

Химия

УДК 548,75+539,23+576,742+548,0:535

П. Г. МИНАСЯН

ВИТАМИН С – ПЕРЕДАТЧИК ЦЕПИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА

Изучено влияние витамина С с концентрацией $[\text{вит. С}]_0 \sim 10^{-4} \text{ M}$ на среднюю степень полимеризации (\overline{MM}) акриламида (АА). Полимеризация АА инициировалась персульфатом калия (ПК) в водных растворах при $T=323 \text{ K}$ и $\text{pH} \cong 3$. Скорость полимеризации ($W_{\text{пол}}$) определялась dilatометрически, а \overline{MM} образовавшегося полиакриламида – вискозиметрически. Полученные данные удовлетворяют уравнению Мейо. Установлено, что витамин С передает цепь, константа передачи цепи порядка $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ при 323 K . При $[\text{вит. С}]_0 \geq 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ передача цепи происходит с деградацией.

Введение. Акриламид (АА) в основном полимеризуют в водных растворах ($\text{pH} \cong 7$) в присутствии водорастворимых инициаторов, в частности персульфата калия (ПК) [1]. Образующийся при этом полиакриламид (ПАА) имеет большое применение в различных областях деятельности человека [1, 2].

Практическая значимость любого полимера, а также определение области его применения зависят не только от способа синтеза, но также от его молекулярных характеристик, в том числе от средней степени полимеризации (\overline{MM}). Поэтому необходимо, кроме нахождения доступного способа получения полимера и изучения кинетики полимеризации, определить \overline{MM} образовавшегося полимера.

Применение экологически чистых веществ в химическом синтезе – это очень важная задача. К таким веществам относятся химические соединения природного происхождения, в частности витамины, а в их числе витамин С (аскорбиновая кислота).

Наш поиск показал, что воздействие витамина С на процесс радикальной полимеризации вообще не изучено. По всей вероятности это обусловлено тем обстоятельством, что он является довольно сильным антиоксидантом [3]. Естественно, это может привести к ингибированию радикально-цепных процессов.

В работе [4] нами показано, что витамин С в концентрациях $\sim 10^{-4}$ М влияет на скорость полимеризации ($W_{\text{пол}}$) АА, инициированной ПК. При $[\text{ПК}]_0 = 2,0 \times 10^{-3}$ М, $[\text{АА}]_0 = 0,25$ М и $T = 323$ К $W_{\text{пол}}$ имеет максимальное значение при $[\text{вит.С}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ М. Сравнение вязкостей растворов показало, что у полиакриламида, полученного в присутствии витамина С, \overline{MM} значительно меньше, чем в его отсутствие. Это указывает на то, что витамин С – передатчик цепи. Кроме того, кинетические исследования показали также, что, независимо от того проводится полимеризация в отсутствие или в присутствии витамина С, $W_{\text{пол}} \sim [\text{ПК}]_0^{1,2}$. Это говорит о том, что в обоих случаях цепи обрываются по квадратичному механизму.

Этот факт вызвал необходимость количественно изучить этот процесс.

Экспериментальная часть. Методы очистки реагентов и определения $W_{\text{пол}}$ описаны в [4]. \overline{MM} определялась вискозиметрически. Ввиду того, что водные растворы ПАА проявляют полиэлектролитные свойства, их вязкость определялась в присутствии NaCl, для того чтобы подавить вышеуказанное свойство. Это обеспечивало корректность определения η , следовательно, и характеристической вязкости $[\eta]$.

Известно, что

$$[\eta] = K \times \overline{MM}^\alpha, \quad (1)$$

где $K = 0,63 \times 10^{-4}$ и $\alpha = 0,8$ при 303 К [5]. ПАА осаждали из водной фазы добавлением ацетона, затем несколько раз промывали ацетоном и сушили при 303 К до постоянной массы. Вискозиметрические измерения проводили при помощи капиллярного вискозиметра Уббелода в 0,5 М растворе NaCl.

На основании \overline{MM} определялась средняя степень полимеризации: $\overline{P}_n = \frac{\overline{MM}}{M}$, где M – молекулярная масса мономера, в нашем случае $M_{\text{АА}} = 71$ моль⁻¹.

Коэффициент передачи цепи через соединение X (в нашем случае $X \equiv \text{вит.С}$) определяется при помощи известного уравнения Мейо [6]:

$$\frac{1}{\overline{P}_n} = a W_{\text{пол}} + C_M + C_{SH} \frac{[SH]}{[M]} + C_X \frac{[X]}{[M]}. \quad (2)$$

В a входят константы элементарных актов иницирования, роста и обрыва цепей, C_{SH} – коэффициент передачи цепи через растворитель (в нашем случае $SH \equiv \text{H}_2\text{O}$, которая практически не передает цепи, $C_{\text{H}_2\text{O}} \cong 0$ [7]), $C_M = C_{\text{АА}}$ ($C_{\text{АА}} \cong 0$ [8]). Инициатор ($I \equiv \text{ПК}$) тоже не передает цепь.

Таким образом, получаем

$$\frac{1}{\overline{P}_n} = a W_{\text{пол}} + C_{\text{вит.С}} \frac{[\text{вит.С}]_0}{[\text{АА}]_0}, \quad (3)$$

где

$$C_{\text{вит.С}} = \frac{k_{\text{пер.вит.С}}}{[k_p]_0}, \quad (4)$$

k_p – константа роста цепи, $k_{\text{пер.вит.С}}$ – константа передачи витамина С.

Полученные результаты и их обсуждение. Как было сказано, зависимость $W_{\text{пол}}$ от $[\text{вит.С}]_0$ изображается кривой, проходящей через максимум (см. рисунок работы [4]).

Это подтверждают полученные нами данные, приведенные в таблице 1.

Таблица 1

$$[\text{ПК}]_0 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ M}, [\text{AA}]_0 = 0,25 \text{ M}, T = 323 \text{ K}$$

$10^3 \times [\text{вит.С}]_0, \text{ M}$	0	0,25	0,50	1,0	1,5	2,0
$10^3 \times W_{\text{пол}}, \text{ M мин}^{-1}$	0,40	0,76	1,30	1,60	1,32	0,90

Из (3) следует, что $\frac{1}{\bar{P}_n}$ зависит от $W_{\text{пол}}$.

Для того чтобы соблюдать корректность определения $C_{\text{вит.С}}$, нами бралась $[\text{вит.С}]_0 \leq 10^{-4} \text{ M}$. При этом в интервале $[\text{вит.С}]_0 = (0 \div 1) \times 10^{-4} \text{ M}$ $W_{\text{пол}}$ практически остается независимой от $[\text{вит.С}]_0$. Кроме того, ограничились малыми превращениями, что обеспечивало получение корректных результатов, касающихся определения вязкости растворов.

Ввиду того, что для всех образцов получались идентичные закономерности, для примера приводим только результаты измерений вязкости раствора ПАА, полученного в отсутствие витамина С (см. табл. 2).

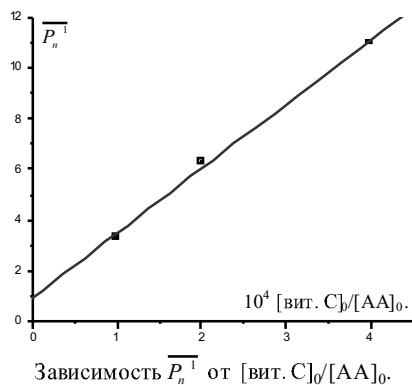
Для всех опытов условия одни и те же, а именно:

$$[\text{ПК}]_0 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ M}, [\text{AA}]_0 = 0,25 \text{ M}, T = 323 \text{ K}.$$

Таблица 2

$C_{\text{ПАА}}, \text{ г/дл}$	0,5	0,4	0,2	0,1
$\eta_{\text{сп}}/C_{\text{ПАА}}$	4,63	4,13	3,53	3,52
$\ln \eta_{\text{сп}}/C_{\text{ПАА}}$	2,40	2,44	2,67	3,01

На основании этих результатов $[\eta] = 3,1 \text{ дл/г}$, таким образом, для ПАА $\overline{MM} = 7,3 \cdot 10^5$ (см. (1)), а $\bar{P}_n = \frac{\overline{MM}}{M_{\text{AA}}} = \frac{7,3 \cdot 10^5}{71} = 0,103 \cdot 10^5$, откуда $\frac{1}{\bar{P}_n} = 0,97 \cdot 10^{-4}$.

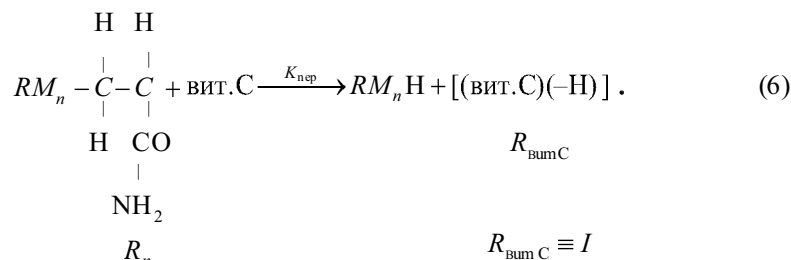


Аналогичные результаты получены для остальных образцов, полученных в присутствии витамина С в реакционной среде. Зависимость \bar{P}_n^{-1} от $[\text{вит.С}]_0 / [\text{AA}]_0$ приведена на рисунке.

Из рисунка следует, что в данном случае применимо уравнение (3). Тангенс угла наклона прямой равен $C_{\text{вит.С}}$:

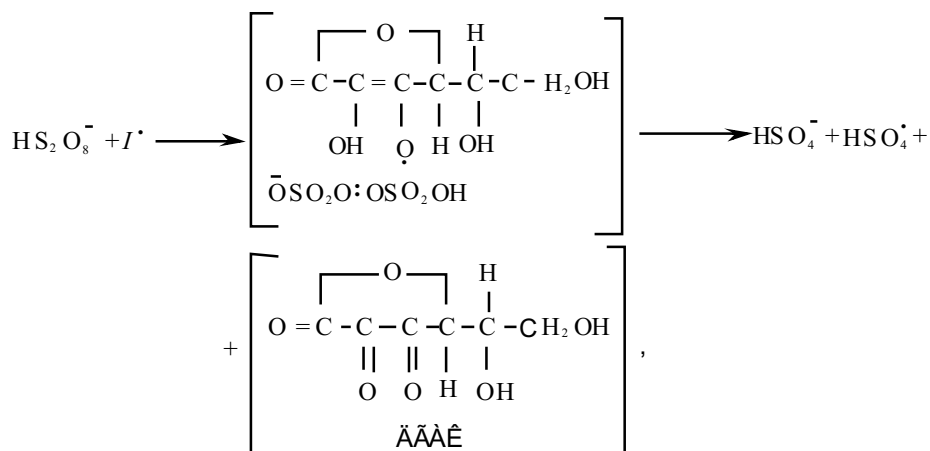
$$\text{tg} \alpha = C_{\text{вит.С}} = \frac{k_{\text{пер.вит.С}}}{k_p} = 2,65. \quad (5)$$

Передачу цепи через молекулу витамина С можно представить следующей реакцией:



Учитывая факт о том, что $W_{\text{пол}} \sim [\text{ПК}]_0^{1/2}$, реакцию $R_n + I \rightarrow$ полимер считаем маловероятной.

Независимость $W_{\text{пол}}$ от концентрации витамина С при $[\text{вит.С}]_0 \leq 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ показывает, что стационарность процесса не нарушается, чему может способствовать протекание следующей реакции:



где ДГАК – дегидроаскорбиновая кислота [3].

Образовавшийся радикал HSO_4 инициирует цепь.

Не исключается возможность осложнения кинетики процесса при глубоких превращениях, особенно когда $[\text{вит.С}]_0$ сравнительно большая. Естественно, интересно было определить абсолютное значение $k_{\text{пер.вит.С}}$ – константы указанной элементарной реакции (6).

Чтобы ответить на этот вопрос, надо знать k_p (абсолютное значение константы роста цепи). Этот вопрос нами обсужден в [9].

При $T=323 \text{ K}$ и $\text{pH}=6,7$ $k_p=(4,1 \pm 0,1) \cdot 10^3 \text{ M}^1 \text{c}^{-1}$ [9], при $\text{pH}=5,5$ $k_p=6,0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{c}^{-1}$ [7, 10].

Мы пользовались последней величиной, чтобы оценить значение $k_{\text{пер.вит.С}}$ при $T=323 \text{ K}$, так как она определена при значении pH , более близком к pH наших растворов ($\text{pH} < 5,5$).

$$k_{\text{пер.вит.С}} = 2,65 \times 6,0 \cdot 10^3 \text{ M}^1 \text{c}^{-1} = 1,59 \cdot 10^4 \text{ M}^1 \text{c}^{-1}.$$

Нами изучено также влияние сравнительно больших концентраций витамина С на $W_{\text{пол}}$ и \overline{MM} образовавшегося ПАА.

С учетом рис. 2 работы [4] и результатов, полученных при выполнении данной работы, составлена следующая таблица.

Таблица 3

Влияние сравнительно больших $[vit.C]_0$ на $W_{\text{пол}}$ и \overline{MM}

$10^3 \times [vit.C]_0, M$	2,0	3,0
$10^3 \times W_{\text{пол}}, M \cdot \text{мин}^{-1}$	1,3	0,4
$10^{-5} \times \overline{MM}$	2,0	0,9

Согласно (3), с увеличением $W_{\text{пол}}$ \overline{MM} должна уменьшаться. Но данные таблицы 3 показывают, что на \overline{MM} в большей степени влияет способность витамина С передавать цепь, но, по всей вероятности, с деградацией.

Химический факультет ЕГУ

Поступила 27.12.2008

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамов Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П., Зильберман Е.Н., Куренков В.Ф., Мячинков В.А. Полиакриламид. М.: Химия, 1992.
2. Савицкая М.Н., Холодова Ю.Д. Полиакриламид. Киев: Техника, 1969.
3. Колоткова А.И., Глушанов Е.П. Витамины (химия, биохимия и физиологическая роль). Л.: ЛГУ, 1976.
4. Бейлерян Н.М., Минасян П.Г., Чшмаригян Дж.Г. Хим. ж. Армении, 2008, т. 61, № 1, с. 28–36.
5. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова Думка, 1971, с. 372.
6. Багдасарьян С.Х. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, с. 163.
7. Dainton F.S. J. Chem Soc., 1952, p. 1533–1538.
8. Collinson E., Dainton F.S., Mc Naughton G.S. J. Chimie Phys. et de Physico Chimie Biologique, 1955, v. 52, p. 556–562.
9. Бейлерян Н.М., Минасян П.Г., Чшмаригян Дж.Г. Ученые записки ЕГУ, 2006, № 3, с. 51–57.
10. Seabrok Sh.A., Pascal Ph., Tong M.P., Gilbert R.G. Polymer, 2005, v. 46, p. 9562–9573.

Փ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ

Տ ՎԻՏԱՄԻՆԸ ՈՐՊԵՍ ԸՂԹԱՅԻ ՓՈԽԱՆՑՈՂ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԸՆԹԱՅՔՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրված է Ց վիտամինի ազդեցությունը ակրիլամիդի (ԱԱ) պոլիմերացման միջին աստիճանի վրա: ԱԱ-ն պոլիմերացվել է ջրային լու-

ծույթում 323 K-ում: Պրոցեսը հարուցվել է կալիումի պերսուլֆատով: Միջավայրի $\text{pH} \cong 3$: Պոլիմերացման արագությունը որոշվել է դիլատոմետրական եղանակով, իսկ պոլիմերացման միջին աստիճանը ($P_{\text{միջ}}$)՝ մածուցիկաչափությամբ: Ցույց է տրված, որ ստացված փորձարարական տվյալները բավարարում են Մեյոյի հավասարմանը՝ C վիտամինը շղթա փոխանցող է:

Շղթայի փոխանցման տարրական ակտի արագության հաստատունի գնահատված արժեքը $10^4 \text{ U}^{-1} \cdot \text{U}^{-1}$ կարգի մեծություն է ($[\text{vit.C}]_0 \leq 10^{-4} \text{ U}$):

Ցույց է տրված, որ C վիտամինի ավելի մեծ կոնցենտրացիաների դեպքում, մի կողմից, դանդաղում է պոլիմերացումը, մյուս կողմից, նվազում է ստացվող պոլիմերի միջին մոլեկուլային զանգվածը: Հավանաբար, մեծ կոնցենտրացիաների դեպքում ($\geq 2 \cdot 10^{-3} \text{ U}$) C վիտամինը շղթա է փոխանցում դեգրադացիայով:

P. G. MINASSIAN

VITAMIN C AS CHAIN TRANSFER AGENT DURING ACRYLAMIDE POLYMERIZATION

Summary

The influence of vitamin C ($\leq 10^{-4} M$) on the rate of acrylamide (AA) polymerization, on the mean molecular mass (\overline{MM}) of the obtained polyAA has been studied. The AA polymerization is carried out in aqueous solutions $\text{pH} \cong 3$ and 323 K. The initiator was the potassium persulfate. R_p has been determined by dilatometry and \overline{MM} – by viscosimetry.

It has been established that the experimental data obey Mayo equation and vitamin C transfers the chain. The evaluated absolute value of k_{tr} is of the order $10^4 M^{-1} s^{-1}$ at 323 K. In the case when $[\text{vit.C}]_0 \geq 2 \times 10^{-3} M$ probably the chain is transferred with degradation.