

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В КОСМОСЕ. ПЕРМСКИЙ ПЕРИОД

Любимова Т.П., *Институт механики сплошных сред УрО РАН*

Костарев К.Г., *Институт механики сплошных сред УрО РАН*

Денисова М.О., *Институт механики сплошных сред УрО РАН*

### Для цитирования:

Любимова Т.П., Костарев К.Г., Денисова М.О. Полимеризация в космосе. Пермский период // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2024. – № 4. – С. 61–81. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2024.4.5>

Представлен краткий обзор экспериментальных и теоретических исследований, выполненных в институтах Пермского научного центра УрО РАН и посвященных изучению гравитационно-чувствительных механизмов процесса полимеризации. По результатам исследований подготовлен и проведен космический эксперимент «Гель-1» (орбитальная станция «Мир», 1992 год). Используя данные выполненного эксперимента, были разработаны рекомендации для получения высокооднородных полимерных материалов и полимеров с заданным распределением физико-химических свойств, в том числе и в наземных условиях. Часть работ, начатых еще в 1990-х годах, успешно продолжается по настоящее время. В основном, это исследования особенностей отверждения композиционных материалов в условиях открытого космоса как одно из наиболее перспективных направлений создания крупногабаритных объектов вблизи Земли и на поверхности Луны.

**Ключевые слова:** полимеризация, гравитационно-чувствительные механизмы, космический эксперимент, полимеры с однородным распределением свойств.

### Введение

Хорошо известно, что в роли основных объектов исследований в области физики, гидродинамики и материаловедения в невесомости выступают два класса явлений: гравитационно-независимые, например, термокапиллярные эффекты, и гравитационно-чувствительные. В первом случае целью эксперимента в невесомости служит изучение «чистого» феномена без побочных эффектов, вызываемых силой тяжести. Во втором случае акцент

делается на изучении фундаментальной проблемы гравитационной чувствительности или на прикладной задаче переноса процесса получения материалов в невесомость в целях улучшения как технологии, так и структуры конечного продукта.

К середине 1980-х гг. в космическом материаловедении уже сформировалась традиционная группа направлений исследований, а именно, получение полупроводниковых и белковых кристаллов, сплавов, биотехнология. Проводился

поиск и других прикладных задач, способных совершить прорыв в своей области благодаря переносу технологических процессов в невесомость. В частности, коллектив исследователей из НПО «Энергия», Института медико-биологических проблем и Института биоорганической химии АН УзССР начал на станции «Салют» (с применением установок «Светоблок») и затем продолжил на станции «Мир» серию опытов по синтезированию высокооднородных матриц полиакриламидного геля (ПАГ) с целью их дальнейшего применения на Земле для проведения электрофоретической очистки особенно ценных биопрепаратов [1]. Последнее представляло большой практический интерес, поскольку существовавшие процессы наземной биотехнологии уже тогда позволяли репродуцировать (без потери полезных свойств) биопрепараты, которые могли быть получены в относительно небольших количествах с помощью орбитальных матриц ПАГ. Анализ космических образцов ПАГ, выполненный с помощью инфракрасной спектроскопии, ЯМР и метода малоуглового рентгеновского рассеяния продемонстрировал существенные различия в ряде характеристик ПАГ, синтезированных в наземных и космических условиях. Оказалось, что степень разрешения при электрофорезе на космических образцах геля в несколько раз выше, чем на контрольных наземных [2-4]. Таким способом, например, был получен эритропоэтин со степенью очистки, недостижимой на наземных образцах ПАГ. Однако подобные великолепные результаты показывали далеко не все космические образцы геля. Часть из них по свойствам оказалась сравнимой с лабораторными образцами, а отдельные образцы – даже хуже них.

Понимая, что их уровень знаний в гидродинамике процессов, протекающих на

борту орбитальной станции, недостаточен для решения возникших проблем, авторы эксперимента организовали активный поиск специалистов, в результате которого на одной из конференций вышли на В.А. Брискмана, заведующего лабораторией гидродинамической устойчивости Института механики сплошных сред УрО РАН (ИМСС УрО РАН). Их выбор был не случаен, так как именно В.А. Брискман в это время курировал работы по большой программе космических экспериментов, направленных на изучение гидродинамических явлений и теплопереноса в условиях микрогравитации [5].

Задача показалась Владимиру Абрамовичу перспективной, и он привез ее в Пермь. Предчувствия не обманули его. Уже первые тестовые опыты по визуализации течений в ходе фотоиницируемой полимеризации ПАГ в лабораторных условиях продемонстрировали наличие интенсивной тепловой и концентрационной конвекции. В свою очередь, применение теневого метода выявило существенные оптические неоднородности в образцах геля. Стало ясно, что для решения проблемы нужны планомерные исследования – как экспериментальные, так и теоретические, – причем не только исследование самого процесса полимеризации, но и уточнение методики приготовления раствора мономера, а также определение условий его хранения и транспортировки.

#### **Определение механизмов гравитационной чувствительности процесса полимеризации**

Основное внимание в подготовке нового космического эксперимента (КЭ) было уделено изучению процесса фотоиницируемого синтеза ПАГ. В опытах использовалась реакционная смесь, образованная 18%-м водным раствором акриламида с небольшими добавками

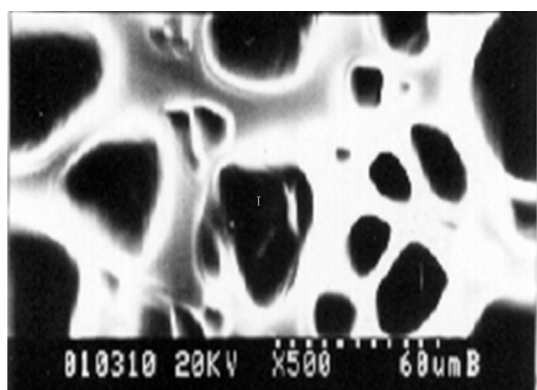
сшивающего агента (метилен-бис-акриламид, 0.46 %), катализатора (тетраметилэтилендиамин,  $1 \cdot 10^{-2}$  %) и фотоинициатора (рибофлавин,  $4.9 \cdot 10^{-4}$  %). В исходном состоянии реакционная смесь представляла собой прозрачную ньютоновскую жидкость с плотностью  $\rho = 1.03$  г/см<sup>3</sup> и вязкостью  $\nu = 0.01$  Пз (при  $T = 20^\circ\text{C}$ ). В результате реакции смесь превращалась в гель – прозрачный водонаполненный полимер с трёхмерносшитой пространственной сеткой (рис. 1, а).

Плотность полученного геля  $\rho_r = 1.26$  г/см<sup>3</sup>. Особенности реакционного процесса были необходимость дегазации исходного раствора мономера (кислород являлся ингибитором реакции), поддержание определенного уровня кислотности буферного раствора, довольно узкий интервал температур хранения и проведения реакции. Большую помощь в решении этих вопросов оказали сотрудники Института технической химии – д.х.н. В.П. Бегишев, н.с. С.Н. Лысенко и н.с. Л.Р. Гусева.

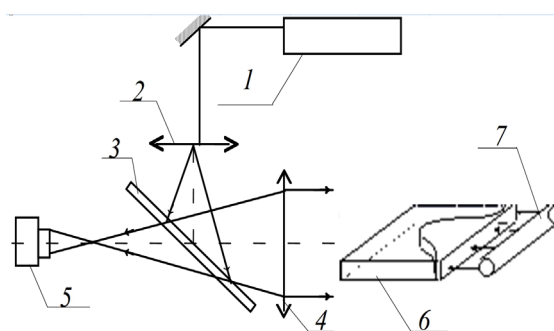
Планировалось, что эксперимент по изучению особенностей развития процесса полимеризации в условиях микрогравитации будет включен в дополни-

тельную серию КЭ на установке «Фаза», создаваемой для осуществления Программы исследования гидродинамических явлений в условиях невесомости [5]. «Фаза» представляла собой комплекс размещенных на одной раме двух независимых малогабаритных измерительных приборов – двухкоординатного доплеровского измерителя скорости (ЛДИС) для определения структуры и интенсивности течений и автоколлимационного интерферометра Физо для визуализации полей концентрации и температуры. Комплекс был дополнен системой измерения и поддержания температуры на основе блоков термодатчиков и термометров сопротивления. Отметим, что интерферометр Физо создавался сотрудниками Пермского государственного университета и ИМСС УрО РАН, обладавшего в то время собственным конструкторским бюро [6].

Наличие штатного интерферометра Физо (рис. 1, б) предопределило конструкцию и размеры кюветы как для лабораторного, так и для космического эксперимента. Кювета представляла собой прямоугольную ячейку, образованную плоскопараллельными стеклами



а



б

Рис. 1. Фотография структуры полиакриламидного геля (электронный микроскоп) (а); схема интерферометра Физо (1 – лазер, 2 – микрообъектив, 3 – полупрозрачное зеркало, 4 – объектив-коллиматор, 5 – видеокамера, 6 – экспериментальная кювета в горизонтальном положении, 7 – источник иницирующего излучения (б)

толщиной 10 мм. Размеры внутренней полости кюветы 70×30×10 мм. При соответствующей настройке стекла широких граней создавали рабочую ячейку интерферометра Физо.

Основной задачей лабораторного эксперимента было определение гравитационно-чувствительных механизмов гелеобразования, выяснение характера и интенсивности их действия, оценка их влияния на развитие реакции в объеме мономера, физико-механические свойства конечного полимерного продукта и их пространственное распределение. Для достижения поставленных целей был выполнен широкий ряд опытов при нормальном уровне гравитации, в условиях пониженной интенсивности свободной конвекции, а также в условиях действия центробежного поля ( $a_{\max} \sim 300 g_0$ , где  $g_0$  – ускорение свободного падения).

В результате выполненных экспериментов было выявлено наличие, по крайней мере, четырех гравитационно-чувствительных механизмов, оказывающих действие на процесс полимеризации и свойства полимера: (1) седиментация полимерных глобул в неподвижной реакционноспособной смеси [1, 7]; (2) тепловая и конверсионная конвекция мономера [8-9]; (3) неустойчивость фронта полимеризации [1, 10-11]; (4) воздействие массовых сил на полимерную сетку в процессе ее формирования [12-13]. Обнаружено, что на гидродинамической стадии процесса полимеризации действуют первые три механизма, причем седиментация – как осаждение зародышей новой (полимерной) фазы в поле массовых сил – связана с самым началом полимеризации. Неустойчивость фронта полимеризации и конвективное движение реагирующей смеси обусловлены созданием больших градиентов плотности за счет неизотермичности реакции и конверсии (превращения) жидкого мономера в полимер, об-

ладающий твердотельными свойствами. Вклад неустойчивости фронта в процесс полимеризации в значительной степени определяется взаимной ориентацией векторов движения фронта и силы тяжести, а конвекции – геометрией и размерами реактора, и, конечно, уровнем массовых сил. При этом конвекция не только перемешивает реагирующую смесь, усредняя ее по температуре и конверсии, но и влияет на формирование механических свойств возникающего полимера за счет сдвигового течения [14]. Механизм деформации возникающей полимерной сетки под влиянием массовых сил действует на стадии, когда реагирующая смесь уже потеряла текучесть, но еще не достигла максимальной конверсии. Необходимо отметить, что количество одновременно действующих механизмов гравитационной чувствительности и степень влияния каждого из них определяется исходным составом реакционноспособной смеси, способом иницирования реакции и уровнем гравитации.

На рис. 2 в качестве примера приведена серия интерферограмм раствора акриламида в ходе его полимеризации при иницировании реакции снизу путем освещения нижней грани кюветы светильником СД1-7 со спектром света, близким к ультрафиолету.

Гелеобразование начинается фронтальным образом со стороны освещаемой грани, при этом сначала возникают отдельные полимерные глобулы, концентрация которых падает по мере удаления от стенки кюветы в соответствии с экспоненциальным законом поглощения света (закон Бугера-Ламберта-Бэра). По истечении индукционного интервала времени происходит достижение пороговой концентрации глобул и начинается их сшивка в единый полимер (рис. 2, а), что сопровождается выделением тепла (рис. 3, а). Тепло разогревает снизу слой раствора

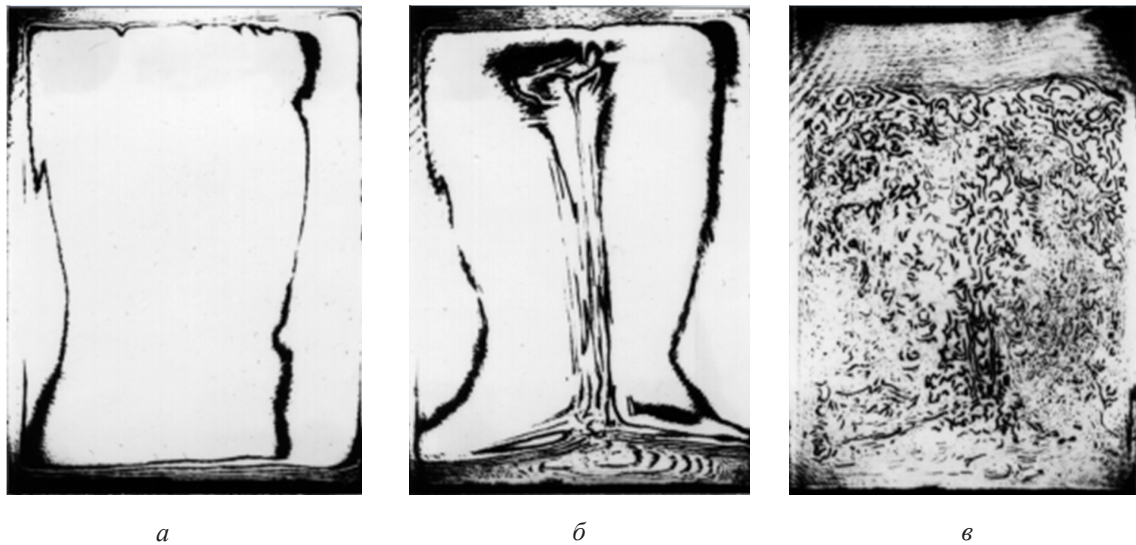


Рис. 2. Поле конверсии водного раствора акриламида в вертикальной кювете в ходе его фотополимеризации. Иницирование реакции снизу. Время с начала освещения,  $t$ , мин: 3(а); 6.5 (б); 50 (в).

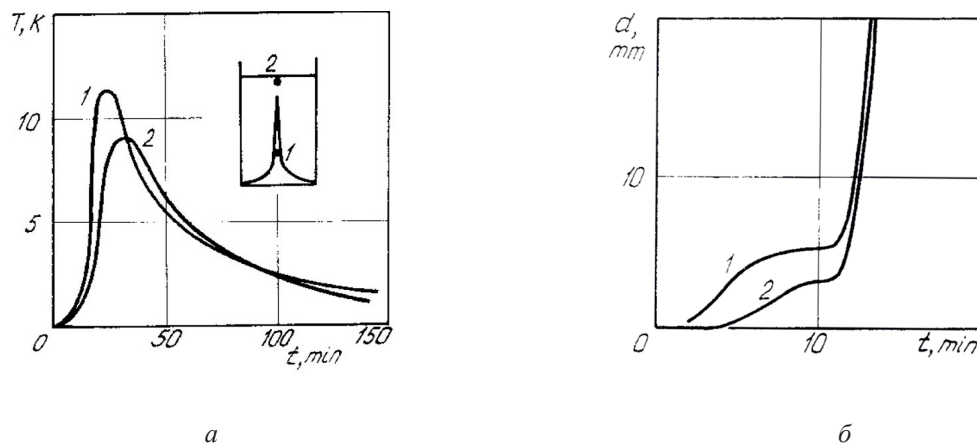


Рис. 3. Температура раствора акриламида в точках 1 и 2 (а) и положение фронта гелеобразования (б) вдоль оси вертикальной полости (кривая 1) и вблизи ее стенки (кривая 2) в зависимости от времени с начала фотоиницирования реакции снизу.

мономера со свободно плавающими глобулами, прилегающий к фронту полимера. При достижении критического перепада температуры пока еще жидкий слой испытывает релеевскую неустойчивость и начинает всплывать вверх, формируя конвективный факел (рис. 2, б). Так как возникшее течение уносит полимерные глобулы из зоны реакции, перемешивая

их с раствором мономера в объеме кюветы, то распространение фронта гелеобразования практически прекращается (рис. 3, б).

С другой стороны, продолжается как генерация новых полимерных глобул вблизи остановившегося фронта реакции, так и их перераспределение в объеме мономера. В какой-то момент времени

весь оставшийся мономер достигает критического значения конверсии и происходит одновременная полимеризация во всем его объеме (подобно случаю термически инициируемого гелеобразования). Наблюдаемый процесс сопровождается внезапной остановкой течения из-за потери текучести раствора и резким ростом температуры последнего (рис. 3, а). В химии полимеров это явление носит название «гель-эффекта» и получило научное объяснение только после нашей визуализации поля конверсии мономера и изучения его эволюции. Как видно из рис. 2, в, оптическая структура геля, сформированного в таких условиях, неоднородна и хранит следы конвективного факела.

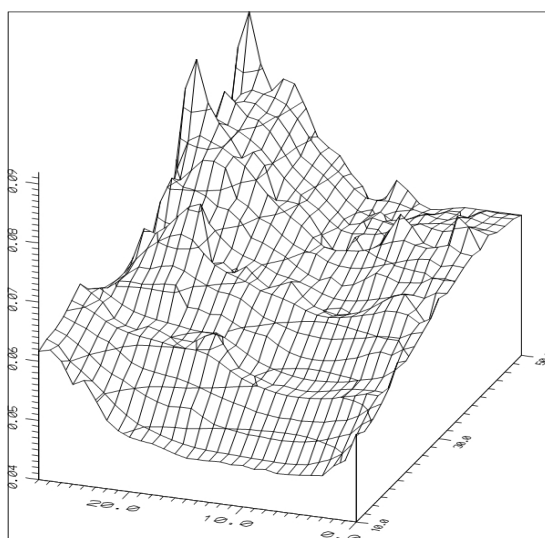
Для характеристики интенсивности конвективного течения обычно используют безразмерное число Грасгофа, величина которого определяется возникающим перепадом плотности, ускорением массовых сил, действующих в системе жидкостей, и размером объема жидкости в направлении вектора этих сил, причем имеет степенной характер ( $\sim R^3$ ).

Как следствие, конвективное течение может быть подавлено, либо, по крайней мере, сильно ослаблено, если фронтальную полимеризацию в лабораторных условиях провести в горизонтальном слое, освещаемом сверху. К сожалению, оказалось, что для слоя толщиной 10 мм такой прием не спасает от развития конвекции. Соответственно, структура геля осталась неоднородной.

Как показали эксперименты, влияние конвекции на процесс гелеобразования не сводится только к изменению характера реакции и формированию оптических неоднородностей полимерного продукта. Так, изучение распределения упругих свойств полученных образцов геля с использованием установки для исследования дилатометрических, термомеханических и динамических характеристик полимерных материалов (ДТМД) показало, что развитие конвекции существенно повышает локальное значение модуля Юнга по сравнению с областями, где конвективное движение отсутствовало (рис. 4) [14].



а



б

Рис. 4. Интерферограмма образца геля, сформированного в результате фотоиницируемой полимеризации снизу (а) и распределение относительного модуля Юнга (б) в вертикальной кювете толщиной 4 мм. Область минимального значения модуля Юнга соответствует зоне полимеризации в неподвижном растворе мономера.

Если учесть обратно пропорциональную связь между величиной упругости и межузловым расстоянием полимерной сетки геля, то полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. Основное действие конвекции на микроуровне сводится к созданию условий для образования дополнительных поперечных сшивок полимерных цепей (дополнительных по сравнению со случаем полимеризации в неподвижном мономере). Действительно, при соотношении мономера (акриламида) и сшивающего агента (метилена-бис-акриламида) как 70/1 у движущейся в буферном растворе полимерной цепи больше шансов встретиться с молекулой-сшивателем, чем у неподвижной. Кроме того, для конвекции в замкнутых полостях характерно наличие градиента скорости, нормального к направлению движения. Полимерная цепь, попав в такой поток, начинает вращаться, сворачиваясь в клубок, что сближает звенья цепи и также повышает вероятность образования поперечных сшивок.

Значительная часть времени была уделена численному моделированию теплообмена при полимеризации, способному существенно расширить область используемых химических и физико-химических параметров реакционноспособной системы [15-17]. С этой целью для описания процесса фронтальной полимеризации в поле тяжести были использованы две различные теоретические модели процесса. В первой из них описание химических превращений в системе осуществлялось с помощью феноменологического подхода. Для более полного описания процесса была использована вторая модель, основанная на детальном анализе химической кинетики рассматриваемого процесса. При построении последней был сделан ряд упрощений – предположение о квазистационарном состоянии радикалов, аппроксимация

длинных цепей, пренебрежение физическими сшивками и обрывом цепей посредством диспропорционирования. Кроме того, считалось, что константа скорости обрыва цепей является функцией эффективной вязкости, а температурные зависимости констант скоростей определяются законом Аррениуса.

Численные расчеты были выполнены методом конечных разностей для вытянутого прямоугольного параллелепипеда (ячейки Хеле-Шоу). Такая геометрия полости позволяла использовать приближение плоских траекторий и решать задачу в двумерной постановке. В качестве граничных условий принимались условия прилипания и непроницаемости и линейный закон теплоотдачи. Внешний нагрев считался отсутствующим.

Получены следующие результаты. Оказалось, что скорость фотополимеризации пропорциональна корню квадратному из интенсивности иницирующего излучения, которая уменьшается с расстоянием по мере поглощения света фотоинициатором. В условиях микрогравитации ( $g \sim 0$ ) конвективный теплоперенос отсутствует и развитие реакции определяется только химической кинетикой. Поэтому градиенты конверсии мономера и плотности его сшивок формируются только в направлении светового луча. Изолинии плотности сшивок для данного случая приведены на рис. 5, а  $Gr_T = 0$  (здесь и далее: освещается левая грань полости; средняя по объему степень сшивок  $[S] = 0.75$ ). Упругие свойства геля пропорциональны плотности сшивок. Это означает, что распределение модуля упругости геля по образцу будет иметь вид, аналогичный изображенному на рис. 5, а. Распределение по размеру пор в образце ПАГ в этом случае также будет градиентным.

При нормальной силе тяжести ( $g = 1g_0$ ) фотополимеризация в вертикальной полости, освещаемой сбоку,

сопровождается интенсивным конвективным теплообменом. Поскольку плотность смеси возрастает по мере ее полимеризации, то мономер с высокой степенью превращения, возникающий вблизи освещаемой поверхности, движется вниз. Это происходит на фоне резкого роста вязкости среды и увеличения скорости реакции. В результате вблизи дна полости появляется область с более высокой степенью превращения и плотностью сшивок, чем в целом по объему. Одновременно неравномерность развития реакции по объему мономера за счет поглощения света приводит к формированию горизонтального градиента температуры в полости. Возникающий при этом перепад плотности вызывает конвективное движение реакционной смеси в виде восходящего потока вблизи освещаемой грани полости. Конвекция перемешивает смесь, усредняя ее по степени превращения в ходе полимеризации. Сформированное вследствие указанных процессов распределение плотности сшивок приведено на рис. 5, б ( $Gr_T \sim 10^4$ ).

Необходимо также отметить результаты лабораторных и численных экспериментов, в которых процесс гелеобразования проводился в центробежном поле [18-25]. Оказалось, что в таких условиях резко возрастает роль как седиментации, так и деформирования уже возникшей полимерной сетки. Показано, что степень влияния последнего механизма очень сильно зависит от стадии полимеризационного процесса, на которой образец был приведен во вращение, т.е. подвергся перегрузкам. Обнаружено, что седиментация позволяет получать образцы геля с радиальным распределением физико-химических свойств. В тоже время превышение предельного уровня перегрузок ведет к разрушению микроструктуры геля, что хорошо детектируется при измерении распределения упругих свойств образца.

В заключении этого раздела отметим, что обнаруженные механизмы гравитационной чувствительности процесса полимеризации оказались характерными и для других реакционноспособных систем [26-33].

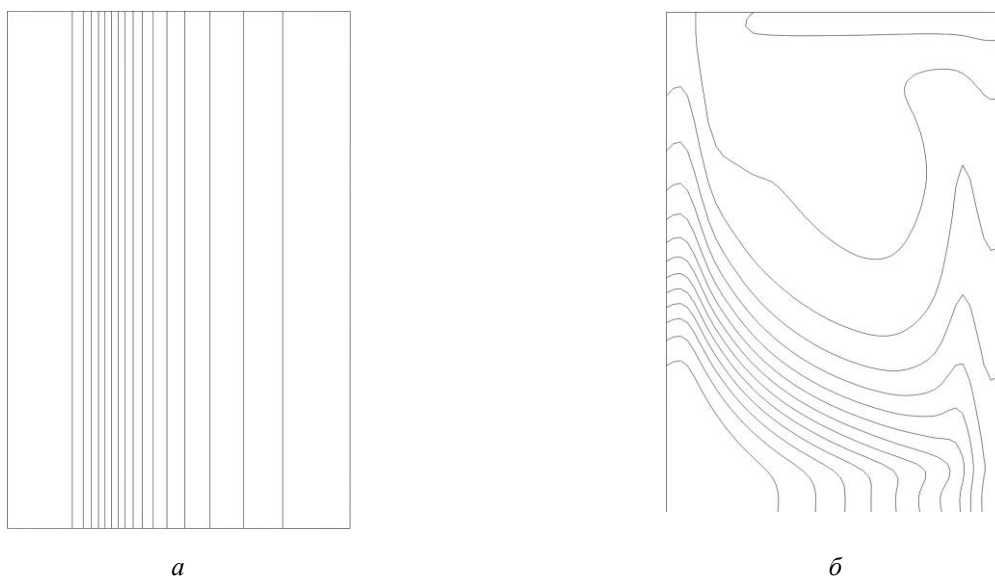


Рис. 5. Распределение плотности сшивок мономера в вертикальной кювете с иницированием реакции слева при различных уровнях гравитации. Средняя по объему степень сшивок  $[S] = 0.75$ .  $Gr_T = 0$  (а) и  $Gr_T \sim 10^4$  (б)



### Космический эксперимент «Гель-1» и его результаты

Примерно за полгода до планируемой сдачи заказчиком установки «Фаза» стало известно, что ее поставка на орбитальную станцию по техническим причинам откладывается на неопределенное время. В таких условиях было принято решение провести часть планируемых КЭ, в том числе и эксперимент по полимеризации «Гель-1» [34-42], с помощью теневого прибора «Пион-М», который уже находился на станции «Мир». «Пион-М» представлял собой простейший теневой прибор, позволявший одновременно с фотографированием объекта проводить измерение его температуры. К сожалению, в нем использовался немонахроматический источник зондирующего излучения. К тому же оказалось, что в ходе одного из предыдущих экспериментов с прибора была снята и затем утеряна диафрагма в виде небольшого непрозрачного

диска, который препятствовал распространению невозмущенного пучка света после прохождения кюветы. В результате «Пион-М» мог регистрировать оптические неоднородности только с очень большими градиентами коэффициента преломления света, при которых свет после дифракции выходил за апертуру объектива кинокамеры.

Все же лабораторный эксперимент, выполненный на аналоге штатного прибора «Пион-М» непосредственно в ОАО НПО «Композит» (г. Королев Московской обл.), вселил некоторый оптимизм. Чувствительности прибора не хватало для регистрации фронта гелеобразования, но он визуализировал струи мономера с большой концентрацией полимерных глобул, вымываемых конвекцией из области вблизи фронта (рис. 6, а). Кроме того, струи, являясь центрами полимеризации, создавали существенные неоднородности конечной структуры полимера (рис. 6, б).



а



б

Рис. 6. Теневые картины кюветы с раствором мономера в разные моменты времени  $t$ , мин: 5 (а) и 30 (б). Иницирование реакции слева. Теневой прибор «Пион-М»

Таким образом, «Пион-М» мог зарегистрировать возникновение конвективного движения в ходе полимеризации. Также возлагались большие надежды на проведение интерферометрии образцов геля после их возвращения на Землю. С целью сохранения интерференционной настройки кюветы при перегрузках взлета-посадки для ее стеклянного блока была изготов-

лена жесткая оправа из дюрала, имеющая окна для наблюдения со стороны широких граней и для фотоиницирования реакции со стороны длинной узкой грани (рис. 7). Оправа крепилась в теневом приборе с помощью разъема типа «ласточкин хвост» и имела съемный светонепроницаемый чехол для предотвращения преждевременной полимеризации мономера.

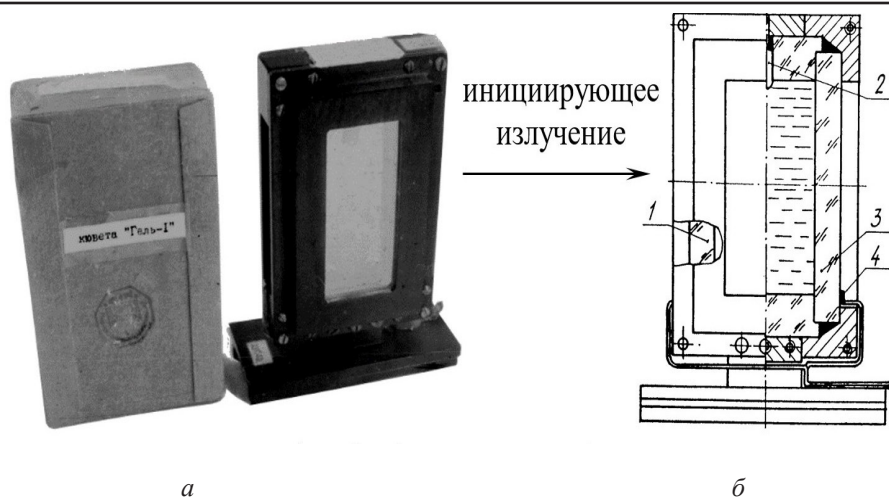


Рис. 7. Внешний вид экспериментальной кюветы с чехлом (а) и ее схема (б): вид со стороны широкой грани: 1 и 3 – боковые грани кюветы, 2 – компенсатор объемного расширения, 4 – дифференциальная термопара

Целью КЭ «Гель-1» было проведение гелеобразования в бесконвективных условиях. Как указывалось выше, интенсивность конвективного движения пропорциональна возникающему перепаду температур. В исходных КЭ полимеризация проводилась в кюветах из оргстекла, обладающего низкой теплопроводностью, и при фотоиницировании реакции со стороны широкой грани, что в результате создавало условия для разогрева мономера в ходе реакции до нескольких десятков градусов. В нашем эксперименте кювета была изготовлена из толстого стекла с высокой теплопроводностью и имела металлическую оправу, что увеличило соотношение масс реакционной смеси и модели до 1:20. Это позволило снизить ожидаемый перепад температуры до 10 градусов, что было подтверждено в лабораторном эксперименте в адиабатических условиях.

Для измерения перепадов температуры в ходе реакции использовалась дифференциальная термопара со спаями, расположенными на внешней поверхности кюветы на ее освещаемой и противоположной гранях. Еще одна термопара служила для определения температуры самой кюветы. В качестве источника,

инициирующего излучения, был применён светильник СД1-7 с освещённостью на входе в кювету  $E = 940 \text{ lx}$ .

Для заливки реакционной смеси кювета имела отверстие в верхней грани. Оно же использовалось для установки компенсатора объёмного расширения мономера в виде резинового колпачка. Заливка мономера в кювету проводилась в лабораторных условиях при красном свете, затем устанавливался компенсатор, положение которого фиксировалось вклеиваемой защитной крышкой. После этого надевался чехол, и кювета в таком виде помещалась в светонепроницаемый тканевый мешок с завязками. Для предотвращения самопроизвольной полимеризации рекомендованная температура хранения и транспортировки кюветы не должна была превышать  $10^\circ\text{C}$ . Непосредственно перед проведением КЭ мешок с кюветой извлекается из укладки и кювета в таком виде прогревается до температуры помещения в течение двух-трех часов. Кювета извлекается из мешка непосредственно перед установкой в «Пион-М». Светонепроницаемый чехол снимается с кюветы после ее установки в теневого прибор и включения кинокамеры. После этого включается светильник СД1-7. Комплект поставки – две кюветы.

Эксперимент “Гель-1” был выполнен в 1992 году на станции “Мир” экипажем в составе А.Я. Соловьёва и С.В. Авдеева. После завершения кюветы и кассеты с киноплёнкой были возвращены на Землю.

Еще до отправки кювет и проявленной киноплёнки в Пермь наши коллеги из НПО «Композит» предупредили нас о том, что из-за нехватки места кюветы для КЭ «Гель-1» не были загружены в термостатируемый контейнер, а отправлены вместе с моделями для других КЭ в еди-

ной транспортной упаковке. При этом в процессе вывода космического аппарата на орбиту произошел разогрев транспортного отсека до температуры свыше 35 °С, что привело к самопроизвольной полимеризации части раствора мономера и появлению в нем пузырьков до начала КЭ, о чем сообщили космонавты при осмотре кювет.

Действительно, осмотр кювет показал (рис. 8), что в обоих случаях произошла не только ожидаемая фотоиницируемая

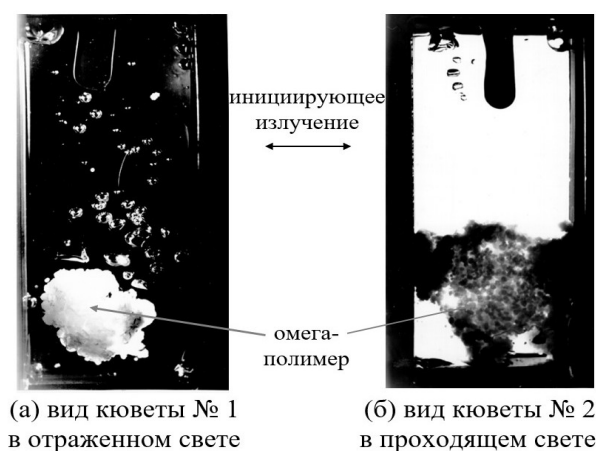


Рис. 8. Образцы геля после возвращения на Землю

полимеризация рабочих растворов, но и предшествующая ей спонтанная полимеризация с образованием так называемого омега-полимера. Результат последней реакции представлял собой непрозрачное вещество в виде скреплённых между собой белых крупинок, более плотных, чем гель, и не обладающих его свойствами. Возникновение омега-полимера при гелеобразовании носит флуктуационный характер и обусловлено появлением свободных радикалов мономера без действия инициатора. В данном эксперименте это могло быть вызвано нарушением условий хранения при транспортировке, а именно временным повышением температуры мономера до 40°С. Формирование омега-полимера снизило исходную концентрацию мономера. Как показали дальнейшие лабораторные исследования, в одном

случае (рис. 8, а) концентрация упала до 13%, во втором – до 9.5% (рис. 8, б). Отметим, что омега-полимер в обеих кюветах локализовался в одной и той же части полости. Это свидетельствует о формировании его в условиях существования гравитационного поля или при действии перегрузок. При анализе теневых фотографий кювет для моментов времени, предшествующих включению лампы-инициатора, было обнаружено, что частицы омега-полимера окружены слоем геля (рис. 9, а). Толщина слоя достигала 1–2 мм. По-видимому, этот слой стал источником гелевых глобул, также появившихся в объёме жидкого мономера. То, что реакционная смесь до фотоиницирования представляла собой жидкость, подтверждает сферическая форма газовых пузырьков. Размер пузырьков от нескольких долей до 5 мм.

На рис. 9 представлена серия фотографий кюветы в разные моменты времени с начала освещения (освещаемая грань внизу). Как видно из фотографий, газовые пузырьки остались неподвижными в ходе реакции, т.е. конвекции не было и гелеобразование протекало послойно. Как и ожидалось, теневой прибор не зарегистрировал распространения фронта реакции. Очевидно, что нижний предел чувствительности «Пиона-М» оказался выше величины максимальных градиентов конверсии во фронте полимеризации в орбитальных условиях. Такая ситуация возможна, если во фронте гелеобразования происходит плавное – без резких скачков – нарастание конверсии. Дополнительным фактором явилось снижение начальной концентрации мономера за счёт омега-полимеризации.

Хотя прямое наблюдение распространения фронта гелеобразования оказалось невозможным, продвижение реакции в объёме мономера удалось проследить, используя пузырьки, возникшие в ходе омега-полимеризации.

Рассмотрим пузырёк, освещённый параллельным световым пучком с интенсивностью  $I_0$ . Поскольку коэффициент преломления света в пузырьке меньше, чем у окружающей его жидкости, то пузырёк для такого светового пучка играет роль рассеивающей линзы. На рис. 10 приведено схематическое распределение интенсивности света за пузырьком в сечении А-А. Как видно из рисунка, в этом сечении происходит наложение двух световых потоков – первоначального с интенсивностью  $I_0$  и рассеянного газом пузырьком. Резкий перепад интенсивности вдоль границы “тени” пузырька порождает соответствующий перепад степени полимеризации. Этот градиент и воспринимает теневой прибор. Поскольку предел чувствительности теневого прибора соответствует определённому градиенту конверсии, то можно проследить распространение этой степени превращения в зависимости от логарифма времени с момента инициирования реакции (рис. 10, б). Из приведённого рисунка видно, что в условиях

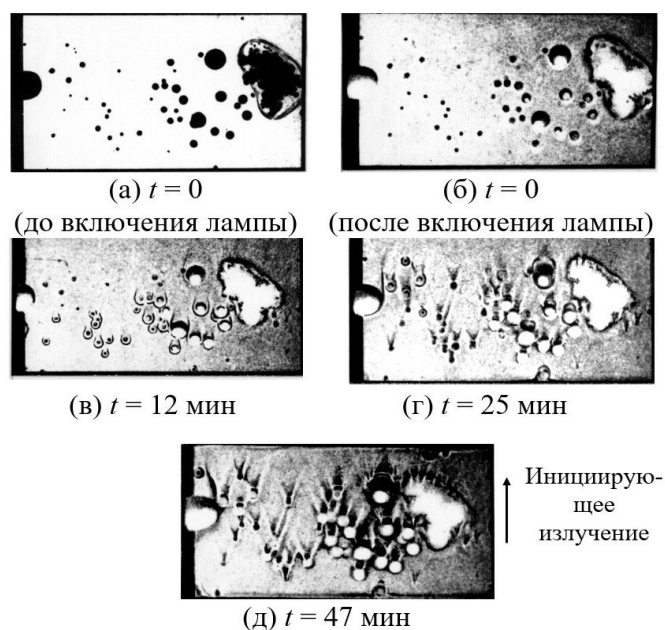


Рис. 9. Фотографии раствора акриламида в процессе гелеобразования в микрогравитации

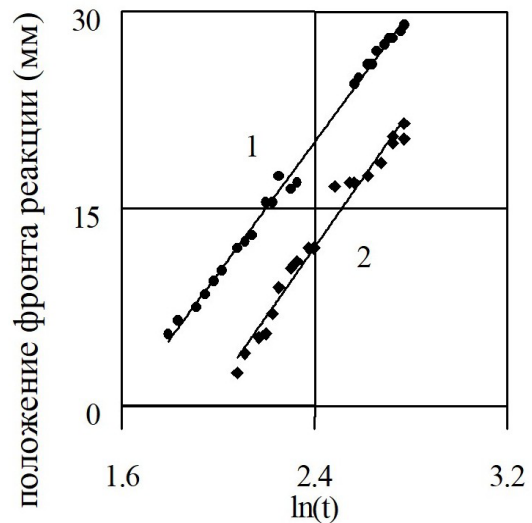
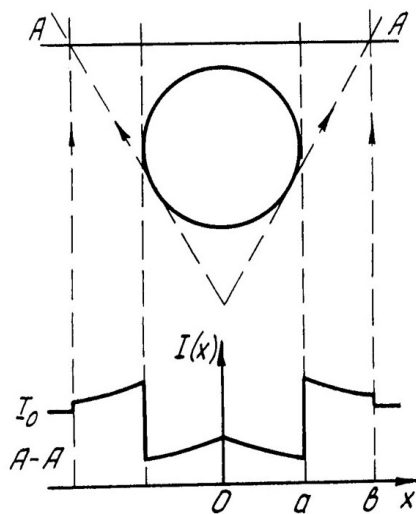


Рис. 10. Распределение интенсивности света позади пузырька газа в сечении А-А, В – мнимый фокус рассеивающей линзы (пузырька) (а) и положение фронта гелеобразования в зависимости от логарифма времени. Концентрация акриламида в растворе: 1 – 13%, 2 – 9.5% (б)

микрогравитации, как и на Земле, изменение конверсии реагирующей смеси наступает не сразу, а спустя определённое время, необходимое для инициирования реакции (индукционный период). Наличие омега-полимера в объёме мономера увеличило время инициирования реакции  $t_0$  в объёме мономера. Так, если в лабораторных условиях при концентрации мономера  $C_0 = 18\%$   $t_0 \sim 4-5$  мин., то в КЭ  $t_0 \sim 6-7$  мин. ( $C_0 = 13\%$ , кювета №1) и  $t_0 \sim 7-8$  мин. ( $C_0 = 9.5\%$ , кювета №2). Отметим, что индукционный период больше у раствора мономера, в котором находится более крупный омега-полимер.

Как показывает рис. 10, б, поведение экспериментальной зависимости распространения определенной степени конверсии в пределах погрешности хорошо описывается логарифмическим законом  $d/d_0 = A \ln t + B$ , где  $d_0$  – размер кюветы вдоль направления инициирования,  $A$  и  $B$  – константы. Уравнение было предложено авторами на основе феноменологической модели распространения фронта полимеризации в отсутствии конвективного те-

пломассообмена и является вариантом аналитического решения, полученного В.В. Ивановым в 1991 году для этой ситуации [43]. Согласно его решению

$$A = \frac{2}{\varepsilon}; \quad B = \frac{2}{\varepsilon} \left[ \ln(k_p (\varphi \varepsilon I_0 c_0 / k_0)^{1/2}) - \ln \ln \frac{M_0}{M} \right]$$

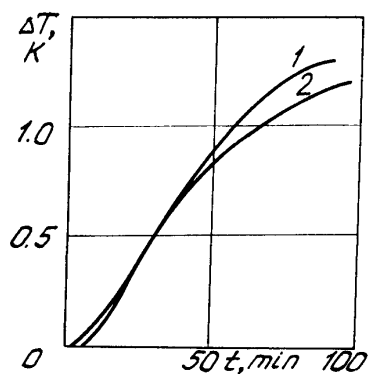
где  $\varepsilon$  – коэффициент экстинкции,  $I_0$  – интенсивность падающего света,  $\varphi$  – квантовый выход реакции инициирования,  $M_0$  и  $c_0$  – начальные концентрации мономера и инициатора,  $M$  – концентрация мономера во фронте, принятая в качестве метки,  $k_p$  и  $k_0$  – константы скорости роста и обрыва цепей.

Результаты тепловых измерений оказались весьма предсказуемыми. Температурные кривые (рис. 11, а) имели такой же вид, что и лабораторные, полученные в адиабатических условиях. Хороший тепловой контакт кювет и теневого прибора и значительное уменьшение исходной концентрации мономера снизили разогрев кюветы до 1.5 К. Действием прошедшей омега-полимеризации также объясняется сдвиг максимума температуры

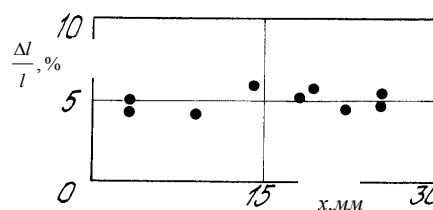
в область больших времен (в адиабатических условиях на Земле пик температуры достигался при  $t = 25$  мин).

Изучение распределения физико-механических свойств полученных образцов геля было выполнено с помощью прибора УИП. С этой целью из образца вдоль направления облучения в области, вблизи которой не было пузырьков и

омега-полимера, была вырезана последовательность проб в виде цилиндров диаметром 4 мм и высотой 5 мм. Пробы подвергались деформации сжатия. Результаты испытаний приведены на рис. 11, б. Как и ожидалось, образец оказался более однородным, чем его лабораторные аналоги. Как упоминалось выше, конструкция штатных кювет позволяла



а



б

Рис. 11. Изменение перепада температуры в кювете (а) и распределение относительного сжатия вдоль направления иницирования в орбитальном образце геля (б). Кювета №1

использовать их в качестве рабочих ячеек интерферометра Физо. К сожалению, неточность в изготовлении оправ не позволила настроить кюветы на интерференционную полосу бесконечной ширины. Выбранный вариант настройки создавал оптический клин в 10 полос для кюветы №2 и 150 полос – для кюветы №1. Полосы располагались параллельно освещаемой грани. В ходе КЭ изменилось как число, так и ориентация интерференционных полос. На рис. 12, а приведена интерферограмма геля, занимающего центральную часть кюветы №2. Здесь освещаемая грань сверху, слева – омега-полимер, справа – гелевые глобулы. Изменился наклон полос, что обусловлено воздействием омега-полимера, но число полос вдоль направления иницирующего света не увеличилось по сравнению с контрольной интерферограммой до полёта. Это означает, что возникший гель значительно однороднее лабораторных образцов.

Будучи освещенными, омега-полимер, гелевая частица и газовый пузырек не только поглощают или пропускают свет, но и отражают его. Отраженный свет усиливает интенсивность иницирующего излучения перед рассеивающими объектами. Как следствие, здесь создаются условия для гелеобразования, опережающего общую реакцию. Начав раньше формироваться, гель в этой области достигает более высокой степени превращения за время фотоиницирования. Возникшие неоднородности поля конверсии хорошо видны на фотографиях в виде коллинеарных полос, расположенных перед освещаемыми объектами и повторяющих их профиль (рис. 12, а-б).

Противоположная ситуация складывается в области “тени” объектов. Здесь полимеризация протекает медленнее, чем в объеме, и поэтому степень превращения несколько ниже средней (на рис. 12, б эти зоны имеют вид системы концентриче-

ских кругов, расположенных за газовыми пузырьками).

Одним из побочных результатов КЭ стала возможность оценить влияние включений различного рода (газовых пу-

зырьков, твердых прозрачных и непрозрачных частиц), находящихся в растворе мономера, на формирование неоднородностей упругих свойств и конверсии мономера в ходе фотополимеризации. Дело

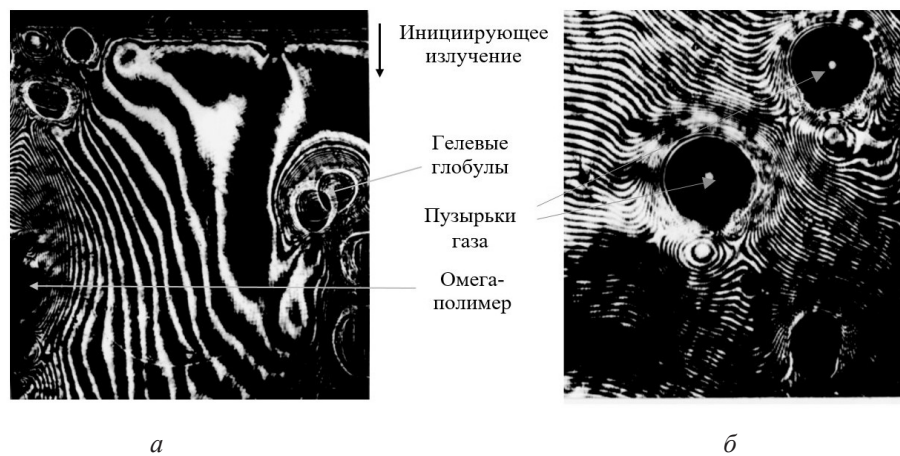


Рис. 12. Интерферограммы неоднородностей поля конверсии мономера, вызванных формированием омега-полимера и полимерных глобул, а также и пузырьков газа

в том, что такие включения, как правило, имеют другую плотность, чем исходный раствор мономера, и, соответственно, в лабораторных условиях всплывают или тонут в нем, чего не происходит в условиях невесомости. Подобные включения, безусловно, вредны при создании высокооднородных полимерных материалов, но бывают необходимы для решения ряда технологических проблем (в первую очередь, при создании композиционных материалов и лекарств).

Полученные результаты КЭ, в частности, позволили выявить особенности изменения формы пузырьков и сопоставить их со стадиями процесса полимеризации [44]. Показано, что на начальном этапе реакции появление неоднородностей геля, вызывающих деформацию пузырька, обусловлено отражением и рассеиванием иницирующего света его поверхностью и, соответственно, разной скоростью гелеобразования вблизи нее. Сам пузырек при прохождении фронта

полимеризации остается неподвижным, но продолжает деформироваться. Его дальнейшая деформация связана с неоднородным развитием реакции в уже возникшем геле. Установлены зависимости изменения диаметров пузырьков вдоль и поперек направления иницирующего излучения (рис. 13, а), а также величины эксцентриситета пузырьков от времени с начала реакции (рис. 13, б). С помощью интерференционного метода определен характерный размер неоднородностей структуры геля, возникающих в окрестности прозрачного включения.

Таким образом, КЭ "Гель-1", несмотря на произошедшую омега-полимеризацию, практически выполнил все свои задачи. Показано, что в условиях орбитального полета при соблюдении ряда ограничений можно достичь фронтального развития фотоиницируемой полимеризации в достаточно больших объемах раствора мономера без возникновения конвективного движения. Впервые,

используя оптические методы, было определено уравнение распространения фронта полимеризации. В лабораторных условиях подробно изучена оптическая структура образцов, установлены причины появления неоднородностей и их характер.

Основным результатом КЭ стало то, что принятые ограничения, проверенные в ходе орбитального полета, позволили

проводить фронтальную фотополимеризацию без развития конвекции и в лабораторных условиях [45-46]. На рис. 14, а представлено распределение конверсии мономера во фронте гелеобразования, который распространялся со временем от освещаемого торца горизонтально лежащей ячейки Хелле-Шоу толщиной 1 мм. Толстые стекла, образующие эту ячейку, и массивная ме-

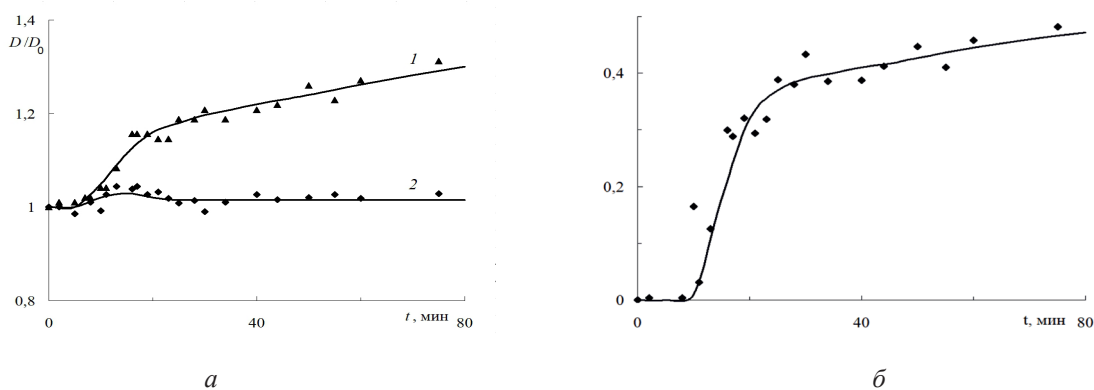


Рис. 13. Относительное изменение диаметров пузырька с  $D_0 = 4.2$  мм вдоль (1) и поперек (2) светового потока (а) и зависимость эксцентриситета пузырька (б) от времени с начала инициирования реакции

таллическая подложка обеспечили хорошей теплоотвод из зоны реакции, что дало возможность провести полимеризацию в неподвижном мономере. Исходя из данных КЭ, был определен характерный параметр – индукционный период  $t_0$  реакции, используя который для обезразмеривания времени с момента начала фотоиницирования, можно оценить влияние начальной концентрации мономера на скорость распространения фронта полимеризации и вклад конвективного движения в этот процесс (рис. 14, б). К сожалению, эксперимент «Гель-1» не получил дальнейшего развития в связи с ухудшением финансового положения страны и космической отрасли, в частности. Насколько известно, этот эксперимент остается единственным в мире, в котором были использованы оптические

методы для изучения фундаментальных основ процесса полимеризации в условиях микрогравитации.

### Полимеризации композитных материалов в открытом космосе

Повторный всплеск интереса к полимеризации в невесомости произошел недавно, в связи с развитием ряда государств, претендующих на звание ведущих экономик мира. В числе основных целей ими заявлены строительство собственных орбитальных станций и освоение ближайших планет с целью их колонизации и добычи полезных ископаемых. В рамках поставленных целей сейчас наиболее интенсивно развиваются два направления – проведение полимеризации композитных материалов в открытом космосе [47] и использование 3D-принтеров на борту космических



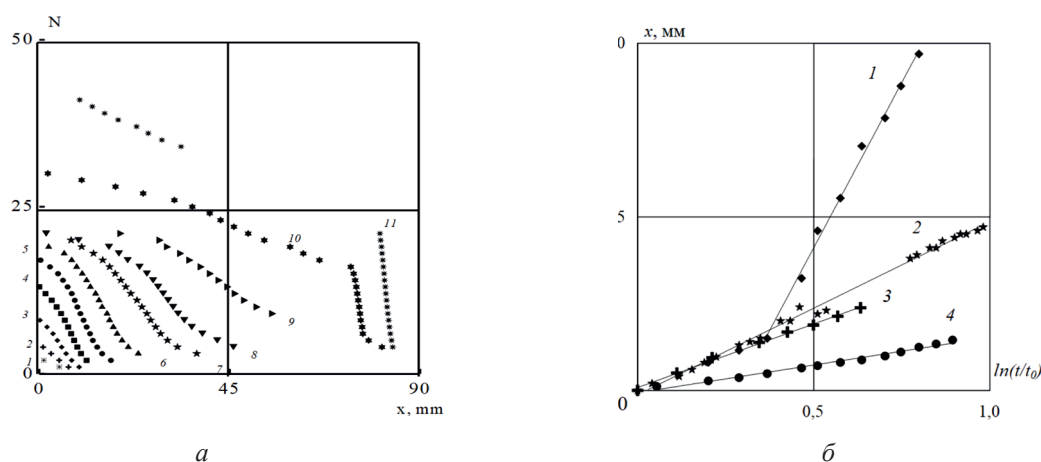


Рис. 14. Распределение конверсии ПАГ (1 полоса = 2%) вдоль образца в ходе реакции в отсутствие конвекции (толщина реактора 1 мм)  $t$ , мин : 1 – 1.0; 2 – 2.5; 3 – 4.5; 4 – 7.5; 5 – 12.5; 6 – 18.5; 7 – 28; 8 – 36; 9 – 46 (отключение инициирующего освещения); 10 – 1 ч 30 мин; 11 – 24 ч (а) и распространение фотополимеризации ПАГ в горизонтальной кювете при различных уровнях гравитации: 1 – граница реакции в условиях слабой конвекции реакционной смеси с  $C_0 = 18\%$  (толщина реактора  $a = 10$  мм), 2 – фронт в условиях микрогравитации при  $C_0 = 13\%$  ( $a = 10$  мм); 3 – в лабораторных условиях при подавлении конвекции ( $a = 1$  мм); 4 – фронт в условиях микрогравитации при  $C_0 = 9.5\%$  ( $a = 10$  мм) (б)

аппаратов [48]. Реализация задач первого направления позволит создавать крупногабаритные объекты (корпуса космических аппаратов и стационарных сооружений) непосредственно в космосе и на Луне. Действия в рамках второго направления предоставят возможность производить комплектующие для ремонта и создания оборудования, необходимого для обеспечения жизнедеятельности экипажей, прямо на борту орбитальных станций.

Отметим, что первое направление неразрывно связано с работами к.ф.-м.н. А.В. Кондюрина, который первым сформулировал задачи использования полимеризации (а точнее отверждения) композитных материалов в открытом космосе для создания больших объектов. Он же и провел первые лабораторные эксперименты по оценке влияния вакуума, перепадов температуры и ионных пучков на процессы формирования препрегов (образцов тканых материалов, пропитанных полимерными смолами) и на интенсивность их деструкции [49-50].

Позже А.В. Кондюрин переехал в Германию, а затем и в Австралию, где продолжил исследования особенностей отверждения эпоксидных композитов в условиях высокого вакуума, больших перепадов температуры, плазмы тлеющего разряда, ионных пучков высокой энергии, наличия атомарного кислорода. Их воздействие было проверено в ходе цикла полетов стратостатов в 2009-2014 годах в Австралии и России. Полученные данные в целом подтверждают результаты лабораторных экспериментов [51]. В настоящее время А.В. Кондюрин активно сотрудничает по данной проблематике с группой научных работников под руководством д.ф.-м.н. А.Л. Свисткова, заведующего лабораторией Микромеханики структурно-неоднородных сред ИМСС УрО РАН [52].

**Библиографический список**

1. Садыков А., Леонтьев В., Мангутова Ю., Гречко Г., Машинский А.Л., Нечитайло Г.С. // Доклады АН СССР –1983 – № 303 – С. 1004–1007.
2. Абдурахманов Ш.Д., Богатырева Л.Г., Брискман В.А., Любимова Т.П. [и др.] О структурообразовании полиакриламидных гелей при фотоинициации в наземных и орбитальных условиях // В сб. научных трудов Численное и экспериментальное моделирование гидродинамических явлений в невесомости. – Свердловск, 1988. – С. 123–127.
3. Богатырева Л.Г., Брискман В.А., Левкович М.Г., Леонтьев В.Б., Любимова Т.П., Нечитайло Г.С. Гравитационно–чувствительные механизмы при структурообразовании полиакриламидных гелей // Космическая наука и техника. – 1989. – Вып. 4. – С. 43–47.
4. Абдурахманов Ш.Д., Бабский В.Г., Богатырева Л.Г., Брискман В.А., Левкович М.Г., Леонтьев В.Б., Любимова Т.П., Машинский А.Л., Нечитайло Г.С. Структурообразование полиакриламидных гелей при фотоинициации в наземных и орбитальных условиях // XIX Гагаринские научные чтения по космонавтике и авиации. – Москва: Наука, 1990. – С. 219 – 228.
5. Бармин И.В., Брискман В.А., Полежаев В.И. Программа экспериментов на установке для исследования гидродинамических явлений в условиях невесомости // Изв. АН СССР. Серия физическая. – 1985. – Т. 49. – № 4. – С. 698.
6. Бурштейн Б.И., Костарев К.Г., Подковырина З.П., Пшеничников А.Ф. Оптические приборы для исследования тепломассообмена в невесомости // Численное и экспериментальное моделирование гидродинамических явлений в невесомости. – Свердловск: УрО АН СССР, 1988. – С. 108–112.
7. Briskman V.A., Kostarev K.G. Shmyrov A.V. Mechanisms of Polymerization Sensitivity to Gravity // First Int. Symp. on Microgravity Research and Applications in Physical Sciences and Biotechnology. Sorrento, Italy: ESA SP – 454, 2001. – P. 655–662.
8. Bogatyreva L., Briskman V., Kostarev K., Leontyev V., Levkovich M., Lyubimova T., Mashinsky A., Nechitailo G., Righetti P.G. Heat/Mass Transfer Mechanisms of the Polymerization under Terrestrial and Microgravity Conditions // Proc. VIII European Symposium n Material and Fluid Sciences in Microgravity. – Brussels: ESA SP–333, 1992. – Vol.1. – P.173–178.
9. Righetti P.G., Bossi A., Giglio M., Vailati A., Lyubimova T., Briskman V.A. Is gravity on our way? The case of polyacrylamide gel polymerization // Electrophoresis. – 1994. – Vol.15. – P.1005–1013.
10. Kostarev K.G., Yudina T.M. Effect of Gravity on Heat and Mass Transfer in Polymerization // Heat Transfer Research. 1996. Vol. 27, № 5–8, P.379–382.
11. Костарев К.Г., Мошев В.В., Гусева Л.П., Брискман В.А. Гравитационная чувствительность процессов полимеризации // Пластические массы. – 1997. – № 8. – С. 12–16.
12. Briskman V.A., Kostarev K.G., Moshev V.V., Lyubimova T.P [et al.] Basic mechanisms of gravitational sensitivity of the polymerization process // Joint Xth European and VIth Russian Sumposium on Physical Sciences in Microgravity. St.Peterburg. Russia, 1997. – P. 244–247.
13. Briskman V.A. Gravitational Effects in Polymerization // Space Res. – 1999. – Vol. 24. – №. 10. – P. 1199–1210.
14. Костарев К.Г., Юдина Т.М., Писцов Н.В. Влияние свободной конвекции на формирование структуры и свойств полиакриламидного геля // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 2000. – Т. 42. – № 11. – С. 1910–1917.
15. Lyubimova T.P. Polymerization under terrestrial and orbital conditions. Comparative study // Hydromechanics and Heat/Mass Transfer in Microgravity. – Perm – Moscow, Russia, 1991. – P. 387–396.
16. Lyubimova T.P., Righetti P.G. On the kinetics of photopolymerization: a theoretical study // Electrophoresis. – 1993. – Т. 14. – №1. – С. 191–201.
17. Корлекова Е.Б., Любимова Т.П. Математическое моделирование тепломассообмена при образовании полиакриламидного геля // Нелинейные задачи динамики вязкой жидкости. Свердловск: УрО РАН, 1990. С. 46–54.
18. Briskman V.A., Kostarev K.G., Lyubimova T.P. Gel polymerization under high gravity conditions // In: Materials Processing in High Gravity., Ed. L.L.Regel, Plenum Press, N.Y. USA, 1994 (Proceedings of the II Int. Workshop on Materials Processing in High Gravity, (June 6–12, 1993) Potsdam, N.Y.,US), P. 185–192.

19. *Briskman V.A., Kostarev K.G., Yudina T.M.* Comparative investigations of thermal and photopolymerization under action of centrifugal forces. Basic mechanisms of heat/mass transfer // in: *Centrifugal Materials Processing*. Ed. L.L.Regel, Plenum Press.N.Y.1997, P. 247–255.
20. *Briskman V.A., Kostarev K.G., Shmyrov A.V.* Utilization of microgravity and high gravity to prepare materials with controlled properties // in: *Processing by Centrifugation.*/ Ed.L.L.Regel&W.R.Wilcox, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2001, NY,USA, P. 127–132.
21. *Kostarev K.G., Shmyrov A.V.* Polymer Synthesis in Centrifugal Field. // in: *Processing by Centrifugation* // Ed.L.L.Regel&W.R.Wilcox. Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2001, NY,USA, P. 121–125.
22. *Briskman V., Kostarev K., Shmyrov A.* High gravity as research tool in studying the nature of structure formation in polymers // *Advances in Space Research*. – 2002. – Vol. 29. – №4. – P. 599–607.
23. *Костарев К.Г., Шмыров А.В.* Влияние седиментации на возникновение и развитие конвекции при полимеризации гелей в центробежном поле // *Конвективные течения*. – Пермь: ПГПУ, 2003. – С. 175–184.
24. *Гусева Л.Р., Костарев К.Г., Юдина Т.М.* Гелеобразование в центробежном поле // *Пластические массы*. – 2004. – № 4. – С. 38–41.
25. *Шмыров А.В., Костарев К.Г.* Конвекция жидкого мономера в процессе фотополимеризации гелей в центробежном поле // *Конвективные течения*. Пермь: ПГПУ, 2005. – С. 60–72.
26. *Голубев В.Г., Громов Д.Г., Гусева Л.Р., Любимова Т.П., Костарев К.Г.* О роли свободно-конвективного теплообмена в процессах синтеза полимерных материалов // *Материал. конф «Теплообмен – ММФ–92»*. – Минск: БелАН, 1992. – Т. 5. – С. 66–70.
27. *Golubev V.B., Gromov D.G., Guseva L.R., Korolev B.A., Kostarev K.G., Lyubimova T.P.* Free convective heat and mass transfer in processing polymer materials // *Heat Transfer Research*. – 1993. – Vol. 25. – №. 7. – P. 888–893.
28. *Бегишев В.П., Гусева Л.Р., Костарев К.Г., Малкин А.Я.* Неоднородность отверждения олигомеров, обусловленная конвективными явлениями // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 1994. – Т. 36. – №. 5. – С. 759–766.
29. *Иванов В.В., Бегишев В.П., Гусева Л.Р., Костарев К.Г.* Критерий фронтального характера фотополимеризации при постоянном коэффициенте экстинкции и ограниченном массопереносе // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 1995. – Т. 37. – № 6. – С. 1064–1067.
30. *Guseva L.R., Ivanov V.V., Kostarev K.G., Yudina T.M.* Photo-polymerization in the system butyl glycidyl ether-ferrocene complex in forced quasi-frontal regime // *Russian Polymer News*. – 1998. – Vol. 3. – №. 2. – P. 25–28.
31. *Иванов В.В., Гусева Л.Р., Костарев К.Г., Пуцаева Л.М.* Механизмы типа вынужденной бегущей волны при полимеризации // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 1999. – Т. 41. – №. 7. – С. 1102–1109.
32. *Gelfi C., de Besi P., Alloni A., Rigetti P.G., Lyubimova T., Briskman V.* Kinetics of acrylamide photopolymerization as investigated by capillary zone electrophoresis // *J. of Chromatography*. – 1992. – Vol. 598. – P. 277–285.
33. *Lyubimova T., Caglio S., Gelfi C., Righetti P.G., Rabilloud Th.* Photopolymerization of Polyacrylamide Gels with Methylene Blue // *Electrophoresis*. – 1993. – Vol. 14. – P. 40–50.
34. *Briskman V.A., Kostarev K.G., Lyubimova T.P. [et al.]* Polymerization under different gravity conditions // *45th Congress of Int. Astronautical Federation 1994*. Paper IAF-94-J.4.257, Jerusalem. Israel, 1994, 12 P.
35. *Briskman V.A., Kostarev K.G.* Gravity sensitive mechanisms of polymerization and gel formation. Ways for controlling final material properties // *Proceedings of the Int. Aerospace Congress IAC-94*. 1994, Moscow. Russia, 1995, Vol.1. P.514–525.
36. *Briskman V.A., Kostarev K.G., Levto V.L. [et al.]* Comparative experimental research of polymerization on the “MIR” orbital station and on the Earth // *33rd Aerospace Sciences. Meeting and Exhibit*. 1995. Paper AIAA.95-0263, Reno. NV., 1995, 8 P.
37. *Briskman V.A., Kostarev K.G., Lyubimova T.P., Levto V.L., Mashinsky A.L., Nechitailo G.S., Romanov V.V.* Polymerization under different gravity conditions // *Acta Astronautica*, 1996. Vol.39, №5, pp.395–402.
38. *Briskman V.A., Kondyurin A.V., Kostarev K.G., Leontyev V.L., Levkovich M., Mashinsky A.L., Nechitailo G.S., Yudina T.M.* Polymerization in microgravity as a new process in space technology // *48th International Astronautical Congress*, 1997. Paper IAA-97-IAA.12.1.07, Turin, Italy, 12 P.

39. *Briskman V.A., Kostarev K.G.* Polymer under microravity conditions: Results and perspectives // American Chemistry Society. Polymer Preprints. – 2000. – Vol. 41(1). – P. 1054–1055.
40. *Briskman V.A., Kostarev K.G.* Gel Formation under Microgravity Conditions // in: Polymer Research in Microravity: Polymerization and Processing./Ed.: J.Pojman&J.Downey. ACS Symposium series, № 793, 2001, American Chemistry Society, Washington, DC, P.97–110.
41. *Брискман В.А., Костарев К.Г., Любимова Т.П., Левтов В.Л., Романов В.В.* Полимеризация в условиях микрогравитации: результаты и перспективы // Космические исследования. – 2001. – Т. 39. – № 4. – С. 361–369.
42. *Briskman V.A., Kondyurin A.V., Kostarev K.G., Leontyev V.L., Levkovich M., Mashinsky A.L., Nechitailo G.S., Yudina T.M.* Polymerization in microgravity as a new process in space technology // Acta Astronautica. – 2001. – Vol. 48. – № 2–3. – P. 169–180.
43. *Иванов В.В., Смирнов Б.З.* Кинетика радикальной фотополимеризации в оптически плотных слоях в отсутствие массопереноса // Высокомолекулярные соединения, Краткие сообщения. – 1991. – Т. 33. – № 11. – С. 807–810.
44. *Костарев К.Г., Свистков А.Л., Шмыров А.В.* Формирование неоднородностей полиакриламидного геля при фронтальной полимеризации // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2008. – Т. 50. – № 6. – С. 1074–1080.
45. *Костарев К.Г., Юдина Т.М., Лысенко С.Н.* Визуализация фронтальной полимеризации полиакриламидных гелей // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. – 1998. – Т. 40. – № 11. – С. 1896–1901.
46. *Belk M., Kostarev K., Volpert V., Yudina T.* Frontal Photopolymerization with Convection // J.Phys. Chem. B. – 2003. – Vol. 107. – P. 10292–10298.
47. *Kondyurin A., Lauke B., Kondyurina I., Orba E.* Creation of biological module for self-regulating ecological system by the way of polymerization of composite materials in free space // Advances in Space Research. – 2004. – Vol. 34. – №. 7 (SPEC. ISS.) – P. 1585–1591. – DOI 10.1016/j.asr.2004.01.019.
48. *Ghidini T., Grasso M., Gumpinger J., Makaya A., Colosimo B.M.* Additive manufacturing in the new space economy: Current achievements and future perspectives // Progress in Aerospace Sciences. – 2023. – Vol. 142. – P. 100959 – DOI 10.1016/j.paerosci.2023.100959.
49. *Kondyurin A., Mesyats G., Klyachkin Yu.* Creation of high size space station by polymerization of composite materials in free space // Plasticheskie Massy. Vol. 8. P. 25.
50. *Kondyurin A., Kostarev K., Bagara M.* Polymerization processes of epoxy plastic in simulated free space conditions // Acta Astronautica. – 2001. – Vol. 48. – № 2–3. – P.109–113.
51. *Kondyurin A.* Design and Fabrication of Large Polymer Constructions in Space. Elsevier, 2023. 618 p (ISBN: 978–0–12–816803–5)
52. *Kondyurin A.V., Komar L.A., Svistkov A.L.* Modelling of curing of composite materials for the inflatable structure of a lunar space base // J. Compos. Mech. Design. – 2009. – Vol. 15 (4). – P.512–526.

## POLYMERIZATION IN SPACE. PERMIAN PERIOD

Lyubimova T.P., Kostarev K.G., Denisova M.O.

*Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS*

---

### For citation:

*Lyubimova T.P., Kostarev K.G., Denisova M.O.* Polymerization in space. Permian period // Perm Federal Research Center Journal. – 2024. – No 4. – P. 61–81. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2024.4.5>

---

A brief review of experimental and theoretical studies carried out at the institutes of the Perm Scientific Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences and devoted to the study of gravity-sensitive mechanisms of the polymerization process is presented. Based on the results of the research, the «Gel-1» space experiment (orbital station «Mir» 1992) was prepared and conducted. Using the data of the experiment, recommendations were developed for obtaining highly homogeneous

polymer materials and polymers with a given distribution of physical and chemical properties, including in-ground conditions. Some of the works started back in the 1990s are successfully continued up to the present time. These are mainly studies of the peculiarities of composite materials curing in the conditions of open space as one of the most promising directions of creating large-size objects near the Earth and on the Moon surface.

*Keywords: polymerization, gravity-sensitive mechanisms, space experiment, polymers with homogeneous properties distribution.*

**Сведения об авторах:**

*Любимова Татьяна Петровна*, доктор физико-математических наук, профессор, зав. лабораторией вычислительной гидродинамики, Институт механики сплошных сред УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН («ИМСС УрО РАН»), 614013 Россия, г. Пермь ул. Академика Королева 1, e-mail: [lubimova@icmm.ru](mailto:lubimova@icmm.ru)

*Костарев Константин Геннадьевич*, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, «ИМСС УрО РАН»; e-mail: [Kostarev@icmm.ru](mailto:Kostarev@icmm.ru)

*Денисова Мария Олеговна*, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, «ИМСС УрО РАН»; e-mail: [mod@icmm.ru](mailto:mod@icmm.ru)

*Материал поступил в редакцию 12.11.2024 г.*