

УДК 519.254:541.6:532.6

**КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ НЕЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКИ
ПОРИСТОЙ АКРИЛОВОЙ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ**

Г.Н. Лукьянов, М.В. Успенская

Исследуется процесс сорбции водных растворов акриловыми полимерными пленками и его количественное описание, для которого динамика набухания полученных гидрогелей описывается на основе определения по изображениям показателей Херста и фрактальной размерности на разных стадиях набухания. Свободной радикальной полимеризацией в водной среде были синтезированы гидрофильные сополимеры – гидрогели на основе акриловой кислоты и сшивающего агента, N,N'-метиленабисакриламида, в виде тонких пористых пленок. С помощью эллипсометрии на основе динамики изменения показателей Херста была исследована сорбция молекул растворителя, сшитого акриловым сополимером.

Ключевые слова: показатель Херста, поверхности, фрактал, полимер, гидрогели, набухание, поры.

Введение

В последние годы проявляется все больший интерес к так называемым «умным» полимерным материалам – гидрогелям. Гидрогели представляют собой гидрофильные сополимеры со слабо сшитыми цепями, поэтому они являются хорошо насыщаемыми материалами. Гидрогели могут сорбировать огромное количество воды, увеличивая в сотни, а иногда и в тысячи раз свой первоначальный объем, и сохранять ее в течение длительного времени, поэтому эти материалы называются супервлагоабсорбентами [1–3].

Наиболее интересным и широко изучаемым классом гидрогелей являются акриловые супервлагоабсорбенты, поскольку они могут поглощать различные водные растворы и биологические жидкости, а также имеют невысокую стоимость. В связи с их уникальными свойствами гидрогели на основе акриловых производных нашли применение в целом ряде важных приложений. Акриловые супервлагоабсорбенты используют в качестве флокулянтов, катализаторов, химических сенсоров, иммобилизаторов различных веществ, клея, функциональных полимеров для адсорбции и разделения ионов поливалентных металлов из жидкой фазы («ловушки» для тяжелых металлов), доставки лекарственных средств и т.д. Именно поэтому кинетика набухания акриловых гидрогелей в воде и водных растворах на сегодняшний день является одним из актуальнейших вопросов при изучении супервлагоабсорбентов.

Акриловые полимерные сетки – макропористые системы. Когда акриловый гидрогель погружается в дистиллированную воду, молекулы растворителя проникают в полимерную сетку. Вода, находящаяся в набухом гидрогеле, представлена двумя видами: «связанной» (однородная смесь с полимерными цепями) и «свободной» (водные домены со свойствами чистой воды).

В процессе набухания структура полимерных акриловых пленок меняется. Полимерные сетки во время процесса сорбции молекул растворителя расширяются и увеличиваются в объеме, так как поры являются открытыми.

На сегодняшний день используются различные методы для определения количества и свойств жидкостей в микро- и наноразмерных полостях. Интересной представляется возможность сравнения заполненных жидкостью полостей из различного вида материалов. Представленная работа демонстрирует количественное описание динамики процесса набухания, что позволяет сделать такое сравнение. В его основе лежит гипотеза о самоподобии – по-видимому, одном из самых фундаментальных свойств материи. На этом основании изменения поверхности акриловых полимерных пленок в процессе набухания (сорбции молекул растворителя – воды) могут быть описаны при следующих допущениях:

1. поверхности рассматриваются как фрактальные;
2. поверхности в процессе набухания развиваются как динамические системы на основе законов самоподобия и масштабной инвариантности.

Аналогичные проблемы решены ранее, например, для тонких металлических пленок [4], в частности, в работе о неравновесном поведении наноразмерных металлических пленок [5].

Описание эксперимента

Пористые пленки полиэлектролитного гидрогеля были получены свободно-радикальной сополимеризацией, частично нейтрализованной акриловой кислотой ($[AK] = 30\%$ мас.) и N, N'-метиленабисакриламида ($[MBA] = 0,3\%$ мас. к АК) в присутствии иницилирующей системы, состоящей из персульфата аммония – N, N, N', N'-тетраметилэтилендиамина [ПСА – ТМЕД] в водном растворе при температуре 25°C. Степень нейтрализации акриловой кислоты составляла $\alpha = 0,9$. Время набухания составляло 1, 5, 10 и 15

мин, затем, полученные полимерные пленки высушивались при температуре 50°C в течение 3 ч. Свойства и методы очистки остальных реагентов, а также метод сополимеризации процесса описаны в [6].

В ходе экспериментов изучались степень набухания, а также скорость набухания акриловых пористых гидрогелей. Равновесная степень набухания измерялась по стандартной гравиметрической методике при $25^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$ в дистиллированной воде и рассчитывалась по формуле

$$Q = (m_n - m_c(1-\gamma))/m_c(1-\gamma),$$

где m_n – вес набухшего образца, г; m_c – вес высушенного образца, г; γ – влагосодержание.

В расчетах результаты были усреднены по пяти аналогичным образцам. Изображения тонких полимерных пленок были исследованы с помощью микроскопа. Полученные фотографии сшитых акриловых полимерных пленок в процессе сорбции ими молекул растворителя (воды) были обработаны путем фильтрации исходного изображения и инверсии. Эксперимент осуществлялся в два этапа. На поверхность гидрогелевой пленки наносили небольшое количество растворителя. После полной сорбции полимерной матрицей молекул воды на поверхность повторно добавляли несколько капель растворителя. Через каждые 3 с фиксировали эволюцию поверхности полимерной пленки. Полученные изображения дают полную картину изучаемого объекта.

Для количественного описания эволюции поверхности использовался RS-анализ с расчетом показателей Херста [6]

$$R/S = k n^H,$$

$$R = y_{\max} - y_{\min},$$

где y_{\max} – максимальное значение данных; y_{\min} – минимальное значение данных; n – количество данных; k – шаг данных; S – стандартное отклонение. Показатель Херста для описанных поверхностей определяется по уровню градаций серого оттенка в изображениях.

Фрактальная размерность может быть выражена через показатель Херста по формуле

$$D_f = D - H,$$

где D – размерность вложения. Для двумерного случая $D_f = 2 - H$, в трехмерном случае $D_f = 3 - H$.

Результаты

Как известно [7], физическое и механическое поведение гидрогелей напрямую зависит от плотности сетки и эластичности полимера, который определяет размер ячеек полимерной матрицы.

Макроскопические поры были сформированы за счет присутствия воды в акриловой полимерной сетке во время сополимеризации. В работе [8] показано, что поры коллапсируют во время сушки и открываются при набухании. Наличие пор увеличивает количество воды, поглощенной супервлагоабсорбентами.

В ходе работы были построены кривые набухания пленок акрилового гидрогеля Q , синтезированных в течение различного времени реакции (рис. 1). Во всех случаях акриловые гидрогели показывают схожие картины набухания. Повышение времени полимеризации увеличивает степень набухания. Показано, что со временем набухание выходит на равновесную стадию.

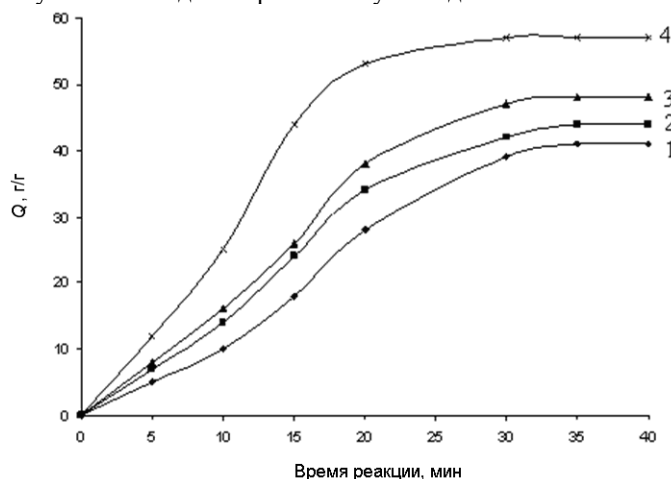


Рис. 1. Кинетические кривые набухания Q пленок акрилового гидрогеля в дистиллированной воде, синтезированных при концентрации МБАА 0,3% мас. и различном времени реакции: кривая 1 – 1 мин; кривая 2 – 5 мин; кривая 3 – 10 мин; кривая 4 – 15 мин

Изображения (рис. 2) поверхности пленок в процессе насыщения полимера водой получены с помощью поляризационного метода. Хорошо видны изменения на поверхности исследуемого материала в зависимости от его насыщенности водой.

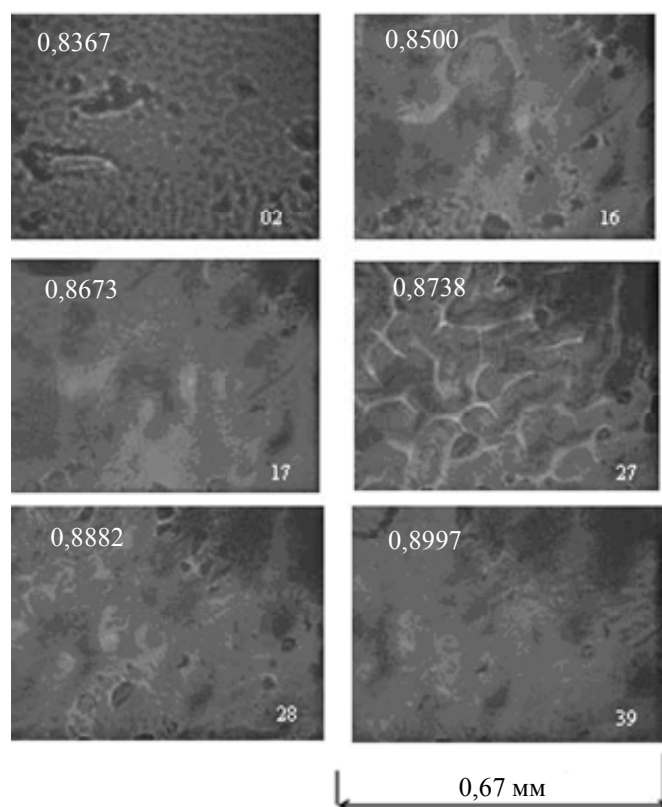


Рис. 2. Пример эволюции полимерной подложки. Числа 0,8367... 0,8997 – показатели Херста (H); числа 02, 16 39 указывают номера экспериментов с разницей во времени между ними 3 с

На рис. 3 показаны временные изменения показателя Херста H при проведении экспериментов по насыщению исследуемого полимерного материала дистиллированной водой. Диффузия молекул воды происходит от внешней к внутренней части полимерной матрицы. Вследствие этого количество растворителя на поверхности полимерных пленок меняется.

Как видно из рис. 2 (снимок 27), одновременно существуют большие (поглощающие растворитель) и малые (начальные) поры. Показатель Херста H (рис. 3) увеличивается в процессе сорбции (насыщения молекулами растворителя полимерной пленки) и уменьшается в процессе установления равновесия.

Экспериментальные данные насыщения акриловых гидрогелевых пленок молекулами растворителя, полученные на втором этапе (повторного добавления растворителя на поверхность исследуемого материала), выглядят аналогично результатам, полученным при первоначальной сорбции.

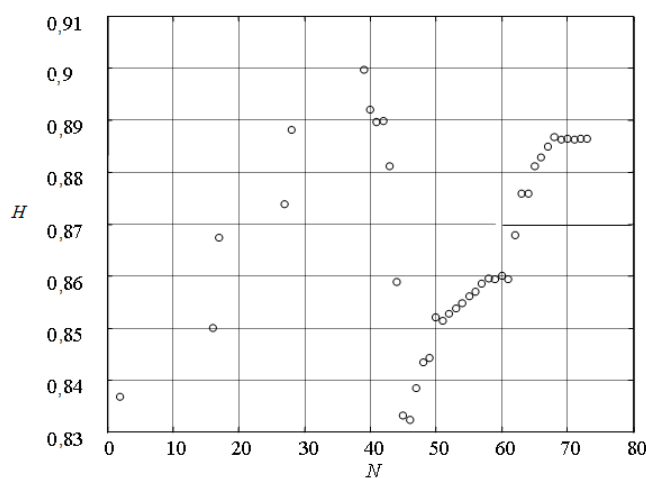


Рис. 3. Изменение показателя Херста H в зависимости от числа экспериментов N с разницей во времени между экспериментами 3 с

Структурная сложность базового полимерного слоя уменьшается по мере его насыщения дистиллированной водой. Фрактальная размерность поверхности колеблется в пределах от 2,17 до 2,10. Показатель Херста растет пропорционально насыщенности водой. Соответственно фрактальная размерность исследуемой поверхности падает. Так как фрактальная размерность поверхности D_f в трехмерном пространстве принимает значения $2 < D_f < 3$, для формирования поверхности акрилового полимера необходимо влиять на три пространственных координаты.

Заключение

Исследована сорбция молекул дистиллированной воды поверхностью макропористых полимерных акриловых пленок, полученными с помощью свободно-радикальной сополимеризации акриловых мономеров в водной среде на основе фрактальной теории. Показано, что в процессе набухания акриловой гидрогелевой пленки фрактальная размерность поверхности снижается с 2,17 до 2,10, а показатель Херста увеличивается.

Литература

1. Liw Z.S., Rempel G.L. Preparation of superabsorbent polymer by crosslinking acrylic acid and acrylamide copolymers // J. Appl. Polym. Sci. – 1997. – V. 64. – № 7. – P. 1345–1353.
2. Morohashi S., Takaoka M., Yamamoto T., Hoshino K. Adsorption properties of metal ions onto sodium polyacrylate gel // J. Chem. Eng. Jap. – 1998. – V. 31. – № 4. – P. 551–557.
3. Johnson B.D., Beebe D.J., Crone W.C. Effects of swelling on the mechanical properties of a pH-sensitive hydrogel for use in microfluidic devices // Materials science and engineering. – 2004. – V. 24 C. – № 4. – P. 575–581.
4. Lukyanov G.N., Margolin V.I., Potsar N.A., Soltovskaya I.A., Fantikov V.S., Serov I.N. An Investigation Into Nano-Dimensional Fractal Film Structures // Proceedings of SPIE. – 2003. – V. 5401. – P. 278–289.
5. Serov I., Anisimov A., Lukyanov G., Margolin V., Soltovskaya I. Nonlinear effects and chaotic nonequilibrium behavior with the thermal effect on the nano-dimensional metallic films // Proceedings on Second International Conference Physics and Control. – August 24–26. – Saint Petersburg, Russia, 2005. – P. 778–780.
6. Peitgen Heinz-Otto: Bausteine des Chaos: Fraktale. – Berlin; Heidelberg; New York: Springer; Stuttgart: Klett-Cotta, 1992. – 514 p.
7. Igrunova A.V., Sirotinkin N.V., Uspenskaya M.V. // Rus. Journ. of Appl. Chem. – 2001. – V. 74. – № 5. – P. 793–797.
8. Pradas M., Ribelles G., Aroca S., Ferrer G., Anton S., Pissis P. Porous poly (2-hydroxyethyl acrylate) hydrogels // Polymer. – 2001. – № 42. – P. 4667–4674.

Лукьянов Геннадий Николаевич

– Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, доцент, зав. кафедрой, gen-lukjanow@yandex.ru

Успенская Майя Валерьевна

– Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, доцент, зав. кафедрой, mv_ustenskaya@mail.ru