

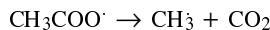
Ispitivanje uticaja Co^{2+} i Ni^{2+} jona na elektrolitički indukovani polimerizaciju akril-amida

Ispitivan je uticaj jona Co^{2+} i Ni^{2+} na elektrohemiski indukovani polimerizaciju akril-amida. Kao izvor slobodnih radikala korišćena je Kolbeova reakcija elektrolize acetata. Elektroliza je izvođena u termostatiranom vodenom kupatilu, pri konstantnoj struji elektrolize od 125 mA i potencijalu radne elektrode u intervalu od 2.0–2.2 V. Osnovni elektrolit pripreman je rastvaranjem 1 mola K-acetata i 1 mola sirćeme kiseline u 1 L vode (2M acetat). Kao anolit korišćen je rastvor akril-amida u 2M acetatu koncentracije 30g/l uz dodatak određenih količina soli $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a kao katolit 2M acetat. U nultoj probi kao anolit upotребljen je rastvor akril-amida u 2M acetatu, a kao katolit 2M acetat. Prinos nulte probe bio je 28.9%. Dobijeni rezultati pokazuju da postoji opseg koncentracija jona Co^{2+} koji vodi povećanju prinosa poliakril-amida. Koncentracija Co^{2+} jona od 13.6 mmol/L povećava prinos reakcije na 99%. Joni Ni^{2+} su pri svim ispitivanim koncentracijama dali prinos manji od nulte probe, ali je i ovde uočeno da postoji povezanost prinosa reakcije sa koncentracijom Ni^{2+} jona.

Uvod

Elektrohemiske polimerizacije sve više dobijaju na značaju.

Kolbeova reakcija



je čest izvor slobodnih-radikala u polimerizacionim procesima koji se odvijaju u vodenim rastvorima. Reakcija se zasniva na elektrolizi acetatnih jona pri

čemu oduzimanjem jednog elektrona acetat biva razložen na metil-radikal i ugljen dioksid. Nastali metil-radikal može inicirati slobodno-radikalsku polimerizaciju.

Najčešće je proučavan uticaj različitih faktora na Kolbeovom reakcijom indukovani polimerizaciju akril-amida, s obzirom da je polazni supstrat rastvoran u vodi. Posebnu pažnju privukla je činjenica da joni metala poput Cu, Fe i Ce u određenim koncentracijama mogu značajno povećati prinos reakcije, dok pri drugim koncentracijama isti joni pokazuju inhibitorno dejstvo na elektrohemijsku polimerizaciju. Najpre je utvrđeno da su aktivni niževalentni joni, što je objašnjeno Fentonovim mehanizmom u kojem niževalentni jon anodnom oksidacijom doprinosi formiranju hidroksi radikala kao dodatnih polimerizacionih inhibitora:



U prethodnim radovima (Joshizawa *et al.* 1975) ispitivan je uticaj Fe^{3+} jona na polimerizaciju akril-amida indukovani Kolbeovim mehanizmom. Utvrđeno je postojanje optimuma koncentracija feri jona koji povećava prinos polimera čije molekulske mase dosežu i nekoliko miliona. Međutim uticaj feri jona na polimerizaciju, kao i inhibitorno dejstvo fero jona pri određenim koncentracijama ne može se objasniti Fentonovim mehanizmom.

Prepostavlja se da Fe^{3+} joni u vodenim rastvorima grade različite komplekse u čiji sastav ulaze voda, acetati ili drugi ligandi poput halogenida koji su prisutni u rastvoru. Formirani kompleksi omogućavaju stabilizaciju slobodno-radikalnih krajeva polimernih lanaca, čime prolongiraju terminaciju i omogućavaju povećanje prinosa i molekulske mase polimera.

Cilj rada je ispitivanje uticaja Co^{2+} i Ni^{2+} jona na polimerizaciju akril-amida indukovani Kolbeovom reakcijom kako bi se odredio opseg koncen-

tracija ovih jona koje povećavaju prinos poliakrilamida i doprinose porastu njegove molekulske mase. Ovi joni pokazuju izvestan stepen sličnosti u pogledu koordinativnih osobina sa feri jonima i stoga se očekivalo da je njihovo dejstvo na ispitivani polimerizacioni proces analogno.

Materijal i metode

Polimerizacija akril-amida izvođena je u termostatiranom vodenom kupatilu na temperaturi od 35°C, pri konstantnoj gustini struje od 125 mA/cm² na radnoj elektrodi u trajanju od 1 h. Shema aparature za elektolizu data je na slici 1. Kao anoda (radna elektroda) korišćena je pločasta platinska elektroda, dok je kao katoda upotrebljena platinska elektroda oblika spirale. Potencijal radne elektrode praćen je pomoću zasićene kalomelove elektrode kao referentne elektrode i održavan u opsegu od 2.0 do 2.2 V. Kroz anolit je provođen azot kako bi se obezbedili inertni uslovi i sprečile sporedne reakcije na anodi. Katolit i anolit povezani su sonim mostom sa KCl kao elektrolitom.

Osnovni elektrolit pripreman je rastvaranjem 1 mola K-acetata i 1 mola sirćetne kiseline u 1 L vode (2 M acetat). Kao anolit korišćen je rastvor akrilamida u 2M acetatu koncentracije 30 µg/L uz dodatak određenih količina soli $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (tabele 1 i 2), a kao katolit 2M acetat. U nultoj probi kao anolit upotrebljen je rastvor akrilamida u 2M acetatu, a kao katolit 2M acetat. Zapremine katolita i anolita bile su iste u svim probama i iznosile su 50 mL.

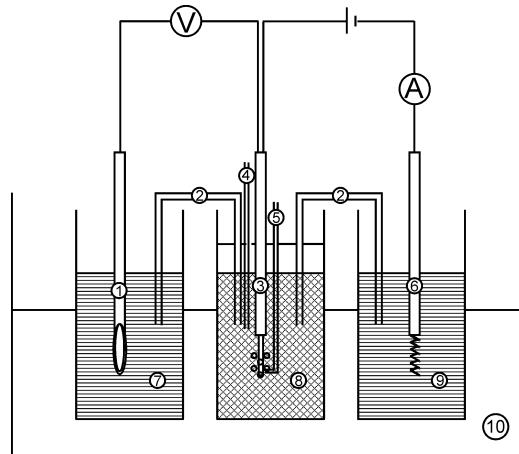
Tabela 1. Koncentracije Co^{2+} jona korišćenih rastvora $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ u anolitu (u mmol/L)

Co_{10}	Co_{20}	Co_{40}	Co_{80}	Co_{120}	Co_{160}	Co_{180}	Co_{200}
0.85	1.7	3.4	6.8	10.2	13.6	15.3	17

Tabela 2. Koncentracije Ni^{2+} jona korišćenih rastvora $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ u anolitu (u mmol/L)

Ni_5	Ni_{10}	Ni_{20}	Ni_{40}	Ni_{80}	Ni_{120}	Ni_{160}	Ni_{200}
0.42	0.85	1.7	3.4	6.8	10.2	13.6	17

Kao polimerizacioni inhibitor upotrebljavan je rastvor hidrochinona u metanolu koncentracije 1 g/L,



Slika 1. Shema aparature. 1 – zasićena kalomelova elektroda (referentna elektroda), 2 – soni mostovi, 3 – anoda (radna elektroda), 4 – odvod azota, 5 – luginova kapilara, 6 – katoda, 7 – zasićen rastvor KCl, 8 – anolit, 9 – katolit, 10 – termostatirano vodeno kupatilo

Figure 1. Experimental cell. 1 – saturated calomel electrode (referent electrode), 2 – sal bridges, 3 – anode (working electrode), 4 – nitrogen outlet, 5 – Luggin capillary, 6 – cathode, 7 – saturated KCl solution, 8 – anolyte, 9 – catholyte, 10 – thermostated water bath

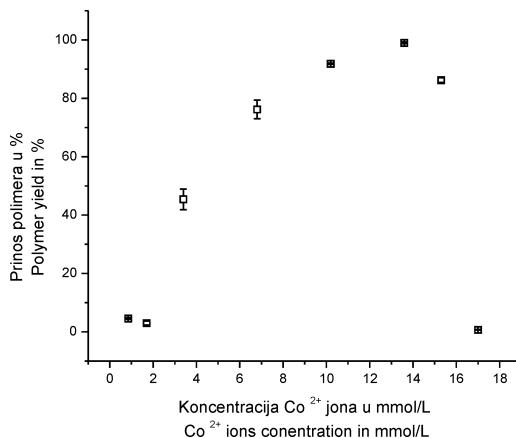
koji je po završetku elektrolize mešan sa anolitom. Nastali talog je proceden kroz levak od sinterovanog stakla, sušen 24 h na sobnoj temperaturi, a zatim je određivan prinos merenjem na analitičkoj vagi.

Rezultati i diskusija

Prinos poliakrilamida u zavisnosti od koncentracije Co^{2+} i Ni^{2+} jona prikazan je na slikama 2 i 3.

Nulta proba, izvodena je bez prisustva Co^{2+} i Ni^{2+} jona i indukovana Kolbeovom reakcijom, dala je prinos od 29%.

Na slici 2 može se zapaziti da je pri koncentraciji Co^{2+} jona od 13.6 mmol/L prinos maksimalan i iznosi 99%. Prinos reakcije opada povećanjem koncentracije Co^{2+} jona od 0 mmol/L do 1.7 mmol/L u ispitivanom rastvoru. Može se uočiti da pri koncentracijama Co^{2+} u opsegu od 1.7 mmol do 13.6 mmol/l prinos reakcije raste, kad i dostiže maksimum. Za koncentracije Co^{2+} jona veće od 13.6 mmol/L prinos reakcije opada tako da pri koncentraciji od 17 mmol/L on iznosi 0.7%.



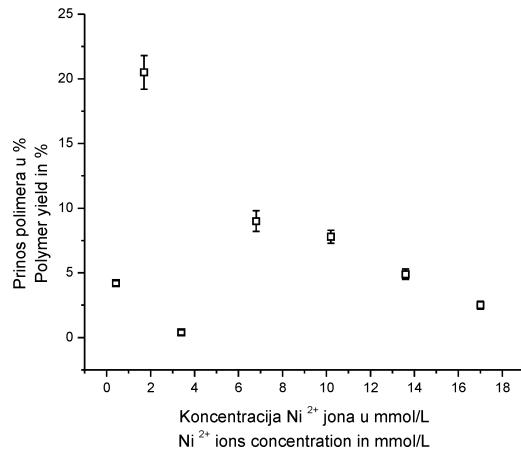
Slika 2. Prinos poliakrilamida u zavisnosti od koncentracije Co^{2+} jona

Figure 2. Dependence between Co^{2+} concentration and polymer yield

Prinos poliakrilamida bio je manji od nulte probe pri svim koncentracijama Ni^{2+} jona (slika 3). Koncentracija Ni^{2+} jona od 1.7 mmol/L daje maksimalan prinos od 20.4 %. U opsegu koncentracija od 3.4 do 6.8 mmol/L prinos ponovo raste a dalje povećanje koncentracije Ni^{2+} jona dovodi do opadanja prinosa.

Dobijeni rezultati su saglasni sa rezultatima prethodnih radova (Joshizawa *et al.* 1975) u kojima je ispitivan uticaj Fe^{3+} jona na istu reakciju, gde je takođe utvrđeno da postoji određeni opseg koncentracija feri jona koje dovode do povećanja prinosa poliakrilamida, a da ispod i iznad tog opsega smanjuju prinos ili pak deluju inhibitorno.

Ovаки uticaj Co^{2+} i Ni^{2+} može biti objašnjen formiranjem kompleksa u čiji sastav ulaze voda, acetatni joni ili drugi ligandi prisutni u rastvoru anolita kao što su Cl^- joni. Ovako nagrađeni kompleksi mogu svojim električnim poljem stabilizovati slobodno-radikalne krajeve polimernih lanaca i time odložiti terminaciju što je analogno ponašanju Fe^{3+} kompleksa. U ranijim radovima (Colinson *et al.* 1963) pokazano je da joni kao što su Fe^{3+} i FeOH^{2+} favorizuju terminaciju i time deluju inhibitorno na polimerizacioni proces. Promenom koncentracije Co^{2+} i Ni^{2+} jona menja se sastav kompleksa. Promenom liganada u spoljašnjoj sferi kompleksa menjaju se njihova stabilnost i elektrostaticke osobine što dalje uslovjava promenu sposobnosti da stabilizuju



Slika 3. Prinos poliakrilamida u zavisnosti od koncentracije Ni^{2+} jona

Figure 3. Dependence between Ni^{2+} concentration and polymer yield

radikale prisutne u rastvoru. U određenom opsegu koncentracija Co^{2+} i Ni^{2+} jona nastaju kompleksi koji su u stanju da u većoj meri stabilizuju radikale nego što to mogu da učine neki drugi kompleksi istih jona koji nastaju pri drugim koncentracijama jona Co^{2+} i Ni^{2+} .

Zaključak

Co^{2+} i Ni^{2+} joni utiču na polimerizaciju akrilamida indukovani Kolbeovom reakcijom.

Koncentracija Co^{2+} od 13.6 mmol/L povećava prinos reakcije na 99%. Daljim povećanjem koncentracije Co^{2+} prinos opada.

Rastvori Ni^{2+} jona u anolitu dali su manje prinos od nulte probe, što ukazuje na inhibitorno dejstvo Ni^{2+} jona u ispitivanom opsegu koncentracija. Koncentracija Ni^{2+} od 1.7 mmol/L dala je maksimalan prinos od 20%.

Prepostavlja se da se uticaj ovih jona u datim koncentracijama, na Kolbeovu indukovani reakciju polimerizacije akrilamida, zasniva na građenju kompleksa koju stabilizuju slobodno-radikalne krajeve polimernih lanaca. Izmenom liganada zbog promene koncentracije jona koji ulaze u sastav kompleksa, menja se i sposobnost ovih kompleksa da prolongiraju terminaciju dovodeći do promene prinosa

poliakrilamida sa promenom koncentracije jona Co^{2+} i Ni^{2+} .

Izmenom liganada koji ulaze u sastav kompleksa Co^{2+} i Ni^{2+} , a koja je uslovljena promenom koncentracije centralnog jona, menja se i sposobnost ovih kompleksa da prolongiraju terminaciju, dovodeći do promene prinosa poliakrilamida sa promenom koncentracije jona Co^{2+} i Ni^{2+} .

Literatura

Collinson E., Dainton F. S., Mile B., Tazuke T., Smith D. R. 1963. *Nature*, **198**: 26

Joshizawa S., Takehara Z., Ogumi Z., Nagai C. 1975. Formation of high polymer acrylamide by utilizing Kolbe's electrolysis. *Journal of Applied Electrochemistry*, **6**(2): 147

Vladimir Paunović

Influence of Co^{2+} and Ni^{2+} Ions on Electrolytically Induced Polymerization of Acryl Amide

Kolbe's reaction is a very often used source of free radicals in water solutions. During this process the acetate ion discharges and gives methyl radical and carbon dioxide by wasting one electron on the anode. The methyl radical can further induce the free-radical polymerization process.

In previous works (Joshizawa *et al.* 1975) the influence of Fe^{3+} ions on the Kolbe's utilized polymerization of acryl amide was investigated. It was shown that there is a range of ferric ions concentrations which gave an optimal yields of polyacryl amide. This effect was revealed to complexes that the ferric ion built with different ligands in water solutions. These complexes can stabilize the free-radical ends of the polymer and prolong the termination process.

The influence of different concentrations of Co^{2+} i Ni^{2+} ions on the same reaction was investigated in this work. These ions have similar coordinative characteristics like the ferric ion, so a similar

effect on the Kolbe's utilized polymerization of acryl amide was expected.

The electrolysis of acryl amide was carried out in a water bath thermostated at 35°C. During the electrolysis the current density was kept constant at 125 mA/cm². The anode potential was between 2.0 and 2.2 V (versus SCE). The tabular platinum electrode was used as an anode and the spiral platinum electrode was used as a cathode.

The basic electrolyte was prepared by dissolving 1 mol of K-acetate and 1 mol of acetic acid into 1 L of distilled water (2 M acetate). Different amounts of $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ were dissolved in a 30 g/L solution of acryl amide in 2 M acetate and this solution was used as an anolyte. A 2 M acetate was used as a catholyte. In the case of the "zero" sample, the anolyte was a 30 g/L solution of acryl amide in 2 M acetate.

After the electrolysis, the polymerization product was stirred in with a methanol solution of hydroquinone as a polymerization inhibitor. The insoluble product was precipitated; it was filtered through a glass filter, dried for 24h at room temperature and weighted. The results are shown in Figures 2 and 3.

The "zero" sample provided a polymer yield of 29%. Figure 2 shows that the 13.6 mmol/L concentration of Co^{2+} ions improved the polymerization yield to 99%. The reaction yield decreased by raising the concentrations of Co^{2+} ions from 0 to 1.7 mmol/L. In the concentration range from 1.7 to 13.6 mmol/L, the polymerization yield raised, until it came to its maximum. A further addition of Co^{2+} ions decreased the reaction yield. At a 17 mmol/L concentration of Co^{2+} ions the polymer yield was 0.7% (Figure 2).

An addition of Ni^{2+} ions decreased the polymerization yield (Figure 3). The best polymer yield was achieved at 1.7 mmol/L concentration of Ni^{2+} ions.

These results could be explained by the forming of complexes of Co^{2+} and Ni^{2+} with water, acetate ions or other ligands like Cl^- ions that are present in water solutions. Some of the formed complexes prolong the termination by stabilizing the radical ends of polyacrylamide. In that way the polymer yield increases. When the concentration of Co^{2+} and Ni^{2+} ions is changed, the structure of these complexes is also changed and this causes the transitions in their capability to prolong the termination.