

## ФОРМИРОВАНИЕ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В ПОЛИАКРИЛАМИДНОМ ГЕЛЕ ПРИ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ<sup>1</sup>

© 2008 г. К. Г. Костарев, А. Л. Свистков, А. В. Шмыров

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

Экспериментально исследована деформация газовых пузырьков в результате развития в растворе мономера фотоиницируемой реакции образования полиакриламидного геля в условиях невесомости. Использование оптических методов позволило выявить особенности изменения формы пузырьков и соотнести эти изменения со стадиями полимеризационного процесса. На начальном этапе реакции появление неоднородностей геля обусловлено отражением и рассеиванием инициирующего света и соответственно разной скоростью гелеобразования вблизи поверхности пузырька. Дальнейшая деформация пузырька после прохождения фронта связана с неоднородным развитием реакции в уже возникшем геле. С помощью интерференционного метода определен характерный размер неоднородностей структуры геля, возникающих в окрестности прозрачного включения.

### ВВЕДЕНИЕ

Эксплуатационные свойства полимеров в значительной мере определяются однородностью их структуры. Соответственно выяснение условий формирования структурных неоднородностей является одной из важных задач для повышения качества полимерного материала. С каждым годом увеличивается не только количество работ, но и число экспериментальных и теоретических подходов, направленных на определение и описание связи между интенсивностью воздействия источника неоднородностей и степенью вариации свойств получаемых образцов [1–5].

Во многих случаях формирование неоднородностей структуры полимера обусловлено влиянием внешних условий, например установлением градиента температура в различных частях реактора из-за неравномерного охлаждения или под действием гравитации, приводящей к перемешиванию жидкого реагирующего мономера в ходе фронтальной полимеризации [6–11]. Другая часть причин связана с развитием самой реакции,

например с усадкой полимера, вызывающей появление внутренних напряжений, что приводит к образованию газовых пузырьков в толще полимера или к его отслоению от стенок реактора. Формирование пузырьков может произойти в мономере и до начала реакции, в частности в результате снижения растворимости газов при повышении температуры реакционной смеси или при уменьшении внешнего давления.

Возникновение пузырьков в реагирующем мономере и их последующая деформация представляют собой процессы, достаточно перспективные для теоретического исследования условий образования локальных неоднородностей полимерного материала. Однако лабораторное изучение этих явлений затруднено движением пузырьков и их деформацией под действием силы тяжести. Поэтому разработка теоретических основ связи между эволюцией формы пузырька и стадиями реакции в таких условиях практически невозможна. Необходимые данные можно получить, если провести целенаправленный эксперимент в условиях невесомости или воспользоваться результатами орбитальных экспериментов по полимеризации, в которых пузырьки газа служили маркерами для обнаружения движения жидкости.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-08-18277-а).

E-mail: kostarev@icmm.ru (Костарев Константин Геннадьевич).

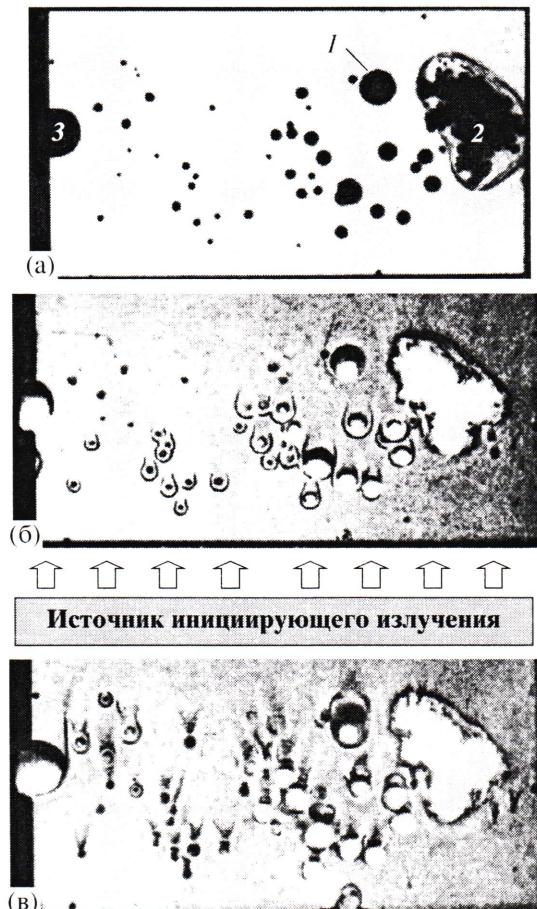
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель настоящей работы – изучение динамики деформации газовых пузырьков в процессе формирования образцов полиакриламидного геля (ПААГ) в рамках космического эксперимента “Гель-1” (орбитальная станция “Мир”, 1992 г. [12]). Основной задачей этого эксперимента было исследование фронтальной полимеризации в условиях максимального снижения уровня гравитации. В качестве объекта изучения выбрана фотоинициируемая сополимеризация акриламида (18%) и N,N'-метиленбисакриламида (сшивающий агент, 0.46%). Для инициирования использовали рибофлавин ( $4.9 \times 10^{-4}\%$ ). Роль катализатора выполнял N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин ( $1 \times 10^{-2}\%$ ). Реакцию проводили в водном буферном растворе трисметоксиметиламина (4.6%) и соляной кислоты (pH 8.3) [13]. Поскольку кислород является ингибитором полимеризации для выбранной системы, непосредственно перед заполнением кюветы реакционная смесь барботировалась аргоном. Кювета представляла собой прямоугольную полость размером  $70 \times 30 \times 10$  мм со стеклянными стенками. Конструкция реактора позволяла проводить фотографирование образца в ходе реакции, а при возвращении образцов на Землю провести более тщательное изучение оптической структуры полимера с помощью интерференционного метода [7, 9]. Для инициирования реакции полость освещали со стороны узкой грани  $10 \times 70$  мм модифицированным источником света СД1-7, представлявшим собой блок из двух газоразрядных ламп со специальным люминофором, смещавшим максимум интенсивности излучения в синюю часть спектра [14]. Лампы были закрыты общим плафоном, формировавшим во фронтальном направлении пучок света, близкий к параллельному. Длительность освещения – 2 ч.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате основного эксперимента была продемонстрирована возможность проведения фронтальной полимеризации в больших объемах мономера в условиях микрогравитации, определена скорость распространения фронта образования ПААГ.

В данном исследовании объектами изучения служили газовые пузырьки, введенные в жидкий мономер до начала полимеризации и в отсутствие



**Рис. 1.** Теневые фотографии реакционной смеси с пузырьками газа в процессе гелеобразования в микрогравитации: 1 – пузырек, для которого выполнены основные измерения, 2 – омега-полимер, 3 – компенсатор теплового расширения смеси. Время с момента включения светильника 0 (а), 12 (б), 25 мин (в).

гравитации свободно плававшие в его объеме (рис. 1а). Кроме того, киносъемка показала, что в полости помимо пузырьков до начала планируемой реакции уже сформировалась группа скрепленных между собой белых крупинок, более плотных, чем гель, и не обладавших его свойствами. Это – так называемый омега-полимер. Его возникновение при гелеобразовании носит флюктуационный характер и обусловлено появлением свободных радикалов мономера без воздействия используемого инициатора. В орбитальном эксперименте это было вызвано нарушением условий хранения при транспортировке, в частности временным повышением температуры мономера до 40–60°C при доставке образцов на орбитальную станцию грузовым кораблем. Формирование омега-полимера снизило исходную концентра-

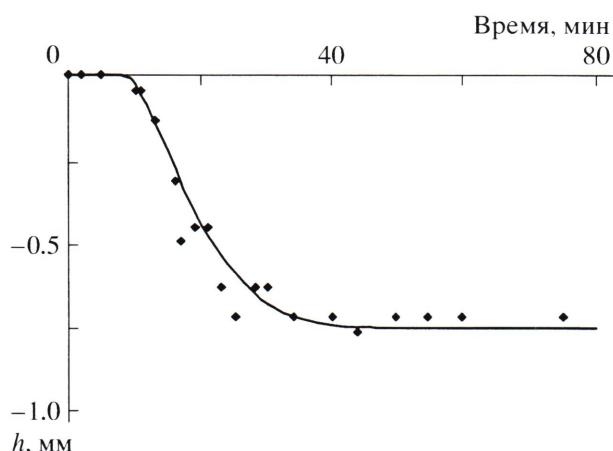


Рис. 2. Измерение положения “теневой” стенки пузырька с  $D_0 = 4.2$  мм со временем.

цию мономера в исследуемом образце до 13%. Несмотря на частично прошедшую спонтанную полимеризацию, реакционная смесь до начала фотоинициирования оставалась жидкой, о чем свидетельствует сферическая форма всех пузырьков.

Из приведенной фотографии также видно, что омега-полимер окружен слоем геля еще до включения лампы-инициатора. Толщина его местами достигала 1–2 мм. По-видимому, этот слой стал источником ряда микрочастиц геля, которые, как и пузырьки, перед началом реакции плавали в объеме мономера (эти прозрачные, в отличие от омега-полимера, частицы были обнаружены позднее – при интерференционном исследовании образцов).

Включение инициирующего излучения привело к распространению реакции в виде фронта. Поскольку в условиях орбитального полета конвективный тепломассоперенос в мономере отсутствовал, гелеобразование определялось только химической кинетикой. Соответственно градиенты конверсии мономера и плотности его сшивок должны были формироваться только в направлении светового луча. Однако в связи со снижением начальной концентрации мономера в растворе теневой прибор не смог визуализировать фронт в виде системы изолиний градиента конверсии, продвигавшихся от освещаемой поверхности вглубь реактора. Тем не менее распространение реакции было хорошо заметно по появлению за пузырьками “усов” (рис. 1б), возникавших вследствие перепада показателя преломления света в

реагирующем мономере из-за разной скорости образования геля в освещаемой части образца и в тени пузырьков.

Появление тени связано с тем, что газовый пузырек в жидкости играет роль рассеивающей линзы, так как раствор мономера обладает большим показателем преломления, чем газ. Это приводило к опережающему развитию реакции как в зоне перед пузырьком (рис. 1б), где отраженный им свет повышал интенсивность инициирующего излучения, так и областях справа и слева за пузырьком (рис. 1в), где рассеянный свет суммировался с исходным инициирующим потоком. Потери света на отражение и рассеивание существенно уменьшали его интенсивность непосредственно за пузырьком, что вызывало снижение скорости реакции в этой области. Резкий перепад конверсии мономера на границе тени пузырька порождал соответствующий градиент показателя преломления, который и воспринимал теневой прибор.

Для изучения положения пузырьков и их деформации при прохождении фронта были исследованы зависимости расстояний от “теневой” и освещаемой сторон пузырьков до верхней стенки реактора, а также зависимости диаметров пузырьков вдоль и поперек светового потока от времени. Оказалось, что распространение фронта приводит только к деформации пузырьков, но не к их смещению. Основные измерения были выполнены для самого большого пузырька с начальным диаметром 4.2 мм (рис. 1а). Смещения его “теневой” и освещаемой границ со временем относительно их начального положения представлены соответственно на рис. 2 и 3.

Для соотнесения стадий полимеризационного процесса и эволюции формы пузырьков воспользуемся результатами исследований, изложенных в работах [11, 14]. Показано, что в отсутствие конвекции положение границы фронта гелеобразования как в невесомости, так и в лабораторных условиях хорошо описывается одной и той же логарифмической зависимостью от безразмерного времени, если в качестве единицы времени выбран индукционный период реакции [11]. Помимо изучения распространения реакции в лабораторных условиях, также было исследовано (с помощью интерференционного метода) распределение конверсии мономера во фронте полимериза-

ции и его изменение со временем [14]. В результате, определив величину индукционного периода реакции в невесомости (~7 мин), можно с помощью логарифмической зависимости сопоставить выбранному моменту времени в космическом эксперименте соответствующий момент времени для реакции в лабораторных условиях и далее, используя его, оценить как примерную ширину фронта гелеобразования, так и величину конверсии мономера вблизи пузырька.

Применение этого подхода позволило установить, что начало изменения формы пузырька совпадает с моментом его соприкосновения с фронтом полимеризации. Дальнейшая деформация наблюдалась в области его тени по мере прохождения фронта, причем практически пропорционально увеличению конверсии мономера. Такое развитие деформации связано с тем, что в тени пузырька реагирующий мономер достигал значительно меньшей степени превращения, чем на свету, долго оставаясь жидким. После прохождения фронта гелеобразования (при конверсии мономера ~35–40%) деформация пузырька в области тени прекращалась, однако начинала деформироваться его освещаемая сторона. Этот эффект связан с усадкой геля на стадии последующего сшивания полимерной сетки (на момент формирования геля вокруг пузырька степень полимеризации выше всего вблизи освещаемой стороны, поэтому дальнейшее развитие реакции сопровождалось здесь наибольшей усадкой). Следствием этого эффекта, по-видимому, стало также и то, что радиусы кривизны поверхности значительной части пузырьков после завершения реакции оказались разными: радиус кривизны освещаемой стороны пузырька был больше, чем с противоположной стороны (рис. 4).

На рис. 5 показана зависимость относительного изменения диаметра пузырька вдоль (кривая 1) и поперек (кривая 2) светового потока от времени с момента включения инициирующего излучения (в качестве единицы измерения длины выбран начальный диаметр пузырька). Как видно из сравнения полученных зависимостей, прохождение фронта реакции действительно приводило к деформации пузырьков только вдоль направления его распространения.

Деформированный пузырек в первом приближении может быть рассмотрен как эллипсоид

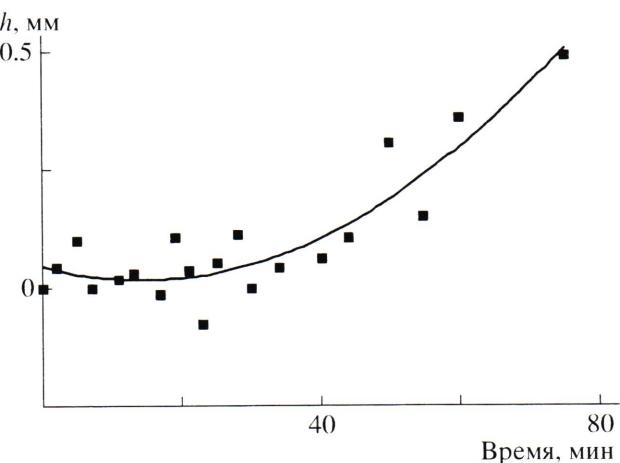


Рис. 3. Измерение положения освещаемой стенки пузырька с  $D_0 = 4.2$  мм со временем.

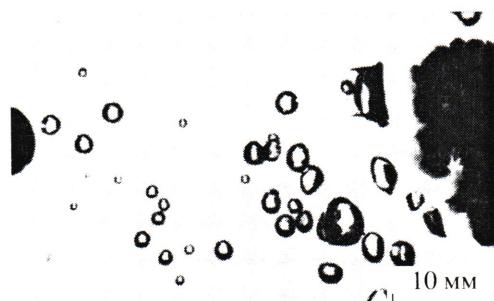


Рис. 4. Деформация пузырьков газа, вызванная усадкой геля. Фотография сделана после возвращения образца на Землю.

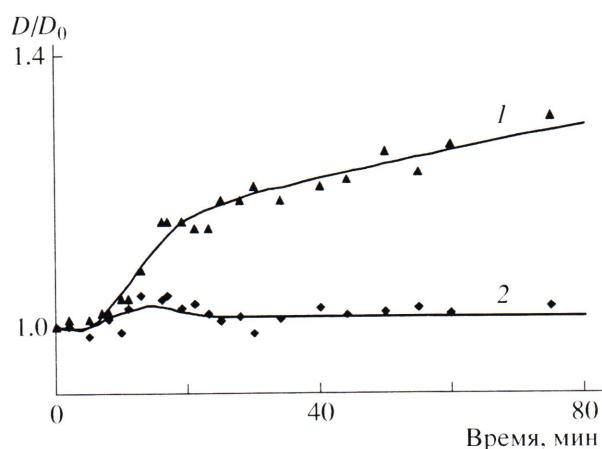


Рис. 5. Относительное изменение диаметров пузырька с  $D_0 = 4.2$  мм вдоль (1) и поперек светового потока (2) со временем.

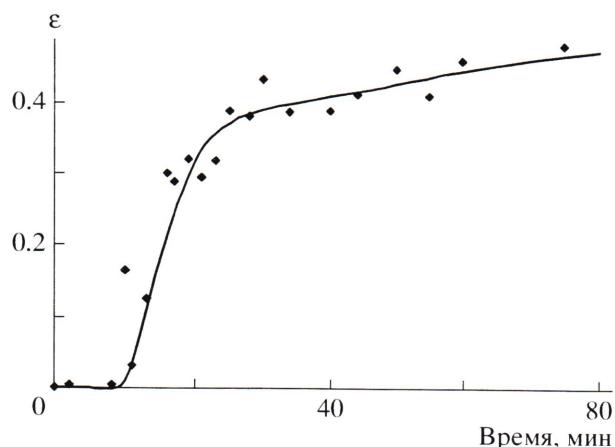


Рис. 6. Зависимость эксцентрикитета пузырька от времени с начала инициирования реакции.

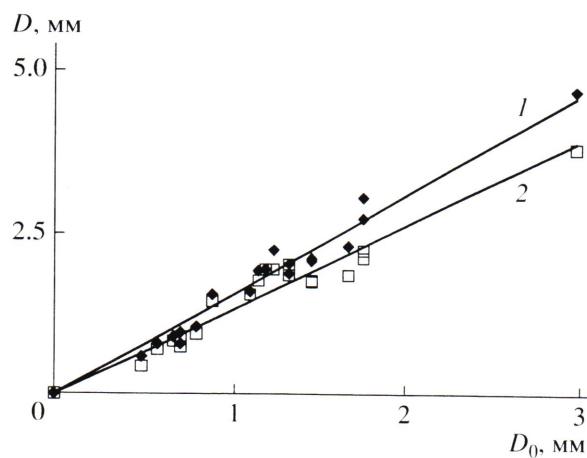


Рис. 7. Изменение диаметра газовых пузырьков вдоль (1) и поперек светового потока (2) в зависимости от их исходного размера. Измерения выполнены для образца ПААГ после его доставки на Землю.

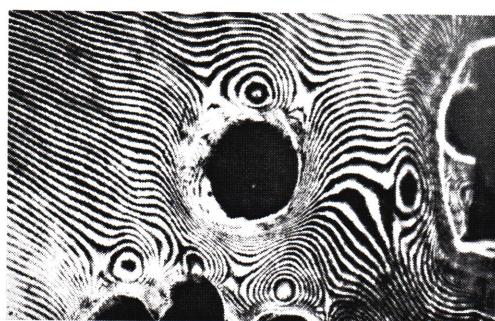


Рис. 8. Интерферограмма образца ПААГ вблизи газовых пузырьков. Направление инициирующего излучения – снизу вверх. Вертикальный диаметр центрального пузырька 2.3 мм.

вращения, одной из характеристик которого является его эксцентрикитет  $\epsilon = \sqrt{1 - b^2/a^2}$ , где  $a$  и  $b$  – большая и малая полуоси эллипсоида. На рис. 6 представлена зависимость эксцентрикитета пузырька от времени с начала развития реакции. Как видно из рисунка, эксцентрикитет пузырька нарастает в основном при прохождении фронта реакции.

В то же время, как показало наземное изучение образцов ПААГ, структурообразование геля продолжалось и после выключения инициирующего излучения. На рис. 7 приведены результаты лабораторного измерения диаметров газовых пузырьков вдоль и поперек светового потока в зависимости от их исходного размера. В отличие от начальных стадий гелеобразования (рис. 5) в конце реакции пузырьки увеличиваются по всем направлениям, что, по-видимому, является следствием продолжения процесса образования сшивок; после выключения света он становится более однородным. Изменения как вдоль, так и поперек светового потока оказались в целом прямо пропорциональными начальному диаметру пузырьков; отношение соответствующих коэффициентов пропорциональности составило  $(1.18 \pm 0.06)$ , а средний эксцентрикитет достиг порядка 0.53. Это значение в ~1.5 раза превосходит величину эксцентрикитета у выбранного пузырька (рис. 6) после прохождения фронта полимеризации. При этом эксцентрикитет отдельных пузырьков заметно отличался от среднего значения. В основном отклонения связаны с наличием вблизи этих пузырьков компенсатора объемного расширения мономера (рис. 4), рассеивающего инициирующее излучение, или других пузырьков, которые также искажали световой фронт. Существенно изменили свою форму и пузырьки, расположенные рядом с омега-полимером, что вызвано продолжением его роста после прохождения фронта полимеризации.

Наземное исследование образцов ПААГ позволило уточнить размер и характер неоднородностей структуры полимера, сформировавшихся в результате локального изменения интенсивности светового потока вблизи пузырьков (рис. 8). За ними хорошо заметна область с наименьшей конверсией мономера, имеющая вид системы концентрических колец, ограниченная с боков следами “усов”. Как видно из приведенной интерферо-

грамммы, наименьшая степень полимеризации достигается не на "теневой" поверхности пузырька, а на некотором удалении от нее (порядка радиуса). Это позволяет определить положение зоны минимальной освещенности. Дело в том, что интенсивность света за пузырьком газа сначала уменьшается с расстоянием (из-за эффекта рассеивающей линзы), а затем начинает вновь возрастать в результате проникновения инициирующего излучения в область тени благодаря неполной параллельности светового потока.

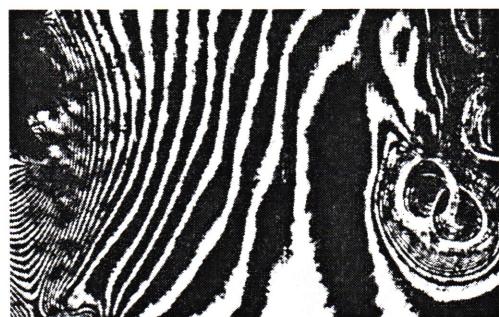
Как уже указывалось, анализ интерферограмм также выявил возникновение ряда частиц геля, что было вызвано спонтанной полимеризацией небольшой части мономера (рис. 9). Поскольку показатель преломления света у геля выше, чем у мономера, гелевые частицы в отличие от пузырьков стали собирающимися линзами, что привело к возникновению неоднородностей полимера с качественно другой пространственной структурой. Если в "тени" пузырька протяженность оптической неоднородности превышает размеры самого пузырька, то вблизи частицы геля основная неоднородность оптической структуры образца формируется перед ней. В обоих случаях появление включения порождает в ПААГ область с неоднородной структурой диаметром порядка трех его размеров.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение газовых пузырьков в жидкий мономер дает возможность не только измерить скорость распространения фронта реакции, но и определить его ширину, а также уточнить характерные времена основных стадий полимеризационного процесса.

Хорошо распознаваемая последовательность этапов деформации пузырьков газа и полученные зависимости геометрических характеристик пузырьков могут быть использованы для проверки математических моделей фронтальной полимеризации.

Данные о развитии деформации пузырьков в невесомости могут стать основой для определения поправочных коэффициентов в лабораторных экспериментах при условии подавления конвективного движения, например при полимериза-



**Рис. 9.** Интерферограмма образца ПААГ вблизи омега-полимера (слева) и частиц геля (справа), возникших в мономере до начала фотополимеризации. Направление инициирующего излучения – снизу вверх. Размер одной частицы геля 1.6 мм.

ции мономера с одним пузырьком в тонком горизонтальном слое. Использование такого подхода ведет к изначальной деформации пузырька гравитацией, но позволяет более тщательно изучить динамику изменения формы пузырька вследствие предотвращения экранирования инициирующего излучения со стороны других включений, их влияния во время усадки и т.п.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xiao Z.M., Lim M.K., Liew K.M. // J. Mater. Proc. Technol. 1995. V. 48. № 1–4. P. 437.
2. Shibayama M., Norishige T., Nomura S. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 27. P. 8746.
3. Cohen Y., Ramon O., Kopelman I.J., Mizrahi S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2003. V. 30. № 9. P. 1055.
4. Nie J., Du B., Oppermann W. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 13. P. 5729.
5. Svistkov A.L. // Mater. Phys. Mech. 2004. V. 7. № 1. P. 61.
6. Pojman J.A., Craven R., Khan A., West W. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 18. P. 7466.
7. Golubev V.B., Gromov D.G., Guseva L.R., Korolev B.A., Kostarev K.G., Lyubitova T.P. // Heat Transfer Res. 1993. V. 25. № 7. P. 888.
8. Малкин А.Я., Бегишев В.П., Гусева Л.Р., Костарев К.Г. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 5. С. 759.
9. Брикман В.А., Гусева Л.Р., Костарев К.Г., Мониев В.В. // Пласт. массы. 1997. № 8. С. 12.

10. Костарев К.Г., Юдина Т.М., Писцов Н.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1910.
11. Belk M., Kostarev K., Volpert V., Yudina T. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 10292.
12. Брискман В.А., Костарев К.Г., Любимова Т.П., Левтov В.Л., Романов В.В. // Космические исследования. 2001. Т. 39. № 4. С. 361.
13. Абдурахманов Ш.Д., Богатырева Л.Г., Брискман В.А., Любимова Т.П., Леонтьев В.Б., Левкович М.А. // Численное и экспериментальное моделирование гидродинамических явлений в невесомости. Свердловск: Изд-во УрО АН СССР, 1988. С. 123.
14. Костарев К.Г., Юдина Т.М., Лысенко С.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 11. С. 1896.

## Formation of Inhomogeneities in Polyacrylamide Gel in the Course of Frontal Polymerization

**K. G. Kostarev, A. L. Svistkov, and A. V. Shmyrov**

*Institute of Continuum Mechanics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,  
ul. Akademika Koroleva 1, Perm 614013, Russia  
e-mail: kostarev@icmm.ru*

**Abstract**—The deformation of gas bubbles in the course of photoinduced polymerization of polyacrylamide gel in monomer solution under microgravity conditions has been studied experimentally. The use of optical methods allows one to identify the specific features of changes in the shape of gas bubbles and to correlate these changes with different stages of polymerization. At the initial stage of the polymerization reaction, the development of gel inhomogeneities is provided by reflection and scattering of the initiating light and, correspondingly, by different rates of gel formation near the surface of a gas bubble. After its contact with the polymerization front, further deformation of the bubble is provided by the inhomogeneous development of the reaction in the formed gel. Using the interference method, the characteristic dimensions of structural inhomogeneities in the formed gel induced in the vicinity of the transparent inclusion are measured.