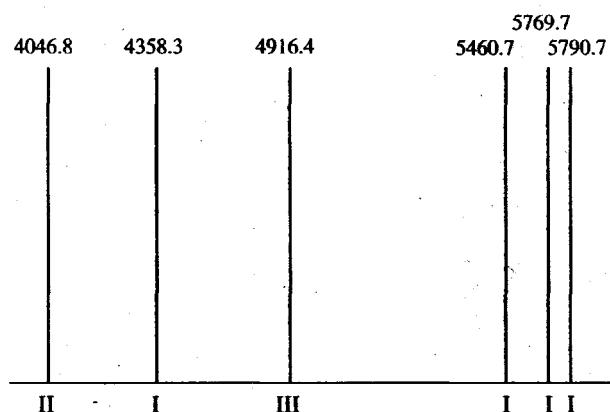


Рис. 1. Спектр модифицированного светильника СД 1-7. I, II, III – высокая, средняя и низкая интенсивности полос соответственно.

Полимеризацию проводили в неизотермическом режиме при температуре окружающей среды 300 К. Для измерения перепадов температур в серии предварительных опытов использовали медь-константановые термопары, расположенные в полости вдоль направления освещения. Термовые измерения в основной группе экспериментов не проводили во избежание деформации фронта полимеризации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведена серия интерферограмм образца ПАГ, полученная в ходе его фотополимеризации (направление наблюдения – сверху, инициирующего освещения – справа, левая граница полости не видна; вертикальная черта в верхней части фотографии – репер, расположенный на расстоянии 30 мм от освещаемой границы полости; две интерференционные полосы, между которыми находится репер, обусловлены юстировкой кюветы и к изучаемому процессу отношения не имеют).

На первой интерферограмме (рис. 2а) отчетливо виден фронт полимеризации, распространяющийся от освещаемой грани в виде системы коллинеарных полос. Каждая из этих интерференционных полос представляет собой изолинию коэффициента преломления, на величину которого влияет как температура, так и конверсия мономера. Как показали предварительные измерения, максимальный перепад температуры в ходе реакции достигал 2–4 К. При таких значениях вклад температуры в формирование интерференционной картины невелик, составляет от 5 до 10% полезного сигнала, и им можно пренебречь.

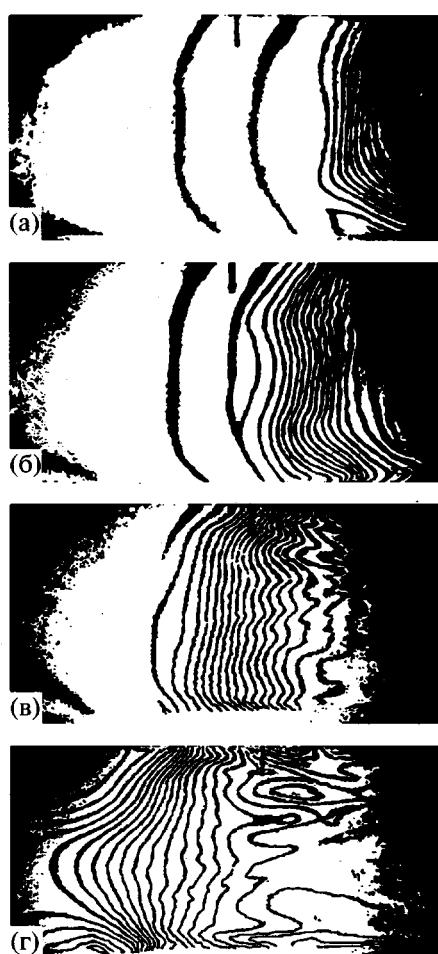


Рис. 2. Интерферограммы образца ПАГ в ходе фотополимеризации. Источник излучения СД 1–7. Время с начала инициирования 17 (а), 24 (б), 40 (в) и 58 мин (г). Масштаб 1 : 1.5.

В пределах этого допуска видимая картина отображает реальное распределение конверсии реакционной смеси во фронте полимеризации. Некоторое замедление распространения фронта вблизи боковых стенок, наиболее вероятно, обусловлено падением локальной интенсивности света. Газоразрядные источники света кроме радиальной составляющей излучения имеют еще и осевую. Интенсивность осевой компоненты с расстоянием быстро падает благодаря предварительному диафрагмированию, что приводит к выравниванию фронта (рис. 2б). Как видно из рис. 2в, фронт гелеобразования имеет достаточно небольшую ширину (2–2.5 см): за ним появляется область с меньшим градиентом конверсии. Резкие изломы интерференционных полос в этой части образца показывают, что здесь реакционная смесь уже потеряла текучесть, т.е. действительно наблюдается распространение фронта полимеризации. Рисунок 2г ($t = 58$ мин) демонстрирует завер-

шение фотополимеризации образца ПАГ в бесконвективных условиях; формирующийся гель имеет структуру, близкую к однородной. (Возникшая деформация фронта обусловлена пузырьками газа у боковых стенок кюветы. Источником этих пузырьков оказалась воздушная прослойка, оставленная у задней стенки полости во избежание деформации кюветы при усадке полимера.)

Визуализация полимеризационного процесса позволила изучить распределение конверсии мономера вдоль образца в ходе реакции (рис. 3).

С этой целью было установлено соответствие между увеличением конверсии и ростом числа интерференционных полос N . Независимым путем была измерена максимальная степень превращения ПАГ, достигнутая в эксперименте вблизи освещаемой границы полости. Она оказалась равной 92%. Для определения соответствующего числа интерференционных полос была использована кривая 11 (рис. 3), отражающая состояние конверсионного поля образца ПАГ через 1 сутки после проведения полимеризации. Результаты измерений показали, что для данной реакционной смеси переход от одной полосы к другой был вызван изменением конверсии мономера на ~2%.

Как видно из поведения кривых 5, 6 на рис. 3, фронт полимеризации при фотоинициируемом образовании ПАГ представлял собой достаточно узкую переходную зону с высоким градиентом конверсии. По мере удаления от освещаемой грани фронт замедлил свое распространение, размеры области перехода увеличились при одновременном уменьшении максимального градиента степени превращения (кривые 8, 9). Отметим, что при этом величина перепада конверсии во фронте полимеризации с течением времени не изменилась и осталась равной ~40%.

Для определения закона распространения фронта полимеризации ПАГ в качестве рабочей линии была использована видимая граница поля конверсии, т.е. первая интерференционная полоса. Ей соответствовала минимальная степень превращения, регистрируемая интерферометром.

Как показывает рис. 4, поведение экспериментальной зависимости $d = f(t)$ в пределах погрешности хорошо описывается логарифмическим законом $d = A \ln t + B$, где A и B – константы. Уравнение было предложено авторами на основе феноменологической модели, разработанной при подготовке космического эксперимента “Гель-І” на станции

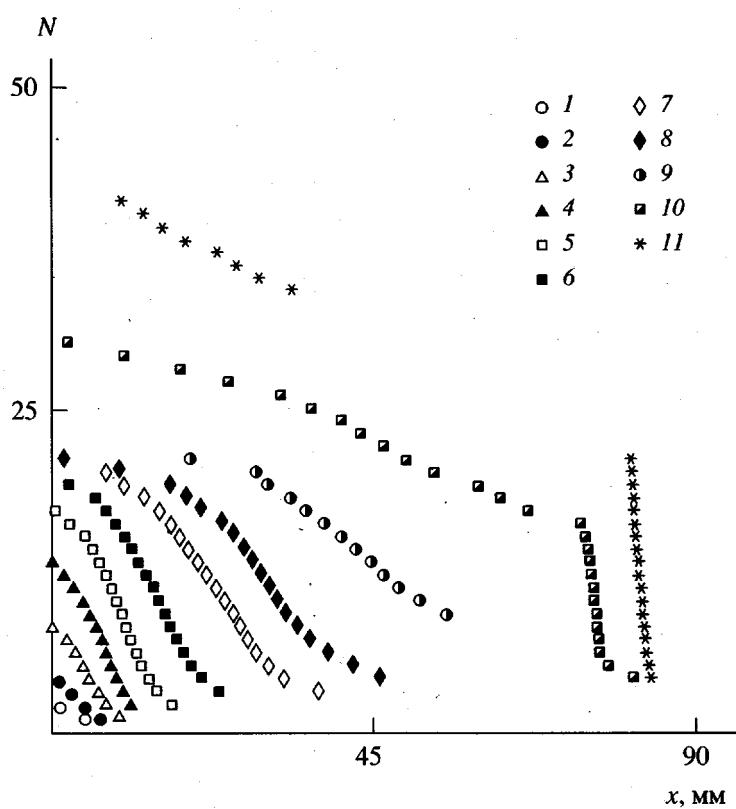


Рис. 3. Распределение конверсии ПАГ вдоль образца в ходе реакции ($1N = 2\%$). Источник инициирующего излучения СД 1—7. Время 10.5 (1), 12 (2), 14 (3), 17 (4), 22 (5), 28 (6), 37 (7), 45 (8), 58 (9), 100 мин (10) и 24 ч (11).

“Мир” в 1992 г. [6—9], и является вариантом аналитического решения, полученного В.В. Ивановым и Б.Р. Смирновым для распространения фронта фотополимеризации в отсутствие конвективного тепломассообмена [10, 11]. Согласно их решению,

$$A = \frac{2}{\varepsilon}, \quad B = \frac{2}{\varepsilon} \left[\ln(k_p(\phi \varepsilon I_0 c_0 / k_o)^{1/2}) - \ln \ln \frac{M_0}{M} \right], \quad (1)$$

где ε — коэффициент экстинкции; I_0 — интенсивность падающего света; ϕ — квантовый выход реакции инициирования; M_0 и c_0 — начальные концентрации мономера и инициатора; M — концентрация мономера во фронте, принятая в качестве метки; k_p и k_o — константы скорости роста и обрывки цепей.

Величина ε , вычисленная из наклона прямых в соответствии с уравнением (1), составляет 1.1 см^{-1} при инициировании реакции светильником СД 1—7 и 0.68 см^{-1} при использовании коллиматора на базе ДРТ-240. Отметим, что хотя величина критерия

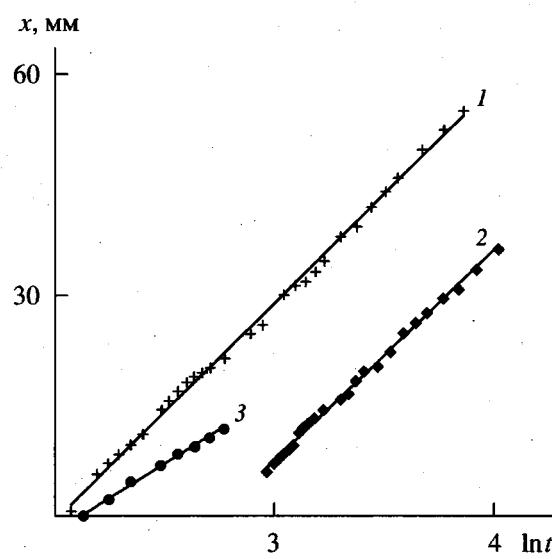


Рис. 4. Распространение реакции в объеме мономера с течением времени. Прямые 1 и 3 — различные модификации коллиматора для ДРТ-240, 2 — источник инициирующего излучения СД 1—7; зависимость получена для опыта, приведенного на рис. 2 и 3.

фронтальности $L = (5 - 10)/\epsilon$, предложенного в работе [10], ненамного превышает единицу ($L = 4-9$ для СД 1-7 и 7-15 для ДРТ-240), в эксперименте удается проанаблюдать распространение фронта полимеризации как единого целого.

Визуализация гелеобразования позволила также изучить распространение реакции вследствие постэффекта (после выключения инициирующего излучения). Как видно из поведения кривых 10 и 11 (рис. 3), как в мономере, так и в геле остается достаточно много свободных радикалов для поддержания реакции при прекращении инициирования. Резкая граница гель–мономер (кривая 10), вероятно, может быть связана с положением равновесия процессов активирования – рекомбинации инициатора на момент выключения света. Отметим, что отсутствие экспериментальных точек в центральной части кривой 11 обусловлено формированием в этой области реактора крупинок омега-полимера, непрозрачного белого вещества со свойствами, отличными от свойств геля. Здесь удается определить только общее количество изолиний, обусловленной конверсией мономера за счет постэффекта, но не их положение.

Хорошее соответствие экспериментальных кривых $x(t)$, полученных в лабораторных и орбитальных [6, 7] условиях, и приведенного аналитического решения и позволяет сделать следующие выводы.

Предложенная конструкция кюветы-реактора дает возможность исследовать фотополимеризацию жидких реакционных смесей в лабораторных условиях без возникновения конвективного движения.

Использование интерференционного метода позволяет получать более подробную информацию о развитии полимеризационного процесса (поля конверсии, степень превращения мономера непосредственно за фронтом полимеризации, зависимость распространения фронта реакции от спектра и мощности источника инициирующего света и т.д.), чем традиционно используемые подходы [12–15].

Полученные с помощью метода визуализации данные могут служить для более тщательной апробации математических моделей фронтальной полимеризации [6, 10, 11, 15].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдурахманов Ш.Д., Богатырева Л.Г., Брикман В.А., Любимова Т.П., Леонтьев В., Левкович М. // Численное и экспериментальное моделирование гидродинамических явлений в невесомости. Свердловск, 1988. С. 123.
2. Голубев В.Б., Громов Д.Г., Королев Б.А., Костарев К.Г., Любимова Т.П. // Тр. II Междунар. конф. "Тепломассообмен-92". Минск, 1992. Т. 6. С. 66.
3. Садыков А.С., Леонтьев В.Б., Мангутова Ю.С., Гречко Г.А., Машинский А.Л., Нечитайло Г.С. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 4. С. 1004.
4. Костарев К.Г., Пищеничников А.Ф. // Конвективные течения. Пермь: Пермский пед. ин-т, 1985. С. 86.
5. Малкин А.Я., Бегишев В.П., Гусева Л.Р., Костарев К.Г. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 5. С. 759.
6. Briskman V.A., Kostarev K.G., Levtov V.L., Lyubimova T.P., Mashinsky A.L., Nechitailo G.S., Romanov V.V. // Microgravity quarterly. 1995. V. 5. № 2. P. 59.
7. Briskman V.A., Kostarev K.G. // Proc. Int. Aerospace Congress IAC-94. Moscow, 1995. V. 1. P. 514.
8. Briskman V.A., Kostarev K.G., Levtov V.L., Romanov V.V., Yudina T.M. // Paper AIAA 95-0263. 33rd Aerospace Sci. Meet. N. Reno, USA, 1995.
9. Briskman V.A., Kostarev K.G., Guseva L.R., Mashinsky A.L., Nechitailo G.S., Moshev V.V. // Paper AIAA 96-0257. 34rd Aerospace Sci. Meet. N. Reno, USA, 1996.
10. Иванов В.В., Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 11. С. 807.
11. Иванов В.В., Бегишев В.П., Гусева Л.Р., Костарев К.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 6. С. 1064.
12. Pojman J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 23. P. 6284.
13. Pojman J.A., Craven R., Khan A., West W. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 18. P. 7466.
14. Goldfeder P.M., Volpert V.A., Il'yashenko V.M., Klan A.M., Pojman J.A., Solovyov S.E. // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. № 18. P. 3474.
15. Иванов В.В., Пущаева Л.М., Рытов Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1813.

Visualization of the Photopolymerization Front in Poly(acrylamide) Gels

K. G. Kostarev*, T. M. Yudina*, and S. N. Lysenko**

* Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Koroleva 1, Perm, 614013 Russia

** Institute of Technical Chemistry, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Lenina 13, Perm, 614000 Russia

Abstract—The process of gel formation in the course of the photoinitiated copolymerization of acrylamide and N,N'-methylene- bis-acrylamide under the conditions excluding convective motions in the reaction mixture was studied. Using optical methods, it is possible to visualize distribution of the monomer conversion in the course of the reaction and determine the character of the polymerization front propagation. A comparison of the experimental results with data on the photopolymerization under microgravity conditions and the results of analytical calculations for a stationary medium shows that this experimental approach is promising for the investigation of frontal processes under laboratory conditions.