

З. Г. АККУЛОВА

## НОВЫЕ МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ УГЛЕПЕРЕРАБОТКИ

Одно из важнейших фундаментальных направлений в химии полимеров – это создание полифункциональных полимеров, обладающих комплексом ценных свойств и широкими практическими возможностями. Во всех отраслях народного хозяйства Республики Казахстан остро ощущается их дефицит.

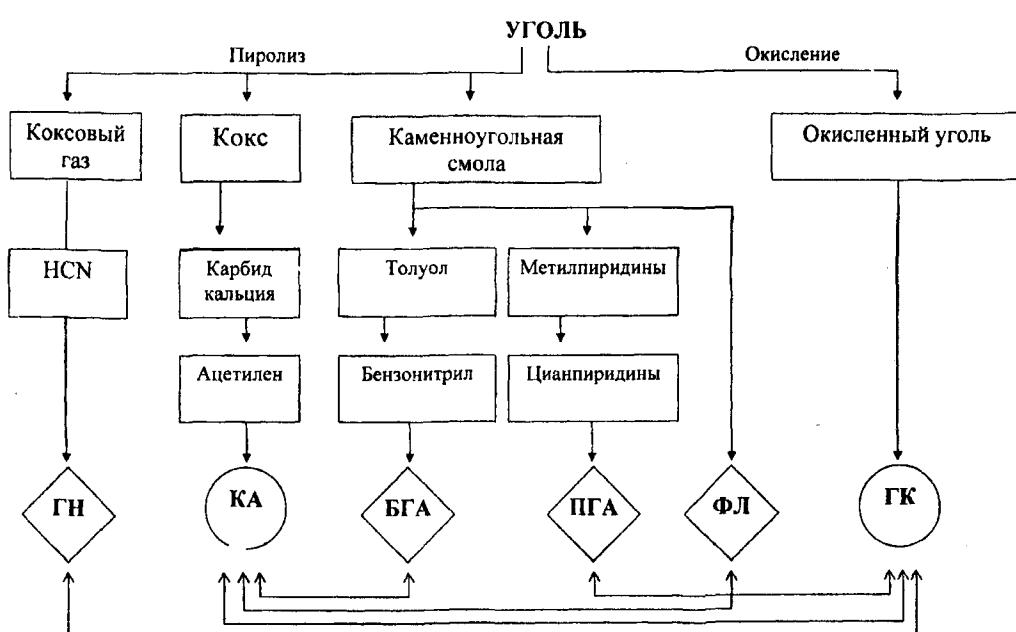
Ценным сырьем для получения полифункциональных мономеров и полимеров различных классов являются продукты и отходы углепереработки и угледобычи Центрального Казахстана. Проведение фундаментальных и прикладных исследований в этом направлении позволит создать реальные предпосылки для создания в республике производств полимеров с повышенными термическими, ионообменными, комплексообразующими, связывающими, клеящими и другими ценными свойствами.

Осуществление их синтезов в промышленном масштабе станет возможным при внедрении современных технологий окислительной переработки продуктов коксохимического производства АО «Миттал Стил Темиртау», а также при организации экологически безопасных традиционных производств мономеров на основе карбидного ацетилена в ЗАО «Алаш».

Большие возможности для получения полифункциональных полимеров открываются при использовании в качестве исходного сырья низкоэнергетических и окисленных в пластиках углей Казахстана, а также при решении проблемы рационального использования и утилизации многомиллионных отходов угольной промышленности.

В настоящей работе приведен краткий обзор исследований, проводимых в Институте органического синтеза и углехимии РК в этом направлении.

Уголь и продукты его термической и окислительной переработки являются альтернативной сырьевой базой для получения ряда полимеров с ценными свойствами. На схеме 1 представлены возможные цепочки превращений продуктов пиролиза и окислительной деструкции углей до тех базовых продуктов, на основе которых в институте разработаны новые типы мономеров и полимеров. Это нитрил гликоловой кислоты (ГН), кротоновый альдегид (КА), бензогуанамин (БГА), пиридингугуанамин (ПГА), фенол (ФЛ) и гуминовые кислоты (ГК).



В процессе коксования каменных углей 0,5–2% содержащегося в них азота переходит в цианистый водород, который увлекается из камеры коксования коксовым газом. Карагандинские угли при коксовании дают до 8–10 тыс. т в год цианистого водорода, что значительно меньше в сравнении с углами других бассейнов (35 тыс. т из кузнецких углей). Содержание цианидов в сточных водах коксохимического производства АО «Миттал Стил Темиртау» составляет 0,5–5 г/л, в атмосферу предприятием выбрасывается до 300–600 т цианистого водорода в год (допустимая норма 263 т/год).

При цианоочистке коксового газа растворами формальдегида (внедрен на коксохимических предприятиях России) образуется нитрил гликоловой кислоты  $\text{HOCH}_2\text{CN}$  (ГН). Его высокая реакционная способность обусловлена наличием в составе молекул близкорасположенных нитрильной и гидроксильной групп. На его основе можно получить гамму как полимеризационных, так и поликонденсационных мономеров и полимеров. Некоторые реакции нитрила гликоловой кислоты, осуществленные в лаборатории института, приведены на схеме 2. В работе использованы промышленные растворы гликонитрила, полученные на Челябинском и Запорожском коксохимических предприятиях, а также синтезированный в лаборатории из цианистого натрия. Потенциальным источником получения нитрила гликоловой кислоты в Казахстане являются циансодержащие отходы коксохимического производства АО «Миттал Стил Темиртау».

Основываясь на фундаментальной особенности нитрила гликоловой кислоты легко реагировать с первичными и вторичными аминами, в работе получены и охарактеризованы новые R-аминоацетонитрилы (ААН) с различными заместителями [1, 2]. При изучении процесса взаимодействия найдены корреляции скорости реакции с кислотно-основными константами и полярностью применяемых растворителей [3].

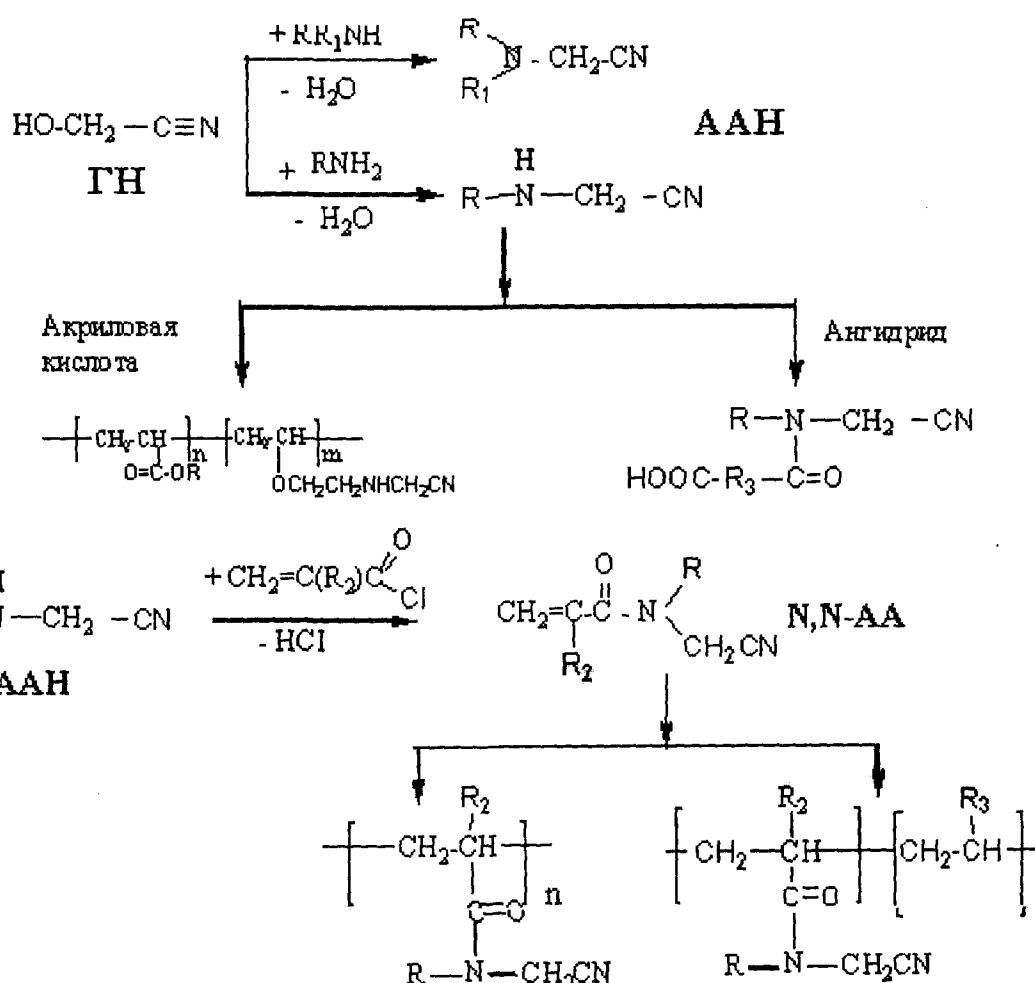


Схема 2. Синтез мономеров и полимеров на основе ГН

Реакцией ацилирования  $\alpha$ -аминоацетонитрилов хлорангидридами и ангидридами кислот получен ряд нитрилсодержащих амидов, амидокислот. Среди них весьма интересными и перспективными мономерами являются впервые полученные нитрилзамещенные амиды (мета)акриловой кислоты ( $N,N'$ -AA) [4]. Исследованиями полимеризационной активности их в радикальных гомо- и сополимеризации показано, что нитрильная группа в составе акриламида снижает его реакционную способность и молекулярную массу полимеров. Синтезированные нитрилполиакриламиды проявляют полиелектролитные свойства, обладают комплексообразующими и флотационными свойствами [6, 7]. Они повышают прочность, адгезию, снижают токсичность по формальдегиду карбамидных связующих и kleев и могут быть использованы как модифицирующие добавки к ним. Привитые сополимеры на основе новых нитрилакриламидов и углегуминовых кислот проявили себя как эффективные структурообразователи почв длительного действия, обеспечивающие одновременно удобряющий и ростостимулирующий эффект и способствующие улучшению многих водно-физических и химических свойств почв [5].

Несомненный практический и научный интерес как полимеризационный мономер представляет виниловый эфир ( $N$ -ацетонитрил)-моноэтаноламина (ВЭЭАН), впервые синтезированный в лаборатории аминированием гликонитрила виниловым эфиром этаноламина (ВЭЭА).

Показана способность нового мономера к спонтанной сополимеризации с акриловой кислотой, что обусловлено взаимным влиянием нитрильной и карбоксильной группы исходных компонентов; к радикальной сополимеризации с рядом акриловых мономеров. ВЭЭАН и его сополимеры способны к дальнейшим превращениям по нитрильной и аминной группе.

Укрупненными испытаниями показана возможность применения (ко)полимеров ВЭЭАН в качестве вспенивателей – собирателей при флотации сульфидных руд, модификаторов к карбамидным связующим для укрепления неустойчивых пород [7]. Полевыми испытаниями рекомендовано применение синтезированных сополимеров совместно с гуминовыми кислотами в качестве эффективных и доступных структурообразователей почв, способствующих снижению водной эрозии почв [8].

Одним из прогрессивных направлений переработки коксохимического сырья следует считать каталитические реакции окисления его с применением воздуха, молекулярного кислорода или смеси их с аммиаком [9]. Методом окислительного аммонолиза пиридиновых, хинолиновых и других азотсодержащих оснований коксохимии, приоритет в исследовании которых принадлежит казахстанским ученым (Институт химических наук МОН РК), получены разнообразные нитрил- и амидосодержащие гетероциклы – полупродукты в синтезе полимеров. На основе синтезированных нитрилов – продуктов окислительного аммонолиза полициклического сырья коксохимии можно получить разнообразные триазиновые полимеры, которые обладают термо-, огне-, свето- и радиационной стойкостью, высокими эксплуатационными характеристиками. Нами проведен цикл исследований в этой области, в качестве основы использованы ароматические и гетероциклические соединения коксохимического производства. Исходные для синтеза триазиновых полимеров симметричные диаминотриазины (ПГА и БГА) получены взаимодействием цианпиридинов или бензонитрила с дициандиамидом в среде изобутилового спирта в присутствии щелочных катализаторов.

Следует подчеркнуть, что технология получения цианпиридинов из коксохимического сырья разработана Институтом химических наук МОН РК и считается завершенной и готовой к внедрению, а процесс получения триазиновых диаминов прост в технологическом отношении и его выпуск можно наладить на любом небольшом предприятии химического профиля.

Гуанамины с пиридильным остатком в положении 6, как основа для синтеза полимеров, не изучены. Наличие в структуре диаминотриазина пиридинового кольца и сопряженного с ним триазинового гетероцикла должно придать полимерам на его основе, помимо термо- и огнестойкости, способность к комплексообразованию, электронную проводимость, водорастворимость и повышенную прочность.

Нами исследованы процессы поликонденсации пиридилгуанаминов с различными бифункциональными мономерами (дикарбоновыми кислотами, дихлоридами, диангидридами, формальдегидом, кротоновым альдегидом), изучены кинетика, механизм процессов и свойства триазиновых полiamидов, полiamинов, полииамидов и триазиноальдегидных смол. Получены термо- и огнестойкие полiamиды

с самозатухающими свойствами [10]. Триазиновые полиамины с ацетиленовыми группировками наряду с термостойкостью обладают полупроводниковыми свойствами [11]. Отмечена перспективность применения пиридилигунаминоформальдегидных [12] и гуанаминокротоновоальдегидных связующих. По ряду показателей (водо-, термостойкость, малая усадка, низкая токсичность, стойкость к растрескиванию и трещинообразованию, комплексообразующая способность) полученные триазиновые связующие превосходят карбамидные смолы. Проведены их испытания в качестве дубителей кожи, модификаторов к карбамидным связующим для укрепления угольных пород. По данным укрупненных испытаний на мебельных фабриках Караганды модифицированные ими карбамидные смолы пригодны в качестве термостойкого клея для облицовывания поверхности древесно-стружечных плит.

На основе пиридилигунамина разработаны способы получения новых бифункциональных триазиновых мономеров [13] (схема 3):

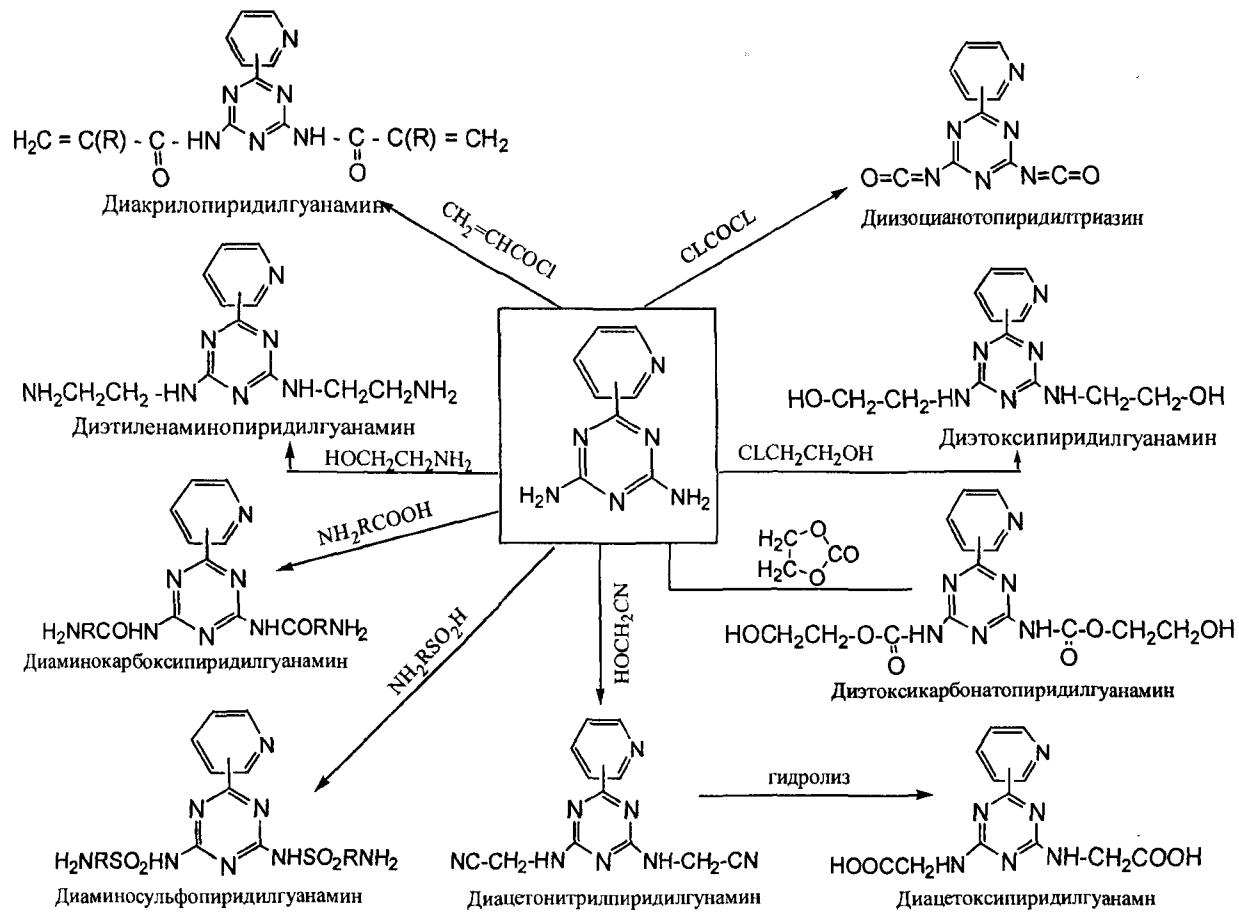


Схема 3. Мономеры на основе пиридилигунамина

Мономеры получены с количественным выходом и представляют высокоплавкие, термостойкие, устойчивые к пламени, растворимые в ДМФА, ДМСО, м-крезоле, в органических и минеральных кислотах соединения. Они могут представить интерес как биологически активные соединения, комплексообразователи, термостойкие и адгезионные добавки к различным полимерам, как мономеры в синтезе поликонденсационных и полимеризационных полимеров.

Проведен цикл исследований по синтезу полимеров на основе кротонового альдегида из отходов ацетальдегидного производства АО «Карбид» [14–20]. До закрытия этого экологически опасного производства вопросы утилизации этих отходов были весьма актуальны.

Высокая реакционная способность кротонового альдегида, обусловленная наличием двух реакционных центров  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ , позволила провести ряд поликонденсационных превращений и получить

квасцовоальдегидную смолу (КАС), поликонденсаты квасцового альдегида с мочевиной (МКС), с мочевиной и формальдегидом (МКФС) или фенолом (ФКС), которые были испытаны в качестве клеев, связующих, сшивающих агентов, модификаторов полимеров.

Полимеризация квасцового альдегида происходит по анионному механизму в присутствии щелочных катализаторов с образованием разнозвенных КАС по схеме 4:

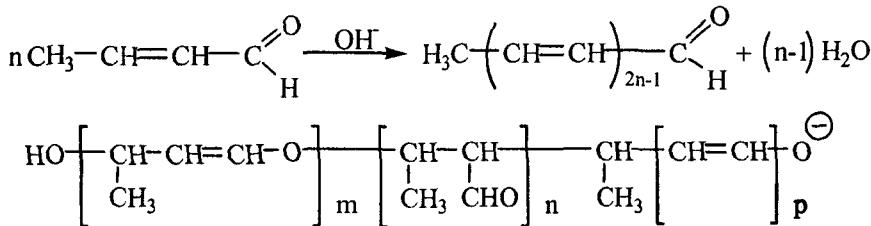


Схема 4. Получение квасцовоальдегидной смолы КАС

Взаимодействие квасцового альдегида с нуклеофильными реагентами (МКС, ФКС, МКФС) происходит по схеме 5, при этом реализуются реакции 1,4- и 1,2-полиприсоединения, а также реакции поликонденсации.

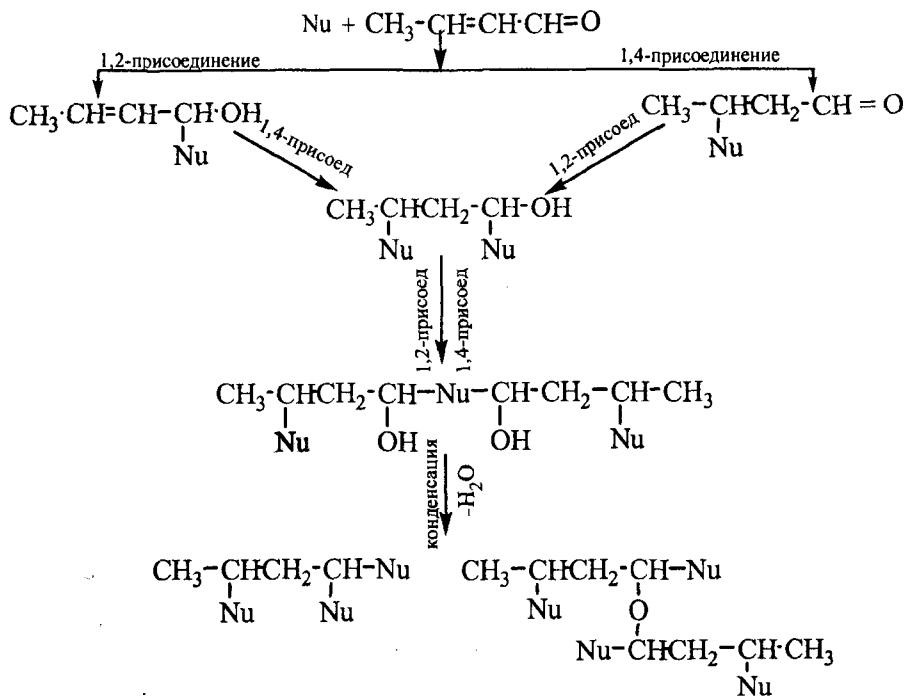


Схема 5. Взаимодействие КА с нуклеофильными реагентами

КАС и его модифицированные аналоги, благодаря наличию альдегидных, гидроксильных и системы сопряженных двойных связей, обладают хорошей адгезией к различным субстратам (бентонит, зола-унос, доменный шлак, отходы металлургического производства, инертная пыль, угольная порода, отходы углеобогащения, древесные стружки). Прочность клеевого шва на разрыв составляла 15–18 МПа, однако водостойкость и термостабильность КАС невелики. Прочность полимернаполненных композиций с КАС на сжатие в зависимости от природы щелочного агента, модификатора и наполнителя и времени выдержки образцов колебалась от 3 до 13 мПа. ФКС и МКС представляют собой термопластичные продукты новолачного типа, отверждаемые в присутствии уротропина при нагревании. Их композиции с наполнителями (стекло, угольная порода, древесина, отходы углеобогащения) обладают достаточной прочностью в пределах 4–6 мПа. Прочность на сжатие модифицированных ими карбамидных связующих в 1,1–2,1 раза выше, а токсичность по содержанию свободного и выделяемого

формальдегида в 1,5–2,0 раза ниже, чем для немодифицированной карбамидной смолы. Полученные олигомеры могут быть использованы в качестве связующего в производстве пресс-порошков, для изготовления лаков.

МКФС содержит шестичленные гетероциклы и является аналогом карбамидных смол, отличаясь от нее большей термо- и водостойкостью, меньшей токсичностью и доступностью. Смолы МКФС смогут найти применение в качестве клеев для стекла, древесины, угольных пород и связующих при изготовлении полимербетонов, ДСП.

Богатейший исходный материал для получения многообразных по назначению и свойствам природно-синтетических полимеров представляют гуминовые кислоты – продукты окислительной переработки углей. Возможность их получения, свойства и применение отражены в многочисленных публикациях [21–25].

Таким образом, показана возможность получения новых полифункциональных мономеров, синтетических и природно-синтетических полимеров на основе продуктов и отходов углепереработки Центрального Казахстана.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кричевский Л.А., Аккулова З.Г., Мустафина Г.А., Кагасов В.М. и др. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1989. № 5. С. 32-36.
2. Аккулова З.Г., Мустафина Г.А. Кричевский Л.А. // Новости науки Казахстана. 1993. №2. С. 25-26.
3. Аккулова З.Г., Мустафина Г.А., Кричевский Л.А. // Новости органической химии и углехимии Центрального Казахстана. Караганда: ИОСУ РК, 1993. С. 139-142.
4. Аккулова З.Г., Мустафина Г.А., Кричевский Л.А. // Новости органической химии и углехимии Центрального Казахстана. Караганда: ИОСУ РК, 1993. С. 142-146.
5. Джаннеписов Р.Д., Аккулова З.Г., Мустафина Г.А. и др. // Изв. АН КазССР. Сер. биол. 1991. № 5. С. 64-68.
6. Авт. свид. СССР № 1541994. 1987. ДСП / Бектурганов Н.С., Аккулова З.Г., Кричевский Л.А., Мустафина Г.А. и др.
7. Аккулова З.Г., Мустафина Г.А. // Деп. КазГосИНТИ № 08-812 от 16.10.98.
8. Аккулова З.Г., Соколова Т.М., Утегенова А.С., Амирханова А.К. // Изв. НАН РК. Сер. биол.-мед. 2005. № 5-6. С. 93-98.
9. Суворов Б.В., Афанасьев Т.А. // Проблемы химии и металлургии Центрального Казахстана. Алма-Ата: Наука, 1985. Т. 3. С. 5-17.
10. Жубанов Б.А., Аккулова З.Г., Байбулова М.С., Афанасьева Т.А. // Высокомол. соед. 1986, Б 28. № 3. С. 225-226.
11. Жубанов Б.А., Аккулова З.Г., Байбулова М.С., Кричевский Л.А. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1989. № 6. С. 38-40.
12. Авт. свид. СССР № 1603738, 1990, ДСП / Аккулова З.Г., Жубанов Б.А., Байбулова М.С., Деобальд В.В.
13. Аккулова З.Г., Байбулова М.С., Афанасьева Т.А. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1989. № 5. С. 40-42.
14. Аккулова З.Г., Карабаева К.У., Жубанов Б.А. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 1997. № 2. С. 45.
15. Жубанов Б.А., Рябова И.Н., Аккулова З.Г. // Доклады НАН РК. 2003. №2. С. 38-42.
16. Рябова И.Н., Аккулова З.Г., Жубанов Б.А., Мустафина Г.А. // Вестник КазНУ. Сер. хим. 2003. № 2(30). С. 221-225.
17. Предпатент РК № 6381, 1994 / Аккулова З.Г., Рябова И.Н., Карабаева К.У.
18. Предпатент РК № 5283, 1994 / Аккулова З.Г., Рябова И.Н., Быкова Т.В.
19. Рябова И.Н. // Изв. АН РК. Сер. хим. 1997. № 2. С. 45.
20. Рябова И.Н., Аккулова З.Г., Жубанов Б.А. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2003. №2. С. 40-44.
21. Аккулова З.Г. // Материалы международной научно-практической конференции «Состояние и перспективные направления развития углехимии». Караганда, 2004. С. 28-34.
22. Джаннеписов Р.Д., Суворов Б.В., Аккулова З.Г., Попова Н.С. и др. Исследования по применению полимерных соединений в борьбе с эрозией почв. Алма-Ата: Наука, 1988. 100 с.
23. Суворов Б.В., Джаннеписов Р.Д., Аккулова З.Г., Кричевский Л.А. и др. // Вестник АН КазССР. 1990. № 1. С. 32-37.
24. Аккулова З.Г., Утегенова А.С., Жубанов Б.А., Жакина А.Х. // Вестник НАН РК. 2004. № 5. С. 8-12.
25. Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Карабаева К.У., Жакина А.Х., Утегенова А.С. // Вестник КазНУ. Сер. хим. 2003. № 2(30). С. 109-111.

#### Резюме

Орталық Қазақстанның көмір өндеу өнімдері және калдықтары негізінде жаңа полифункционалдық мономерлер мен полимерлердің алыну облыстырындағы зерттеулердің шолуы көлтірлген.

#### Summary

The review of research of preparation new polyfunctional monomers and polymers which would be obtained on base of Central Kazakhstan coal treatment products and waste is adduced.

УДК 662. 74:552

Институт органического синтеза и углехимии

Поступила 2.05.06г.