

**ВЛИЯНИЕ ВИТАМИНА С НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА,
ИНИЦИИРОВАННОЙ ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ, В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, П. Г. МИНАСЯН и Дж. Г. ЧШМАРИТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 II 2007

Изучено влияние витамина С на кинетику полимеризации акриламида (АА), инициированной персульфатом калия (ПК), при 323К в водных растворах. Установлено, что зависимость скорости полимеризации ($W_{\text{пол}}$) от [витамина С]₀ изображается кривой, проходящей через максимум. Сделано предположение, что АА взаимодействует с витамином С с образованием комплекса, который более реакционноспособен, чем свободный мономер. Установлено также, что витамин С “эффективно” передает цепь, но без ее деградации. Это доказано тем, что как в отсутствие, так и в присутствии витамина С механизм обрыва цепей не меняется; он остается квадратичным.

Отрицательное влияние витамина С на полимеризацию АА объясняется тем, что в результате реакций $\text{SO}_4^\bullet + \text{витамин С}$ активный $\text{SO}_4^\bullet$ заменяется на менее активный $\text{HSO}_4^\bullet$.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 14.

Полиакриламид (ПАА) относится к классу водорастворимых полимеров и имеет большое применение в различных областях деятельности человека [1]. Его водные растворы проявляют свойства полиэлектролитов. В настоящее время большое внимание уделяется как синтезу так называемых “суперадсорбентов” [2-5], так и синтезу гелей, на которые наносятся биологически активные вещества, например, ферменты [6], а также в них капсулируются вещества, обладающие парамагнетизмом, например, соли железа [7,8].

Основной способ промышленного синтеза ПАА – радикальная полимеризация АА в водных растворах, инициированная персульфатами (калия или аммония) [1].

Управление химическими реакциями, в частности полимеризацией, является задачей, представляющей, кроме фундаментального, также практический интерес.

Одним из путей решения упомянутой задачи является использование различных добавок.

Данная работа посвящена изучению влияния витамина *C* – вещества природного происхождения, экологически чистого, на кинетику полимеризации АА, инициированной ПК, в водных растворах. Наши поиски показали, что влияние витаминов, в частности витамина *C*, на кинетику радикальной полимеризации вообще не изучено. По всей вероятности, это обусловлено тем, что они антиоксиданты и могут ингибировать радикально-цепные процессы. В работе поставлена задача выяснить роль витамина *C* в процессе полимеризации АА в водном растворе.

Результаты и их обсуждение

ПК был четырехкратно перекристаллизован из бидистиллята и сушился при $T < 313\text{ K}$. АА перекристаллизован из хлороформа. Раствор серной кислоты (0,1N) был изготовлен с использованием фиксонала. Чистота витамина *C* контролировалась на основе спектра поглощения в УФ области на приборе "Specord-50" (погрешность в определении $\lambda = \pm 0.3\text{ нм}$). При $[\text{витамин } C]_0 = 1 \times 10^{-2}\text{ M}$ и в присутствии H_2SO_4 с концентрацией $1 \times 10^{-2}\text{ M}$ $\lambda_{\text{max}} = 246\text{ нм}$, что соответствует литературным данным [9]. Перед каждым опытом был использован свежеприготовленный водный раствор витамина *C*. Опыты проводились при $T = 323\text{ K}$.

Изучение влияния концентрации витамина *C* на $W_{\text{пол}}$. Опыты ставились при $[\text{ПК}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ и $[\text{АА}]_0 = 0.25\text{ M}$. Начальная концентрация витамина *C* варьировалась в интервале $0 \div 2 \cdot 10^{-3}\text{ M}$.

Кинетические кривые приведены на рис. 1 (*C* – концентрация образовавшегося полимера ПАА).

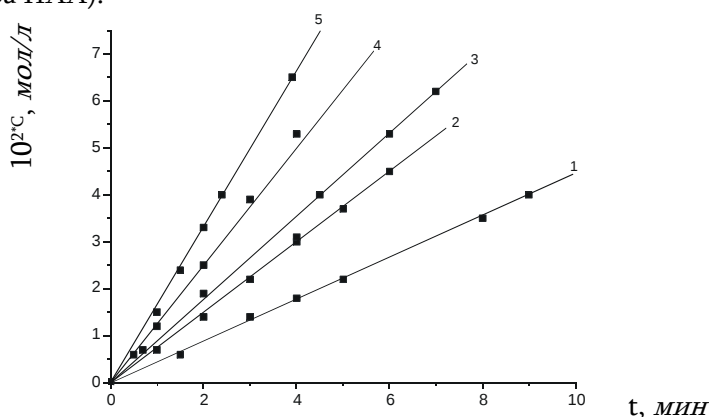


Рис. 1. Кинетические кривые накопления ПАА в присутствии различных концентраций витамина *C*: 1 – 0; 2 – $0.25 \cdot 10^{-3}$; 3 – $2 \cdot 10^{-3}$; 4 – $0.5 \cdot 10^{-3}$; 5 – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

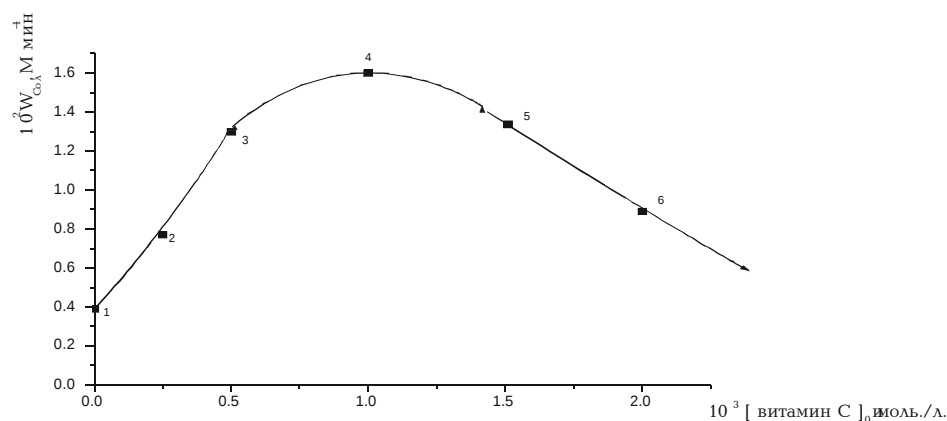
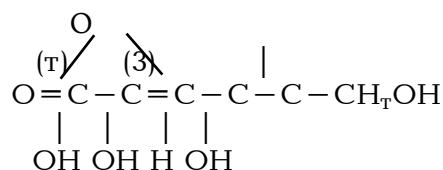


Рис. 2. Зависимость стационарной скорости полимеризации от концентраций витамина C: 1 – 0; 2 – $0,25 \cdot 10^{-3}$; 3 – $0,5 \cdot 10^{-3}$; 4 – $1 \cdot 10^{-3}$; 5 – $1,5 \cdot 10^{-3}$; 6 – $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Из рис. 2 следует, что витамин C оказывает своеобразное действие на $W_{\text{пол}}$ АА. Наличие максимума на кривой, графически изображающей функцию $W_{\text{пол}} = f([\text{витамин C}]_0)$, указывает на то, что вит. C одновременно действует положительно и отрицательно.

Химия витаминов довольно хорошо изложена в [10]. Витамин C – это L-аскорбиновая кислота, рН ее водных растворов при $[\text{витамин C}]_0 \sim 10^{-3} \div 10^{-2} \text{ M}$ примерно 2,5. Согласно кинетическим данным, обобщенным в [1], $W_{\text{пол}}$ АА больше в кислых средах. Отсюда можно сделать вывод, что положительное действие витамина C до $[\text{витамин C}]_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ обусловлено его кислотными свойствами.



Для проверки этой гипотезы нами изучалось влияние серной кислоты на $W_{\text{пол}}$.

Изучение влияния рН среды на $W_{\text{пол}}$ Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

Зависимость $W_{\text{пол}}$ от рН раствора				
рН	3,3	4	5	6 (в отсутствие H_2SO_4)
$W_{\text{пол}}, \text{M} \cdot \text{мин}^{-1}$	0,37	0,40	0,45	0,40

Из этих данных следует, что положительное действие витамина С не обусловлено его кислотными свойствами. Практическую независимость $W_{пол}$ от рН в интервале 2÷7 можно объяснить, основываясь на кинетических данных Дейнтон и сотр. [11,12]. В работах [11,12] методом вращающегося сектора авторами определены абсолютные значения k_p и $k_{обр}$ для полимеризации АА в интервале рН 1÷10. Показано, что с повышением рН среды уменьшаются значения обеих констант реакций роста и обрыва цепей, однако отношение $k_p/\sqrt{k_{обр}}$ остается практически постоянным. А из теории радикальной полимеризации известно, что в стационарной области $W_{пол} \sim k_p/\sqrt{k_{обр}}$.

Таким образом, надо было искать другое объяснение.

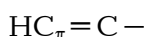
Поскольку молекуле АА имеется полярная карбонильная группа $—C=O$,



а витамин С – кислота, обе ОН группы у атомов углерода 2 и 3 обладают кислотностью из-за того, что они связаны с группой $—C=C—$. Исходя из этого возможно образование Н-связи между витамин С и $AA \rightarrow C=O \dots HO-C=C-OH(AA \dots HO-)$.



Предварительное изучение показало, что в присутствии АА λ_{max} витамин С на ~ 6 нм смещается в сторону низких длин волн. Выше было упомянуто, что погрешность определения Уф указанного спектрофотометра $\pm 0,3$ нм. Следует более подробно исследовать указанное взаимодействие Уф и ИК– спектроскопическими методами. По нашему мнению, винильная Н Н

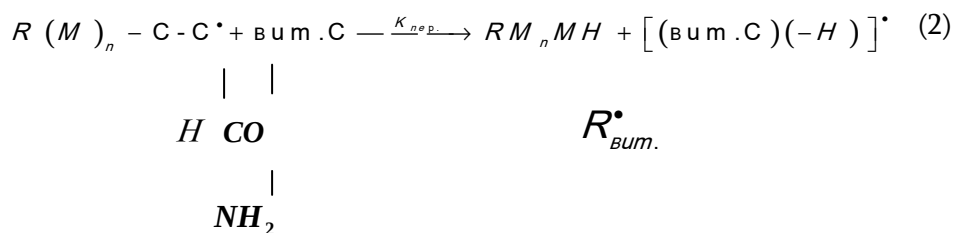


группа более активна, когда $>C=O$ больше поляризована. Таким образом, в акте роста цепи участвуют как свободные молекулы АА с константой роста цепи k_p , так и комплексированные молекулы АА с константой k'_p :

$$W_{пол} = (k_p [AA] + k'_p [AA \dots \text{вм. С}]) [R^*] \quad (1)$$

Следует обратить внимание на следующий весьма важный факт. В отсутствие витамина С средняя молекулярная масса образовавшегося полиАА порядка 10^5 . В присутствии витамина С раствор невязкий, а полимер, получаемый в кислой среде (когда в раствор добавлен H_2SO_4 вместо витамина С), выделяется в виде крупных белых кристаллов. Отсюда следует, что витамин С является передатчиком цепи:





Если $R_{vit.}^*$ малоактивен, тогда можно объяснить замедляющее действие витамин С. Если верна эта гипотеза, то (2) следует рассмотреть как “передачу цепи с деградацией”, что равносильно тому, что наряду с квадратичным обрывом существует еще и линейный обрыв цепей. В этом случае с целью проверки этого предположения нами изучена зависимость $W_{пол}$ от $[ПК]_0$. Когда обрыв линейный, $W_{пол} \sim [ПК]_0^n$, где $0,5 < n < 1$.

Изучение влияния $[ПК]_0$ на $W_{пол}$. Проведены две серии опытов: (а) в отсутствие витамина С (рис. 3) и (б) в присутствии витамина С (рис. 4).

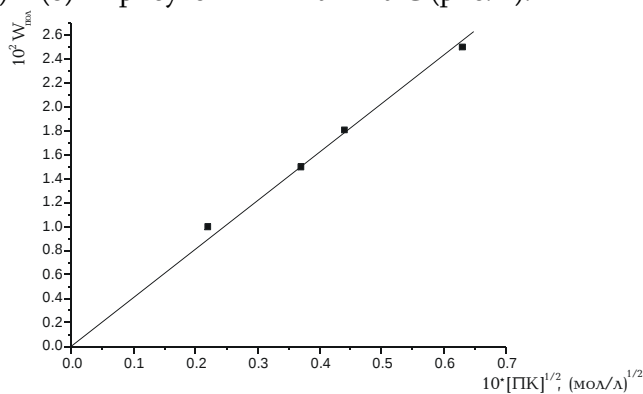
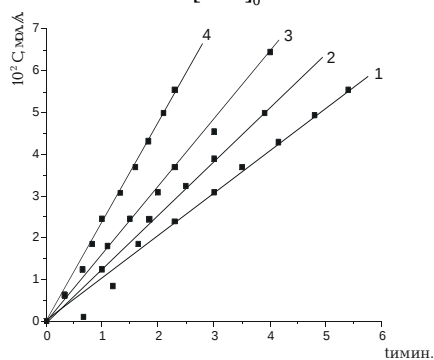
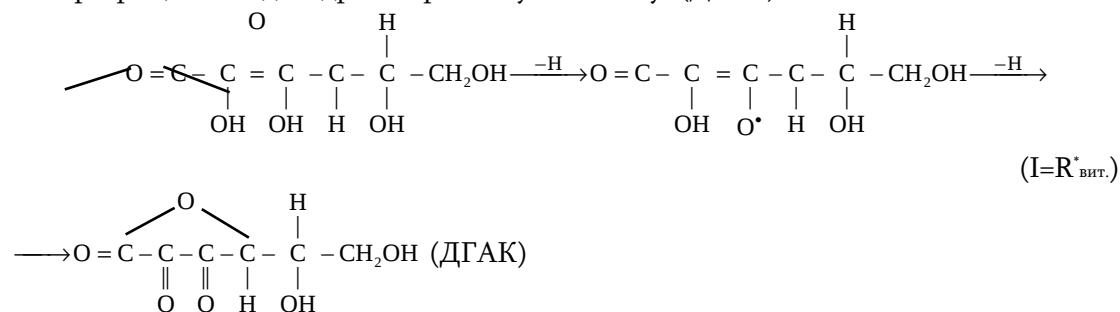


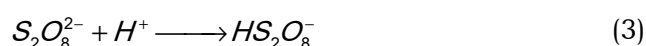
Рис. 3. Зависимость $W_{пол}$ от $[ПК]_0^{1/2}$ в отсутствие витамина С.



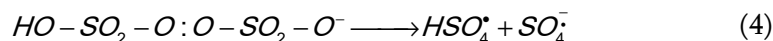
Поскольку витамин С является хорошим восстановителем, то он легко окисляется за счет атомов водорода групп НО, стоящих у атомов С в положениях 2 и 3 и превращается в дегидроаскорбиновую кислоту: (ДГАК)



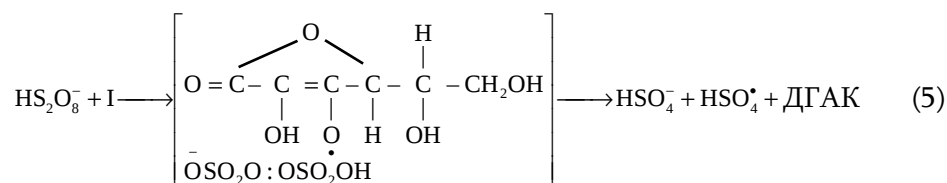
Перед тем как обсудить индуцированный радикалом I гомолиз ПК, надо рассмотреть распад ПК в кислой среде (ведь в присутствии витамин С $\text{pH} < 4$)



Согласно [13], анион $HS_2O_8^-$ подвергается гетеролизу, однако ныне принимается несимметричный гомолиз $HS_2O_8^-$ [14]

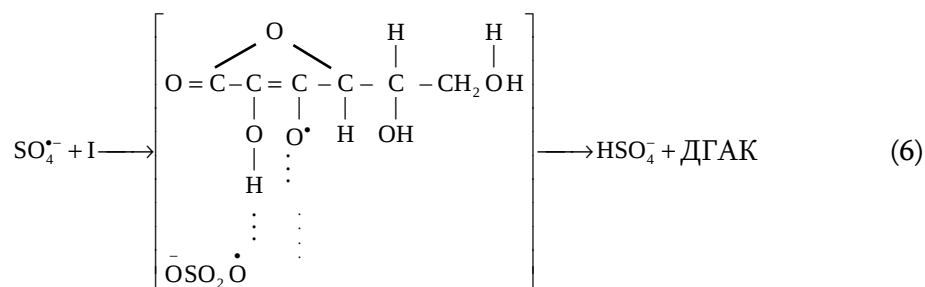


Оба радикала могут инициировать полимеризацию. Однако $SO_4^{\cdot -}$ более реакционноспособен, чем $HSO_4^{\cdot}$. Таким образом,

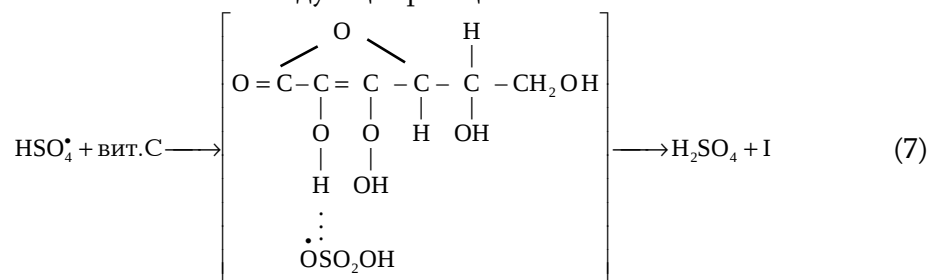


Если сравнить (5) с (4), можно убедиться в том, что вместо активного SO_4^- образуется менее активный $HSO_4^\bullet$. Кроме того, не исключается реакция витамина С с SO_4^- (реакция витамина С или I^- с $HSO_4^\bullet$ менее вероятна, чем с SO_4^- ввиду того, что

$HSO_4^\bullet$ кислота, и обе группы НО также обладают кислотными свойствами, а SO_4^- – основание).



Возможна также и следующая реакция:



Реакциями (5-7) можно объяснить замедляющее действие витамина С, что проявляется с увеличением его начальной концентрации.

Из вышесказанного следует, что витамин С имеет своеобразное влияние на скорость полимеризации акриламида в водных растворах, инициированной персульфатом калия. Имеется максимум на кривой, изображающей зависимость скорости полимеризации от концентрации витамина С. Также установлено, что положительное действие витамин С на $W_{пол}$ не обусловлено тем, что в его присутствии снижается рН среды. Показано, что в присутствии витамина С получается низкомолекулярный полимер. Это свидетельствует о том, что он является эффективным передатчиком цепи. Как в отсутствие, так и в присутствии витамина С цепи обрываются по квадратичному механизму. Свободный радикал, образовавшийся из витамина С, достаточно активен; он может индуцировать гомолиз аниона $HS_2O_8^-$ в кислой среде.

Положительное влияние витамина С на скорость полимеризации объясняется, предполагая образование комплекса между мономером и витамином С через образование Н-связи. Комплексованный мономер более активен. Отрицательное влияние витамина С объясняется возможностью замены более активного SO_4^- на менее активный $HSO_4^\bullet$ в результате реакций $HS_2O_8^-$ с радикалом витамина С и реакцией $SO_4^{\bullet-} + \text{вит.С}$

**ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ Շ ՎԻՏԱՄԻՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Փ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ և Զ. Հ. ՃՇՄԱՐԻՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 323 K ջերմաստիճանում Շ վիտամինի ազդեցությունը ջրային լուծույթում կալիումի պերսուլֆատով հարուցված ակրիլամիդի (ԱԱ) պոլիմերացման արագության ($W_{պոլ}$) վրա:

Ցույց է տրված, որ $W_{պոլ}$ -ի կախումը [Շ վիտամին] $_0$ -ից նկարագրվում է մաքսիմումով անցնող կորով: $W_{պոլ}$ -ի վրա ծծմբական թթվի ազդեցության ուսումնասիրությունը ցույց տրվեց, որ Շ վիտամինի դրական ազդեցությունը չի կարելի վերագրել Շ վիտամինի թթու լինելուն: Ենթադրվում է, որ ԱԱ-ի և Շ վիտամինի միջև ջրածնական կապ է առաջանում և կոմպլեքսված մոնոմերը ավելի ակտիվորեն է մասնակցում շղթայի զարգացման ակտին, քան չկոմպլեքսվածը: Շ վիտամինի բացասական ազդեցությունը ԱԱ պոլիմերացման վրա բացատրված է այն հանգամանքով, որ Շ վիտամինը լավ շղթա է փոխանցում և առաջացած վիտամինային ազատ ռադիկալը ինդուցում է $HS_2O_8^-$ -ի հոմոլիզը, որի հետևանքով ակտիվ $SO_4^{\cdot -}$ - ի փոխարեն նվազ ակտիվ $HSO_4^{\cdot}$ է առաջանում: Նույն հետևանքին է բերում $SO_4^{\cdot -}$ անիոն-ռադիկալի փոխազդեցությունը Շ վիտամինի մոլեկուլի հետ: Երկու դեպքում էլ Շ վիտամինը օքսիդանում է՝ վերածվելով դեհիդրոասկորբինաթթվի:

**STUDY OF VITAMIN C ACTION ON THE ACRYLAMIDE POLYMERIZATION RATE IN
AQUEOUS SOLUTIONS INITIATED
BY POTASSIUM PERSULFATE**

N. M. BEYLERYAN, P. G. MINASSYAN and J. H. CHSHMARITYAN

At 323 K the action of vitamin C (vit. C) has been studied on the rate (R_p) of acrylamide (AA) polymerization in aqueous solutions initiated by potassium persulfate (PP).

It has been shown that the R_p dependence on $[vit. C]_0$ is being described by a bell shape curve which has maximum at $[vit. C]_0 = 1 \times 10^{-3}$ M. The study of sulfuric acid action on R_p showed that the reason of vit.C mentioned impact cannot be explained assuming that vit.C is an acid and its presence the medium acidity can be increased. It is assumed that between AA molecule and vit. C may be formed a complex through H-bond formation and the complexed monomer is more reactive than the uncomplexed one. This is the reason why few amounts of vit. C have positive action on R_p . It has been established that vit. C is an effective chain transfer agent and the free radical deriving from vit.C molecule may induce homolysis of $HS_2O_8^-$ anion. It results in substitution of very active $SO_4^{\cdot -}$ anion – radical by less reactive $HSO_4^{\cdot}$ radical. The same results may be obtained assuming that occurs reaction between $SO_4^{\cdot -}$ and vit.C molecule. The vit.C negative action is explained assuming that during polymerization $SO_4^{\cdot -}$ is being substituted by less active $HSO_4^{\cdot}$ radical.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Абрамов Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.Л., Зильберман Б.Н., Куренков В.Ф.* Полиакриламид. М., Химия, 1992.
- [2] Երիցյան Մ., Գալստյան Գ., Քարամյան Ռ., Մարտիրոսյան Փ. // Գիտություն և տեխնիկա, 2003, №5, էջ 14; 2004, N 3, էջ 18.
- [3] *Nuno-Donlncas S.M., Sanchez-Diaz J.C., Rabelero M., Cortes-Orteg J.* // J.Coll. Interface Science, 2004, v. 270, p. 94.
- [4] *Li A., Wang A.* // European Poly. J., 2005, v. 41, p. 1630.
- [5] *Zhang J., Chen H., Wang A.* // European Poly. J., 2005, v. 41, p. 2434.
- [6] *Ita S.K., Sansa S.F.* // J. Biochem. Biophys Methods, 2005, v.62, p.215.
- [7] *Deng Y., Wang L., Yang W., Fu A.* // J. Magn. and Magn. Materials, 2003, №257, p. 69.
- [8] *Xu Z., Wang C., Yang W., Deng Y., Fu S.* // J. Magn. and Magn. Materials, 2004, №277, p. 136.
- [9] *Ogata Y., Kosugi Y.* // Tetrahedron, v. 26, p.4711.
- [10] *Колотнова А.И., Глушанов Е.П.* Витамины (химия, биохимия и физиологическая роль). Л., ЛГУ, 1976.
- [11] *Dainton F.S., Tordoff M.* // Trans. Far. Soc., 1957, v.53, p. 499.
- [12] *Curric D.J., Dainton F.S., Watt W.S.* // Polymer, 1965, v.6, №9, p. 451.
- [13] *Kolthoff I.M., Miller I.* // J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 3055.
- [14] *Crematy E.* // Experienta, 1970, v. 26, p. 124.