Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1994, том 36, № 1, с. 133 - 135

УДК 541(14+64):547.398

ВЛИЯНИЕ ПОСЛОЙНОГО ХАРАКТЕРА ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА НА СВОЙСТВА ПОЛИАКРИЛАМИДНОГО ГЕЛЯ

© 1994 г. Л. Р. Гусева, С. Н. Лысенко

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук

614600 Пермь, ул. Ленина, 13

Поступила в редакцию 11.05.93 г.

Фотополимеризация акриламида в водном растворе протекает послойно, при этом из-за наличия градиента освещенности свойства полиакриламидного геля (усадка, термическая устойчивость) на различной глубине изменяются. Механизм процесса фотополимеризации акриламида остается неизменным по всему объему материала. Порядок реакции по фотоинициатору (рибофлавину) близок к 1.5; установлен второй порядок реакции по мономеру. Величина максимального слоя полиакриламидного геля, образование которого возможно в изученных условиях, составляет 3.8 - 4.5 мм. Продолжительность индукционного периода для поверхностного слоя 85 - 90 с.

Фотополимеризация акриламида в последние годы изучалась в ряде работ [1 - 3]. Такой интерес вызван следующим: имеются все основания считать метод электрофореза в синтетическом полиакриламидном геле наиболее прогрессивным ввиду его высокой разрешающей способности, быстроты проведения анализа и легкости денситометрической расшифровки электрофореграмм благодаря высокой прозрачности геля [4, 5].

Ранее рядом авторов был установлен послойный характер фотополимеризации [6]. В связи с этим представляется интересным выяснение влияния послойного характера протекания процесса фотополимеризации акриламида на свойства полиамидного геля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил водный раствор компонентов реакционной смеси следующего состава: акриламид – 2.52 моль/л, N,N-метилен-*бис*-акриламид – 0.03 моль/л, рибофлавин – 1.9×10^{-5} моль/л, N,N,N',N'-тетраметилендиамин – 8.6×10^{-4} моль/л, трисметоксиметиламин – 0.38 моль/л.

Процесс фотополимеризации реакционной смеси исследовали дилатометрическим методом [6]. Обработку экспериментальных данных производили в соответствии с методикой [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость усадки композиции w от времени облучения при различной глубине реакционного объема. Явно выраженная S-образная форма кинетических кривых позволяет рассматривать реакцию как нестационарный процесс, на начальной стадии которого происхо-

Характеристики эндотермического эффекта

Глубина реакционного слоя, мм	Интервал температур, °C	Положение максимума, °C	Потеря массы, %
1.35	100 - 240	160	89.3
2.50	60 - 190	130	91.5

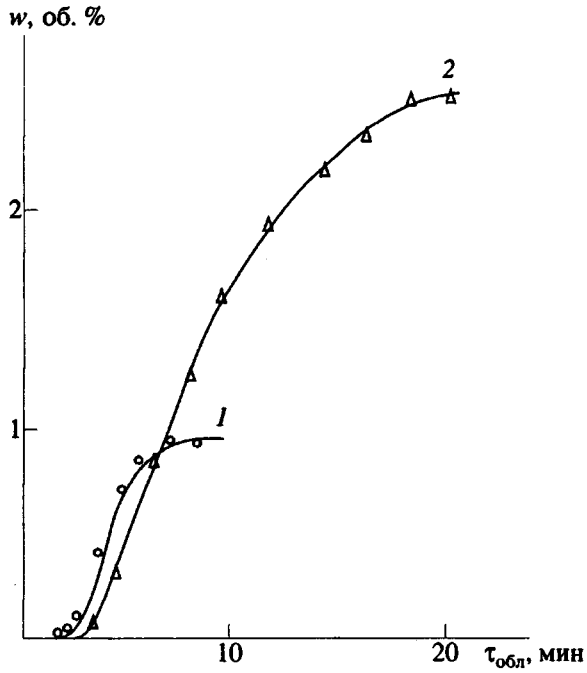

Рис. 1. Зависимость усадки *w* фоточувствительной композиции от времени облучения при различной глубине реакционного объема. Толщина слоя 1.35 (*1*) и 2.5 мм (*2*).

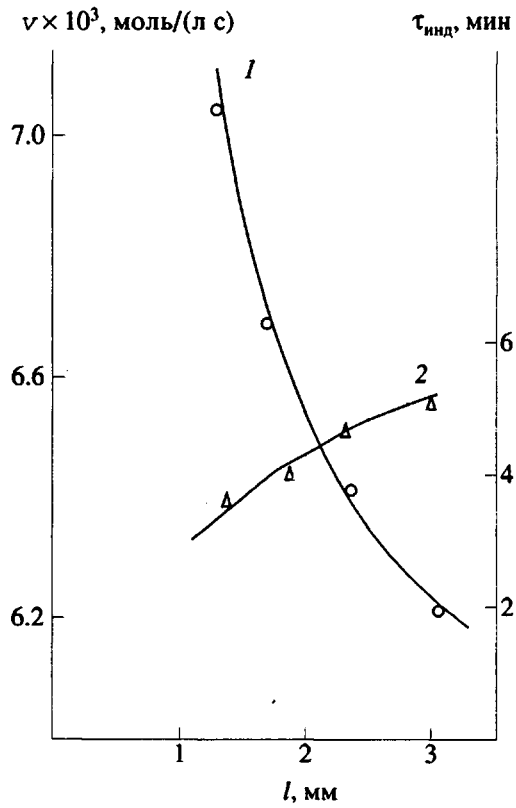

Рис. 2. Зависимость скорости реакции *v* и индукционного периода $\tau_{инд}$ фотополимеризации акриламида от глубины реакционного слоя.

дит накопление активных соединений. Кинетические характеристики начального периода определяются соотношением скоростей реакции инициирования и роста цепи полимера. В дальнейшем нестационарный характер процесса определяется непрерывно изменяющимся в ходе реакции соотношением реакций роста и обрыва цепи. Однако линейный характер зависимости $\ln v_p = f(\ln[I])$ и постоянство угла наклона прямой вне зависимости от толщины фотополимеризуемого слоя свидетельствуют о том, что порядок реакции по фотоинициатору не зависит от толщины слоя и, следовательно, механизм реакции фотополимеризации акриламида не изменяется при увеличении толщины реакционного слоя. Порядок реакции по рибофлавину близок к 1.5. Зависимости $1/[M]$ и $1/([M_0] - [M])$ от продолжительности облучения $\tau_{обл}$ линейны. Это указывает на второй порядок реакции по мономеру. Приведенные данные не противоречат ранее опубликованным сведениям [8, 9].

На рис. 2 представлена зависимость скорости реакции v_p и индукционного периода $\tau_{инд}$ фотополимеризации акриламида от глубины реакционного слоя. Изучение кинетики процесса показало, что скорость реакции, определенная по начальным участкам кинетических кривых, снижается с увеличением толщины реакционного объема (кривая *1*). Экстраполяция зависимости скорости реакции от глубины реакционного слоя к нулевой скорости указывает величину максимального слоя полимера, образование которого возможно в данных условиях. Эта толщина составляет 3.8 - 4.5 мм. При превышении этой толщины слоя индукционный период достигает бесконечной величины. Экстраполяция зависимости длительности индукционного периода от глубины реакционного слоя к нулевой толщине (кривая *2*) показывает, что продолжительность индукционного периода для поверхностного слоя составляет 85 - 90 с. Это свидетельствует о том, что фотополимеризация не начинается мгновенно в любом сколь угодно тонком слое.

С целью оценки термической устойчивости полимеров, сформированных на различной глубине, исследован процесс разложения образцов полиамидного геля в воздушной среде методом ДТА. На кривой ДТА во всех случаях наблюдается экзотермический эффект, характеризующийся резким увеличением тепловыделения и наличием интенсивного максимума в области 580 - 660°С. В таблице представлены характеристики эндотермического эффекта.

При формировании полиамидного геля в слое большей толщины его термическая устойчивость снижается, что находит отражение в снижении температуры эндотермического эффекта и увеличении потери массы, сопровождающей этот тепловой эффект.

Таким образом, ввиду наличия градиента освещенности наблюдаются различия в свойствах полиамидного геля, полученного при формировании его на различной глубине. Однако механизм процесса остается неизменным по всему объему материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Савицкая М.Н., Холодова Ю.Д.* Полиакриламид. Киев, 1969. С. 274.
2. *Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П.* Полиакриламид / Под ред. Куренкова В.Ф. М.: Химия, 1992. С. 192.
3. *Абдурахманов Ш.Д., Богатырева Л.Г., Брискман В.А.* Численное и экспериментальное моделирование гидродинамических явлений в невесомости. Свердловск, 1988.
4. *Мауэр Г.* Диск-электрофорез. Теория и практика электрофореза в полиакриламидном геле. М.: Мир, 1971. С. 247.
5. *Сафонов В.И., Сафонова М.П.* // Физиология растений. 1964. Т. 2. № 1. С. 147.
6. *Грищенко В.К., Маслюк А.Ф., Гудзера С.С.* Жидкие фотополимеризующиеся композиции. Киев: Наукова думка, 1985. С. 206.
7. *Starkweather H.W., Taylor G.B.* // J. Am. Science. 1930. V. 52. P. 4708.
8. *Kurenkov V.F., Nyagohenkov V.A.* // Eur. Polym. J. 1980. V. 16. № 11. P. 1229.
9. *Pohl K., Rodriguez F.* // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 2. P. 611.

The Effect of the Layer-by-Layer Development of Photopolymerization of Acrylamide on the Properties of the Final Polyacrylamide Gel

L. R. Guseva and S. N. Lysenko

Institute of Technical Chemistry, Ural Division, Russian Academy of Sciences, ul. Lenina 13, Perm', 614600 Russia

Abstract – Photopolymerization of acrylamide in an aqueous solution proceeds in a layer-by-layer manner. Because of the light gradient within the volume of the solution, the properties of the polyacrylamide gel (contraction, thermal stability) vary with their distance from the surface of the gel. The mechanism of photopolymerization of acrylamide remains the same throughout the entire volume of the solution. The reaction order with respect to initiator (riboflavin) is close to 1.5; the reaction order with respect to monomer is 2. The maximal thickness of the polyacrylamide gel layer that could be formed under the examined conditions was 3.8 - 4.5 mm. The induction period for the surface layer was 85 - 90 s.