

УДК 66.091.3

# КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ В РАСПЛАВЕ

**Е. В. Киселёва-Логінова**

Аспирант\*

Контактный тел.: 099-195-23-00

E-mail: perkiara@yandex.ru

**Е. В. Попов**

Доктор технических наук, профессор, заведующий  
кафедрой\*

\*Кафедра экологии\*\*

Контактный тел.: (06453) 5-22-43

**Р. П. Савяк**

Кандидат химических наук, доцент

Кафедра технологии высокомолекулярных веществ\*\*

Контактный тел.: (06453) 7-96-88

E-mail: savjakr-2@yandex.ru

**С. А. Кондратов**

Доктор технических наук, профессор, заведующий  
кафедрой

Кафедра высшей математики и компьютерных  
технологий\*\*

Контактный тел.: (06453) 5-03-97

E-mail: kondratov@rune.lg.ua

\*\*Институт химической технологии Восточноукраинского  
национального университета им. В. Даля  
ул. Ленина, 31, г. Рубежное, Луганской обл., 93000

*Досліджено кінетичні закономірності взаємодії малеїнового ангідриду з поліізобутиленом з утворенням поліізобутиленянтранного ангідриду. Показано, що кінетика задовільно описується рівнянням першого порядку*

*Ключові слова: поліізобутиленсукцинангідрид, поліізобутилен, малеїновий ангідрид*

*Исследованы кинетические закономерности взаимодействия малеинового ангидрида с полиизобутиленом с образованием полиизобутиленянтранного ангидрида. Показано, что кинетика удовлетворительно описывается уравнением первого порядка*

*Ключевые слова: полиизобутиленсукцинангидрид, полиизобутилен, малеиновый ангидрид*

*The kinetics of the interaction of maleic anhydride with polyisobutylene to form polyisobutylene succinic anhydride was investigated. It was shown that the kinetics is described by first-order equation*

*Keywords: polyisobutylene succinic anhydride, polyisobutylene, maleic anhydride*

## 1. Введение

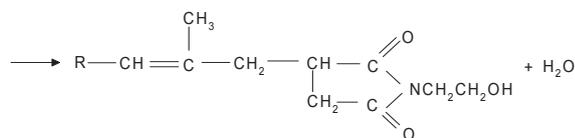
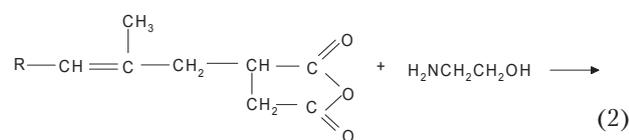
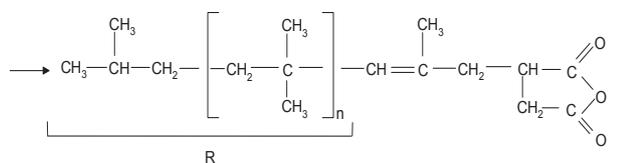
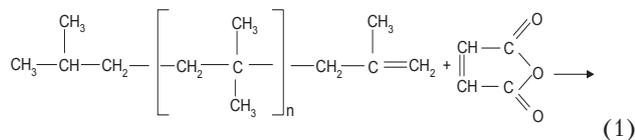
Среди поверхностно-активных веществ неионогенного характера большой интерес представляют алкенилсукцинимиды, получаемые из низкомолекулярных полиизобутиленов (ПИБ). Эти продукты применяются в качестве присадок к маслам и топливам [1, 2], эмульгаторов матриц эмульсионных взрывчатых веществ [3], диспергаторов красителей для полимерных материалов [4], а также как эмульгаторов второго рода в косметике [5].

Алкенилсукцинимиды получают в двухстадийном процессе [1, 6-13]. На первой стадии проводится присоединение малеинового ангидрида (МА) к олефину, например ПИБ, имеющему концевые двойные связи (реакция 1).

На второй стадии (реакция 2) полученные ангидриды вводят во взаимодействие с амином, например с моноэтаноломином, с образованием целевого продукта.

Определяющей для технологического процесса является первая стадия, которая на сегодняшний день исследована недостаточно. На практике ее чаще всего проводят в расплаве реагентов в жестких условиях (при температуре 220-240°C в течение 10 - 26 часов [1, 6-13]). Согласно литературным и патентным данным, конденсацию МА с ПИБ проводят при температуре 160-320°C. Так, в [12] описан синтез, который проводится при 160°C, что является минимальной температурой описанной в литературе для данной стадии. При этом исследователи для полноты реакции использовали избыток МА в 6 раз больше,

чем ПИБ, и проводили реакцию в атмосфере азота в среде ксилола. В патенте [5] описано также использование атмосферы азота, но уже в вакууме 29 мм рт. ст., при 200-210°C, с последующим охлаждением до 180°C, общее время выдержки – 4-5 часов. Качество ПИБСА, идущего в последствии на имидирование, определяет свойства конечного ПИБСИ и сферу его применения.



Синтез сопровождается протеканием побочных деструктивных процессов, приводящих к осмолению и снижению выхода целевого продукта. Цель настоящей работы – выявление оптимальных условий протекания процесса (1) на основе исследования его кинетических закономерностей.

## 2. Методика экспериментальных исследований

В качестве исходных веществ использовали полиизобутилены фирмы BP Chemicals (Франция) и фирмы BASF с различной молекулярной массой: 800, 910, 1300 (торговое название ПИБ «Индопол»); 1000, 1300 (торговое название ПИБ «Глиссопал») и малеиновый ангидрид с массовой долей основного вещества 99,9 % (фирма «ЗАК»). Для проведения кинетических исследований расчетное количество 100 г ( $\pm 1,0$  г) ПИБ помещали в круглодонную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, снабженную обратным холодильником и термометром, нагревали до 160°C на масляной бане, добавляли предварительно расплавленный малеиновый ангидрид в количестве 1,15 моль на 1 моль двойных связей ПИБ, нагревали до температуры реакции, отбирали пробу для определения начальных концентраций и начинали отсчет времени. Из расплава через каждый час отбирали пробу 1 г ( $\pm 1,0$  г), взвешивали с точностью до 0,0002 г, определяли массовые доли малеинового ангидрида и полиизобутиленсукцинангидрида, рассчитывали степень превращения.

## 3. Методика кинетических измерений

В круглодонную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, снабженную термометром и обратным холодильником, загружали 100 г ( $\pm 1,0$  г) ПИБ со средней молекулярной массой (800 моль) и 0,16 моль малеинового ангидрида. Колбу помещали в масляную баню при температуре 160-300°C (температура поддерживалась в интервале  $\pm 3^\circ\text{C}$ ). Смесь после расплавления перемешивали и начинали отсчет времени. Через промежутки времени в 60 мин отбирали пробу реакционной массы на определение содержания малеинового ангидрида и ПИБСА.

Навеску пробы расплава около 1 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещали в коническую колбу, добавляли 20,0 см<sup>3</sup> толуола, перемешивали до полного растворения при нагревании до 50-60°C. После этого в колбу добавляли 20,0 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, колбу закрывали и встряхивали на механическом встряхивателе в течение 1 часа. По окончании массу отстаивали, разделяли водный и органический слои. В водном слое титрованием 0,1 н раствором NaOH с индикатором фенолфталеином определяли содержание малеиновой кислоты, образовавшейся в результате гидролиза малеинового ангидрида и перешедшей в водный раствор. Полнота перехода доказана обработкой в указанных условиях водой раствора малеинового ангидрида в толуоле.

В толуольном слое титрованием 0,1 н спиртовым раствором едкого кали с индикатором фенолфталеином определяли концентрацию карбоксильных групп полиизобутиленантарной кислоты, получаемой гидролизом ПИБСА. Концентрации пересчитывали на степени превращения.

При каждой температуре (160-300°C) проводили три серии измерений степеней превращения, отвечающих одной и той же продолжительности, рассчитывали среднее ( $\bar{x}$ ) и среднее квадратическое отклонение ( $S_x$ ) в каждой точке, соответственно, по формулам (3) и (4):

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i; \quad (3)$$

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}; \quad (4)$$

где  $n=3$  – число измерений в параллельных опытах в каждой единице времени.

Для определения погрешности экспериментов использовали данные по среднее квадратическим отклонениям при определении степени превращения по малеиновому ангидриду. Всего было получено значительное количество (64) значений среднее квадратического отклонения, что дает возможность построить приближенную интегральную функцию распределения этой величины, по методике, описанной в [14]: каждому из 64 значений среднее квадратического отклонения (их считали независимыми) приписали вероятность 1/64, все значения  $S_x$  ранжировали по возрастанию и рассчитали накопленные вероятности. График эмпирической функции распределения

среднеквадратического отклонения приведен на рис. 1 (набор точек 1).

Возникает вопрос, можно ли рассматривать распределение среднеквадратических отклонений как результат нормального распределения погрешностей. Для решения этого вопроса мы методом компьютерного моделирования построили теоретическую функцию распределения среднеквадратических отклонений для набора из 3 случайных величин распределенных по нормированному нормальному закону. В основу моделирования положен метод Монте-Карло [15]. При розыгрыше единичного жребия генерировали совокупность из трех случайных чисел, распределенных по нормированному нормальному закону. Для каждого из наборов рассчитывали среднеквадратическое отклонение. Всего генерировали 64000 таких наборов, которые ранжировали по возрастанию и, приписав каждому значению вероятность  $1/64000$ , рассчитали накопленные вероятности и получили модель теоретического распределения. По результатам параллельных расчетов было установлено, что относительные отличия между значениями, отвечающими одинаковым вероятностям ( $1/64, 2/64, \dots, 63/64$ ) не превышают 0,02, что является приемлемым.

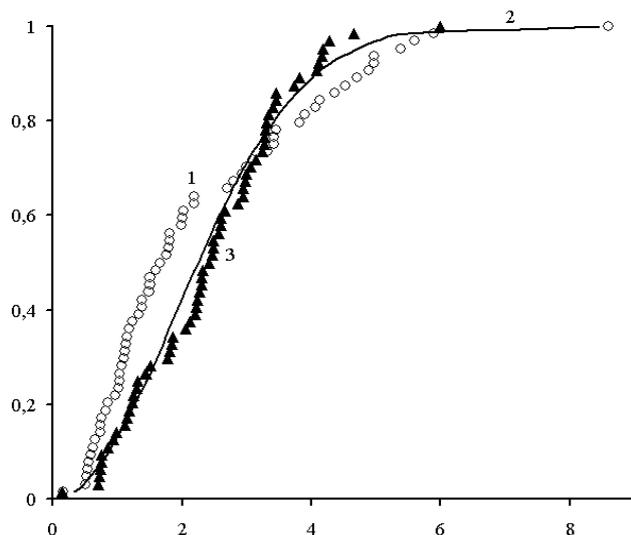


Рис. 1. Эмпирическая (1) и теоретическая (2,3) функции распределения. Количество точек: 64000(2) и 64(3)

Теоретическая кривая распределения получена для стандартного отклонения, равного 1, в то время, как для эмпирической кривой истинное стандартное отклонение неизвестно. Для приведения этих кривых к одному масштабу по оси абсцисс мы использовали следующие соображения. Известно, что для  $n$ -элементной выборки из нормально распределенной генеральной совокупности со стандартным отклонением  $\sigma$  случайная величина  $\frac{n \cdot S_E^2}{\sigma^2}$  распределена по закону  $\chi^2$  числом степеней свободы  $n-1$  [16]. Отсюда вытекает пропорциональность между распределениями величины  $S_x^2$  и  $\chi^2$ , причем коэффициент пропорциональности содержит  $\sigma^2$ . Поэтому можно полагать, что в рассматриваемом случае при наличии в исходных данных нормального распределения погрешностей

со стандартным отклонением  $\sigma$  эта величина будет коэффициентом пропорциональности между эмпирической и теоретической функциями распределения, рассмотренными выше. Для оценки этого коэффициента использовали метод наименьших квадратов: с помощью надстройки Excel «Поиск решения» определили, что при  $\sigma = 2,689$  наблюдается минимальная сумма квадратов отклонений между эмпирической и сплавленной теоретической кривой распределения. Однако, как следует из рис. 1, даже в этих условиях различия между эмпирической и теоретической кривыми распределения значительны и носят систематический характер. Имеющиеся различия нельзя объяснить небольшим объемом выборки для получения эмпирической функции распределения: если с помощью описанного выше алгоритма генерировать выборки из нормальной совокупности по 64 элемента, то они будут группироваться несистематически и достаточно близко вокруг теоретической кривой (пример — набор точек 3 на рис. 1).

Приведенные результаты свидетельствуют, что распределение погрешностей в кинетических измерениях отличается от нормального распределения. Вместе с тем, из рис. 1 вытекает, что различия между эмпирическим (набор точек 1) и теоретическим (кривая 2) распределением в области накопленных вероятностей свыше 0,93, которая используется при вычислении критических областей, становятся весьма близкими. Это дает возможность для оценки доверительных интервалов считать, что в этой области распределение — приближенно нормальное.

### 3. Кинетика реакции

Было установлено, что в диапазоне температур 160-300°C зависимость степени превращения ( $x$ , %) спрямляется в координатах  $-\ln\left(1 - \frac{x}{100}\right)$  - время ( $t$ ) (рис. 2). Это, в соответствии с [17] свидетельствует, что кинетика описывается уравнением первого порядка:

$$k \cdot t = -\ln\left(1 - \frac{x}{100}\right), \quad (5)$$

Отклонения точек от расчетных прямых (рис. 2) не являются статистически значимыми и объясняются экспериментальными погрешностями, особенности распределения которых описаны выше.

Зависимость (5) выполняется для исходных веществ и для продуктов реакции (рис. 2). При этом, однако, константы скорости, рассчитанные по исходным веществам ( $k_1$ ) и продукту ( $k_2$ ) остаются одинаковыми только при температуре 160°C. Повышение температуры по-разному влияет на величины  $k_1$  и  $k_2$ .

Константы скорости  $k_1$ , рассчитанные по конверсии малеинового ангидрида, возрастают с температурой (рис. 3, кривая 1). Анаморфоза этой зависимости в аррениусовских координатах  $\ln k_1 - 1/T$  представляет собой ломаную, состоящую из двух прямолинейных участков (рис. 4).

Константы скорости  $k_2$ , рассчитанные по выходу конечного продукта, сначала возрастают с температу-

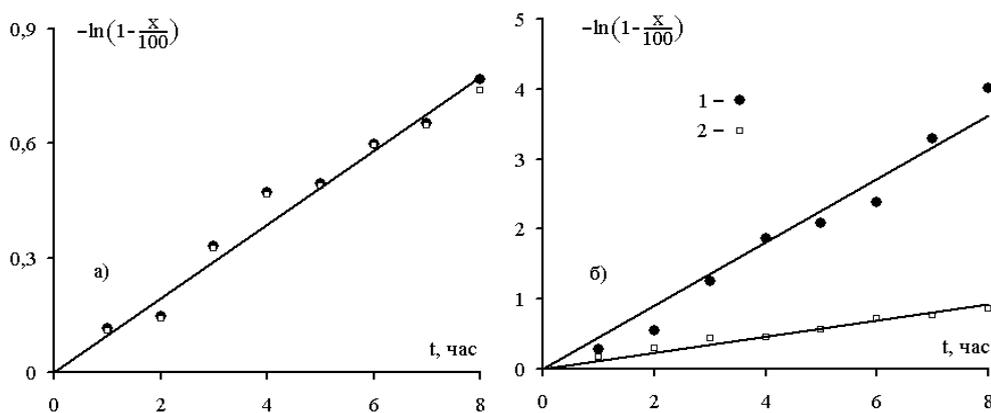


Рис. 2. Зависимость  $-\ln\left(1-\frac{x}{100}\right)$  от времени в реакции малеинового ангидрида с ПИБ при 160°C (а) и 300°C (б). 1 – по малеиновому ангидриду, 2 – по ПИБСА

между которыми не превышают статистической погрешности. Выход в этом температурном диапазоне является максимальным. Таким образом, участок 180-200°C является оптимальным для проведения реакции ПИБ с МА. Исследованы кинетические закономерности взаимодействия малеинового ангидрида с полиизобутиленом с образованием полиизобутиленантарного ангидрида

рой, а затем, пройдя через максимум при температуре 230°C, начинают уменьшаться (рис. 3, кривая 2).

Такие зависимости констант от температуры можно качественно объяснить тем, что с повышением температуры протекают побочные процессы смолообразования, главным образом, полиизобутилена и конечного продукта. Количественный учет их вклада в кинетику весьма затруднителен. Поэтому константы скоростей  $k_1$  и  $k_2$  следует рассматривать как эффективные величины, не учитывающие вклад побочных смолообразных продуктов.

#### 4. Выбор оптимальной температуры

При выборе оптимальной температуры мы руководствовались результатами кинетических исследований и данными о конверсии и степенях превращения на завершающих участках реакции.

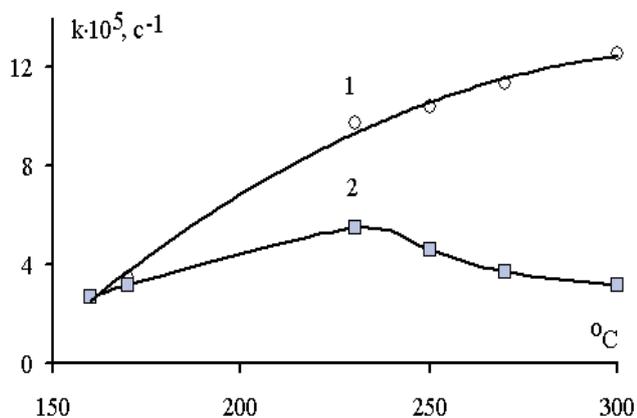


Рис. 3. Зависимость констант скорости  $k_1$  (кривая 1) и  $k_2$  (кривая 2) от температуры

Как следует из данных табл., при температурах свыше 200°C наблюдаются значительные различия в конверсии процесса по исходным веществам и выходу целевого продукта, нарастающие с температурой. В температурном диапазоне ниже 180°C конверсия и выход недостаточно высоки. В диапазоне 180-200°C наблюдается высокие конверсия и выход, различия

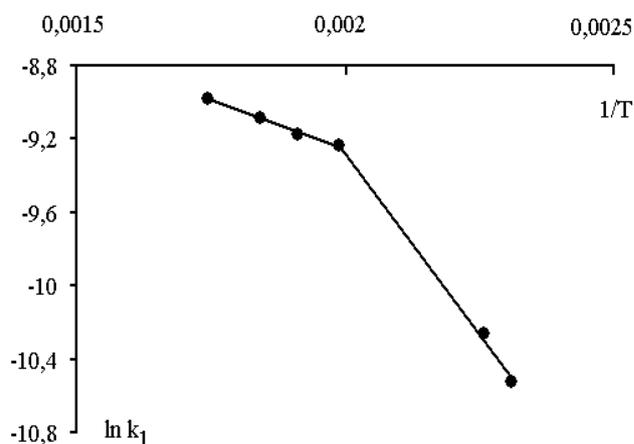


Рис. 4. Зависимость константы скорости  $k_1$  от температуры в аррениусовских координатах

Таблица

Влияние температуры на конверсию по малеиновому ангидриду и выход ПИБСА на заключительном временном интервале реакции (1)

Температура, °C	Продолжит., час	Конверсия по малеиновому ангидриду, %	Выход по ПИБСА, %
170	7	57	54
	8	64	57
180	7	89	85
	8	93	87
200	7	91	79
	8	94	82
230	7	92	78
	8	95	80
250	7	94	70
	8	95	73

Показано, что кинетика удовлетворительно описывается уравнением первого порядка. Выявлено, что

константы скорости, рассчитанные по конверсии исходных веществ и по выходу продукта, различаются при температурах выше 170°C и по-разному изменяются с температурой. Это объясняется влиянием побочных процессов осмоления.

## 5. Выводы

На основании кинетических исследований подобран оптимальный температурный диапазон для проведения реакции: 180-200°C.

## Литература

1. Кулиев, А. Н. Химия и технология присадок к маслам и топливам [Текст] / А. Н. Кулиев. - Л.: Химия, 1985. - 312 с.
2. Won, You-Yeon. Effect of Temperature on Carbon-Black Agglomeration in Hydrocarbon Liquid with Adsorbed Dispersant [Текст] / You-Yeon Won, Steve P. Meeker, Veronique Trappe, and David A. Weitz, Nancy Z. Diggs and Jacob I. Emert // *Langmuir*. - 2005. - № 21 (3). - С. 924-932.
3. Эмульгатор для эмульсионных промышленных взрывчатых веществ марки РЭМ [Электронный ресурс] / ЗАО «Алтайспецпродукт». - Режим доступа: \www/ url: [http://www.altsp.ru/p\\_rem.html](http://www.altsp.ru/p_rem.html) - 20.08.2010. - Заглавие с экрана.
4. Migration-stable dyes in polymeric materials via complex formation of polyisobutene derivatives with dyes [Текст]: пат. 20100000031США: МПК C09B 67/00, C08L 53/00, B32B 37/12/Sierakowski Claudia, Karl Ulrich, Tesse Jaques, Fischl Karin, Faber Michael; заявитель и патентообладатель BASF SE. - № 06114876.3; опубл. 27.11. 2006. - Режим доступа: \www/ url: <http://www.patentstorm.us/applications/20100000031/fulltext.html> - 07.01.2010. - Заглавие с экрана.
5. Low color polyisobutylene succinic anhydride-derived emulsifiers [Текст]: пат. 20060223945А1 США: МПК C08F 255/10, C08F 8/32/ Hollingshurst C. L., Price D., Steckel T. F., Filippini B. V., Huang N. Z.; заявитель и патентообладатель The Lubrizol Corporation. - № 10/543,860; заявл. 21.01.2003, опубл. 05.10.2006. - Режим доступа: \www/ url: <http://www.freshpatents.com/Low-color-polyisobutylene-succinic-anhydride-derived-emulsifiers-dt20061005ptan20060223945.php> - 20.06.2010. - Заглавие с экрана.
6. Эмульгирующий состав [Текст]: пат. 2048881 Рос. Федерация: МПК В 01 F 17/14, С 06 В 23/00 / Илюхин В. С., Лобаева Л. В., Смышляева Н. А.; заявители и патентообладатели Илюхин В. С., Лобаева Л. В., Смышляева Н. А. - № 92002387/04; заявл. 27.10.1992; опубл. 27.11.1995, европейская патентная база - режим доступа: \www/ url: [http://v3.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&adjacent=true&locale=dk\\_dk&FT=D&date=19951127&CC=RU&NR=2048881C1&KC=C1](http://v3.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&adjacent=true&locale=dk_dk&FT=D&date=19951127&CC=RU&NR=2048881C1&KC=C1) - 29.06.2010 г. - Заглавие с экрана.
7. А.с. 893984 СССР, МПК С 07 С 103/30, G 05 D 27/00. Способ автоматического управления процессом получения алкенилсукцинимидов в производстве сукцинимидной присадки [Текст] / Манойло А. М., Абушек В. А., Ленёв Л. И., Вяльцин Н. И. (СССР). - 2880588/23-26; заявл. 24.01.80; опубл. 30.12.81, Бюл. № 48.
8. Главати, О. Л. Разработка технологии сукцинимидных присадок [Текст] / О. Л. Главати, Т. Д. Попович, И. Л. Рабинович, Ю. Т. Гордаш, В. В. Даниленко // *Нефтепереработка и нефтехимия*. - Киев. - 1971. - С. 35-43.
9. Даниленко, В.В. Исследование стадии получения алкенилянтарного ангидрида при производстве сукцинимидных присадок как объекта автоматизации [Текст] / В.В. Даниленко, А.М. Манойло, О.Л. Главати // *Нефтепереработка и нефтехимия*. - Киев. - 1971. - С. 43-46.
10. Благовидов, И.Ф. Синтез сукцинимидной диспергирующей присадки [Текст] / И.Ф. Благовидов, В. И. Каржев и др. // *Химия и технология топлив и масел*. - 1968. - № 12. - С. 14-17.
11. Исагулянц, В.И. Синтез алкенилсукцинимидов с использованием некоторых полиаминов [Текст] / В. И. Исагулянц, А. П. Поляков, И. М. Леонова // *Химия и технология топлив и масел*. - 1970. - № 12. - С. 21-23.
12. Попович, Т. Д. Изучение первой стадии синтеза высокомолекулярных сукцинимидных присадок [Текст] / Т. Д. Попович, О. Л. Главати, Т. Н. Плиев, Ю. Т. Гордаш // *Химия и технология топлив и масел*. - 1973. - № 3. - С. 10-14.
13. Каржев, В. И. Изучение условий синтеза высокомолекулярных алкенилянтарных ангидридов [Текст] / В. И. Каржев, Е. И. Сильченко, Н. В. Гончарова и др. // *Химия и технология топлив и масел*. - 1973. - № 3. - С. 20-22.
14. Дрейпер, Н. Прикладной регрессионный анализ, 3-е издание [Текст] / Норман Р. Дрейпер, Гарри Смит. - М.: Вильямс, 2007. - 912 с. Библиогр. ISBN 978-5-8459-0963-3.
15. Соболев, И.М. Численные методы Монте-Карло [Текст] / И.М. Соболев. - М.: Издательство «Наука», 1973. - 311 с.
16. Смирнов, Н. В., Дунин-Барковский, И. В. Курс теории вероятностей и математической статистики [Текст] / Н.В. Смирнов, И.В. Дунин-Барковский. - М.: Наука, - 1969. - 512 с.
17. Денисов, Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций [Текст] / Е.Т. Денисов. - М.: Издательство «Наука», 1978. - 368 с.