

Н.С. Никулина

(Воронежский институт ГПС МЧС России) кафедра пожарной безопасности технологических процессов

доцент И.Н. Пугачева, профессор С.С. Никулин

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра технологии органического синтеза и высокомолекулярных соединений, тел. (473)249-60-24

Модификация олигомера, полученного из побочных продуктов производства полибутадиена с использованием отхода производства фталевого ангидрида

В работе исследована модификация олигомера, синтезированного из побочных продуктов полибутадиена отходом, образующимся при производстве фталевого ангидрида, содержащего в качестве основного компонента малеиновую кислоту. Рассмотрено влияние температуры, продолжительности процесса и содержание отхода на свойства получаемого продукта.

The modification of the oligomer synthesized from polybutadiene waste byproducts formed during the production of phthalic anhydride comprising as a main component maleic acid was studied. The influence of temperature, duration of the process and content of the waste on the properties of the resulting product was considered.

Ключевые слова: модификация, олигомеры, отход, малеиновая кислота, свойства

Нефтехимическая промышленность – источник многочисленных отходов, переработка и использование которых имеет важное прикладное и экологическое значение. К нефтехимической промышленности относятся и предприятия, производящие синтетические каучуки. Образующиеся отходы при производстве синтетических каучуков содержат большое число соединений, обладающих различной реакционной активностью и способных найти широкое применение в композиционных составах различного назначения – в производстве лакокрасочных материалов, для консервации и защиты древесины и др.

Из литературы известно, что димеры и тримеры бутадиена, с одной стороны, являются побочными продуктами в некоторых нефтехимических процессах с участием бутадиена, а с другой стороны, сами могут служить ценным исходным сырьем для ряда органических и нефтехимических синтезов, а также для получения на их основе полимерных материалов [1, 2]. На основе данных побочных продуктов был реализован в промышленных масштабах процесс получения стиролсодержащих низкомолекулярных полимерных материалов [3, 4]. Однако получаемые полимерные материалы не содержат функциональных групп, что значительно сужает области их практического применения.

Вопросам химической модификации синтетических полимеров, резиновых смесей и вулканизатов уделяется в последние годы повышенное внимание как с научной, так и с практической точки зрения. Введение функциональных групп в сополимер и нахождение новых областей его применения является важной и актуальной задачей.

Работа посвящена исследованию возможности использования для модификации олигомера, полученного из побочных продуктов производства полибутадиена, отхода производства фталевого ангидрида, содержащего в качестве основного компонента малеиновую кислоту (МК). Интерес к использованию отхода, содержащего малеиновую кислоту, базируется на том, что данный прием позволит придать получаемым продуктам ряд новых свойств и утилизировать отход от производства фталевого ангидрида.

Отход производства фталевого ангидрида имел следующий состав, % мас.: малеиновая кислота – 34,5; цитраконовая кислота – 1,76; фталевая кислота 2,78; бензойная кислота – 1,72; фталида – 0,24; о-толуиловая кислота – 0,024; общая кислотность в пересчете на малеиновую кислоту, г/л – 362. Плотность водного раствора при 40 °С, г/см³ – 1,11.

Процесс модификации олигомера из побочных продуктов производства полибутадиена осуществляли следующим образом.

В реактор загружали 100 г 70 % толуольного раствора низкомолекулярного, содержащего стирол, олигомера и вводили отход, содержащий МК в пересчете на исходный олигомер. Дозировку отхода производства фталевого ангидрида, содержащего МК выдерживали от 3,0 до 9,0 % на олигомер. Температура модификации – 150-210 °С при продолжительности от 8 до 30 ч. Ход процесса контролировали аналитическими методами по изменению средней молекулярной массы $\overline{M}_v$, кислотного и бромного чисел путем отбора проб через определенные промежутки времени.

Анализ зависимостей показал, что повышение содержания МК и температуры приводит к возрастанию средней молекулярной массы получаемых продуктов. Это может быть объяснено тем, что в системе протекают процессы структурирования, связанные с присоединением МК к макромолекулам как по реакции Дильса-Альдера, так и по месту разрыва двойных связей полимерных цепей. Важно отметить, что МК при повышенных температурах и другие кислоты, содержащиеся в отходе производства фталевого ангидрида, могут выполнять функции катализаторов катионного типа и ускорять приведенные выше реакции. Продолжительность реакции оказывает на процесс модификации более сложное и многоплановое влияние. Это свидетельствует о том, что примерно через 17-20 часов в системе начинают усиливаться деструкционные процессы.

Анализируя изменение кислотного числа, можно сделать вывод о том, что оно проходит через максимум с увеличением содержания МК и других компонентов отхода фталевого ангидрида в реакционной смеси. Это может быть связано с частичной дегидратацией МК, фталевой кислоты и превращением их в соответствующие ангидриды. Данный процесс особенно активно протекает во времени при повышенных температурах. Так, из литературных данных следует, что этот процесс начинает активно протекать при температуре выше 130 °С, а при температуре 150 °С через 0,3 часа устанавливается равновесие с 50 %-ной конверсией [5, 6].

Наблюдаемое снижение бромного числа свидетельствует об уменьшении количества

двойных связей в получаемом олигомере.

Таким образом, варьируя содержание отхода производства фталевого ангидрида, содержащего МК, продолжительность процесса и температуру, можно целенаправленно изменять свойства получаемого материала в зависимости от требований, которые может предъявить потребитель.

Введение функциональных групп в содержащий стирол полимерный материал, полученный из побочных продуктов производства полибутадиена, позволяет предположить и наиболее перспективные направления в его использовании. Такими направлениями могут служить: производство каучуков, получаемых эмульсионной полимеризацией; композиционные составы различного назначения; защитная обработка древесных материалов с целью придания им повышенной прочности и устойчивости к действию воды и влаги.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Никулин, С.С. Отходы и побочные продукты нефтехимических производств – сырьё для органического синтеза [Текст] / С.С. Никулин, В.С. Шеин, С.С. Злотский и др. – М.: Химия, 1989.
- 2 Кроль, В.А. Свойства и применение диеновых олигомеров [Текст] / В.А. Кроль, Э.М. Ривин, Г.Т. Щербань. – М.: ЦНИИТ-Энефтехим, 1984.
- 3 Никулин, С.С. Низкомолекулярные сополимеры на основе непредельных соединений, содержащихся в кубовом остатке ректификации толуола и стирола [Текст] / С.С. Никулин, О.Н. Филимонова, Ю.А. Сергеев и др. // Производство и использование эластомеров. - 2000. - № 1. - С. 10-14.
- 4 Сидоров, С.Л. Синтез низкомолекулярных сополимеров из отходов производства СК на минеральных катализаторах [Текст] / С.Л. Сидоров, Н.Н. Шаповалова, А.В. Молодыка и др. // Производство и использование эластомеров. - 1993. - № 4. - С. 7-12.
- 5 Молдавский, Б.Л. Малеиновый ангидрид и малеиновая кислота [Текст] / Б.Л. Молдавский, Ю.Д. Кернос. - Л.: Химия, 1976.
- 6 Филимонова, О.Н. Исследование процесса переработки ацетофенонового кубового остатка ректификации стирола и малеиновой кислоты [Текст] / О.Н. Филимонова, С.С. Никулин // Журнал прикладной химии. - 2002. - Т. 75. - Вып. 8. - С. 1315-1319.

REFERENCE

1 Nikulin, S.S. Waste and by-products of petrochemical production - raw materials for organic synthesis [Text] / S. S Himiya, V. S Shein, S. S Zloty et al - M. : Chemistry, 1989 .

2 Krol, V.A. Properties and application of diene oligomers [Text] / V. A. Krol, E. M. Rivin, G. T. Scherban. – M.: TsNIITeneftchim, 1984.

3 Nikulin, S.S Low molecular weight copolymers of unsaturated compounds contained in the bottoms distillation of toluene and styrene [Text] / S.S. Nikulin, O.N. Filimonova, Y.A. Sergeyev et al // Production and use of elastomers, 2000. - V. 1. - P. 10-14.

4 Sidorov, S.L The synthesis of low molecular weight copolymers of waste SK on mineral catalysts [Text] / S. L. Sidorov, N. N. Shapovalov, A.V Molodyk et al // Production and use of elastomers. - 1993. V. 4. - P. 7-12.

5 Moldavsky, B.L Maleic anhydride and maleic acid [Text] / B.L. Moldavsky, J.D. Kernos. - SPb: Uimiya, 1976 .

6 Filimonova, O.N. Investigation of the process of processing acetophenone bottoms distillation of styrene and maleic acid [Text] / O. N. Filimonova, S. S. Nikulin // Journal of Applied Chemistry. - 2002. - T. 75. - V. 8. - P. 1315-1319.