

А. К. АМИРХАНОВА, З. Г. АККУЛОВА

ЭЛЕКТРОИНИЦИИРОВАННАЯ ПРИВИВКА АКРИЛАМИДА НА УГЛЕГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

К числу эффективных способов модификации природных полимеров синтетическими полимерами относят привитую сополимеризацию их с виниловыми мономерами.

Нами показана способность гуминовых кислот к прививке мономеров при использовании различных способов инициирования [1, 2]. Высокая степень прививки мономеров к гуминовым кислотам была достигнута только при радиационном инициировании процесса [3].

Введение полимерных цепочек в состав гуминовых кислот способствует повышению их почвоструктурирующих, ионообменных, прочностных и других свойств [1–5].

В связи со способностью гуминовых кислот угля к электрохимическим превращениям [6] представляло интерес изучить возможность электроинициированной прививки на них мономеров.

Как известно, электрохимическое инициирование полимеризации было успешно применено для синтеза многих полимеров [7]. Удобным источником свободных радикалов для инициирования полимеризации является реакция электрохимической конденсации солей карбоновых кислот по Кольбе [8]:



В работе [9] реакция Кольбе использована для прививки акриламида к полиметакриловой кислоте.

Базируясь на этих данных, в настоящей работе исследован процесс получения привитых сополимеров гуминовых кислот с акриламидом с использованием электрохимического инициирования в водном растворе гидроксида натрия.

Гуминовые кислоты (ГК) получены из бурых углей Майкубенского бассейна (Павлодарская область РК), содержание азота составляет 4,75% на органическую массу угля. Процесс осуществлен в электролизере с платиновым анодом и медным катодом с разделением анодного и катодного пространств катионитовой диафрагмой в водном растворе гидроксида натрия при комнатной температуре, продолжительности опыта 6–12 ч, плотности тока 10–83 мА/см² и соотношении ГК:АА – 1-10:1, вес. части. Акриламид (АА) вносили в электролизер через полчаса. По окончании процесса гуминовый сополимер высажен из анолита кислотой. Из фильтрата выпариванием воды выделен полиакриламид с выходом 5–9%.

Некоторые условия процесса и характеристики привитых сополимеров приведены в табл.

Данные табл. подтверждают возможность инициирования процесса прививки акриламида

Электрохимическая прививка АА на ГК

Состав исходной смеси, вес. ч.	Плотность тока, мА/см ²	τ, ч	η _{прив.} , мл/г	ΣСООН+ОН, мг-экв/г	N [*] , %	[АА], %	α, %	P, %
ГК	41,67	0,5	5,9	4,55	4,75			
ГКэл			4,7	3,68	4,46			
ГК:АА								
1:1	10,42	12	9,8	5,74	6,82	12,0	24,0	24,0
2:1	10,42	6	5,8	4,71	5,39	4,7	7,0	14,2
2:1	41,67	6	7,5	5,30	6,03	8,0	11,8	23,9
2:1	62,50	6	6,2	4,70	5,59	5,7	8,5	17,2
2:1	83,30	6	5,0	4,07	4,97	2,6	3,8	7,8
2:1	10,42	12	8,1	5,06	6,51	10,3	15,4	31,2
4:1	10,42	6	5,7	4,58	5,84	7,0	8,6	35,0
4:1	10,42	12	6,6	4,72	6,03	8,1	10,0	39,8
10:1	10,42	6	4,9	3,93	4,83	1,9	2,3	20,8

Примечания: ГКэл – гуминовая кислота, подвергнутая электролизу, N^{*} – содержание азота в сополимере с учетом 10% гидролиза амидных связей под действием щелочи, τ – продолжительность опыта, η_{прив.} – приведенная вязкость сополимера, α – степень прививки, P – эффективность прививки.

на ГК с образованием привитого сополимера. Об этом свидетельствует повышение содержания в макромолекуле ГК азота и кислотных групп, а также увеличение вязкостных характеристик сополимера. Определяющее влияние на процесс оказывают плотность тока, состав исходной смеси и продолжительность опыта. Отмечена невысокая эффективность электрохимического инициирования. Содержание синтетического полимера в составе гуминовых кислот не превышает 12%, степень прививки достигает 24% при значительном избытке акриламида в смеси.

На основании работы [8] нами предположено, что в процессе электролиза раствора соли гуминовых кислот на аноде образуются макро-радикалы по схеме Кольбе (1), которые могут инициировать полимеризацию виниловых мономеров с образованием привитых сополимеров гуминовых кислот. Невысокая эффективность процесса обусловлена, по-видимому, низкой реакционной способностью образующихся макро-радикалов гуминовых кислот вследствие проявления стерических факторов.

Сополимеры ГК с акриламидом, полученные электрохимическим синтезом, показали неплохие структурообразующие свойства на сероземных почвах. Выход водопрочных агрегатов почвы повышается от 1,2 (контроль) до 94,2% при дозе 3%. Почвоструктурирующий эффект гуминовых сополимеров сохраняется в течение года.

Таким образом, показано, что привитая сополимеризация гуминовых кислот в условиях электрохимического инициирования приводит к получению сополимеров ГК с низкой степенью прививки, что, по-видимому, обусловлено недостаточной активностью макро-радикалов, образу-

ющихся в процессе электролиза. Полученные продукты повышают водопрочность сероземных почв, ставя их в разряд стойких против водной и ветровой эрозии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суворов Б.В., Джантеисов Р.Д., Аккулова З.Г., Кричевский Л.А. // Вестник АН КазССР. 1990. № 1. С. 32-36.
2. Джантеисов Р.Д., Суворов Б.В., Аккулова З.Г. и др. // Почвоведение. 1984. № 3. С. 132-137.
3. Аккулова З.Г. Исследование привитой сополимеризации гуминовых кислот угля с виниловыми мономерами // Проблемы химии Центрального Казахстана. Караганда: Санат, 1998. С. 188-192.
4. Аккулова З.Г., Утегенова А.С., Жубанов Б.А., Жакина А.Х. // Вестн. НАН РК. 2004. №5. С. 60.
5. Рябова И.Н., Аккулова З.Г., Жубанов Б.А. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2003. №3. С.40.
6. Патент 6143 РК / Дыдышко А.И., Аккулова З.Г., Кричевский Л.А. 17.02.1998.
7. Шаповал Г.С., Липатова Т.Е. Электрохимическое инициирование полимеризации. Киев: Наукова думка, 1977. 350 с.
8. Томилов А.П., Майрановский С.Г. и др. Электрохимия органических соединений. Л.: Химия, 1968. 506 с.
9. Smets G. a.c. // J. Polym. Sci. 1959. В. 34, N 127. P. 28.

Резюме

Көміргүмин қышқылдарына акриламидті егу сополимеризация процесі электрохимиялық жылдамдату жағдайында жүргізілуі зерттелді. Жылдамдату орталығы гумин қышқылдарының макромолекуласында Кольбе реакциясының жүру нәтижесінде пайда болады. Алынған заттың шығымы төмендеу болды. Электрохимиялық егу әдісімен алынған гумин қышқылдарының сополимерлері топырақ құрамын жақсартты (94% дейін), су және жел эрозиясына қарсы заттардың қатарында тұрады.

УДК 662.74:552

Институт органического
синтеза и углекислоты РК

Поступила 4.02.06г.