

АКУСТИКА НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД

(Динамика сплошной среды)

*Сборник трудов 4-го научного семинара СНГ
по акустике неоднородных сред*

(под редакцией проф. В. К. Кедринского)

Выпуск 112

ПРИ ФИНАНСОВОЙ ПОДДЕРЖКЕ
РОССИЙСКОГО ФОНДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
(КОД ПРОЕКТА 96-02-26068)

НОВОСИБИРСК 1997

I. V. Mastikhin, V. S. Teslenko, G. S. Anachenko. POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE BY SHOCK-ACOUSTIC WAVES IN LIQUID. It was experimentally showed, that chemical reactions in liquid medium in the given volumes can be started by focused shock wave. It was revealed, that the cavitation arising when SW and rarefaction waves are being focused, is the most probable cause of a chemical reaction initiating. Showed here, are the possibilities of the NMR-tomography in investigation of the spatial kinetics of hydrodynamic and chemical processes in an optically nontransparent volume.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА УДАРНО-АКУСТИЧЕСКИМИ ВОЛНАМИ В ЖИДКОСТИ

*И. В. Мастизин, В. С. Тесленко, Г. С. Ананченко
(Новосибирск)*

Введение. В последнее десятилетие установки, фокусирующие ударные волны (УВ) в заданном объеме, получили широкое применение в медицине для дезинтеграции конкрементов [1]. Обнаружены также эффекты повышения чувствительности новообразований к химиопрепаратам при одновременном их применении с ударно-волновым воздействием (УВВ) [2]. Основные исследования действия УВ были сконцентрированы на механических разрушениях, производимых УВ, и не затрагивали химических процессов, происходящих в зоне фокуса, как вторичных по своей природе. Вместе с тем, в многочисленных работах по сонолюминесценции в озвучиваемой ультразвуком (УЗ) жидкости отмечается, что развитая кавитация при УЗ-облучении является причиной химических превращений [3, 4]. Эти факты предопределили рассмотрение возможности индуцирования химических реакций в зоне фокусировки УВ, так как она сопровождается фокусировкой волн разрежения, что приводит к кавитации жидкости вдоль оси [5, 6]. Разумеется, механическое разрушение в поле УЗ и УВ само по себе может приводить к разрывам химических связей и, с этой точки зрения, способно инициировать химические реакции. Однако оценки показывают, что требуется очень большая длина макромолекулы, чтобы механиче-

ские напряжения привели к ее разрыву [3]. Подобные эффекты могут наблюдаться для растворов полимеров и вряд ли будут существенны в случае растворов веществ с низкими молекулярными весами. На данный момент авторам не известны эксперименты, из которых бы следовал результат выделения эффектов воздействия УЗ и(или) УВ от процессов пульсаций кавитационных пузырьков и сонолюминесценции.

В отличие от ультразвуковой развитой кавитации, где схлопывание и образование пузырьков определяется преимущественно частотой внешнего генератора ультразвука, и весь процесс идет в течение длительного, по сравнению с УВ, времени воздействия (от секунд до многих часов [7, 8]), при фокусировке УВ кавитационные процессы только генерируются внешней УВ (порядка микросекунды), и затем на протяжении миллисекунд в области фокуса кавитационные процессы протекают в затухающей форме с генерацией более коротких ударно-акустических волн (УАВ) от каждого пульсирующего пузырька [5, 6, 9]. Захлопывание сферических пузырьков сопровождается высокой концентрацией энергии с излучением света и более коротких УАВ [6, 9, 10]. Эти процессы можно назвать вторичными эффектами воздействия на среду по отношению к исходной фокусируемой УВ. Так как амплитуды вторичных УВ вблизи захлопывающихся пузырьков на порядки превосходят амплитуду фокусируемой акустической [10] или ударной волны, то можно полагать, что причиной инициирования химических реакций являются вторичные концентрационные процессы, возникающие при пульсациях пузырьков. Соответственно химические реакции инициируются в точках высокой концентрации энергии захлопывающихся пузырьков [11] и могут осуществляться в течение значительно большего времени, по сравнению с УВВ, т. е. в течение времени пульсаций образованных каверн.

Ранее сообщалось [12] о детектировании свободных радикалов при УВВ на жидкие среды методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) со спиновыми ловушками в растворах перекисей и других неустойчивых соединений. Реакции без перекисей практически не идут, что указывает на более низкую, по сравнению с ультразвуковым воздействием, энергетику процессов. Правдоподобным объяснением этого процесса является термическое разложение перекисей с образованием ОН-радикалов, которые инициируют последующие реакции. Поскольку нагрев за счет тепловых потерь в самой УВ без кавитации пренебрежимо мал, предположительно именно зона кавитации является областью

протекания химических реакций. Поэтому представляет интерес изучение фокальной зоны УВ как химического реактора.

Фокусировка УВ в сочетании с ЯМР-томографией как средством визуализации действия УВ, в принципе, давала бы возможность прицеливаться и контролируемо индуцировать химические реакции в любом месте задаваемого объема.

Постановка эксперимента. Для изучения кинетики химических процессов при УВВ в жидких средах с фокусировкой УВ в заданный объем на ЯМР-спектрометре решено было применить микротомографическую приставку BRUKER MSL-300, которая позволяет получить неплохое пространственное разрешение водосодержащего объекта и детектировать химические изменения в системе. Так как кавитационные события в зоне фокуса длятся в пределах миллисекунд, а ЯМР-томография — метод достаточно медленный (на съемку образца уходит по меньшей мере несколько секунд), необходимо было найти реакцию, идущую достаточно медленно (как минимум, несколько минут), отражающую «последствие» УВВ.

В качестве объекта исследования был выбран водный раствор акриламида с NN' -метиленбисакриламидом в качестве сшивателя линейных полимеров. Реакция происходила в присутствии тетраметилэтилендиамина, в качестве инициатора процесса полимеризации использовался персульфат аммония, который при нагревании разлагается с образованием кислородных радикалов. Присоединение радикала к двойной связи в молекуле акриламида дает новый радикал с неспаренным электроном уже у атома углерода, который, в свою очередь, присоединяется к следующей молекуле акриламида с образованием нового радикала, и т. д. Полимеризация протекает, как правило, в течение 10–40 мин., в зависимости от концентрации реагентов. За ходом реакции можно было наблюдать по изменению ЯМР-сигнала воды, которая, находясь в составе образующегося полимерного геля, из-за меньшей подвижности уменьшает времена ядерной релаксации T_1 и T_2 [13, 14]. Эту реакцию, в силу ее относительной простоты, последнее время часто используют для изучения влияния различных факторов на ход полимеризации [15–16].

Очевидным фактором, влияющим на ход реакции, является перемешивание жидкого образца в результате УВВ. Для оценок степени перемешивания был использовали метод ЯМР-интерферометрии [17–18] DOPE (Double Phase Encoding), чувствительной к медленным те-

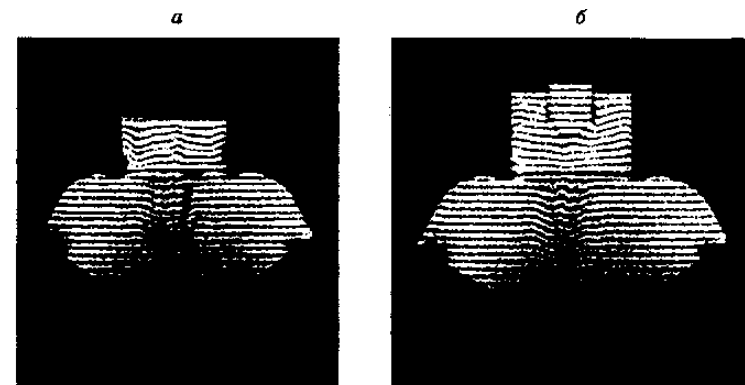


Рис. 1

чениям. Источником УВ в экспериментах с ЯМР-интерферометрией являлся электромагнитный генератор УВ в виде сегмента сферы с радиусом 170 мм [6], закрытого тонкой эластичной резиной в виде полусферы со стороны краев сегмента. Объем, ограниченный сегментом и резиновой полусферой, заполнялся водой. Фокусировка УВ осуществлялась в кювету с водой размером $100 \times 100 \times 100$ мм, которая устанавливалась на резиновую полусферу (дно кюветы было выполнено из лавсановой пленки толщиной 100 мкм). Вся сборка устанавливалась в ЯМР-томограф BMT-1100 Tomikon фирмы BRUKER. Съемка интерферограмм осуществлялась в течение 5 с (параметры DOPE) после подачи УВ-импульса. На рис. 1,а представлена одна из ЯМР-интерферограмм с частично наполненной кюветой. На рис. 1,б представлена ЯМР-интерферограмма с полностью наполненной кюветой и с дополнительной малой кюветой на оси для испытуемых сред. Там, где интерферометрические полосы параллельны, течения нет. Там, где они искажены, идет перемещение жидкости, и по степени смещения полос можно оценить скорость течения. Видно, что УВ порождает течение вдоль оси фокуса, его скорость ~ 6 мм/с.

Из представленных результатов следует, что для небольшого испытуемого образца за несколько секунд картина вдоль фокальной оси будет размыта. Для предотвращения перемешивания (в варианте для малых кювет) делались «микроэтажерки» с прослойками из лавсановой пленки толщиной 50 мкм и деревянными стойками (см. рис. 2).

На рис. 1,б видно, что внутри образца малой кюветы потоки устранены.

В последующих экспериментах по исследованию пространственной кинетики полимеризации с микротомографической съемкой малой кюветой служила полиэтиленовая 8-мм пробирка с толщиной стенок 1 мм, в которую помещалась микроэтажерка с толщиной слоев 1,5–1,8 мм. Для избавления от пузырьков, которые могут исказить пространственное распределение продуктов реакции, были проделаны прорезы по краям пленки. Кислород, являющийся перехватчиком радикалов, удалялся барботированием аргоном.

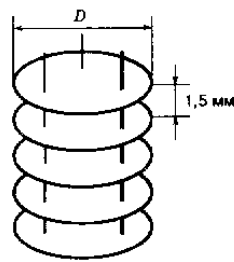


Рис. 2

Пятипроцентный водный раствор акриламида с бисакриламидом (40/1), 30 ммоль/л ТМЕДа и 5 ммоль/л персульфата аммония приготавливался, как в [13], и подвергался воздействию одиночного УВ-импульса длительностью 0,5 мкс, амплитудой давления в фокусе ~ 25 МПа. После этого образец переносился в микротомографический 10-мм датчик ЯМР-спектрометра.

В процессе съемки (по оси Z) методом CPMG-последовательности была получена двумерная картина процесса. Было получено 8 серий. Время получения одной серии — 64 с, задержка между сериями — 60 с. Размеры элемента изображения $117 \times 117 \times 600$ мкм. Срез выбирался по оси образца в плоскости YZ . Время восстановления T_r было выбрано 0,5 с для внесения T_1 -контраста в изображение. При работе с многоэховым набором изображений применялся метод корреляционного анализа времен релаксации [15], при котором выделяются области изображения, имеющие близкие релаксационные характеристики. Целью было получение пространственной картины процесса полимеризации.

На рис. 3 приведены изображения, полученные в результате многоэховых серий: a — начало съемки, b , $в$, $г$ — соответственно через 4, 8, 16 мин после начала съемки.

Результаты и их обсуждение. Контраст в изображениях на рис. 3 достигается за счет пропорциональности наблюдаемого сигнала эха величине $(1 - \exp(-T_R/T_1))$, которая выступает T_1 -насыщающим фактором для участков с длинным временем релаксации. Изменения T_1 в ходе полимеризации позволяют наблюдать участки с зернистой структурой, с размером зерна около $0,3 \times 0,3 \times 0,8$ мм. Разрастаясь, они сливаются и образуют единую гелевую массу. Легко различимо направление образования полимера — прежде всего, сверху вниз. Это может

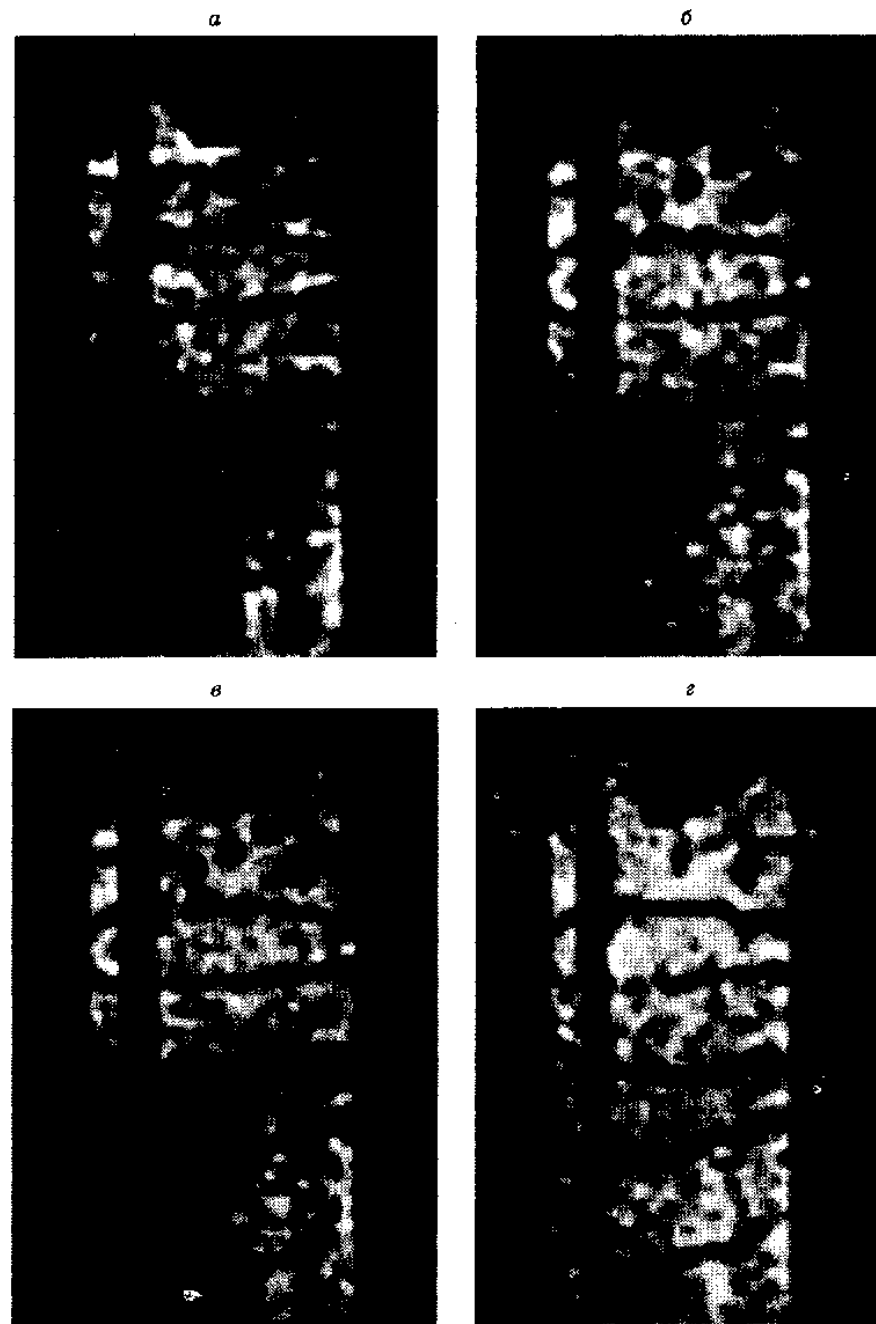


Рис. 3

быть объяснено отражением от свободной поверхности УВ и активной зоной кавитации вблизи нее [19]. Более слабое, но отчетливое «веретенообразное» направление снизу вверх может быть связано с действием кавитационного «разреза» в фокальной зоне [6, 19].

Неоднородность протекания полимеризации, индуцированной УВВ, и ее связь с расстоянием от свободной поверхности позволяют предположить, что схлопывающиеся кавитационные пузырьки служат микронагревателями, вокруг которых происходят все химические события. Чем дальше от свободной поверхности, тем слабее кавитация и меньше количество кавитационных пузырьков. По мере опускания ко дну образца идет приближение к зоне кавитационного разреза в фокальной области.

При анализе полученных релаксационных данных сравнивались скорости спин-спиновой релаксации $1/T_2$ воды в разные моменты времени и на разных участках образца. Очевидно, что во время гелеобразования имеющиеся в системе протоны могут находиться в составе одной из трех фракций: протоны свободной воды, протоны воды гелевой ячейки и протоны, связанные собственно с полимером. Для процесса полимеризации, идущего во всем объеме, обычно считается [20], что времена релаксации связанных протонов слишком коротки для регистрации и не дают вклада в сигнал, поэтому спад сигнала носит моноэкспоненциальный характер:

$$1/T_{2\text{observed}} = (1 - P)1/T_{2\text{water}} + P1/T_{2\text{protons}},$$

где P — доля связанной воды.

По мере прохождения процесса полимеризации доля связанной воды увеличивается, а доля свободной воды уменьшается, что детектируется как увеличение скорости спин-спиновой релаксации.

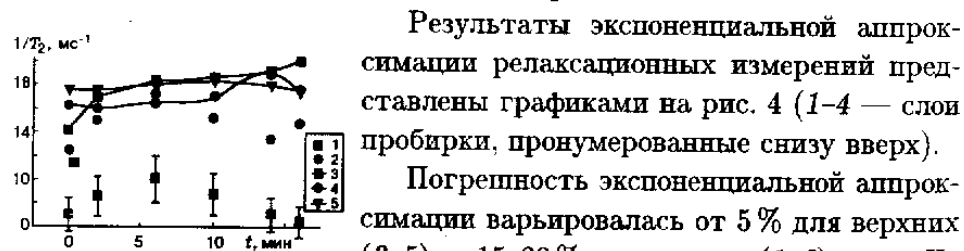


Рис. 4

Результаты экспоненциальной аппроксимации релаксационных измерений представлены графиками на рис. 4 (1-4 — слои пробирки, пронумерованные снизу вверх).

Погрешность экспоненциальной аппроксимации варьировалась от 5 % для верхних (3-5) до 15-20 % для нижних (1, 2) слоев. Из графиков видно, что полимеризация прак-

тически прошла для слоев 4 и 5 и еще продолжается для слоя 3. Для нижних слоев погрешность слишком велика, чтобы говорить о какой-

либо динамике, однако видно, что скорость релаксации в нижних слоях существенно ниже, чем в верхних. К сожалению, самый нижний (нулевой) слой промерить не удалось по причине аппаратных дефектов, а шестой слой не рассматривался ввиду присутствия в нем крупных газовых пузырьков (на рис. 3 они отчетливо видны).

Выводы. 1. Экспериментально показано, что с помощью фокусируемых УВ можно запускать химические реакции в жидких средах в заданных объемах.

2. Показано, что кавитация, возникающая при фокусировке УВ и волн разрежения, является наиболее вероятной причиной инициирования химических реакций.

3. Показаны возможности ЯМР-томографии для исследования пространственной кинетики гидродинамических и химических процессов в оптически не прозрачном объеме.

Авторы выражают благодарность В. А. Морозову и В. В. Митрофанову за полезные обсуждения работы, а также В. А. Майеру и О. Н. Цевелевой за помощь в подготовке экспериментов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-02-19329).

ЛИТЕРАТУРА

1. Райхенбергер Х. Литотрипторы // Труды института инженеров по электротехнике и радиоэлектронике. 1988. Т. 76, № 9. С. 194-205.
2. Prat F., Chapelon J. V. // Shock Waves / K. Takayama (Ed.). Sendai, July 21-26. 1991. V. 2. P. 1163-1172.
3. Маргулис М. А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986.
4. Применение ультразвука в медицине — физические основы / Под ред. К. Хилла, М.: Мир, 1989.
5. Тесленко В. С., Кудряшов А. Н., Андриянов Ю. В. Исследование кавитации в системах фокусировки ударных волн // Динамика сплошной среды: Сб. науч. тр. / АН СССР. Сиб. отд-ние. Ин-т гидродинамики. 1991. Вып. 100: Акустика неоднородных сред. С. 210-218.
6. Тесленко В. С. Ударно-акустический пробой в жидкости. Кинетика вынужденного акустического рассеяния при фокусировке ударных волн // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20, вып. 5. С. 51-56.
7. Abdulla R. F. Ultrasound in organic synthesis // Aldrichimica Acta. 1988. V. 21.
8. Riesz P., Christman C. L. // Federation Proc. 1986. V. 45. P. 2485-2492.
9. Тесленко В. С., Данилова Ю. Э., Сафонов В. П. Кинетика сонолюминесценции и образование коллоидных частиц при фокусировке ударных волн в жидкости // Динамика сплошной среды: Сб. науч. тр. / АН СССР. Сиб. отд-ние. Ин-т гидродинамики. 1997. Вып. 112: Акустика неоднородных сред. С. 235-241.

10. **Crum L. A.** Sonoluminescence, sonochemistry, and sonophysics // *Acoustical Society of America*. January 1994. N 95(1). P. 559–562.
11. **Дубовик А. В., Боболов В. К.** Чувствительность жидких взрывчатых систем к удару. М.: Наука, 1978.
12. **Мастихин И. В., Николин В. П., Тесленко В. С., Зеленцов Е. Л., Майер В. А., Салганик Р. И., Дикалов С. И.** Повышение чувствительности опухолевых клеток к циклофосфану в результате ударно-волнового воздействия // Докл. РАН. 1995. Т. 342, № 2. С. 262–264.
13. **Hills B.** // *Mol. Phys.* 1992. V. 76. P. 489.
14. **Hills B.** // *Ibid.* P. 509.
15. **Gore J.** // *J. of MR B.* 1996. V. 110. P. 267–277.
16. **Vedenev A. A., Khudyakov I. V., Golubkova N. A., Kuzmin V. A.** // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990. V. 86 (21). P. 3545–3549.
17. **Hennig J.** // *Magn. Res. Imag.* 1990. V. 8. P. 543–556.
18. **Остерман Л. А.** Методы исследования белков и нуклеиновых кислот. М.: Наука, 1981.
19. **Андриянов Ю. В., Ли А. А., Тесленко В. С.** Неинвазивное формирование локализованных кавитационных разрезов в биологических средах // *Динамика сплошной среды: Сб. науч. тр. / АН СССР. Сиб. отд-ние. Ин-т гидродинамики.* 1992. Вып. 105: Акустика неоднородных сред. С. 28–37.
20. **Woelk K., Rathke J. W.** // *J. of MR A.* 1995. V. 115. P. 106–115.