

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ СВОБОДНОЙ КОНВЕКЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИАКРИЛАМИДНОГО ГЕЛЯ

© 2000 г. К. Г. Костарев, Т. М. Юдина, Н. В. Писцов

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

Поступила в редакцию 22.06.1999 г.
Принята в печать 06.03.2000 г.

Экспериментально исследовано фотоинициируемое гелеобразование в условиях свободноконвективного движения реакционной смеси. С помощью оптических методов визуализировано поле конверсии и установлены области фронтального и объемного развития реакции. Сопоставление результатов измерений оптических и механических свойств полученных образцов позволило сделать вывод о существенной зависимости структуры и свойств геля от интенсивности конвекции жидкого мономера.

При анализе технологических процессов синтеза полимеров свободной конвекции жидких мономеров, как правило, отводят роль второстепенного фактора. Однако участие естественной конвекции в развитии реакции может оказаться более существенным, особенно в случае фронтальной полимеризации [1–4]. Конвективное движение, порожденное экзотермичностью процесса и изменением плотности вследствие превращения мономера, способно модифицировать поля температуры и степени превращения, созданные реакцией. В этой ситуации фронтальная полимеризация приобретает черты объемной, изменяется (вплоть до нулевой) скорость распространения фронта, движение границы полимера может принять периодический характер [5, 6]. Изменяются и свойства конечного полимерного продукта: снижается разрешающая способность гелевых матриц для электрофоретического разделения белков, появляются оптические неоднородности в прозрачных полимерах [7].

В то время как связь между формированием макронеоднородностей и конвективным движением реакционной смеси можно считать установленной, сам механизм воздействия конвекции на структуру полимера остается неясным. Одним из подходов в решении этой проблемы может оказаться визуализация процесса полимеризации с последующим изучением пространственного распределения свойств полимерного образца.

В настоящей работе в качестве объекта исследования была выбрана фотоинициируемая сополимеризация акриламида и N,N'-метиленбисакриламида (сшивющий агент).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для инициирования полимеризации использовали рибофлавин (4.9×10^{-4} %) с N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамином (1×10^{-2} %). Реакцию проводили в водном буферном растворе на основе трисметоксиметиламина (4.6%) и соляной кислоты (рН 8.3) [7]. Концентрации акриламида и сшивателя составляли соответственно 15 и 0.46%.

Реактор представлял собой вертикальную прямоугольную стеклянную кювету с полостью размером $90 \times 30 \times 4$ мм. Широкие боковые грани кюветы образованы плоскопараллельными стеклами, создающими при монохроматическом освещении рабочую ячейку интерферометра Физо [2, 8]. Одно из этих стекол было сделано съемным, что позволяло после завершения реакции измерять распределение упругих свойств образца поликарбамидного геля без его извлечения из кюветы. С этой же стороны реактора велось фотографирование интерференционной картины, отражающей распределение показателя преломления реакционной смеси, которое при соблюдении ряда ограничений

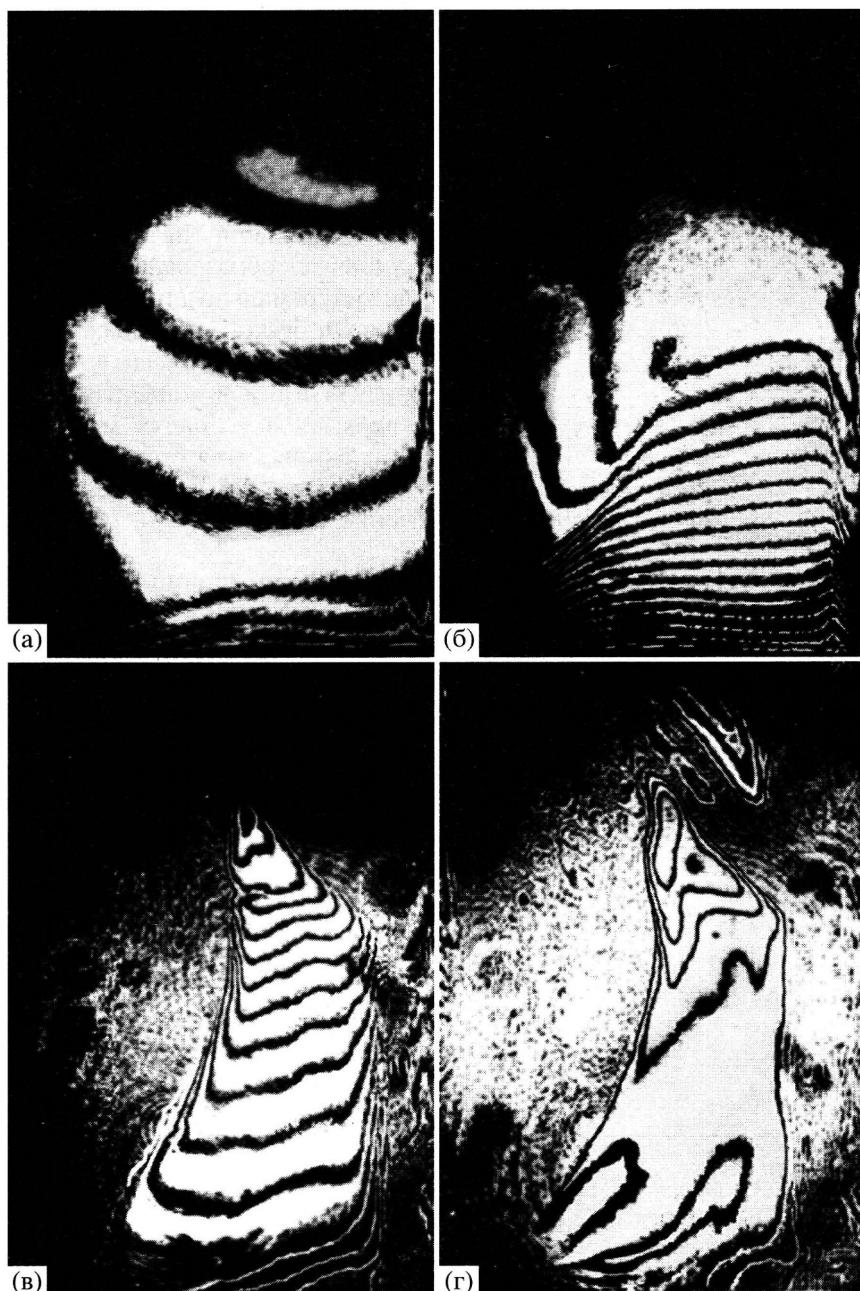


Рис. 1. Интерферограммы реакционной смеси в процессе софотополимеризации акриламида и N,N' -метиленбисакриламида в условиях максимального подавления свободной конвекции. Время полимеризации 2 (а), 4 (б), 20 (в) и 60 мин (г). Масштаб 1 : 1.

ний можно отождествить с полем конверсии мономера [9].

Для инициирования полимеризации реактор освещался снизу модифицированным светильником СД1-7 с максимумом интенсивности излучения в синей части спектра [9].

Для экспериментального изучения распределения упругих свойств полученного образца геля

использовали установку для исследования дилатометрических, термомеханических и динамических характеристик полимерных материалов, позволяющую измерять локальный модуль упругости Юнга без разрезания образца на пробы. Учет погрешностей, возникающих при этом вследствие краевых эффектов и воздействия подложки, выполняли с помощью методики [10]. Диаметр области измерения модуля Юнга 1 мм, расстояние

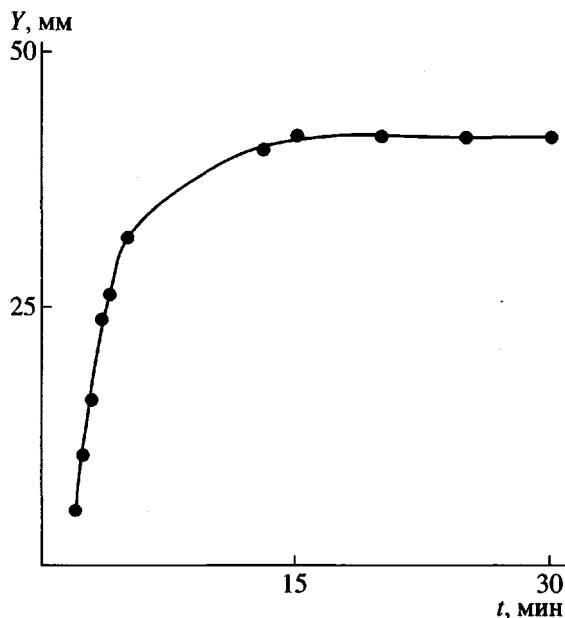


Рис. 2. Положение верхней границы полиакриламидного геля, формирующегося в бесконвективных условиях, в зависимости от времени.

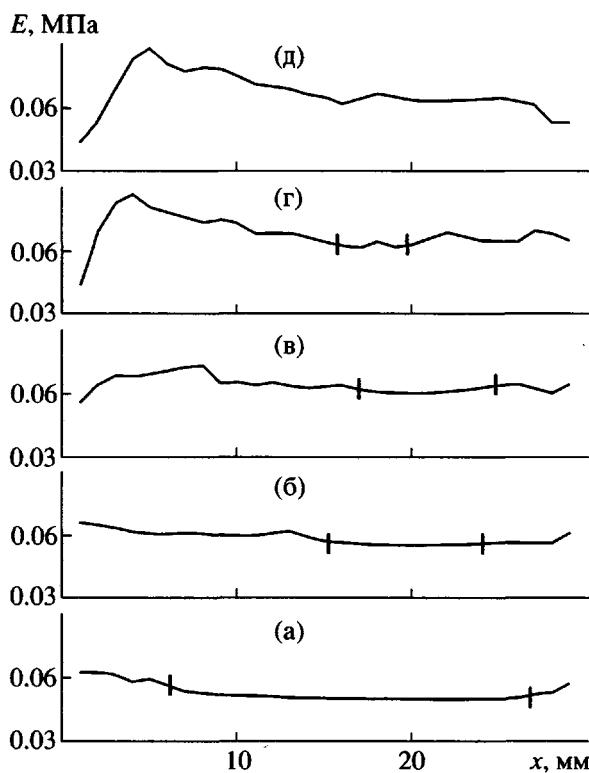


Рис. 3. Профили модуля Юнга E для образца полиакриламидного геля, полученного в условиях максимального подавления свободной конвекции. Расстояние от линии измерения модуля до освещаемой грани $y = 10$ (а), 20 (б), 30 (в), 40 (г) и 50 мм (д).

между точками измерений при линейном перемещении образца 2 мм. Выбор модуля Юнга в качестве измеряемой величины обусловлен его достаточно простой связью с такой характеристикой структуры геля, как средняя длина межузловых цепей полимерной сетки [11].

Наибольший интерес представляло рассмотрение гелеобразования в двух ситуациях: 1) в течение максимально длительного периода развития реакции в бесконвективных условиях, сменяемых затем движением смеси – с целью сопоставления модуля Юнга в конвективной и бесконвективной зонах; 2) в условиях максимально интенсивной конвекции – для определения величины неоднородностей структуры геля, сформированных течением.

Для реализации обеих ситуаций при одинаковой ориентации кюветы в опытах изменяли толщину освещаемой грани: в первом случае 5 мм, во втором – 1 мм. Дело в том, что скорость конвективного движения при полимеризации определяется интенсивностью тепловыделения, которая при фотоинициировании реакции зависит от интенсивности света. Последнюю можно регулировать, уменьшая долю проходящего света за счет увеличения толщины стенок кюветы. Кроме этого, для повышения интенсивности конвекции во втором варианте со светильника СД1-7 был снят тепловой фильтр.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена серия интерферограмм реакционной смеси в процессе фотополимеризации в условиях максимального подавления свободной конвекции. В начале реакция развивается фронтально, аналогично полимеризации в бесконвективном случае [9]: при включении инициирующего излучения в реакторе формируется гравитационно устойчивое распределение конверсии (рис. 1а), затем на освещаемой границе появляется слой геля. Пока слой остается тонким, тепло, генерируемое гелеобразованием, успевает поглощаться стенками кюветы. Однако с увеличением толщины слоя суммарное тепловыделение возрастает, диссилативные механизмы перестают справляться и тепловая волна достигает границы “гель–мономер”. Возникает типичная для конвективных задач ситуация – жидкий слой, подогреваемый снизу. Если на нижней границе этого слоя существуют неоднородности нагрева или формы (негоризонтальная граница), то механическое равновесие жидкости нарушается и начинается конвективное движение.

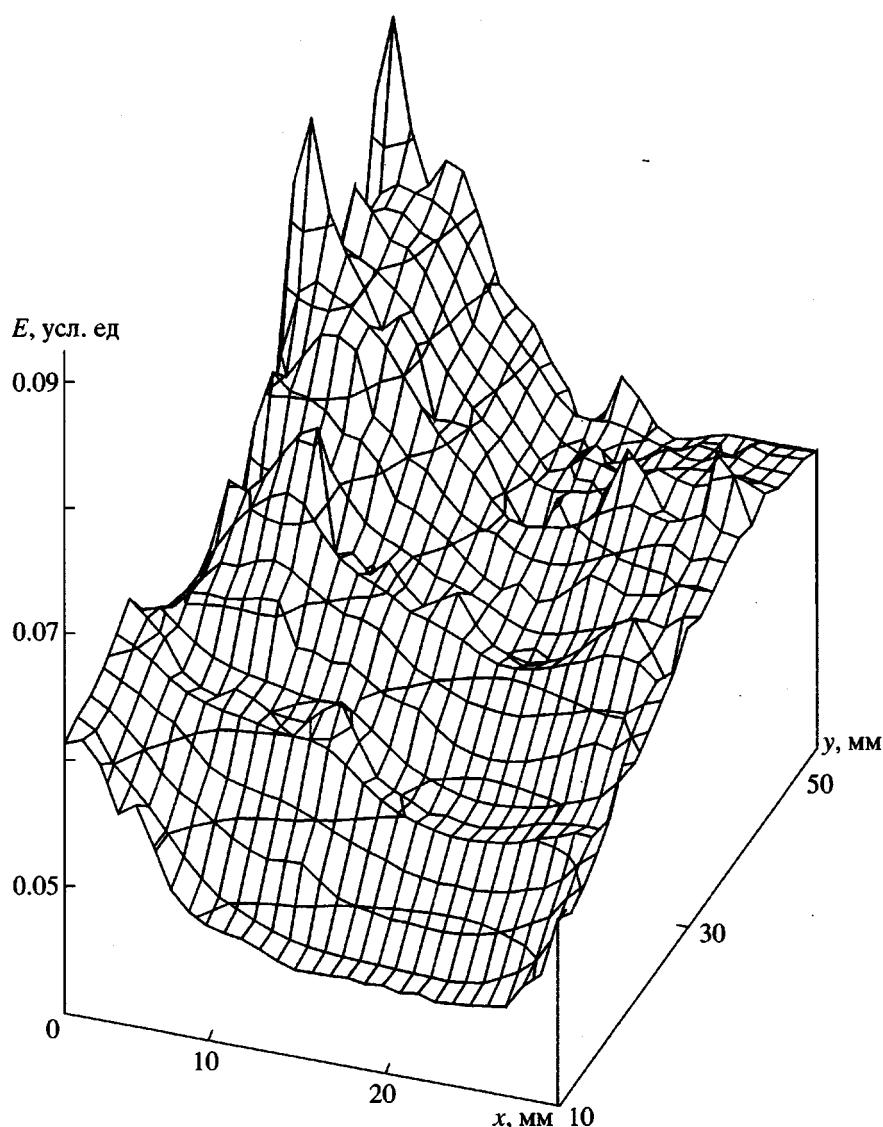


Рис. 4. Распределение модуля упругости E в образце полиакриламидного геля, полученного в условиях максимального подавления свободной конвекции.

В данном опыте конвективное течение развивается в форме одного вихря в левой части реактора. Хотя течение не может остановить распространение фронта геля, оно трансформирует его; фронт продолжает свое движение в виде "языка", сужающегося по мере удаления от освещаемой поверхности (рис. 1б). Распространение фронта прекращается, когда появляется второй конвективный вихрь в верхней правой части реактора, обусловленный ростом температуры "языка" (рис. 1в). Конечная структура полимерного образца приведена на рис. 1г. Как видно из этого рисунка, полученный образец геля отличался высокой оптической однородностью в зоне бесконвективного развития полимеризации.

Обработка интерферограмм позволила определить зависимость положения верхней границы полимерного "языка" от времени (рис. 2). В отличие от бесконвективной ситуации, когда скорость распространения реакции определяется интенсивностью инициирующего света [9], здесь скорость движения границы оказалась сопоставимой со скоростью слабой конвекции во время ее установления (~ 10 мм/мин).

Для изучения распределения упругих свойств образца геля были измерены значения модуля Юнга в поперечных сечениях кюветы через каждые 10 мм от нижней (освещаемой) грани (рис. 3). На профилях модуля, показанных на рис. 3, две вертикальные черты отмечают границы бескон-

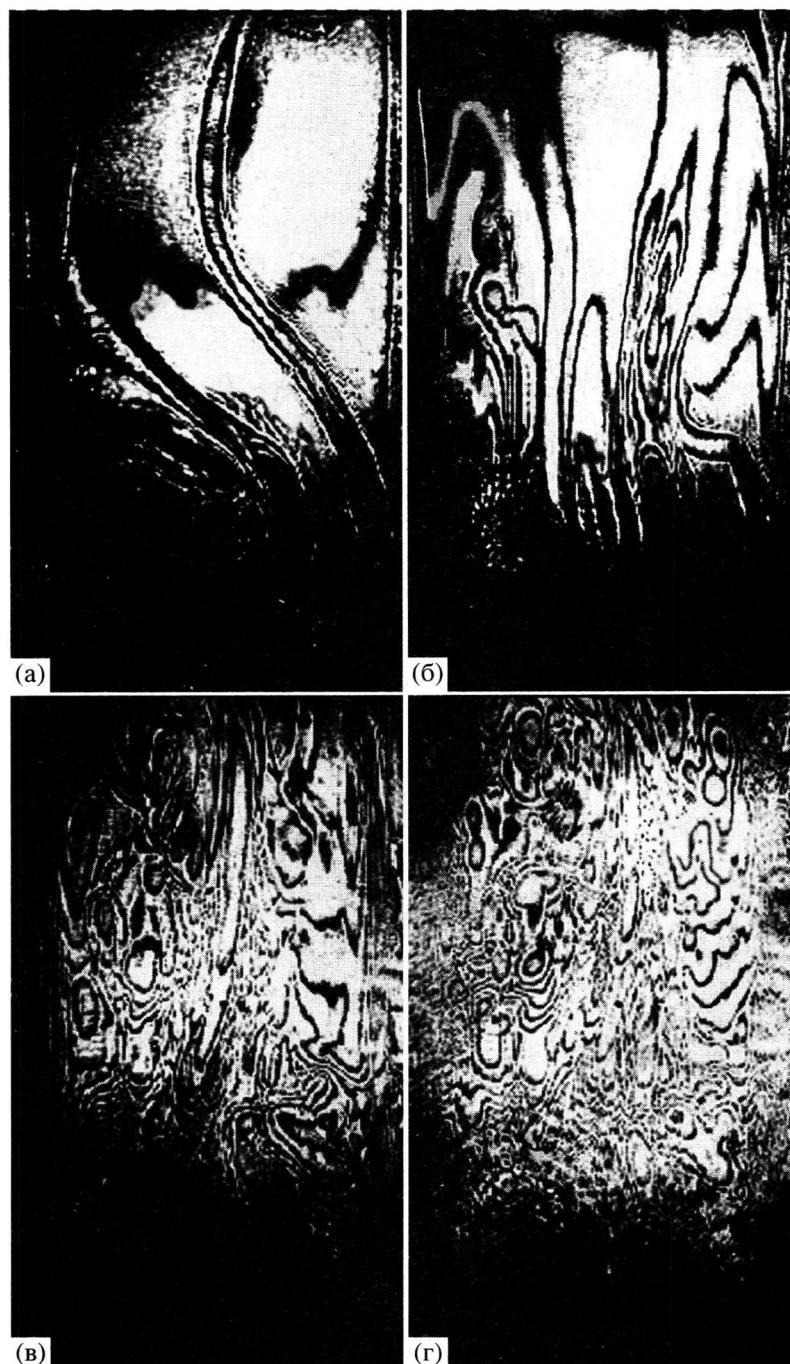


Рис. 5. Интерферограммы реакционной смеси в процессе софотополимеризации акриламида и N,N'-метилбензилакриламида в условиях развитой конвекции. Время полимеризации 8 (а), 15 (б), 20 (в) и 60 мин (г). Масштаб 1 : 1.

вективного “языка” (рис. 1г). Полученные данные позволили восстановить все поле модуля упругости, используя сплайновую интерполяцию (рис. 4).

Как видно из сопоставления приведенных рисунков, существует явная корреляция между результатами измерений оптических и механических

свойств геля. Так, на рис. 4 хорошо прослеживается “желоб”, соответствующий бесконвективному “языку” (рис. 1). Наименьшей величиной модуля Юнга обладают зоны геля, наименее подверженные воздействию течений и прошедшие все стадии реакции в бесконвективных условиях. Напротив, максимум модуля достигается в области наи-

более длительного воздействия конвективного движения (левая верхняя часть образца – зона первого вихря).

Если учесть обратно пропорциональную связь между величиной модуля упругости и длиной межузловых цепей полимерной сетки геля, то полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. Поскольку участие конвекции в процессе полимеризации приводит к уменьшению средней длины межузловых цепей, наиболее вероятно, что она либо содействует более плотной паковке первичных полимерных образований (микрогеля), либо создает условия для образования дополнительных поперечных сшивок полимерных цепей. Однако проверка этих предположений требует дополнительных физико-химических исследований.

На рис. 5 приведена серия интерферограмм реакционной смеси в процессе софотополимеризации акриламида и N,N'-метиленбисакриламида в условиях развитой конвекции. Так как тепловой фильтр лампы–источника инициирующего излучения в этой серии опытов был убран, к тепловыделению реакции добавился разогрев смеси за счет излучения, что сразу породило интенсивное конвективное движение. Вместо послойного формирования геля разогретый мономер, содержащий частицы микрогеля, устремился вверх в виде струй (рис. 5а). По мере формирования двухвихревого конвективного течения (как наиболее устойчивого в гидродинамическом плане) число струй сократилось, образовав конвективный факел (рис. 5б). Гелеобразование, начавшееся в основании струй, продолжилось вдоль факела (рис. 5в). Благодаря конвективному перемешиванию реакционной смеси дальнейшее формирование геля происходило аналогично случаю термически инициируемой реакции, т.е. практически одновременно во всем оставшемся объеме при достижении определенной степени превращения мономера.

Конечная структура полимера, полученного в условиях трехмерного движения реакционной смеси, приведена на рис. 5г. На фотографии видна зона конвективного факела, зона сильных оптических неоднородностей, возникшая в результате совместного действия фронтальной и объемной полимеризации и занимающая придонную область до высоты порядка 30 мм, и зона относительно слабых неоднородностей, порожденных последней стадией гелеобразования.

Каждая из перечисленных зон дает свой отклик при измерении распределения модуля упругости. Так, на профиле модуля Юнга (рис. 6) для сечения при $y = 10$ мм, где хорошо заметны неоднородности, вызванные начальным формирова-

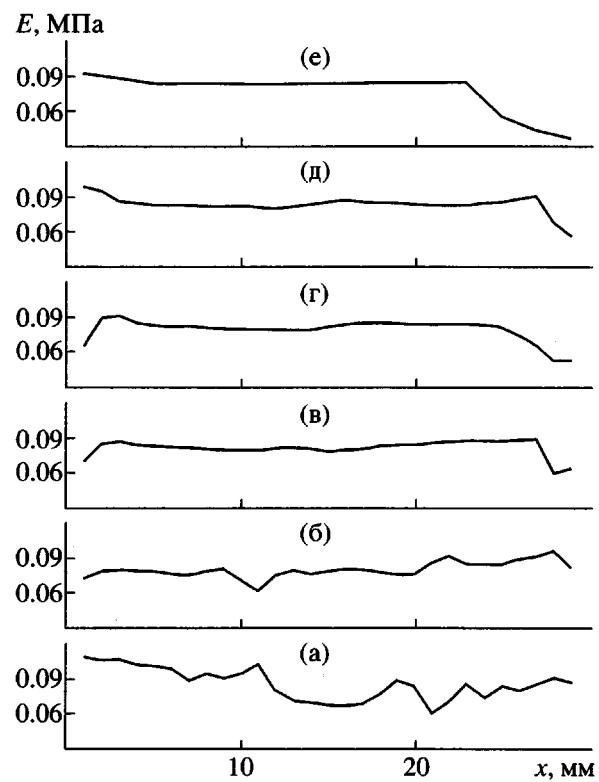


Рис. 6. Профили модуля Юнга для поликарбамидного геля, полученного в условиях развитой конвекции. Расстояние от линии измерения модуля до освещаемой грани $y = 10$ (а), 20 (б), 30 (в), 40 (г), 50 (д) и 60 мм (е).

нием геля вдоль струй, самая глубокая “ложбинка” соответствует основанию факела. Напротив, отсутствие сильных колебаний значения модуля упругости на профилях при y в интервале 30–50 мм свидетельствует о хорошем перемешивании реакционной смеси накануне ее полимеризации. Отметим, что резкое уменьшение модуля Юнга вблизи стенок в верхней части реактора в обеих сериях опытов (рис. 3д и рис. 6д, б) может быть объяснено низкой степенью превращения мономера за счет ингибирующего действия атмосферного кислорода вблизи свободной поверхности.

Сплайн-интерполяция распределения модуля упругости геля, сформированного в условиях интенсивной конвекции, приведена на рис. 7.

Таким образом, наблюдается хорошее соответствие между результатами оптических и механических измерений окончательной структуры образцов поликарбамидного геля. Свойства геля коррелируют с характером и интенсивностью конвективных течений. В частности, наименьшей величиной модуля Юнга обладают зоны образцов геля, прошедшие все стадии реакции в бесконвективных условиях или наименее подверженные воздействию

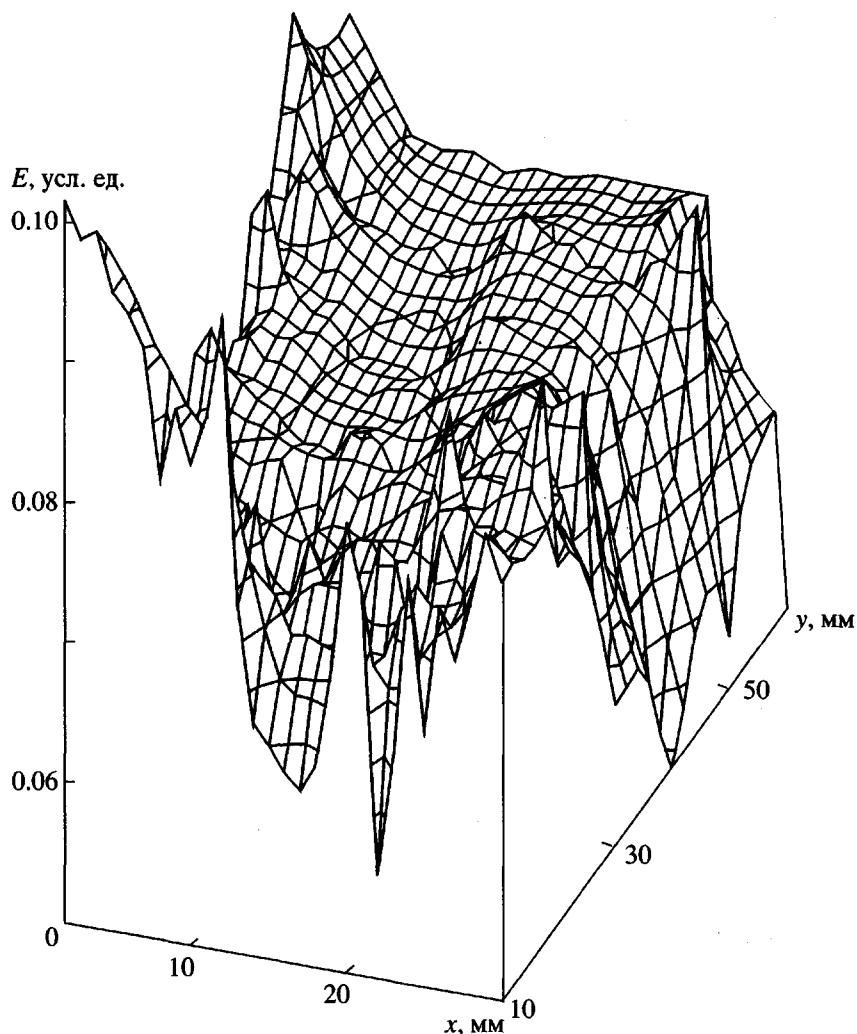


Рис. 7. Распределение модуля упругости в образце полиакриламидного геля, полученного в условиях развитой конвекции.

течений в ходе полимеризации. Напротив, максимум модуля упругости достигается в областях развитого конвективного движения. Увеличение модуля Юнга при этом может составить до 100%.

Основными способами воздействия конвекции на полимеризацию являются перемешивание жидкой реакционной смеси с разной степенью конверсии мономера при фронтальной полимеризации и влияние течений непосредственно на процесс формирования структуры полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бегишев В.П., Малкин А.Я. Химическое формование полимеров. М.: Химия, 1991.
2. Бегишев В.П., Гусева Л.Р., Костарев К.Г., Малкин А.Я. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 5. С. 759.
3. Briskman V.A., Kostarev K.G., Lyubimova T.P., Lev-tov V.L., Mashinsky A.L., Nechitailo G.S., Romanov V.V. // Acta Astronautica. 1996. V. 39. № 5. P. 395.
4. Костарев К.Г., Мошев В.В., Гусева Л.Р., Брискман В.А. // Пласт. массы. 1997. № 8. С. 12.
5. Pojman J.A., Craven R., Khan A., West W. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 18. P. 7466.
6. Pojman J.A., Willis J., Fontenberry D., Ilyashenko V.M., Khan A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. № 4. P. 643.

7. Абдурахманов Ш.Д., Богатырева Л.Г., Брискман В.А., Любимова Т.П., Леонтьев В.Б., Левкович М. // Численное и экспериментальное моделирование гидродинамических явлений в невесомости: Сб. науч. трудов. Свердловск: Изд-во УрО АН СССР, 1988. С. 123.
8. Костарев К.Г., Пшеничников А.Ф. // Конвективные течения. Пермь: Пермский пед. ин-т, 1985.
9. Костарев К.Г., Юдина Т.М., Лысенко С.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 11. С. 1896.
10. Бегишев В.П., Матвеенко В.П., Писцов Н.В., Шардаков И.Н. // Механика твердого тела. 1997. № 4. С. 120.
11. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.

The Effect of the Free Convection on the Poly(acrylamide) Gel Structure Formation and Properties

K. G. Kostarev, T. M. Yudina, and **N. V. Pistsov**

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

Abstract—The photoinitiated poly(acrylamide) gel (PAG) formation under the conditions of free convective motions in the reaction mixture was studied. The regions of the frontal and volumetric reaction development in the mixture were determined by method of the conversion field visualization. A joint comparative analysis of the optical and mechanical properties of PAG samples showed that the intensity of convective motions in the liquid monomer mixture significantly affects the PAG structure and properties.