

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису

ГЛАДІЙ АНДРІЙ ІГОРОВИЧ

УДК 66.095.132; 661.742.14

**ОДЕРЖАННЯ МОНОМЕРІВ ДЛЯ ПОЛІКАРБОКСИЛАТІВ НА ОСНОВІ
ГІДРОКСИ(ПОЛІ)АЛКІЛЕНОКСИ(МЕТ)АКРИЛАТІВ**

05.17.04 – Технологія продуктів органічного синтезу

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Науковий керівник

Ятчишин Йосип Йосипович

доктор хімічних наук, професор

Ідентичність всіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:

Вчений секретар спеціалізованої

вченої ради Д 35.052.07



Дзіняк Б.О.

Львів 2016

ЗМІСТ

Перелік умовних скорочень	5
Вступ	7
Розділ 1. Сучасний стан та перспективи одержання полікарбоксилатів і мономерів для їх синтезу	12
1.1.1. Будова та методи одержання полікарбоксилатів для пластифікування бетонів	12
1.1.2. Застосування полікарбоксилатів для зневоднення нафти	19
1.1.3. Застосування полікарбоксилатів як інгібіторів корозії і солевідкладення	22
1.2. Методи одержання гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилатів	27
1.3. Методи прищеплення карбоксильної групи до гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилатів	31
1.4. Методи дослідження кінетики реакцій ацилювання гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилатів фталевим і малеїновим ангідридами	33
1.5. Мета і основні завдання роботи	35
Розділ 2. Об'єкти та методи дослідження	37
2.1. Гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилати, як вихідні речовини для процесів одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот	37
2.2. Методика одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот та дослідження кінетики процесу	38
2.3. Методика аналітичного контролю реакцій ацилювання гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилатів фталевим і малеїновим ангідридами	40
2.4. Методика очищення одержаних мономерів	41
2.5. Обчислення констант швидкості реакцій	42

2.6. Обчислення довірчих інтервалів констант швидкості і енергій активації	44
2.7. Методика одержання полікарбоксилатів	46
2.8. Методика дослідження деемульгуючих властивостей полікарбоксилатів	47
2.9. Методика дослідження протикорозійних властивостей полікарбоксилатів	48
Розділ 3. Дослідження кінетичних закономірностей реакцій ацилювання гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилатів фталевим і малеїновим ангідридами	50
3.1. Дослідження кінетичних закономірностей реакцій некаталітичного ацилювання	50
3.2. Дослідження кінетичних закономірностей реакцій каталітичного ацилювання у присутності триетиламіну	56
3.2.1. Залежність ефективних констант швидкості реакцій від температури	56
3.2.2. Залежність ефективних констант швидкості реакцій від концентрації каталізатора	62
3.2.3. Залежність константи швидкості каталітичного перетворення від концентрації каталізатора і температури	67
3.3. Кінетичний і термодинамічний компенсаційні ефекти	72
Висновки до третього розділу	76
Розділ 4. Розроблення технології одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот	77
4.1. Встановлення оптимальних умов проведення реакцій каталітичного ацилювання гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилатів фталевим і малеїновим ангідридами	77
4.2. Виділення цільових продуктів з реакційної маси та методи їх ідентифікації	91

4.3. Технологічна схема процесу одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот	104
Висновки до четвертого розділу	109
Розділ 5. Дослідження прикладних властивостей полікарбоксилатів	110
5.1. Склад одержаних лабораторних зразків полікарбоксилатів	110
5.2. Дослідження деемульгуючих властивостей полікарбоксилатів	113
5.3. Дослідження протикорозійних властивостей полікарбоксилатів	120
Висновки до п'ятого розділу	126
Висновки	127
Список використаних джерел	129
Додатки	142

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ПК – полікарбонат

ГК – гребінчатий кополімер

СП – суперпластифікатор

ГПАМА – гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилат

ФА – фталевий ангідрид

МА – малеїновий ангідрид

АК – акрилова кислота

КЧ – кислотне число

ГЕМА – 2-гідроксиетилметакрилат

ППА6 – гідроксигексапропіленоксиакрилат

ФА-ГЕМА – етилметакриловий моноестер фталевої кислоти

ФА-ППА6 – гексапропіленоксиакриловий моноестер фталевої кислоти

МА-ГЕМА – етилметакриловий моноестер малеїнової кислоти

МА-ППА6 – гексапропіленоксиакриловий моноестер малеїнової кислоти

ПКСП – полікарбонатний суперпластифікатор

ПМАК – полі(метакрилова)кислота

МПЕГ – метоксиполіетиленгліколь

МПЕГМА – метоксиполіетиленглікольметакрилат

МАК – метакрилова кислота

ПЕГ – поліетиленгліколь

ЕО – етиленоксид

ПАР – поверхнево-активні речовини

ПЕО – поліетиленоксид

ППО – поліпропіленоксид

ПО – пропіленоксид

ГЛБ – гідрофільно-ліпофільний баланс

ПАК – поліакрилова кислота

ТЕА – триетиламін

МГХ – метоксигідрокінон

МНК – метод найменших квадратів

МПК – меркаптопропіонова кислота

ТЕПА – тетраетиленпентамін

ККЕ – кінетичних компенсаційний ефект

ТКЕ – термодинамічний компенсаційний ефект

БА – бутилакрилат

ВСТУП

Одержання нових багатофункціональних мономерів є одним із перспективних шляхів розширення сировинної бази для отримання полікарбоксилатів (ПК), які є новим класом багатотонажних, промислових продуктів технології органічного синтезу. Одержання ПК почалося на початку 1980-х років. Макромолекула ПК – це гребінчатий кополімер (ГК), який переважно складається з довгих бічних поліоксиалкіленових фрагментів і карбоксильних груп (мет)акрилової або малеїнової кислот, які утворюють головний аліфатичний ланцюг. Наявність цих функціональних груп у структурі макромолекули ПК зумовлює їх певні властивості, які дозволяють застосовувати їх як суперпластифікатори (СП) бетону, як компоненти безфосфатних миючих засобів, як антикорозійні консерванти, як компоненти для зневоднення нафти, як інгібітори солевідкладень та ін.

Актуальність теми. Одержання нових мономерів для синтезу промислових ПК, які у своїй макромолекулярній структурі містять додаткові карбоксильні групи, що безпосередньо не прив'язані до аліфатичного полімерного ланцюга є важливим науково-практичним завданням. Наявність реакційноздатних і стерично неекранованих карбоксильних груп у будові ПК змінить їх фізико-хімічні властивості та розширить області практичного застосування.

Найбільш придатними вихідними речовинами для одержання карбоксилвмісних мономерів для ПК з віддаленою карбоксильною групою є гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилати (ГПАМА), оскільки вони промислово доступні.

Наявність гідроксильної групи в кінці поліоксиалкіленового ланцюга молекули ГПАМА дає можливість ввести карбоксильну групу в цю молекулу шляхом взаємодії з дикарбоновими кислотами або їх ангідридами. Ацилювання ГПАМА ангідридами дикарбонових кислот з утворенням (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів дикарбонових кислот є раціональним методом введення карбоксильної групи в ω -положення відносно ненасиченого (мет)акрилового зв'язка молекули ГПАМА. Перевагою цього

методу є висока реакційна здатність ангідридів дикарбонових кислот і відсутність застосування розчинників.

Таким чином, одержання карбоксилвмісних мономерів на основі ГПАМА є актуальним науковим і практичним завданням, вирішення якого дозволить збільшити асортимент ПК та розширити шляхи їх практичного використання як багатофункціональних мономерів та реакційноздатних сполук.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету "Львівська політехніка". Тематика досліджень є складовою частиною наукового напрямку кафедри "Синтез та аналіз нових речовин і матеріалів" (номер державної реєстрації 0113U005264). Результати проведених досліджень стали основою співпраці з НВК "Галичина" та предметом госпдоговірних робіт "Розробка акрилатних полімерів різного функціонального призначення для нафтогазової промисловості" (№0457) та "Розробка полімерних реагентів комплексної дії для нафтогазової промисловості" (№0491), а автор дисертаційної роботи є одним із їх виконавців.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – розроблення основ технології одержання мономерів для ПК на основі ГПАМА та пошук шляхів їх практичного використання.

Відповідно до поставленої мети було визначено такі завдання:

- розробити методику аналітичного контролю реакцій некаталітичного і каталітичного ацилювання ГПАМА ангітридами дикарбонових кислот;
- дослідити кінетичні закономірності реакцій ацилювання ГПАМА ангітридами дикарбонових кислот, зокрема фталевим (ФА) і малеїновим (МА) ангітридами;
- визначити оптимальні умови процесів одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот;
- розробити принципову технологічну схему процесів одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот;

– здійснити випуск експериментальних зразків цих мономерів для дослідницьких випробувань;

– отримати зразки ПК шляхом проведення вільнорадикальної кополімеризації нових мономерів з акриловою кислотою (АК) у водному середовищі за різного співвідношення комономерів і дослідити їхні прикладні властивості та встановити шляхи їх практичного використання.

Об'єкт дослідження – одержання нових (мет)акрилових мономерів для виробництва полікарбонатів.

Предмет дослідження – кінетичні закономірності реакцій некаталітичного і каталітичного ацилювання ГПАМА фталевим і малеїновим ангідридами.

Методи дослідження: кондуктометричне визначення кислотного числа (КЧ), рефрактометрія, ІЧ та ЯМР ^1H спектроскопія, „ботл-тест”, метод потенціодинамічної поляризації.

Наукова новизна одержаних результатів.

– Вперше синтезовано нові реакційноздатні карбоксилвмісні мономери – гексапропіленоксиакрилові моноестери фталевої і малеїнової кислот, отримані без використання органічних розчинників і з майже кількісним виходом;

– запропоновано кінетичну модель для реакцій некаталітичного та каталітичного ацилювання 2-гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) і гідроксигексапропіленоксиакрилату (ППА6) фталевим і малеїновим ангідридами у відсутності розчинників і визначено її параметри;

– вперше синтезовано ПК з віддаленою карбоксильною групою відносно головного аліфатичного ланцюга з використанням одержаних нових мономерів – гексапропіленоксиакрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлено оптимальні умови процесів одержання чотирьох мономерів для ПК: етилметакрилових і гексапропіленоксиакрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот.

Розроблено придатні для промислової реалізації методики одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів дикарбонових кислот з високим виходом і продуктивністю, а саме:

- етилметакриловий моноестер фталевої кислоти (ФА-ГЕМА) з виходом 96,2 % і продуктивністю процесу 1124 г/(л·год);
- гексапропіленоксиакриловий моноестер фталевої кислоти (ФА-ППА6) з виходом 95,1 % і продуктивністю процесу 243 г/(л·год);
- етилметакриловий моноестер малеїнової кислоти (МА-ГЕМА) з виходом 97,9 % і продуктивністю процесу 2190 г/(л·год);
- гексапропіленоксиакриловий моноестер малеїнової кислоти (МА-ППА6) з виходом 95,0 % і продуктивністю процесу 475 г/(л·год).

Розроблено принципову технологічну схему процесу одержання мономерів ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6.

Синтезовано ПК з віддаленою карбоксильною групою відносно основного аліфатичного ланцюга шляхом вільнорадикальної кополімеризації нових мономерів ФА-ППА6 і МА-ППА6 з АК у водному середовищі.

Встановлено, що синтезовані ПК можуть застосовуватись як консерванти для протикорозійного захисту сталевих виробів під час їх транспортування та зберігання, мають добрі деемульгуючі властивості для нафто-водних емульсій та є ефективними пластифікаторами бетонних сумішей, що підтверджено актом впровадження результатів дисертаційної роботи на НВК "Галичина" від 27 жовтня 2015 р. (№ 01-177/01).

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних джерел, загальній постановці завдань досліджень, плануванні й особистому виконанні експериментальних досліджень та узагальненні їх результатів. Планування експерименту та обговорення результатів досліджень здійснювались разом з науковим керівником д.х.н., проф. Ятчишином Й.Й і к.х.н., доц. Цюпком Ф.І. Побудова математичних моделей проводилася спільно з к.т.н., доц.

Полюжином І.П. Внесок автора у вирішенні задач, які виносяться на захист, є основним.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи були представлені та опубліковані в матеріалах міжнародних і всеукраїнських конференцій: ІХ Всеукраїнській конференції з аналітичної хімії (м. Донецьк, 2013 р.); ХІІІ Українській конференції з високомолекулярних сполук (м. Київ, 2013 р.); ІІІ Міжнародній конференції молодих вчених ССТ-2013 (м. Львів, 2013 р.); VІІ Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, 2014 р.); VІІ Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2015» (м. Харків, 2015 р.); VІІ Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, 2015 р.); ХІІІ Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю (м. Дніпропетровськ, 2015 р.); XV науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2015» (м. Львів, 2015 р.).

Публікації. Основні положення та результати дисертаційної роботи опубліковано в 6 наукових статтях у фахових виданнях України, з них 3 статті у виданнях України, які внесені до міжнародних наукометричних баз даних та 8 збірниках матеріалів міжнародних і всеукраїнських наукових конференцій. Перелік публікацій наведено в авторефераті.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з переліку умовних скорочень, вступу, основної частини (п'ять розділів), висновків, списку використаних джерел літератури (118 найменувань), 1 додатку. Зміст основної частини викладений на 128 сторінках друкованого тексту, містить 20 таблиць, 53 рисунки. Загальний обсяг дисертації 142 сторінки.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІКАРБОКСИЛАТІВ І МОНОМЕРІВ ДЛЯ ЇХ СИНТЕЗУ

Сучасний етап розвитку різноманітних областей хімії і хімічної технології характеризується використанням багатофункціональних мономерів певної будови з наперед заданим набором фізико-хімічних характеристик. Одержання ПК на основі таких багатофункціональних мономерів займає важливе місце поряд з іншими класичними напрямками технології продуктів органічного синтезу, а їх використання як СП бетону вирішує практичні проблеми у будівництві [1].

Характерною особливістю будови макромолекул промислових ПК є наявність карбоксильних груп та поліоксиалкіленових фрагментів, які водночас забезпечують антикорозійні і деемульгуючі властивості додатків, які широко застосовують в нафтогазовій промисловості [2]. Враховуючи це, синтез мономерів з віддаленою карбоксильною групою в ω -положенні відносно ненасиченого зв'язка і наявністю поліоксиалкіленових фрагментів дозволить застосовувати такі мономери у різних галузях промисловості та підвищити антикорозійні властивості додатків на їх основі. Водночас, поява віддаленої карбоксильної групи у структурі ПК дає можливість їх подальшого модифікування лугами та амінами з одержанням полімерів з наперед заданими властивостями.

Для цього здійснено огляд літератури за будовою і методами синтезу ПК як додатків для бетонних сумішей і для нафтогазової промисловості з метою встановлення промислово доступних вихідних речовин для одержання таких багатофункціональних карбоксилвмісних мономерів.

1.1.1. Будова та методи одержання полікарбоксилатів для пластифікування бетонів

Найбільш значимим поштовхом у розвитку будівельної галузі за останні 70 років, зокрема технології бетону, є винахід суперпластифікаторів (СП) у 1936 році [3]. В сьогоденні СП можна класифікувати на 4 абсолютно різні класи:

поліконденсати, ПК, "молекули малих розмірів" і біополімери. Серед цих чотирьох класів СП саме ПК є найбільш досліджуваним, комерційно- і промислово затребуваним продуктом. Згідно оцінок експертів [4] у 2011 році світовий обсяг застосування ПК для одержання бетону склав 2,4 млн. тон рідиноподібних продуктів з 20%-ною масовою концентрацією активної речовини. За даними [5] з початку 2010 року найбільшим ринком збуту ПК є Китай, загальна частка споживання яких складає 40 % з річним обсягом 1,27 млн. тон.

Згідно патентних даних [6], вперше ПК як новий клас СП були одержані у 1981 році в Японії і згодом введені на японський ринок під торгівельною назвою "FC 600" [7]. За порядком введення на світовий ринок, ПК як окремий клас СП займають друге місце після сульфанілфенолоформальдегідних поліконденсатів [8].

Основною структурною особливістю макромолекул ПК є розгалуженість їхньої будови. Наявність основного аліфатичного полімерного ланцюга і періодично розгалужених бічних ланцюгів дає можливість класифікувати цей тип полімерів як гребінчаті. Так звана "просторова активність" бічних розгалужень підвищує диспергування суспендованих часток цементної суміші, внаслідок чого ПК є кращими пластифікаторами, ніж поліконденсати [9]. Загальна структура молекул ПК має політропний характер як за природою початкових мономерів так і за молекулярно масовим розподілом. Хуей та ін. [10] за хімічною будовою запропонували класифікувати ПК на два типи: поліакрилатні і полімалеїноангідридні. Ця класифікація не є вичерпною і ґрунтується на тому, що основними структурними елементами основного ланцюга в ПК є АК та її похідні або МА, мольна частка яких перевищує 50 %. Стосовно будови бічного ланцюга молекули полікарбоксилатних суперпластифікаторів (ПКСП), одержання яких було здійснено на початку 2000-х років, згідно загальноприйнятої класифікації можна виділити основні типи промислово доступних ПКСП: "МРЕГ-тип" [11], "АРЕГ-тип" [12], "VРЕГ-тип" [13], "ІРЕГ-тип" [14], "НРЕГ-тип" [15], "ХРЕГ-тип" [16] і "РААМ-тип" [17]. Хімічна будова розглянутих типів ПКСП наведена на рис. 1.1.

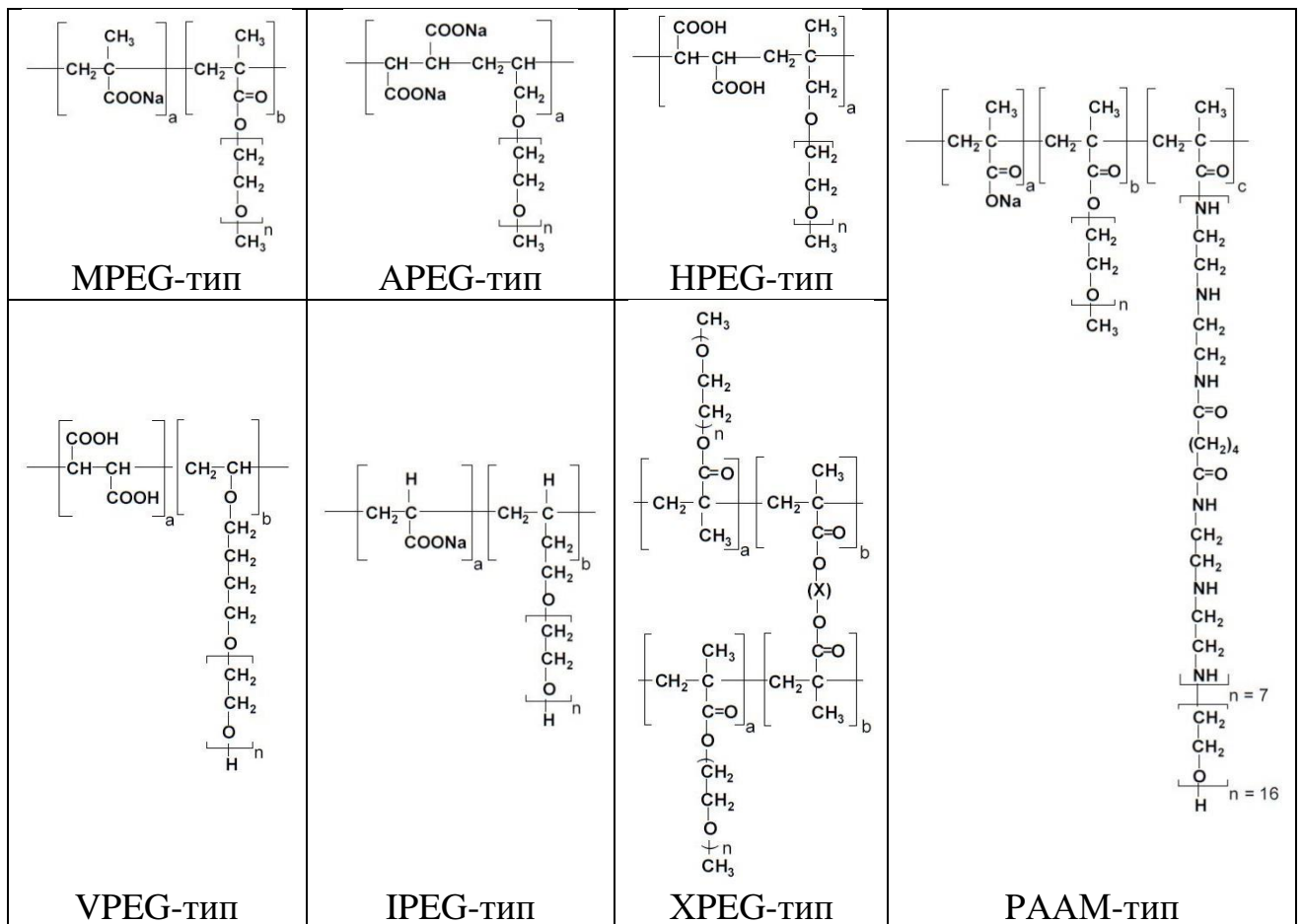


Рис. 1.1. Різновиди ПКСП [18]

ПКСП "МРЕГ-типу" (рис. 1.1) – найдоступніші промислові ПКСП, які одержують двома методами. Перший метод – це естерифікація полі(метакрилової) кислоти (ПМАК) метоксиполіетиленгліколем (МПЕГ) з використанням кислотних каталізаторів (п-толуолсульфо кислота) та відгонкою води з азеотропоутворюючим розчинником або ж вакуумуванням [11]. Другий метод – це вільнорадикальна кополімеризація ω-метоксиполіетиленглікольметакрилових (МПЕГМА) макромономерів з метакриловою кислотою (МАК) у водному середовищі [19].

Особливістю естерифікаційного методу (рис. 1.2) є утворення молекул гребінчастої структури з високою регулярно-статистичною однорідністю, що було підтверджено гель-проникаючою хроматографією. Основним недоліком методу естерифікації є тривалий час реакції, доволі мала ефективність кислотних каталізаторів, а також низька конверсія ПМАК. Очевидно, причиною проблеми є стеричний фактор, який зумовлює малу швидкість процесу ацилювання МПЕГ.

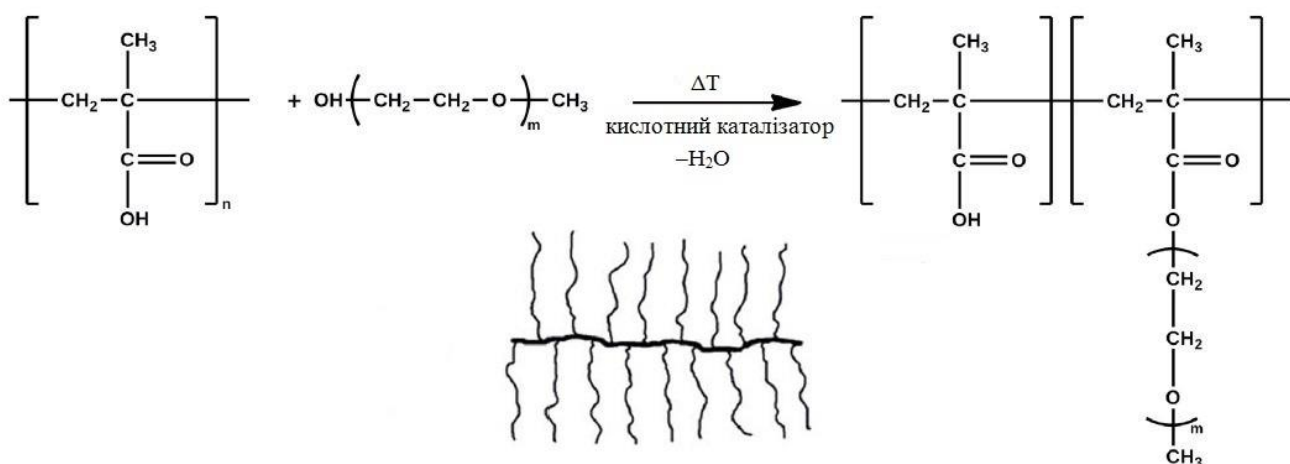


Рис. 1.2. Схема одержання ПКСП "МРЕГ-типу" методом естерифікації

Практичне розв'язання даної проблеми запропоновано Ланге і Планком у роботі [20], де проведення реакції переестерифікації полі(метилметакрилату) з МПЕГ за аналогічних умов підвищує конверсію за початковими реагентами, оскільки, утворений метанол легше забрати з реакційної маси, ніж воду і цим зсунути рівновагу процесу в бік утворення продукту. Основним недоліком запропонованого способу є вища ціна полі(метилметакрилату) у порівнянні з ПМАК і необхідність гідролізу не конвертованих метильних груп після процесу переестерифікації.

До переваг вільнорадикального кополімеризаційного методу одержання ПКСП "МРЕГ-типу" (рис. 1.3) слід віднести легкість реалізації і контролю експлуатаційних характеристик одержаних полімерів, що забезпечується вибором типу та оптимального співвідношення мономерів і регулювання довжини ланцюга з використанням агентів обриву полімеризації (меркаптани, металілсульфоокислота чи гіпофосфіт). Реакційна здатність мономерів у вільнорадикальних процесах суттєво залежить від того у якій формі – молекулярній чи іонній перебувають ці мономери, що визначається величиною рН реакційного середовища. Слід зазначити, що деякі макромономери можуть мати вищу реакційну здатність, аніж МАК. Цими факторами різної реакційної здатності спричинена нерівномірність мікрополімеризаційних процесів з початку і до завершення синтезу ПК, що знижує частоту приєднання бічного ланцюга у молекулі отриманого ПК в часі з утворенням градієнтних кополімерів.

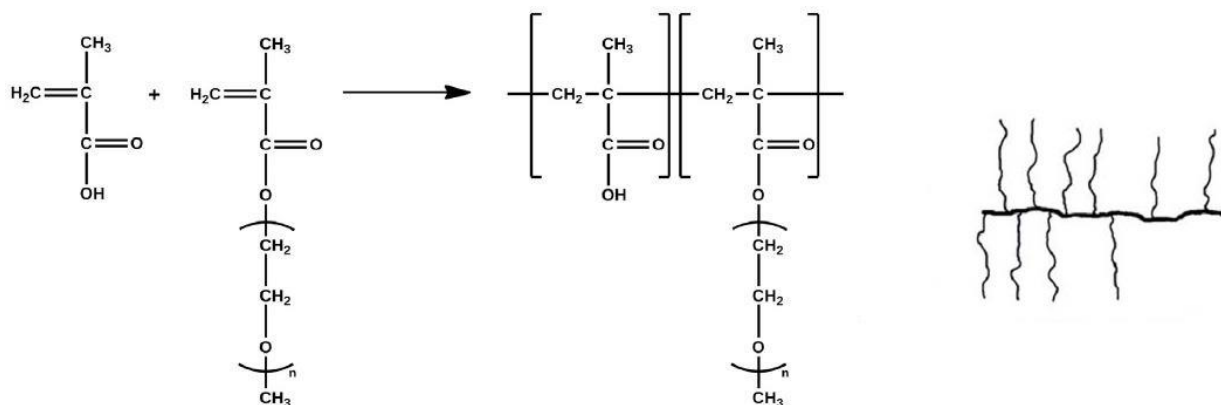


Рис. 1.3. Схема одержання ПКСП "МРЕГ-типу" методом вільнорадикальної кополімеризації

Поурчетом та ін. [21] встановлено, що градієнтні ПК здатні до сильнішого сорбування на частках цементу, що, ймовірно, зумовлено градацією величини аніонних блоків за довжиною ланцюга макромолекули ПК. Градієнтні ПК мають меншу спорідненість до іонів SO_4^{2-} , тобто характеризуються вищим показником сульфатної стійкості. Перспективність градієнтних ПК в порівнянні з регулярно-статистичними зумовлена їх меншим поглинанням компонентами бетонної суміші, що покращує економіку їх застосування.

Під час одержання ПК двома вищезазгаданими методами слід враховувати вміст домішки поліетиленгліколю (ПЕГ) у МРЕГ. Присутність ПЕГ призводить до зшивання молекул ПМАК за естерифікаційного методу одержання ПК. Як відомо, такі зшиті макроструктури ПК характеризуються дуже поганими дисперсійними властивостями і не можуть застосовуватися як СП [22]. Також, присутність домішок ПЕГ на стадії синтезу МРЕГМА веде до утворення диестерів, тим самим генеруючи зшиті ПК за методом вільнорадикальної кополімеризації. Технологічна реалізація вилучення домішки ПЕГ з комерційного МРЕГ не є економічно виправданою. Встановлено [22], що у випадку одержання ПК домішка ПЕГ у початкових реагентах має бути в межах до 1 % мол. Вміст ПЕГ вже на рівні 4 % мол. призводить до значного зниження ефективності синтезованих ПК як ПКСП.

В основі методів одержання інших типів ПКСП (рис. 1.1) є такі ж принципи, як для ПКСП "МРЕГ-типу". Основною відмінністю методів їх одержання є

використання макромономерів певної структури у процесі синтезу ПК, що зумовило їх вищенаведену класифікацію. Водночас, згідно [12] процес вільнорадикальної кополімеризації можна проводити як у водному середовищі так і в масі.

Для одержання ПКСП "APEG-типу" (рис. 1.1) основними макромономерами є α -аліл- ω -метоксиполіетиленгліколь або α -аліл- ω -гідроксиполіетиленгліколь і АК як основний мономер. Особливістю будови молекули ПКСП "APEG-типу" є строга альтернативна послідовність структурних фрагментів, оскільки алілетерні макромономери не гомополімеризуються внаслідок мезомерної стабілізації. Мезомерна стабілізація супроводжується значним зменшенням реакційної здатності алілових етерів, що призводить до низьких значень конверсії мономерів. Застосування вільнорадикального методу одержання ПКСП "APEG-типу" в масі є ефективним за довжини бічного ланцюга до рівня 34 ланок етиленоксиду (EO). Одержані кополімери характеризуються високою в'язкістю і 100%-ним сухим залишком, а для їх подальшого використання готують 60%-ний водний розчин.

Застосування методу вільнорадикальної кополімеризації у водному середовищі, як правило, веде до утворення молекул ПКСП "APEG-типу" зірчастої будови, довжина аліфатичного ланцюга яких зазвичай не перевищує 10 мономерних фрагментів. Було встановлено, що "зірчасті молекули ПК" демонструють належні диспергуючі властивості одержаних ПК. Недоліком методу полімеризації алілових етерів у водному розчині є значна тривалість процесу, низькі значення конверсії мономерів і низька концентрація ПК в кінцевому розчині. Проблемою застосування перших синтезованих зразків ПКСП "APEG-типу" став ефект "затримки пластифікування". Він полягає у підвищенні в'язкості бетонної суміші після її різкого зниження впродовж перших 30 хв пластифікування. Такий вплив ПК є небажаним, оскільки веде до передозування ПК і до зниження в'язкості бетону. Як приклад, вирішенням цієї проблеми є метод включення у структуру ПК специфічних комономерів, зокрема стиролу [23]. Одержані стирольні спейсери модулюють конформаційну гнучкість макромолекули ПК забезпечуючи їй виражену жорсткість. Вимірювання часу

адсорбції для таких модифікованих ПКСП "АРЕG-типу" показало, що вони швидше адсорбуються цементною сумішшю, що забезпечує усунення ефекту "затримки пластифікування".

Одним із основних макромономерів вільнорадикального кополімеризаційного методу одержання ПКСП "VPEG-типу" (рис. 1.1) у водному середовищі є, наприклад, вініловий етер 4-гідроксибутилполіетиленгліколю [13] і МА або АК. Недоліком методу є термічна нестійкість макромономера, що визначає допустиму температуру проведення процесу полімеризації, яка має бути $< 30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Проведення полімеризації за таких низьких температур можливе з використанням низькотемпературних ініціаторів. Перевагою технології одержання таких ПК є використання вінілового макромономера, реакційна здатність якого є значно вищою у порівнянні із аліловими етерами.

ПКСП "IPEG-типу" (рис. 1.1), які іноді також називають ПКСП "TPEG-типу" одержують кополімеризацією ізопренілоксиполіетиленгліколевого етеру як макромономера і, наприклад, АК [14]. В останні роки цей тип ПКСП набув значної популярності через добрі пластифікаційні властивості, які часто є вищими, ніж для решти відомих типів ПКСП, а також через перевагу технології їх одержання внаслідок простоти синтезу з використанням вільнорадикальної кополімеризації. Основним недоліком одержаного ПК є його схильність до розкладання з утворенням ізопрену, води і гліколю. У патенті [24] запропоновано спосіб запобігання розкладу ПКСП "IPEG-типу", який полягає в тому, що одержані партії ПК не повинні зберігатися в масі, а у вигляді водного розчину.

При одержанні ПКСП "HPEG-типу" (рис. 1.1) також застосовують метод вільнорадикальної кополімеризації у водному середовищі. Основними компонентами полімеризаційної суміші є α -металіл- ω -метоксиполіетиленгліколь або α -металіл- ω -гідроксиполіетиленгліколь як макромономери і, наприклад, АК [15]. Перевагою методу одержання цього типу ПКСП є низька температура процесу кополімеризації. Згідно патентних даних [25] перебіг процесу полімеризації забезпечується за кімнатної температури, що стало причиною впровадження розробленої технології з початку 2013 року (переважно в Китаї).

У відповідності до розробленої теорії [26], економічність дозуванням ПКСП безпосередньо залежить від здатності індивідуальної молекули ПК до покриття якомога більшої площі поверхні цементу: чим більша площа покритої поверхні цементу молекулою ПК – тим менша питома витрата ПКСП. Для підтвердження запропонованої концепції авторами роботи [16] було синтезовано так звані ПКСП "ХРЕГ-типу" (рис. 1.1). Молекула ПКСП "ХРЕГ-типу" – це частково зшита молекула на основі естерів, зокрема ПЕГ і МАК або МА. Було встановлено, що частково зшита структура молекул таких полімерів підвищує їх дисперсійні властивості. Окрім цього, у патенті [27] запропоновано використовувати у якості ПКСП гіперрозгалужені і дендритні полікарбоксилатні полігліцероли. Як виявилось, перехід до гіперрозгалуженої будови молекули ПК не значно підвищив дисперсію цементу в порівнянні зі звичайними ПКСП. Таким чином, одержання гіперрозгалуженого типу ПКСП потребує подальшого тонкого налаштування їх синтезу, однак, водночас є цікавим підходом у вирішенні основної проблеми застосування ПКСП – сумісності системи "бетон – СП".

ПКСП "РААМ-типу" – це різновид ПК у яких структура молекул принципово відрізняється від решти типів ПК. Так, з рис. 1.1 бачимо, що молекула ПКСП "РААМ-типу" – це гребіньчата цвіттеріонна молекула, бічні розгалуження якої складаються з поліамідоамінних і поліетиленоксидних сегментів порівняно з традиційними ПК, в основі бічного ланцюга яких є виключно поліетиленоксид (ПЕО) або поліпропіленоксид (ППО). В патенті [17] наголошується, що основною перевагою використання ПКСП "РААМ-типу" є значне зниження кількості води у рецептурі цементної суміші, водо-цементне співвідношення якої приймає критичні значення і не перевищує 0,12. Недоліком таких ПКСП є саме складніша структура молекули, що підвищує витрати на їх одержання.

1.1.2. Застосування полікарбоксилатів для зневоднення нафти

Як відомо, гравітаційне відокремлення водної фази за підвищених температур у присутності деемульгаторів є найпоширенішою технологією деемульгування нафто-водяних емульсій [28]. Невпинні спроби підвищення

ефективності деемульгаторів з початку 1920 років до сьогодні призвели до розширення їх асортименту і складності класифікації. Згідно [29], на основі хімічної будови гідрофільних груп існуючі промислові деемульгатори поділяються на 4 класи: аніоноактивні, катіоноактивні, неіоногенні і амфотерні. Водночас, одночасне поєднання наведених чотирьох класів деемульгаторів приводить до підвищення ефективності деемульгування, про що наголошено в роботі [30].

Досвід роботи з використанням поверхнево-активних речовин (ПАР) показав високу активність неіоногенних деемульгаторів [31]. Неіоногенні деемульгатори є більш хімічно інертні порівняно з аніоноактивними та катіоноактивними деемульгаторами, добре розчиняються у воді або нафтовій фракції, не реагують з солями, тому є гнучкіші у використанні. Ефективність деемульгування неіоногенними деемульгаторами перебуває в меншій залежності від якості нафти і складу пластових вод, ніж дія іоногенних деемульгаторів. У разі використання неіоногенних деемульгаторів в процесах електрохімічного способу зневоднення і знесолення їх ефективність зростає в декілька разів [31].

Найпоширенішими типами неіоногенних деемульгаторів є поліалкоксилатні блочні кополімери і похідні естерів, оксиалкільовані алкілфенолальдегідні смоли, поліоксиалкільовані поліоли або гліцидилестери, поліамінполіалкоксилати і зв'язані з ними катіонні полімери, похідні карбаматів і поліалкоксилатів, гіперрозгалужені і вінілові полімери [32]. Як бачимо, переважна більшість типів неіоногенних деемульгаторів у будові молекул містять поліоксиалкіленові фрагменти.

Поліалкоксилати можна одержати шляхом розкриття циклу ЕО, пропіленоксиду (ПО), бутиленоксиду або тетрагідрофурану з використанням різноманітних основ (амін, спирт тощо). Водночас, ЕО і ПО є найбільш часто застосовуваними алкіленоксидами, що пов'язано з їх більш низькою ціною в порівнянні з бутиленоксидом чи тетрагідрофураном. Основна перевага використання алкіленоксидів – зміна гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ) і молекулярної маси молекул неіоногенних деемульгаторів та можливість вибору

основи, до якої безпосередньо здійснюється прищеплення. Таким чином, можна одержувати ряд продуктів з різноманітними боковими поліоксиполіалкіленовими ланцюгами із різними коефіцієнтами розподілу і міжфазної активності.

Ефективність неіоногенних деемульгаторів залежить як від ГЛБ так і від абсолютних значень молекулярних мас поліоксиполіалкіленових блоків в макромолекулі [33]. За умови постійності співвідношення складу і молекулярної маси молекули деемульгатора, підвищення розгалуженості будови молекули збільшує його ефективність, що доведено в роботі [34]. Таку підвищену розгалуженість будови молекул мають саме гіперрозгалужені і вінілові неіоногенні деемульгатори.

Існує доволі велике різноманіття високо функціональних, гіперрозгалужених полімерів у якості деемульгаторів. Згідно патентних даних [35], такими гіперрозгалуженими деемульгаторами є гіперрозгалужені полікарбонати, гіперрозгалужені поліефіри, гіперрозгалужені поліуретан-полісечовини, гіперрозгалужені полісечовини, гіперрозгалужені поліаміди, гіперрозгалужені поліефіраміни і гіперрозгалужені поліефіраміди. Наведені речовини функціонують як деемульгатори для руйнування як прямих так і зворотних нафто-водних емульсій [36-38].

Також існує значна кількість вінілових полімерів, які були заявлені у якості деемульгаторів. Особливістю будови молекул вінілових деемульгаторів є наявність гідрофільної і гідрофобної частини, будова яких наведена на рис. 1.4.

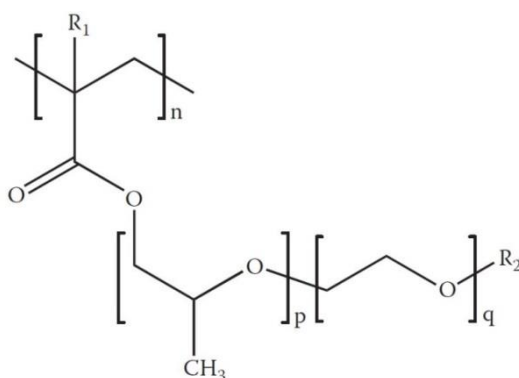


Рис. 1.4. Полімерні деемульгатори на основі алкілполіалкоксилатметакрилового естеру ($R_1 = \text{H}$ або CH_3 , $R_2 = \text{H}$ або алкіл)

Одержання цього типу ПАР (рис. 1.4) відбувається за допомогою кополімеризації вінілових мономерів, зокрема МАК або МА, ГЕМА або металівого спирту і подальшого алкоксилування ЕО і ПО за присутності основ (лугів). Альтернативою наведеного методу одержання вінілових деемульгаторів є одержанням нових макромономерів шляхом взаємодії МАК або МА з багатьма існуючими класами поліалкоксилатів. Одержані макромономери можна піддавати подальшій кополімеризації або прищеплювати до готових полімерів [39-43]. Патентні дані [44] свідчать, що кополімеризація суміші гідрофільних етоксильованих і гідрофобних метакрилових естерів приводить до одержання ефективних деемульгаторів.

Введення гідрофобних груп у будову молекули вінілових деемульгаторів забезпечується шляхом використання карбоксилатних або акрилатних естерів [45]. Кополімеризація макромономерів, які одержують методом естерифікації алкільних поліалкоксилатів, наприклад $C_6H_{13}(EO)_6OH$ з метакриловою кислотою дозволяє одержати ефективні деемульгатори [46]. Деемульгатори такого типу забезпечують швидке розшарування водного шару, низький залишковий вміст води, мінімальний вміст або повну відсутність проміжного шару, чисту водну фазу і низький залишковий солевміст в органічній фазі. Кополімери, що містять набір різних вінілових мономерів з ароматичними, олеофільними, іонізованими і гідрофільними групами також є ефективними деемульгаторами, про що заявлено в патентах [47, 48].

1.1.3. Застосування полікарбоксилатів як інгібіторів корозії і солевідкладення

Найпростішим та найменш ресурсо- і енергозатратним методом боротьби з корозією обладнання і запобігання солевідкладення у нафто-хімічній промисловості є використання антикорозійних додатків і антискалантів – речовин, які запобігають кристалізації малорозчинних сполук, а також руйнують і диспергують утворені кристали.

Згідно класифікації [49] інгібітори корозії поділяють на 4 класи: пасивуючі (анодні), катодні, парофазові (леткі) і плівкоутворювальні. Для захисту нафтових,

газоконденсатних і газовидобувних ліній трубопроводів, середовище в яких по суті є анаеробним, в основному використовують плівкоутворювальні інгібітори корозії. За своєю природою – це полімерні сполуки, які вважаються найефективнішими інгібіторами корозії.

ПК – це тип полімерного класу інгібіторів корозії, який за природою є слабким кислотним поліелектролітом. Найдоступнішими і найпростішими представниками інгібіторів корозії полікарбоксилатного типу є поліакрилова кислота (ПАК), полімалеїнова кислота, похідні АК тощо. Корозійне інгібування різними полімерами аніонного типу, зокрема похідними ПАК, похідними полімалеїнової кислоти і ПАК було досліджене у роботі [50]. Авторами встановлено, що аніонні полімери, які містять карбоксильні групи, функціонують як інгібітори корозії. Дослідження інгібування корозії цинку у лужному середовищі за присутності в розчині ПМАК і кополімеру малеїнової кислоти і стиролу проведені авторами роботи [51]. Результати досліджень показали, що інгібування корозії цинку у водному середовищі за присутності кополімеру є вищим, аніж за присутності ПМАК. Також встановлено, що інгібування корозії низькомолекулярним кополімером є ефективнішим, ніж високомолекулярним.

Для слабких карбонових кислот, згідно міркувань Шехтера і Крейна [52], хемосорбційні фази утворюються перш за все на негативно заряджених катодних ділянках металу, який кородує (рис. 1.5).

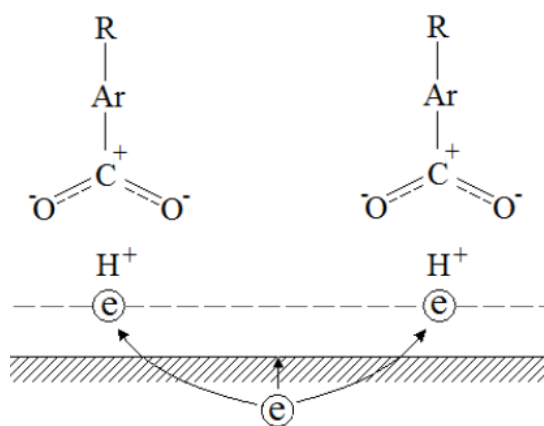


Рис. 1.5. Схема хемосорбційної взаємодії слабких органічних кислот з катодною ділянкою поверхні металу

Утворені комплекси екранують велику поверхню металу від корозійних агентів, які присутні в розчині, що і пасивує інгібування процесу корозії.

Відомі консерваційні матеріали переважно одержують з відходів переробки нафти і після консервації для очищення поверхні металевих виробів від них необхідно застосовувати знежирювальні композиції на основі органічних розчинників, які забруднюють навколишнє середовище. Оскільки ПК є водорозчинними плівкоутворювачами, тому їх усунення з поверхні металу не вимагає використання токсичних розчинників [53]. Відомо [54-56], що карбоксилати мономерного типу є ефективними інгібіторами корозії сталі, а їх захисний ефект можна збільшити через поєднання з азолами, зокрема бензотриазолом. Азоли схильні до сильнішої адсорбційної взаємодії з поверхнею оксиду металу порівняно з карбоксилатами [55], доповнюючи таким чином захисну дію останніх і спричиняючи зростання сумарного протикорозійного ефекту. Огляд попередніх років [57] показав, що застосування ПК як інгібіторів корозії є одним із ефективних і перспективних методів захисту металів.

Основною перевагою полімерних інгібіторів корозії ПК типу є можливість застосування їх як антискалантів відкладення малорозчинних сполук. У працях [58-61] доведене значне інгібування ПАК процесів кристалізації $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, CaCO_3 і CaF_2 у порівнянні з ди-, три- і полікарбоновими кислотами. Дослідження можливості застосування кополімерів на основі ПАК, АК і полімалеїнової кислот як альтернативних інгібіторів корозії щодо існуючих фосфоровмісних сполук проводилися в роботах [62, 63]. Результати досліджень показали, що такі полімери з густо прищепленими карбоксильними групами вздовж аліфатичного полімерного ланцюга здатні до інгібування осадження малорозчинних солей кальцію, зокрема CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і CaCO_3 .

Як показано у роботі [64], одним із ключових факторів, який визначає ефективність ПК як інгібітора солевідкладень, є його молекулярна маса. Автором проведені дослідження щодо впливу ПАК різної молекулярної маси (від 900 до 250000 г/моль) на швидкість відкладення CaSO_4 у вигляді накипу на теплообмінних поверхнях та $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і CaF_2 з водних розчинів. Отримані

результати аналізу на основі сканувальної електронної мікроскопії свідчать, що структура кристалів гіпсу за наявності ПК є сильно модифікованою, а ПАК з молекулярною масою 2000 г/моль проявляє найвищу інгібуючу здатність солевідкладення. Також встановлено, що ПАК з молекулярною масою 2000 г/моль проявляє значно вищу інгібуючу дію, ніж загальновідомі гексаметафосфонати і фосфонати. Проведені дослідження у роботі [65] щодо контролю осадження CaSO_4 поліакриловою кислотою і ПМАК такої ж молекулярної маси встановили, що ПАК проявляє вищу інгібуючу здатність, ніж ПМАК.

Аналіз інформації, яка представлена в роботі [66] показує, що основними механізмами дії різноманітних інгібіторів солевідкладення, зокрема інгібіторів полікарбоксилатного типу є пороговий ефект, характерний для фосфонатних реагентів та полімерних сполук низької молекулярної маси, а також деформаційний ефект та ефект диспергування, властивий полімерним реагентам більш високої молекулярної маси із різними функціональними групами. Авторами зроблений висновок, що реагенти, які діють за пороговим та деформаційним механізмами здатні виступати ефективними інгібіторами кристалоутворення, в той час як реагенти, що проявляють ефект диспергування, запобігають появі відкладень сполук Si, Fe і Mn та колоїдних частинок.

Слід зазначити, що для запобігання відкладенню сполук Si, Fe і Mn, інгібітори солевідкладень, яким властивий пороговий ефект і реагенти із деформаційними властивостями переважно є неефективними. Вказується [67, 68], що це пов'язано з тим, що такі сполуки перш за все запобігають процесам утворення та росту кристалів, а відкладені сполуки Si мають аморфну будову. У роботі [69] наголошується на неефективності стабілізуючої дії монофункціональних ПК, зокрема ПАК, щодо іонів заліза і низькому диспергуванню сполук марганцю. Авторами також доведено, що ступінь інгібування процесу відкладання оксиду/гідроксиду Fe і Mn інгібіторами солевідкладення полікарбоксилатного типу сильно залежить від хімічної будови і кількості доданого ПК. Встановлено [69], що включення кислотних груп і

неіоногенних фрагментів у структуру макромолекули ПК значно підвищує дисперсійні властивості ко- і терполімерів на основі АК. Як виявилось, найбільш ефективним інгібітором відкладення оксиду/гідроксиду Fe і Mn є терполімер на основі АК, 2-акриламідо-2-метилпропансульфоїкислоти і сульфованого стиролу (рис. 1.6а).

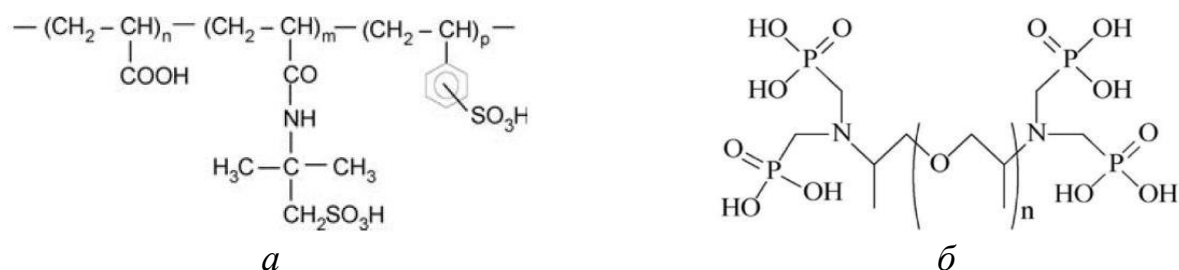


Рис. 1.6. Хімічна будова найефективніших карбоксил- і поліоксикалієновмісних інгібіторів солевідкладення

Приклади промислових інгібіторів корозії з неіоногенними поліоксикалієновими фрагментами є загальновідомі [70, 71]. В основному це фосфатні естери, які є добрими плівкоутворювальними інгібіторами корозії. Їх одержують шляхом взаємодії спиртів або алкілфенолів, чи їх алкоксильованих похідних з фосфатуєчими агентами.

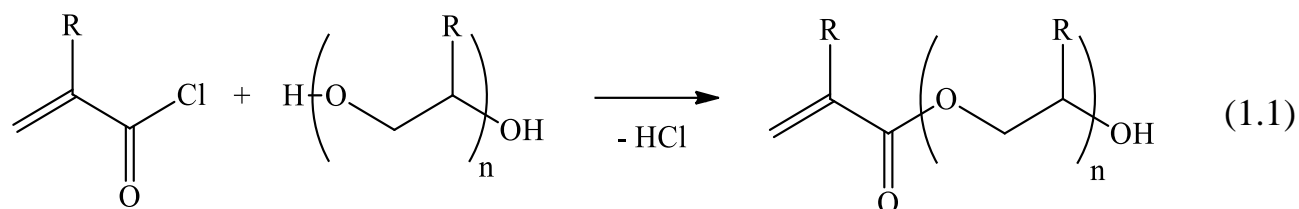
Високу ефективність порівняно з існуючими фосфонатами демонструє відносно новий інгібітор – поліамінополіетерметилефосфорна кислота під аббревіатурою "РАРЕМР" (рис. 1.6б). Хоча є мало інформації про його застосування, однак наявні дані вказують на дуже високу ефективність цієї сполуки як інгібітора утворення кристалів сульфатів та карбонатів лужноземельних металів, сполук Fe, Mn і Zn [72, 73]. "РАРЕМР" також демонструє досить високу, порівняно з іншими фосфонатними реагентами, ефективність як дисперсант та інгібітор утворення силікатного фоулінгу [72]. Така одночасна активність "РАРЕМР" як проти утворення відкладень солей кальцію, так і проти відкладень кремнію згідно міркувань авторів роботи [66] пояснюється суміщенням у структурі молекули інгібітора фосфонатних функціональних груп із полімерною будовою молекули. Таким чином, "РАРЕМР"

проявляє не лише пороговий ефект, який властивий для фосфонатних реагентів, про що було сказано вище, але й ефект диспергування [74].

1.2. Методи одержання гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилатів

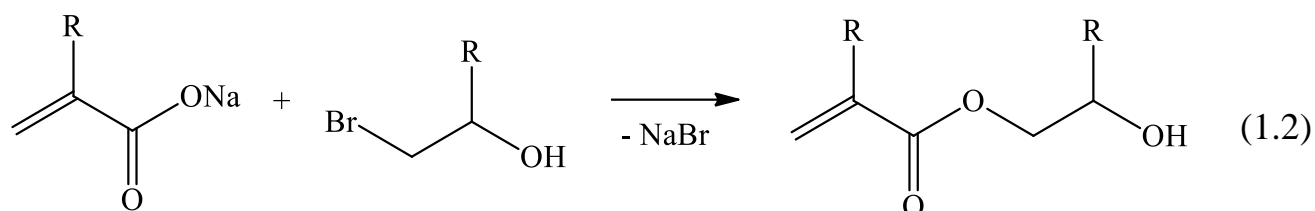
Методи одержання ГПАМА залежно від доступності сировини, заданої довжини оксиалкіленового фрагмента і умов синтезу можна поділити на лабораторні і промислові. Лабораторні методи дозволяють одержувати ГПАМА зі строго заданою довжиною (полі)оксиалкіленового фрагмента, в той час, як для промислових методів спостерігається певний діапазон за його довжиною.

Одним із лабораторних методів одержання ГПАМА є взаємодія хлорангідридів (мет)акрилових кислот і (полі)алкіленоксидів за схемою (1.1).



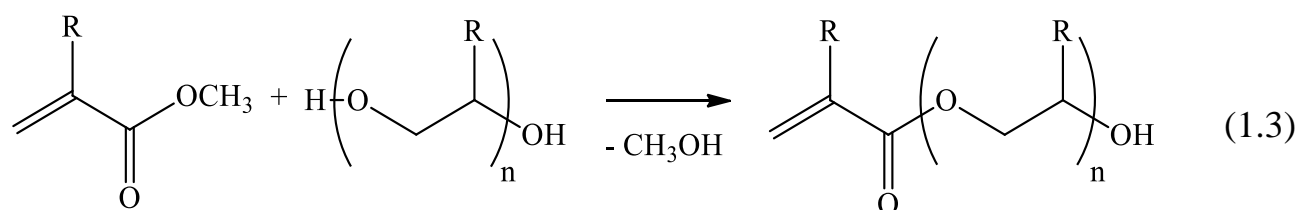
Недоліками методу є використання агресивних хлорангідридів, необхідність проведення реакції в розчиннику і значна тривалість процесу. Вперше отримати цим методом 2-гідроксиетилакрилат з виходом 63...68 % із використанням 50%-ного хлороформного розчину хлорангідриду АК за температури 35...40 °С впродовж 1 год вдалося авторам роботи [75] у 1952 році. Згідно даних роботи [76], щоб одержати ГПАМА із майже кількісним виходом на основі ПЕО з молекулярною масою 2000 г/моль, необхідно протікання реакції впродовж 24 год за температури 50 °С в середовищі толуолу.

Інший лабораторний метод одержання ГПАМА запропоновано у роботі [75], який полягає у взаємодії солей лужних металів (мет)акрилових кислот і алкіленбромгідринів за схемою (1.2). При цьому одержано 2-гідроксиетилакрилат з виходом 53 % взаємодією етиленбромгідрину з натрій акрилатом впродовж 1,5 год.



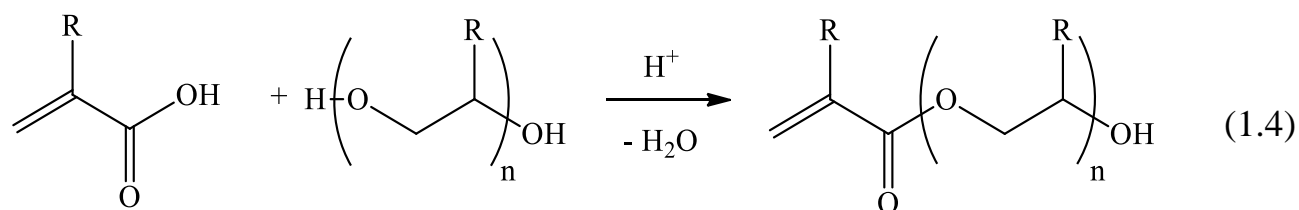
Недоліком цього методу є важкодоступність алкіленбромгідринів і можливість одержання тільки найпростіших представників ГПАМА.

Метод переестерифікації метил(мет)акрилатів (полі)алкіленоксидами за схемою (1.3) для одержання ГПАМА також не знайшов промислового використання.



На основі цього методу в основному одержують найнижчі представники ГПАМА, зокрема ГЕМА [77]. Для одержання ГПАМА з довгим оксиалкіленовим ланцюгом розглянутий метод є неефективним через утворення дизаміщених (полі)алкіленоксидів, особливо у випадку переестерифікації ПЕО, в якого обидва гідроксили мають майже однакову реакційну здатність.

Пряма естерифікація (полі)алкіленоксидів (мет)акриловими кислотами за схемою (1.4) є одним з основних методів одержання ГПАМА, однак він також не належить до промислових методів одержання.

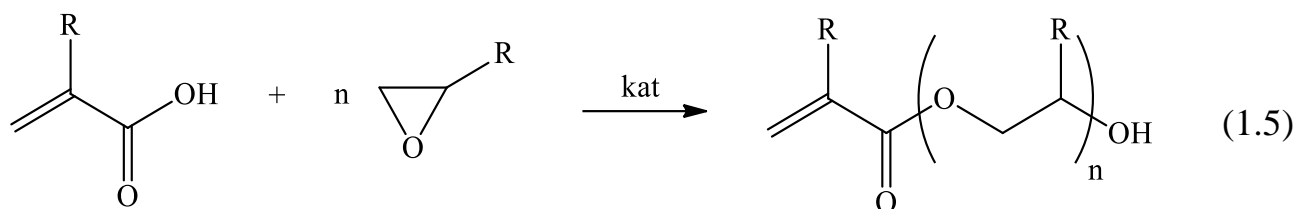


Вперше на основі цього методу авторами роботи [75] було одержано 2-гідроксиетилакрилат без розчинника з виходом 30 % за 10%-ного мольного надлишку етиленгліколю у присутності п-толуолсульфокислоти як каталізатора за температури реакції 80 °C і тривалості взаємодії 1...2 доби. Авторами роботи [78] одержано моноакрилати моно-, ди- і триалкіленгліколів у середовищі бензолу за

наявності сульфокислоти як каталізатора. Застосування сульфатної кислоти дозволило скоротити час реакції до 3...5 год, який у присутності п-толуолсульфокислоти складає 15...20 год. Дослідниками встановлено, що оптимальним співвідношенням реагентів є еквімолярне, що дозволяє одержати моноакрилові ефіри з високим виходом до 85...90 % в перерахунку на сирий продукт. Для запобігання полімеризації у процесі синтезу використовують такі інгібітори як α -нітросо- β -нафтол і гідрохінон, також можуть бути використані β -нітросо- α -нафтол і неозон "Д". Як зазначається [78], найбільший вихід продукту спостерігається за вмісту сульфатної кислоти 1,5 % мас. відносно маси вихідних речовин. Оптимальною кількістю інгібітора є 0,9 % мас. від маси АК. Подальше підвищення концентрації інгібітора призводить до зниження швидкості реакції. У роботі [79] вивчені основні кінетичні закономірності гетерогенного каталізу реакції естерифікації алкілен- і (полі)оксиалкіленгліколів АК на різних типах сульфокатіонітів і встановлено, що при використанні гетерогенного каталізу (полі)оксиетиленгліколі в процесі синтезу піддаються реакціям диспропорціонування та деструкції, а алкіленгліколі в цих умовах є стійкими. Також знайдено [79], що найефективнішим каталізатором для одержання моноакрилатів поліоксиетиленгліколів в середовищі розчинника є п-толуолсульфокислота.

Недоліком методу прямої естерифікації є відсутність 100%-ної селективності за ГПАМА, оскільки при цьому за різного співвідношення реагентів утворюється суміш продуктів різної функціональності, на що звертається увага в оглядовій роботі [80].

Тепер основним промисловим методом одержання ГПАМА є алкоксилування (мет)акрилових кислот α -оксидами олефінів за схемою (1.5), зокрема ЕО і ПО [81]. Основною його перевагою є одержання монофункціональних сполук. Вперше цей метод запропонували автори патенту [82] для синтезу монометакрилових ефірів гліколів в автоклаві з використанням триетиламіну (ТЕА) як каталізатора.



Як відомо [83], α -оксиди олефінів проявляють високу реакційну здатність, однак внаслідок значної поляризації зв'язку вуглець-кисень вони більш схильні до реакцій, які проходять за іонним механізмом. Таким чином, Ватанабе вперше розроблено метод одержання ГПАМА на основі катіонної полімеризації α -оксидів олефінів у присутності карбонових кислот і кислот Льюїса як каталізаторів, про що вказано в оглядовій роботі [84]. Недоліком розробленого методу є низька ступінь полімеризації α -оксидів олефінів, яка не перевищує 20 ланок.

Склад продуктів реакції в умовах основного каталізу, який зазвичай застосовують для цього процесу, визначається нуклеофільністю реагентів, які містять активний атом водню. Аніони кислот є сильними нуклеофілами і повністю зв'язуються з α -оксидами олефінів з утворенням монозаміщених гліколів. Перша стадія приєднання α -оксиду карбоною кислотою є чітко відокремлена від наступних послідовних стадій. Це дає можливість одержати проміжний продукт з виходом, який близький до 100 %. Після повної витрати карбонової кислоти утворюються подальші продукти приєднання α -оксидів олефінів [81]. Таким чином, для синтезу ГПАМА з заданою довжиною оксиалкіленового ланцюга необхідний стехіометричний надлишок α -оксиду, який відповідає заданій кількості оксиалкіленових фрагментів.

Недоліком методу алкоксилювання карбонових кислот за значного надлишку α -оксиду є велика теплота реакції, що призводить до проблеми тепловідведення. Тривалий час такі процеси проводили періодичним методом, барботуючи α -оксид через рідку реакційну масу впродовж 8...15 год [81].

Проведення періодичного процесу шляхом диспергування рідкої реакційної маси в атмосфері газоподібного α -оксиду суттєво збільшує поверхню контакту фаз, що дозволяє завершити реакцію за 1,5...3 год. Можливість проведення такого неперервного процесу знаходиться на стадії розроблення [81].

1.3. Методи прищеплення карбоксильної групи до гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилатів

Серед методів прищеплення карбоксильної групи до ГПАМА слід відзначити метод прямого окиснення і ацилювання.

Згідно [83], пряме окиснення спиртової групи монозаміщених (полі)оксиалкіленових похідних з утворенням оксизаміщених монокарбонових кислот можливе для оксиалкіленових моноестерів. Реакція проходить за підвищеної температури в лужному середовищі у присутності пероксиду нікелю або солей кобальту. При цьому, максимальна кількість оксиалкіленових ланок у будові моноестеру, яка не призводить до розпаду молекули рівна 7 для оксиетиленових і 4 для оксипропіленових похідних. Очевидно, успішне проведення цієї реакції для вищих ГПАМА з довгими оксиалкіленовими фрагментами є неможливим через значний гідроліз (полі)оксиалкіленових естерів у порівнянні із аналогічними естерами [83].

Другим методом введення карбоксильної групи в ω -положення відносно ненасиченого (мет)акрилового зв'язка молекули ГПАМА є ацилювання дикарбоною кислотою або її ангідридом з утворенням (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів дикарбонових кислот.

Як відомо [85], константа рівноваги першої стадії ацилювання дикарбоновими кислотами має значення 6...8, що призводить до необхідності неперервної відгонки утвореної води азеотропоутворюючим розчинником. Недоліком проведення ацилювання в розчиннику є необхідність у додатковій стадії його відгонки.

Більш раціональним методом одержання моноестерів дикарбонових кислот є ацилювання спиртів ангідридами дикарбонових кислот. Перевагами цього методу є те, що він необоротний, характеризується високою швидкістю, йде до кінця і для його проведення немає необхідності у використанні розчинників, оскільки перша стадія естерифікації характеризується розкриттям циклу ангідриду дикарбонової кислоти без виділення води. Як приклад, цим методом в роботі [86]

одержано продукт взаємодії ГЕМА і ФА впродовж 5 год за температури 90 °С, 8%-ного мольного надлишку ГЕМА, присутності N,N-диметилбензиламіну як каталізатора і гідрохінону як інгібітора процесу термopolімеризації. Аналогічним методом в роботі [87] одержано продукт взаємодії ГЕМА і МА. Чистоту синтезованих продуктів оцінювали за КЧ, однак вихід кінцевих продуктів авторами робіт [86, 87] не наведений.

В роботі [88] подано результати дослідження кінетичних закономірностей реакції ацилювання ГПАМА ангідридами дикарбонових кислот у розчиннику. Зокрема, досліджено некаталітичну і каталітичну еквімолярну взаємодію ГЕМА і ФА у бензолі за температури 60 °С у присутності дифенілпікрілгідразилу як інгібітора термopolімеризації. На основі одержаних кінетичних даних дослідниками встановлено, що:

- некаталітичне ацилювання ГЕМА фталевим ангідридом у бензолі характеризується низькою швидкістю реакції, оскільки впродовж 36 год проведення процесу конверсія ФА складала біля 50 %;

- проведення каталітичного ацилювання ГЕМА фталевим ангідридом у бензолі за присутності піридину або ТЕА як основних каталізаторів з концентрацією 6,5 % мол. від початкового вмісту ФА дозволяє швидко і селективно закінчити процес і досягнути за 3 год конверсію ФА біля 80 %. Слід зазначити, що каталітична ефективність піридину і ТЕА є майже однакова, тому в технології краще використовувати ТЕА, оскільки він є менш токсичний і має нижчу вартість;

- кислотний каталіз за присутності п-толуолсульфокислоти реакції ацилювання ГЕМА фталевим ангідридом у бензолі в основному сприяє перебігу побічної реакції утворення діестеру фталевої кислоти.

Здатність молекули ГПАМА до ацилювання ангідридами дикарбонових кислот зі збільшенням довжини оксиалкіленового фрагменту ускладнюється стеричними факторами. Відносно висока молекулярна маса ГПАМА має наслідком відповідно низьку концентрацію гідроксильних груп як реакційних центрів, що помітно знижує такий технологічний показник, як продуктивність

реакційного вузла. Низькі концентрації реакційних центрів ГПАМА відображаються в наявності індукційного періоду реакції навіть у випадку застосування типових основних каталізаторів. Це, як приклад, спостерігається для однотипної реакції ацилювання октанолу малеїн-стиреновим кополімером в етилбензольному розчині [89].

Таким чином, процес ацилювання ГПАМА фталевим і малеїновим ангідридами, як найдоступнішими ацилюючими агентами [81], доцільніше проводити в масі без розчинника з використанням основних каталізаторів (TEA, трибутиламін, піридин тощо). Однак, технологічна реалізація цих процесів потребує конкретних даних щодо кінетики і теплових ефектів реакцій у кожному конкретному випадку.

1.4. Методи дослідження кінетики реакцій ацилювання гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилатів фталевим і малеїновим ангідридами

Дослідження кінетики реакцій некаталітичного ацилювання ФА і МА можна здійснювати за зміною концентрації ангідриду використовуючи так звані морфоліновий і аніліновий методи. Морфоліновий метод [90] полягає у титруванні реакційної суміші з використанням змішаного індикатора (метиловий жовтий – метиленовий синій) розчином HCl. При цьому з хлоридною кислотою взаємодіє надлишок морфоліну, що не вступив у реакцію з ангідридом. Цей метод дозволяє з належною точністю визначати вміст ФА у малих і великих кількостях, однак, основним його недоліком є непридатність для визначення вмісту МА в реакційній суміші [90], а також необхідність використання токсичного метанолу як розчинника. Водночас, аніліновий метод хоча й придатний для визначення вмісту як ФА так і МА, проте основним його недоліком є більша тривалість аналізу, оскільки точка еквівалентності визначається за кривою потенціометричного титрування.

Як відомо, в промисловості і в наукових дослідженнях для встановлення закінчення процесу ацилювання переважно використовують метод визначення КЧ

титруванням наважки аналізованої проби розчином КОН у присутності кислотно-основних індикаторів. Як приклад, у праці [79] на основі визначення КЧ проведено оптимізацію одержання (полі)етиленоксиакрилових моноестерів малеїнової кислоти шляхом взаємодії гідрокси(полі)етиленоксиакрилатів і МА без розчинника. Показано, що за протіканням цього процесу можна паралельно слідкувати рефрактометричним методом. На основі проведених досліджень рекомендовано [79] контролювати процес ацилювання у промислових умовах рефрактометричним методом, як найменш трудоемким.

Слід зазначити, що в літературі відсутні дані щодо дослідження кінетики процесів некаталітичного і каталітичного ацилювання гідрокси(полі)пропіленокси(мет)акрилатів ФА і МА. Також немає відомостей щодо процесів ацилювання ГПАМА з підвищеною довжиною оксиалкіленового фрагмента. Як відомо [91], (оліго)етиленокси(мет)акрилати збільшують свою гідрофільність із підвищенням довжини оксиетиленового фрагмента. Водночас, ГПАМА із збільшенням довжини оксипропіленового фрагмента, ймовірно, проявлятимуть виражені гідрофобні властивості, що призведе до зниження їх розчинності у воді. З врахуванням цього, методика загальновідомого індикаторного методу визначення КЧ [92] для дослідження кінетики реакції ацилювання з використанням ГПАМА з підвищеною довжиною оксипропіленового фрагмента буде вимагати підбору ефективного розчинника для аналізованої проби. Розчини для титрування можуть бути забарвленими чи каламутними, що унеможливило належне фіксування кінцевої точки титрування індикаторним методом. Крім того, на точність результатів титрування буде впливати присутність належних кількостей (до 10 % мол. відносно ангідриду) основних каталізаторів (амінів), що зв'язують певну частину ангідриду [88, 93]. Тому, для таких складних систем доцільно використовувати метод потенціометричного титрування для визначення КЧ [94]. Розгляд альтернативних інструментальних методів визначення КЧ показує, що перспективним для дослідження кінетики реакцій некаталітичного і каталітичного ацилювання ГПАМА будь-якими ангідридами дикарбонових кислот як у водному так і

водно-органічному середовищах може бути метод кондуктометричного титрування.

1.5. Мета і основні завдання роботи

Проведений аналіз літературних джерел свідчить, що одержання нових (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот як мономерів з віддаленою карбоксильною групою відносно ненасиченого зв'язка дозволяє одержувати нові ПК, які можуть проявляти пластифікуючі, деемульгуючі, антикорозійні та антискалантні властивості.

На основі проведеного огляду літератури можна зробити висновок, що одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот має не тільки практичне, але і теоретичне значення, оскільки кінетичні закономірності некаталітичного і каталітичного ацилювання ГПАМА ангідридами дикарбонових кислот без розчинника не висвітлено в літературі.

Таким чином, детальне вивчення процесів ацилювання ГПАМА фталевим і малеїновим ангідридами на основі вивчення їх кінетичних закономірностей, дослідження впливу різних факторів на реакцію дозволить встановити оптимальні умови одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот та здійснити їх практичну реалізацію.

Схема процесів одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот, що розглядаються в даній роботі, наведена на рис. 1.7. Згідно з цією схемою дисертаційна робота є науковим дослідженням кінетичних закономірностей реакцій некаталітичного і каталітичного ацилювання 2-гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) і гідроксигексапропіленоксиакрилату (ГПА6) фталевим і малеїновим ангідридами без розчинника.

Отже, метою даної роботи є розроблення селективних і придатних для промислової реалізації процесів одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот, необхідних для виробництва полікарбоксилатів.

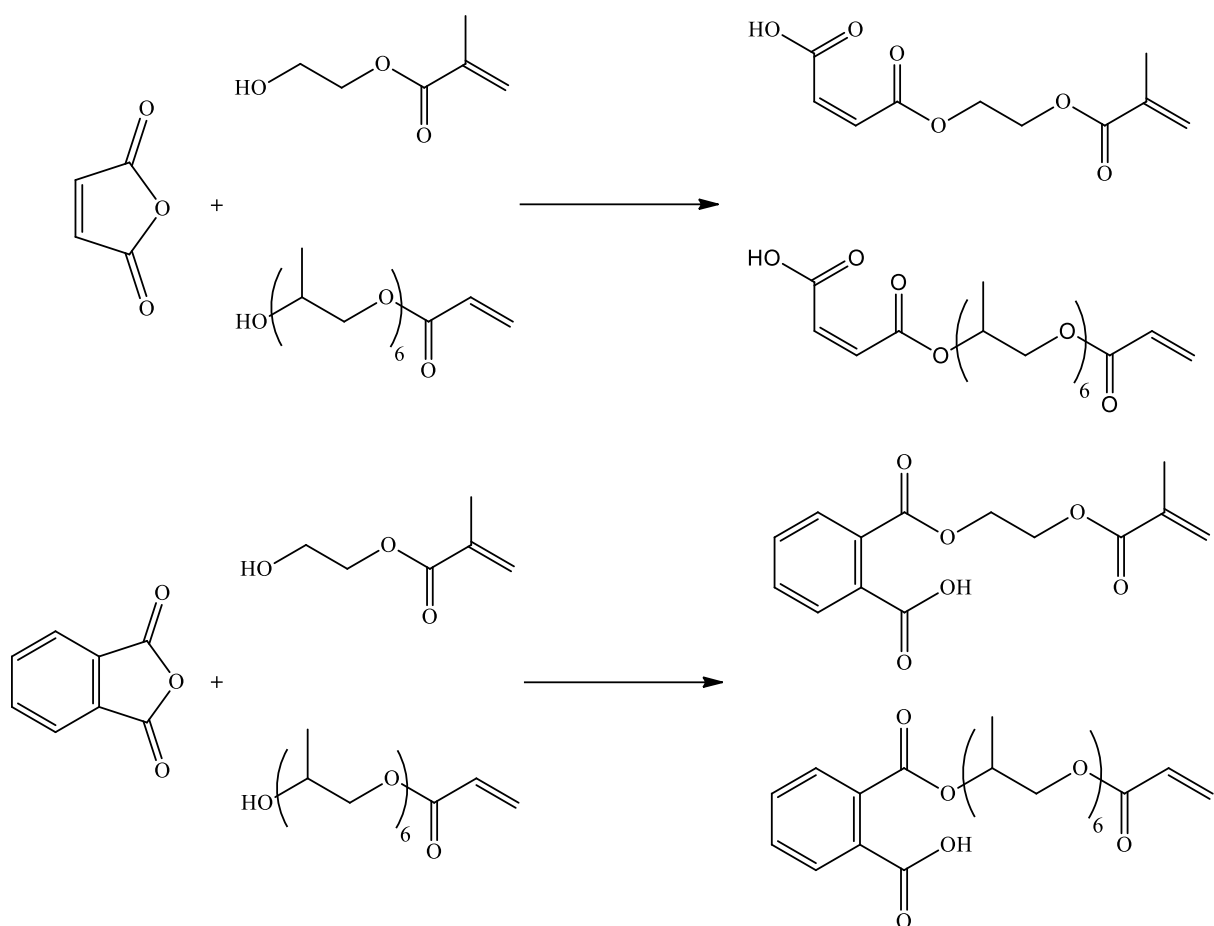


Рис. 1.7. Схема одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот

Для вирішення поставленої мети вирішувались завдання з оптимізації умов процесів одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот на основі дослідження кінетичних закономірностей реакцій некаталітичного і каталітичного ацилювання, а також вивчались властивості ПК, синтезованих на їх основі.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилати, як вихідні речовини для процесів одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот

(Полі)алкіленокси(мет)акрилові моноестери фталевої і малеїнової кислот одержували ацилюванням ГПАМА фталевим і малеїновим ангідридами. В даній роботі одержували чотири мономері: ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6 внаслідок взаємодії ФА або МА із ГЕМА та ППА6 відповідно.

Для синтезу (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів використовували наступні речовини.

Фталевий ангідрид (ФА) комерційно доступний продукт марки «х.ч.» компанії BASF (Німеччина); перекристалізували з толуолу, додатково сублімували у вакуумі і перевіряли чистоту за КЧ, яке становило 757,6 мг (КОН)/г (теор. 758 мг (КОН)/г); речовина являє собою білі лускоподібні кристали; молекулярна маса 148,12 г/моль; $T_{пл} = 403,8 \text{ K}$; $T_{кип} = 557,5 \text{ K}$; важко розчинна у холодній воді, добре – у гарячій, утворюючи фталеву кислоту, помірно розчинна в органічних розчинниках.

Малеїновий ангідрид (МА) комерційно доступний продукт марки «х.ч.» компанії BASF (Німеччина); перекристалізували із толуолу, додатково сублімували у вакуумі і перевіряли чистоту за КЧ, яке становило 1144 мг (КОН)/г (теор. 1144,4 мг (КОН)/г); речовина являє собою білі ромбічні кристали, які мають різкий запах; молекулярна маса 98,06 г/моль; $T_{пл} = 325,8 \text{ K}$; $T_{кип} = 475 \text{ K}$; розчиняється у воді з утворенням малеїнової кислоти, обмежено розчинний в органічних розчинниках; активний дієнофіл у реакціях Дільса-Альдера.

2-Гідроксиетилметакрилат (ГЕМА) комерційно доступний продукт марки «ч.» компанії Aldrich Chemical Co. (США) із вмістом основної речовини 98 %, рідина із характерним ефірним запахом, легко випаровується;

молекулярна маса 130 г/моль; $T_{\text{кип}} = 340 \text{ K}/3,5 \text{ мм.рт.ст.}$; $d_4^{25} = 1,073$; $n_D^{20} = 1,453$; $KЧ \leq 0,3 \text{ мг (KOH)/г}$.

Гідроксигексапропіленоксиакрилат (ППА6) комерційно доступний продукт марки «х.ч.» компанії GEO Specialty Chemicals (Англія) із вмістом основної речовини 99 %; безбарвна рідина; молекулярна маса 420 г/моль; $d_4^{25} = 1,0200$; $n_D^{20} = 1,451$; $KЧ \leq 0,3 \text{ мг (KOH)/г}$.

Триетиламін (ТЕА) компанії Aldrich (США) використовували без додаткового очищення; за кімнатної температури є текучою прозорою рідиною, яка має сильний запах, що нагадує аміачний; молекулярна маса 101,19 г/моль; $T_{\text{пл}} = 158,4 \text{ K}$; $T_{\text{кип}} = 362,9 \text{ K}$; $T_{\text{самозайм.}} = 513 \text{ K}$; $d_4^{25} = 0,7255$; $n_D^{20} = 1,401$.

2.2. Методика одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот та дослідження кінетики процесу

У скляний реактор, обладнаний механічною мішалкою і регулятором температури поміщали відповідну масу ГЕМА чи ППА6 та інгібітора термopolімеризації – метоксигідрокінону (МГХ). Суміш нагрівали до відповідної температури і додавали зважену кількість ФА або МА, постійно перемішуючи. Нижні і верхні межі діапазонів температур у кінетичних дослідженнях реакцій ацилювання ФА і МА були вибрані із врахуванням температури їх плавлення у середовищі ГЕМА і ППА6 та температурами їх сублимації на стінках реактора відповідно. Для каталітичних процесів додавали обчислений об'єм каталізатора ТЕА після досягнення заданої температури. Температура підтримувалася в межах $\pm 2 \text{ K}$. Синтез тривав не більше 4 год. В табл. 2.1 приведено завантаження компонентів для реакційної суміші та діапазони температурних досліджень.

Дослідження кінетики реакцій некаталітичного і каталітичного ацилювання ГЕМА або ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами відповідно, проводили на основі зміни значення КЧ, яке визначали за допомогою кондуктометричного титрування.

Таблиця 2.1

Завантаження реакційної суміші та допустимі діапазони температур синтезів

Реакція	ФА або МА, г (моль)	ГЕМА або ППА6, г (моль)	Інтервал завантажень ТЕА, мг (% мол. від ангідриду)	МГХ, мг (% мол. від ангідриду)	Діапазон температур синтезів, К
ФА + ГЕМА	44,4 (0,30)	42,9 (0,33)	75,90...303,6 (0,25...1)	42 (0,1)	368...398
ФА + ППА6	22,2 (0,150)	69,3 (0,165)	189,7...758,8 (1,25...5)	21 (0,1)	378...398
МА + ГЕМА	29,4 (0,30)	42,9 (0,33)	303,6...1214 (1...4)	84 (0,2)	333...363
МА + ППА6	14,7 (0,150)	69,3 (0,165)	151,8...607,2 (1...4)	42 (0,2)	333...363

Початок відбору наважок проб реакційних сумішей на аналіз для дослідження кінетики некаталітичних реакцій проводили безпосередньо після моменту гомогенізації і встановлення заданої температури за показами контрольного термометра. Для дослідження кінетики каталітичних реакцій початок відбору наважок проб реакційних сумішей проводили аналогічно після додавання заданої кількості каталізатора.

2.3. Методика аналітичного контролю реакцій ацилювання гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилатів фталевим і малеїновим ангідридами

Як згадувалося вище, в процесі одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів дикарбонових кислот та їх кінетичних досліджень виникає необхідність уніфікованого аналітичного контролю для некаталітичних і каталітичних процесів, тому нами була розроблена методика кондуктометричного аналізу [95, 96].

Методика кондуктометричного визначення КЧ була такою: виміряну на аналітичних вагах наважку проби реакційної суміші, яка містила не більше 1,25-1,5 ммоль ФА або МА, поміщали у стакан з магнітною мішалкою. До проби додавали 10 мл диметилформаміду і перемішували до розчинення наважки, доливали 70 мл кип'яченої (без CO₂) дистильованої води з температурою (60 ± 5) °С, перемішували впродовж 5 хв для гідролізу ангідридів, охолоджували до кімнатної температури та занурювали електроди кондуктометра. Утворені мутні розчини титрували водним розчином 0,1 М КОН порціями по 1 мл, записуючи значення питомої електропровідності для одержання кривої кондуктометричного титрування (рис. 2.1). За останнім зламом на кривій отримували значення об'єму титранту, який витратився на титрування та обчислювали КЧ досліджуваної проби реакційної суміші за формулою (2.1).

$$\text{КЧ} = \frac{0,1 \cdot V_{\text{т.е.}} \cdot 56,11}{m_{\text{н.}}} \quad (2.1)$$

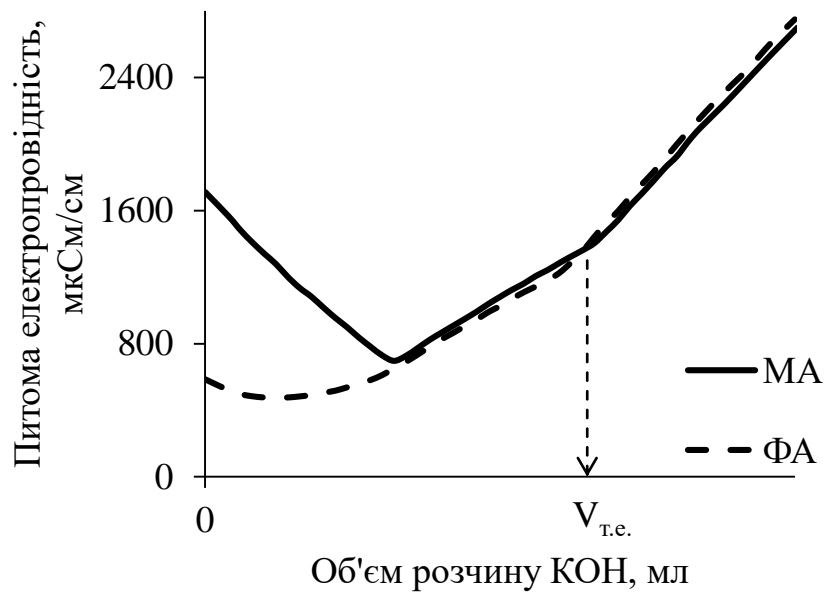


Рис. 2.1. Вигляд кривих кондуктометричного титрування проб реакційних сумішей на початку процесу за вмісту каталізатора у межах 0...10 % мол. від ангідриду

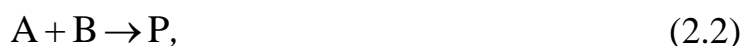
2.4. Методика очищення одержаних мономерів

Одержані неочищені мономери ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6 масою приблизно від 70 до 90 г розчиняли в 100-150 мл толуолу. Отриманий розчин промивали в ділільній лійці 250 мл 20%-ного розчину HCl для видалення TEA та надлишку ГЕМА або ППА6. Після цього, толуольний шар, що містив цільовий карбоксилатний мономер, екстрагували 8%-ним розчином NaHCO₃ у 1,5 кратному надлишку відносно теоретичної кількості готового мономера. Водний шар, який містив натрієву сіль (полі)алкіленокси(мет)акрилового моноестеру дикарбонової кислоти швидко промивали толуолом від залишку ГПАМА. Далі водний шар обробляли конц. HCl до рН 2 для переведення натрієвої солі у відповідну кислоту. Утворений маслянистий верхній шар екстрагували толуолом. Після висушування толуольного розчину над Na₂SO₄ відганяли толуол за зниженого тиску 2,1 кПа і температури 333 К. Далі продукти очищали від залишків летких компонентів під вакуумом 13,3 Па за температури 298 К. Вихід мономерів після процесу

очищення був в межах 95...97 % від теоретичного (відносно величини обчисленої за КЧ для реакційних сумішей).

2.5. Обчислення констант швидкості реакцій

Реакції ацилювання ГПАМА фталевим і малеїновим ангідридами розглядали як необоротні реакції другого порядку за схемою (2.2):



де А – ФА або МА; В – ГЕМА або ППА6; Р – продукт реакції.

Дослідження кінетики реакцій некаталітичного і каталітичного ацилювання ГЕМА або ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами проводили за зміною КЧ. Конверсію ФА або МА визначали за КЧ згідно формули (2.3):

$$K_A(t) = \frac{KЧ_0^{теор.} - KЧ_t}{KЧ_0^{теор.} - KЧ_P^{теор.}} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

де $K_A(t)$ – конверсія ФА або МА у момент часу t , %; $KЧ_0^{теор.}$ – теоретичне КЧ реакційної суміші до початку реакції, мг (КОН)/г; $KЧ_P^{теор.}$ – теоретичне КЧ кінцевого продукту, мг (КОН)/г; $KЧ_t$ – значення КЧ у момент часу t , мг (КОН)/г; t – час відбору проби, с.

Теоретичні КЧ реакційних сумішей до початку реакції і кінцевого продукту обчислювали за формулами (2.4) і (2.5) відповідно:

$$KЧ_0^{теор.} = \frac{2 \cdot 56,11 \cdot 1000}{MM_A + 1,1 \cdot MM_B}, \quad (2.4)$$

$$KЧ_P^{теор.} = \frac{56,11 \cdot 1000}{MM_P + 0,1 \cdot MM_B}, \quad (2.5)$$

де MM_A , MM_B і MM_P – молярні маси ФА або МА, ГЕМА або ППА6 і продукту реакції відповідно, г/моль; 56,11 – молекулярна маса КОН, г/моль; 1,1 і 0,1 – мольне співвідношення ГЕМА і ППА6 до кількості вихідного ФА і МА або кінцевого продукту на початку і в кінці реакції відповідно, моль/моль.

Перехід від конверсії ФА або МА до їх концентрації здійснювали за формулою (2.6):

$$C_A(t) = C_{A_0} \left(1 - \frac{K_A(t)}{100} \right), \quad (2.6)$$

де $C_A(t)$ – поточна концентрація ФА або МА, моль/л; C_{A_0} – початкова концентрація ФА або МА, моль/л, яку обчислювали за рівнянням (2.7):

$$C_{A_0} = \frac{m_A \cdot \rho_0 \cdot 1000}{MM_A \cdot (m_A + m_B)}, \quad (2.7)$$

де m_A і m_B – маси ФА або МА і ГЕМА або ППА6 відповідно завантажені в реактор, г; ρ_0 – початкове значення густини реакційної суміші, г/см³. Оскільки надійне визначення величини ρ_0 має експериментальні труднощі, про що також вказується у роботі [97] для подібної реакції, то нами зроблено допущення, що густина реакційної суміші практично не змінюється впродовж реакції і дорівнює густині реакційної суміші в кінці процесу $\rho_0 \approx \rho_P$. У табл. 2.2 для кожної реакції наведено значення C_{A_0} і ρ_0 .

Таблиця 2.2

Обчислені значення початкової концентрації ФА і МА за густиною кінцевого продукту при 10%-ному мольному надлишку ГПАМА

Реакція	ρ_0 , г/см ³	C_{A_0} , моль/л
ФА + ГЕМА	1,2281	4,22
ФА + ППА6	1,1073	1,81
МА + ГЕМА	1,2054	5,00
МА + ППА6	1,0896	1,94

За умови відсутності будь-яких суттєвих побічних реакцій, тобто вважаючи, що селективність за цільовим продуктом складає 100 %, зміну концентрації ГЕМА або ППА6 визначали за рівнянням (2.8):

$$C_B(t) = C_{B_0} - (C_{A_0} - C_A(t)), \quad (2.8)$$

де $C_B(t)$ – поточна концентрація ГЕМА або ППА6, моль/л; C_{B_0} – початкова концентрація ГЕМА або ППА6, моль/л. З врахуванням 10%-ного мольного надлишку ГПАМА ($C_{B_0} = 1,1 \cdot C_{A_0}$) вираз (2.8) прийме вигляд рівняння (2.9):

$$C_B(t) = 1,1 \cdot C_{A_0} - C_{A_0} + C_A(t) = 0,1 \cdot C_{A_0} + C_A(t). \quad (2.9)$$

Згідно [98] інтегральне рівняння кінетики реакції другого порядку за нееквімолярного співвідношення реагентів для одного визначуваного компонента має вигляд виразу (2.10):

$$\frac{1}{C_{B_0} - C_{A_0}} \ln \frac{C_{A_0} \cdot C_B(t)}{C_{B_0} \cdot C_A(t)} = k_{\text{еф.}} \cdot t, \quad (2.10)$$

де $k_{\text{еф.}}$ – константа швидкості некаталітичної реакції або ефективна константа швидкості каталітичної реакції, л/(моль·с). Після підстановки виразу (2.9) у рівняння (2.10) і подальшого спрощення одержимо рівняння (2.11):

$$Y = k_{\text{еф.}} \cdot t, \quad (2.11)$$

де Y – ліва частина інтегрального рівняння (2.10) після спрощення, л/моль:

$$Y = \frac{10}{C_{A_0}} \ln \left(\frac{0,091 \cdot C_{A_0}}{C_A(t)} + 0,909 \right). \quad (2.12)$$

2.6. Обчислення довірчих інтервалів констант швидкості і енергій активації

Оскільки інтегральне рівняння кінетики реакції другого порядку за нееквімолярного співвідношення реагентів (2.11) є регресійним лінійним рівнянням у ближній області конверсій і має вигляд $y = bx$, де y – залежна змінна (ліва частина інтегрального рівняння (2.10)), b – коефіцієнт регресії ($k_{\text{еф.}}$) і x – незалежна змінна (t), то коефіцієнт b обчислювали за формулою (2.13) згідно з методом найменших квадратів (МНК):

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2}. \quad (2.13)$$

де n – кількість експериментальних точок.

Для визначення довірчих інтервалів констант швидкості некаталітичних і каталітичних реакцій ($k_{\text{еф.}} \pm \Delta k_{\text{еф.}}$) послідовно визначали суму квадратів відхилень (SQ), дисперсію оцінки (s_0^2), дисперсію коефіцієнта регресії (s_b^2) і довірчий інтервал (Δb) за формулами (2.14), (2.15), (2.16) і (2.17) відповідно:

$$SQ = \sum_{i=1}^n y_i^2 - b \sum_{i=1}^n x_i y_i, \quad (2.14)$$

$$s_0^2 = SQ / (n - 1), \quad (2.15)$$

$$s_b^2 = s_0^2 / \sum_{i=0}^n x_i^2, \quad (2.16)$$

$$\Delta b = t_{P,f} s_b. \quad (2.17)$$

де s_0 – стандартна помилка оцінки, $(n-1)$ – кількість степеней свободи (f) і $t_{P,f}$ – табличне значення критерію Стюдента для $P = 0,95$ і кількості степеней свободи f .

Рівняння Арреніуса є лінійним рівнянням парної регресії вигляду $y = a + bx$, де y – залежна змінна ($\ln(k_{\text{еф.}})$), a – вільний член регресії (приекспонентний множник ($\ln A$)), b – коефіцієнт регресії ($-E_a/R$) і x – незалежна змінна ($1000/T$), тому коефіцієнт b обчислювали згідно з МНК за формулою (2.18):

$$b = \frac{\left(n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i \right)}{\left(n \sum_{i=0}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=0}^n x_i \right)^2 \right)}. \quad (2.18)$$

де n – кількість експериментів за різних температур для певної серії.

Для визначення довірчих інтервалів енергії активації некаталітичних і каталітичних реакцій ($E_a \pm \Delta E_a$) послідовно обчислювали значення вільного члена регресії (a), суму квадратів відхилень (SQ), дисперсію оцінки (s_0^2), дисперсію коефіцієнта регресії (s_b^2) і довірчий інтервал (Δb) за формулами (2.19), (2.20), (2.21), (2.22) і (2.17) відповідно:

$$a = \frac{\left(\sum_{i=0}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i \right)}{\left(n \sum_{i=0}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=0}^n x_i \right)^2 \right)}, \quad (2.19)$$

$$SQ = \sum_{i=1}^n y_i^2 - a \sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i y_i, \quad (2.20)$$

$$s_0^2 = SQ / (n - 2), \quad (2.21)$$

$$s_b = \sqrt{s_0^2 n / \left(n \sum_{i=0}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=0}^n x_i \right)^2 \right)}, \quad (2.22)$$

2.7. Методика одержання полікарбоксилатів

Полікарбоксилати одержують методами кополімеризації мономерів у середовищі органічних розчинників чи у воді або шляхом суспензійної кополімеризації [54]. Відомо, що при промисловому одержанні ПК перевагу слід надавати методам синтезу, які не потребують застосування органічних розчинників [106].

Кополімеризацію акрилатних мономерів проводили у скляному круглодонному реакторі, обладнаному механічною мішалкою, термометром і зворотним холодильником, в який поміщали певну кількість води (в межах від 150 % до 200 % мас. від маси кінцевого полімера) і при постійному продуванні азотом нагрівали до 80 °С. Далі в реактор додавали насичений водний розчин персульфату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ як ініціатора термopolімеризації в кількості 65...75 % об'ємних від обчисленої величини (табл. 5.1). Потім в реактор впродовж 3 год додавали суміш мономерів при заданому мольному співвідношенні в суміші з меркаптопропіоновою кислотою (МПК) як агента передачі полімеризаційного ланцюга для регулювання молекулярної маси. Після цього проводили стадію дополімеризації шляхом додавання у реакційний об'єм залишкових 30...35 % об'ємних розчину $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, його додаткового нагрівання до 90...95 °С та інтенсивного перемішування ще впродовж 1 год. Отриманий розчин чи дисперсію

ПК охолоджували до кімнатної температури і, за необхідності, проводили нейтралізацію карбоксильних груп тетраетиленпентаміном (ТЕПА) до заданого значення ступеня заміщення.

2.8. Методика дослідження деемульгуючих властивостей полікарбоксилатів

Дослідження ефективності одержаних лабораторних зразків ПК здійснювали за допомогою відомої процедури, яка називається „ботл-тест” (Bottle Testing) [116], використовуючи газовий конденсат згідно з ГОСТ Р 54389-2011 [117] та зразок нафти Полтавського родовища.

У пробірку з поділками об'ємом 20 мл поміщали модельні емульсії з газовим конденсатом, склад яких наведено в табл. 5.3. Дослідження проводили за кімнатної температури 18...20 °С. Вміст пробірок перемішували впродовж 5 хв і далі відстоювали. У процесів відстоювання, використовуючи поділки пробірки, вимірювали об'єм виділеної органічної фази за певні проміжки часу. Ступінь деемульгування обчислювали за формулою (2.23):

$$R = \frac{V_{\text{орг.вид.}}}{V_{\text{орг.поч.}}} \cdot 100, \% \quad (2.23)$$

де R – ступінь деемульгування, %; $V_{\text{орг.вид.}}$ – об'єм виділеної органічної фази, мл; $V_{\text{орг.поч.}}$ – об'єм органічної фази, який був взятий для приготування емульсії, мл.

Для емульсій, які містили нафту, виявилися труднощі з визначенням межі розділу фаз, що зумовило використання для визначення об'єму органічної фази цифрової фотографії з обробкою зображень на комп'ютері в середовищі Microsoft Visio (рис. 5.4).

Приклад результатів деемульгування для візуальної оцінки та вимірювання ступеня деемульгування для дослідів з газовим конденсатом приведений на рис. 5.2, з якого видно доцільність використання комп'ютерної обробки зображень у випадку деемульгування проб, які містили газовий конденсат.

Експериментальні кінетичні дані для процесів деемульгування описували з допомогою найчастіше вживаного, простого модельного емпіричного рівняння Цюрупи (2.24) [118]:

$$R(t) = R_{\infty} \cdot \frac{t}{t + \gamma} \quad (2.24)$$

де R_{∞} – гранична ступінь деемульгування, %; t – час деемульгування, хв;
 γ - параметр моделі, хв.

Чим вищою є величина R_{∞} , тим ефективнішим є деемульгатор. Крім того, швидкість деемульгування на початкових, майже прямолінійних ділянках процесу можна охарактеризувати величиною R_{∞}/γ , тобто, чим меншою є величина γ при однаковій граничній степені деемульгування, тим вищою є швидкість деемульгування.

2.9. Методика дослідження протикорозійних властивостей полікарбоксилатів

Як відомо, одним із сучасних методів дослідження процесу інгубування корозії металів є метод потенціодинамічної поляризації [107, 108].

Інгібування корозії маловуглецевої сталі 20 (ГОСТ 1050-88) [109] досліджували методом потенціодинамічної поляризації за температури $20 \pm 0,2$ °С у дистильованій воді з додаванням 0,5; 1 та 1,5 г/л одержаних ПК. Захисні властивості композицій ПК вивчали також у суміші з 1 г/л бензотриазолу.

Для електрохімічних досліджень використовували вольтамперометричну систему СВА-1Б-М з'єднану з комп'ютером, хлоридсрібним електродом марки ЭВЛ-1М1 (як електродом порівняння) та платиновим (як допоміжним електродом). Принципова схема установки для дослідження корозії сталевих зразків приведена на рис. 2.2.

Робочим електродом був зразок прокатної сталі товщиною 1 мм, п'ять площин якого ізолювали клеєм марки БФ-2. Незахищену поверхню робочого електрода шліфували, полірували та знежирювали ацетоном. Площа поверхні робочого сталевго електрода складала $1 \pm 0,02$ см². Потенціал робочого електрода вимірювався відносно електрода порівняння (мілівольтметр, поз. 4), а струм, який протікав у електролізері вимірювався між робочим електродом та допоміжним електродом (мікроамперметр, поз. 5). Обидві вимірювані величини

перетворювалися в цифровий сигнал і подавалися на порт RS-232 комп'ютера. Швидкість зміни потенціалу з допомогою потенціостата складала 2 мВ/с. Швидкість корозії металу визначали екстраполяцією тафелівських ділянок поляризаційних залежностей [113].

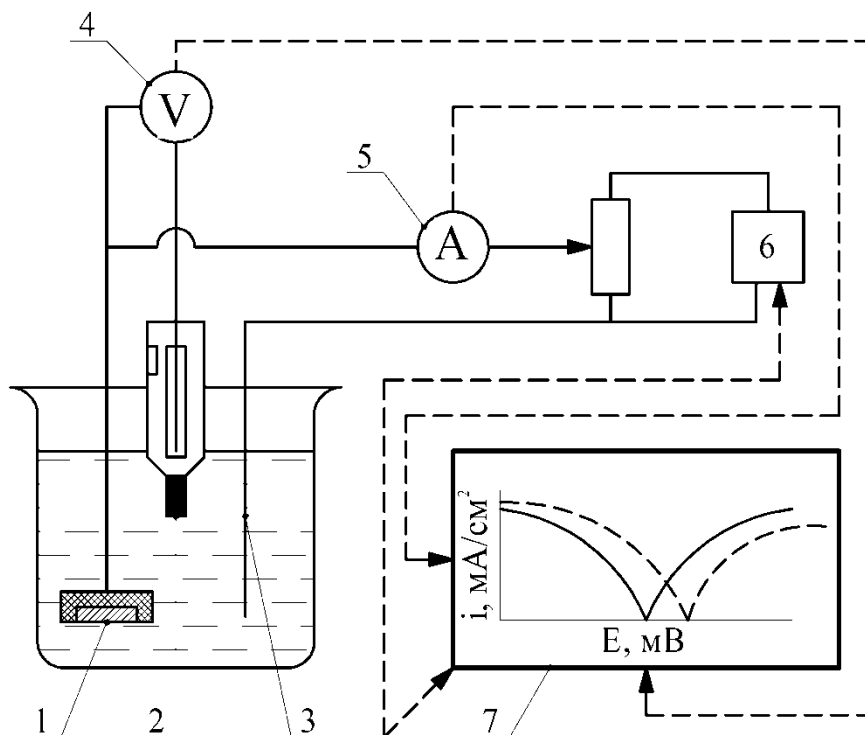


Рис. 2.2. Принципова схема аналізатора вольтамперометричного СВА-1Б-М
 1 – робочий електрод; 2 – електрод порівняння (хлорсрібний марки ЭВЛ-1М1);
 3 – допоміжний електрод (платинова дротинка); 4 – потенціометр (мілівольтметр);
 5 – мікроамперметр; 6 – потенціостат; 7 – комп'ютер

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ РЕАКЦІЙ АЦИЛЮВАННЯ ГІДРОКСИ(ПОЛІ)АЛКІЛЕНОКСИ(МЕТ)АКРИЛАТІВ ФТАЛЕВИМ І МАЛЕЇНОВИМ АНГІДРИДАМИ

Кінетичні закономірності реакцій некаталітичного і каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами досліджували за 10%-ного мольного надлишку ГЕМА і ППА6. Обґрунтуванням такого надлишку є наступні фактори:

- надлишок ГЕМА і ППА6 у реакційній суміші у кількості 10 % мол. мінімізує небажаний залишковий вміст непрореагованого ФА і МА у кінцевому продукті;
- залишковий вміст ангідриду при технологічній реалізації зумовлений неповнотою його витрати внаслідок можливого завищення реальної молекулярної маси промислових ГПАМА відносно тієї, яка зазначена в сертифікаті;
- у промисловому виробництві та у наукових дослідженнях часто застосовують надлишок спиртової складової для аналогічних реакцій.

3.1. Дослідження кінетичних закономірностей реакцій некаталітичного ацилювання

Кінетику реакцій некаталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим ангідридом досліджували у діапазоні температур 378...398 К з інтервалом 10 К впродовж часу для кожної температури, який відповідно становив 60 хв, 40 хв і 25 хв у випадку ацилювання ГЕМА (рис. 3.1) та 240 хв, 240 хв і 150 хв під час ацилювання ППА6 (рис. 3.2).

У дослідженому діапазоні температур і тривалості реакцій конверсії ФА відповідно становили 52 %, 52 % і 51 % під час ацилювання ГЕМА та 32 %, 50 % і 52 % під час ацилювання ППА6. Одержані кінетичні закономірності некаталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим ангідридом представлено на рис. 3.1 і 3.2 відповідними кінетичними анаморфозами у координатах

інтегрального рівняння другого порядку за нееквімолярного співвідношення реагентів.

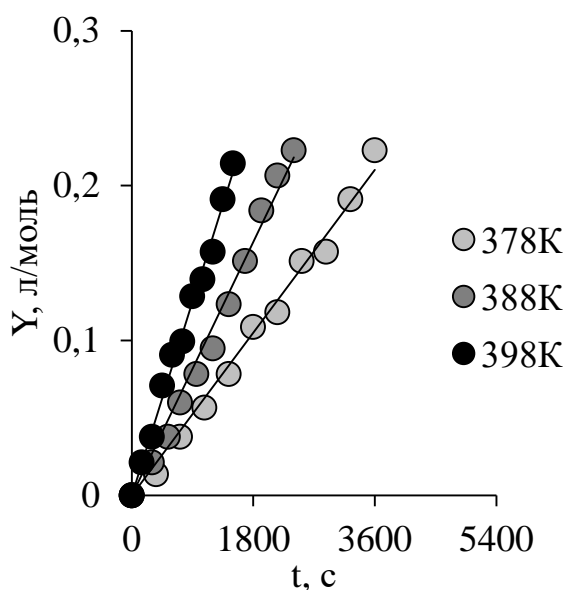


Рис. 3.1. Кінетичні анаморфози некаталітичного ацилювання ГЕМА фталевим ангідридом за температур 378...398 К

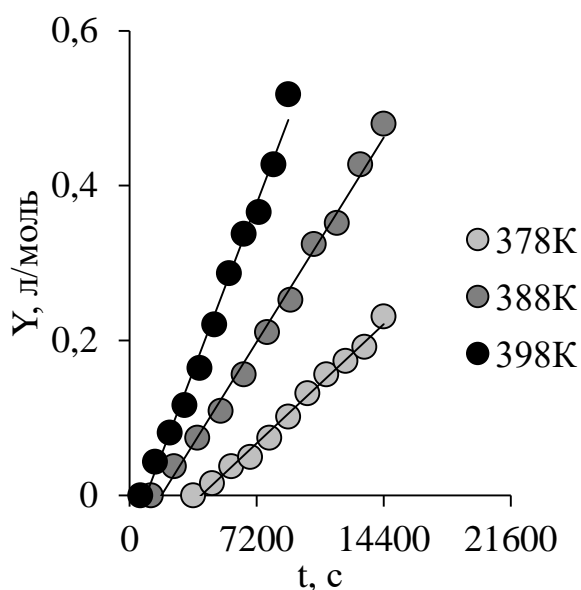


Рис. 3.2. Кінетичні анаморфози некаталітичного ацилювання ППА6 фталевим ангідридом за температур 378...398 К

Наведені на рис. 3.2 кінетичні анаморфози вказують, що кінетика реакції некаталітичного ацилювання ППА6 фталевим ангідридом відрізняється від кінетики некаталітичного ацилювання ГЕМА (рис. 3.1) і характеризується наявністю індукційного періоду реакції. Кінетичні анаморфози для некаталітичного ацилювання ГЕМА фталевим ангідридом за діапазону температур 378...398 К є прямолінійними (рис. 3.1). Максимальна тривалість індукційного періоду під час ацилювання ППА6 у дослідженому діапазоні температур склала 60 хв за температури 378 К. Підвищення температури реакції до 388 К зменшує тривалість індукційного періоду до 20 хв, а за температури 398 К до 10 хв (рис. 3.2). Наявність індукційного періоду в реакції некаталітичного ацилювання фталевим ангідридом ППА6 у порівняння з ГЕМА узгоджується з нашими попередніми дослідженнями [99, 100]. Очевидно, це спричинено вищою молекулярною масою ППА6 та в'язкістю реакційної суміші.

Встановлено, що під час некаталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 за однакової температури та однакової тривалості реакції конверсія ФА є значно нижчою у випадку ацилювання ППА6. Очевидно, це спричинено не тільки наявністю індукційного періоду, а також значно нижчою початковою концентрацією ФА у реакційній суміші з ППА6 (табл. 2.2). Так, за температури 378 К впродовж 60 хв конверсія ФА під час взаємодії з ГЕМА складає 52 % у той час, як під час взаємодії з ППА6 спостерігається закінчення індукційного періоду реакції (рис. 3.2). За температури 388 К і 398 К впродовж 40 хв і 25 хв відповідно, конверсія ФА під час ацилювання ГЕМА становить 52 % і 51 %, водночас, під час ацилювання ППА6 конверсія ФА становить 8 % і 9 % відповідно.

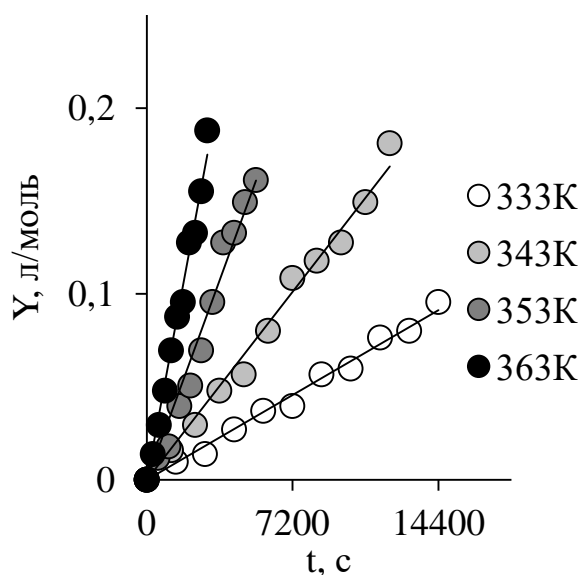


Рис. 3.3. Кінетичні анаморфози некаталітичного ацилювання ГЕМА малеїновим ангідридом за температур 333...363 К

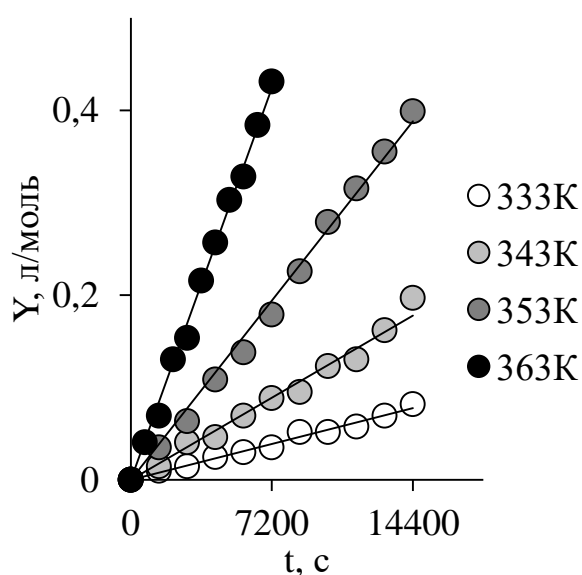


Рис. 3.4. Кінетичні анаморфози некаталітичного ацилювання ППА6 малеїновим ангідридом за температур 333...363 К

Кінетику реакцій некаталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 малеїновим ангідридом досліджували у діапазоні температур 333...363 К з інтервалом 10 К впродовж часу для кожної температури, який відповідно становив 240 хв, 200 хв, 90 хв і 50 хв під час ацилювання ГЕМА (рис. 3.3) і 240 хв., 240 хв., 240 хв. і 120 хв. під час ацилювання ППА6 (рис. 3.4). Досягнуті конверсії МА у дослідженому діапазоні температур для вищенаведеної тривалості відповідно

становили 35 %, 51 %, 48 % і 52 % під час ацилювання ГЕМА та 15 %, 30 %, 47 % і 49 % під час ацилювання ППА6.

Одержані кінетичні дані некаталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 малеїновим ангідридом представлено на рис. 3.3 і 3.4 відповідними кінетичними анаморфозами у координатах інтегрального рівняння другого порядку за нееквімолярного співвідношення реагентів. Як бачимо, кінетичні анаморфози некаталітичного ацилювання ГЕМА (рис. 3.3) і ППА6 (рис. 3.4) МА є прямолінійними. Слід зазначити, що під час ацилювання ППА6 малеїновим ангідридом (рис. 3.4) відсутній індукційний період, який спостерігається під час некаталітичного ацилювання ФА (рис. 3.2).

Встановлено, що конверсія МА за однакової температури та тривалості реакції під час некаталітичного ацилювання ППА6 є значно нижчою, аніж при ацилюванні ГЕМА. Так, за температури 333 К, 343 К, 353 К і 363 К впродовж 240 хв, 200 хв, 90 хв і 50 хв відповідно, спостерігається конверсія МА, яка під час ацилювання ГЕМА становить 35 %, 51 %, 48 % і 52 %, а під час ацилювання ППА6 15 %, 24 %, 24 % і 28 % відповідно. Очевидно, це також пояснюється нижчою початковою концентрацією МА у реакційній суміші з ППА6, яка водночас є на 7,2 % вищою, аніж для ФА (табл. 2.2).

На основі отриманих кінетичних анаморфоз (рис. 3.1, 3.2, 3.3 і 3.4) були обчислені значення констант швидкості реакцій некаталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами в масі (табл. 3.1).

Встановлено, що константи швидкості реакцій некаталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим ангідридом в середньому зростають у 1,5 і 1,7 рази відповідно за збільшення температури на 10 К (табл. 3.1). Водночас, константи швидкості реакції некаталітичного ацилювання ГЕМА фталевим ангідридом у порівнянні з ацилюванням ППА6 є більшими у середньому в 2,7 рази.

Константи швидкості реакцій некаталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 малеїновим ангідридом в середньому зростають у 2,1 і 2,2 рази відповідно за збільшення температури на 10 К (табл. 3.1). При цьому, з табл. 3.1 бачимо, що константи швидкості реакції некаталітичного ацилювання ГЕМА малеїновим

ангідридом у діапазоні температур 333...353 К є більшими в середньому на 15 % у порівнянні з ППА6, а за температури 363 К приймають майже однакові значення (рис. 3.6).

Таблиця 3.1

Кінетичні і енергетичні параметри реакцій некаталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами в масі

Реакція	T, К	$k_{\text{некат.}}^{\text{ФА}} \cdot 10^4; k_{\text{некат.}}^{\text{МА}} \cdot 10^5,$ л/(моль·с)	$E_{\text{некат.}},$ кДж/моль	$\ln A_{\text{некат.}}$
ФА + ГЕМА	378	$0,58 \pm 0,02$	$54,4 \pm 2,59$	7,54
	388	$0,91 \pm 0,04$		
	398	$1,39 \pm 0,04$		
ФА + ППА6	378	$0,20 \pm 0,01$	$65,0 \pm 2,51$	9,86
	388	$0,34 \pm 0,02$		
	398	$0,57 \pm 0,03$		
МА + ГЕМА	333	$0,63 \pm 0,03$	$74,5 \pm 3,09$	15,0
	343	$1,41 \pm 0,06$		
	353	$2,98 \pm 0,20$		
	363	$5,83 \pm 0,24$		
МА + ППА6	333	$0,54 \pm 0,02$	$80,0 \pm 3,14$	16,7
	343	$1,24 \pm 0,07$		
	353	$2,70 \pm 0,08$		
	363	$5,88 \pm 0,14$		

З табл. 3.1 бачимо, що енергія активації реакції некаталітичного ацилювання ГЕМА фталевим ангідридом складає 54,4 кДж/моль і є нижчою, ніж для ацилювання МА, яка становить 74,5 кДж/моль. З переходом від ФА до МА спостерігається аналогічне підвищення енергії активації для некаталітичного ацилювання ППА6. Їх значення складають 65,0 кДж/моль і 80,0 кДж/моль відповідно. З табл. 3.1 також бачимо, що при переході від ГЕМА до ППА6 у реакціях некаталітичного ацилювання ФА і МА у досліджених діапазонах

температур спостерігається підвищення енергії активації на 10,6 кДж/моль і 5,5 кДж/моль відповідно.

Обчислені значення енергій активації і логарифмів приекспонентних множників для реакцій некаталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангїдрідами в масі (табл. 3.1) одержані з логарифмічних залежностей $\ln(k_{\text{некат.}})$ від оберненої температури (рис. 3.5 і 3.6).

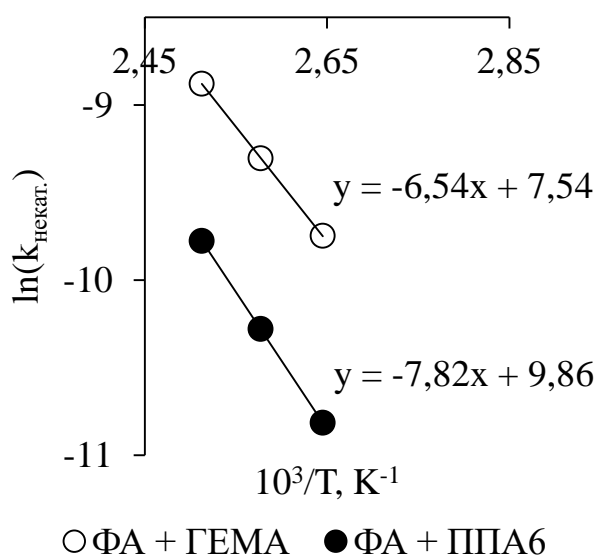


Рис. 3.5. Залежність констант швидкості реакцій некаталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим ангїдрідом від оберненої температури

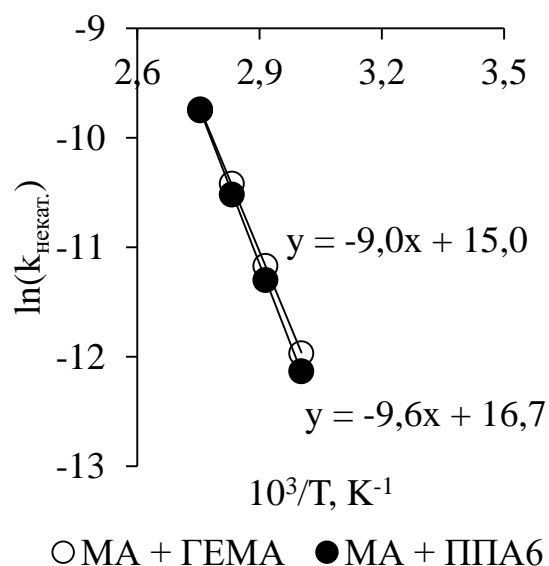


Рис. 3.6. Залежність констант швидкості реакцій некаталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 малеїновим ангїдрідом від оберненої температури

Таким чином, проведені дослідження кінетики реакцій ацилювання ГПАМА, зокрема ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангїдрідами, показали неефективність некаталітичного одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот внаслідок малої швидкості процесу і появи індукційного періоду реакції за підвищення довжини оксиалкіленового фрагмента, що спостерігається під час ацилювання ППА6 фталевим ангїдрідом. Тому, доцільно дослідити кінетичні закономірності впливу каталізатора на швидкість реакцій одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот, який також забезпечував би збільшення виходу за цільовими мономерами ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6.

3.2. Дослідження кінетичних закономірностей реакцій каталітичного ацилювання у присутності триетиламіну

3.2.1. Залежність ефективних констант швидкості реакцій від температури

Кінетичні закономірності реакцій каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами в масі досліджували за сталого вмісту каталізатора основного типу – ТЕА. В табл. 3.2 наведено досліджені діапазони температур і концентрацій ТЕА для реакцій каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами за сталої концентрації ТЕА.

Таблиця 3.2

Діапазони температур і концентрацій ТЕА у дослідженнях кінетичних закономірностей реакцій каталітичного ацилювання

Реакція	Діапазон температур, К	$C_{\text{ТЕА}}$, % мол. від ангідриду	$C_{\text{ТЕА}} \cdot 10^{-2}$, моль/л
ФА + ГЕМА	368...388	1	4,22
ФА + ППА6	378...398	1,25	2,27
МА + ГЕМА	343...363	1	5,00
МА + ППА6	333...353	1	1,94

З табл. 3.2 бачимо, що у випадку каталітичного ацилювання ГЕМА фталевим і малеїновим ангідридами і під час каталітичного ацилювання ППА6 малеїновим ангідридом концентрація ТЕА становила 1 % мол. від початкової концентрації ангідриду. У дослідженнях кінетичних закономірностей каталітичного ацилювання ППА6 фталевим ангідридом за сталої концентрації каталізатора концентрація ТЕА становила 1,25 % мол. від початкового вмісту ФА. Більша кількість ТЕА під час ацилювання ППА6 фталевим ангідридом була необхідна через наявність індукційного періоду реакції у некаталітичному процесі (рис. 3.2). Дещо відрізняється також діапазон температур порівняно з дослідженнями без каталізатора (табл. 3.1). Це пов'язано із значним зростанням швидкості реакцій.

Кінетику реакцій каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим ангідридом за сталої концентрації ТЕА досліджували у діапазонах температур 368...388 К і 378...398 К відповідно з інтервалом 10 К впродовж часу для кожної температури, який відповідно становив 6 хв, 3 хв і 3 хв у випадку ацилювання ГЕМА (рис. 3.7) та 90 хв, 60 хв і 60 хв під час ацилювання ППА6 (рис. 3.8). Досягнуті конверсії ФА у дослідженому діапазоні температур для вищенаведеної тривалості відповідно становили 52 %, 59 % і 80 % під час ацилювання ГЕМА і 51 %, 49 % і 56 % під час ацилювання ППА6. Одержані кінетичні дані каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим ангідридом за сталої концентрації ТЕА представлено на рис. 3.7 і 3.8 відповідними кінетичними анаморфозами у координатах інтегрального рівняння другого порядку за нееквімолярного співвідношення реагентів.

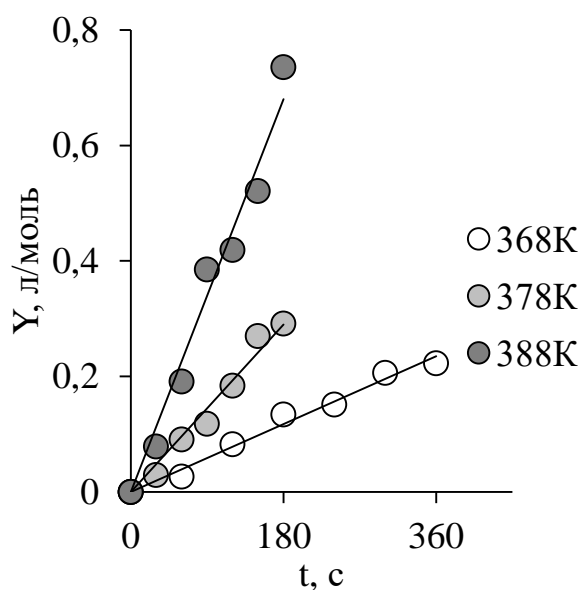


Рис. 3.7. Кінетичні анаморфози каталітичного ацилювання ГЕМА фталевим ангідридом за концентрації ТЕА 1 % мол. від ангідриду і температур 368...388 К

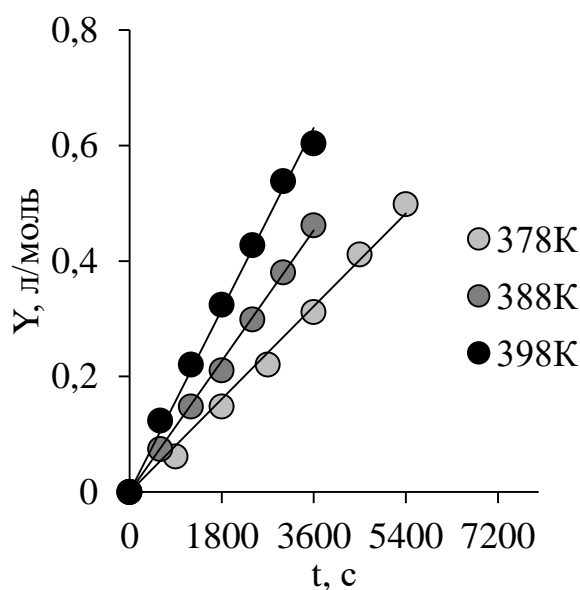


Рис. 3.8. Кінетичні анаморфози каталітичного ацилювання ППА6 фталевим ангідридом за концентрації ТЕА 1,25 % мол. від ангідриду і температур 378...398 К

Використання ТЕА як каталізатора у кількості 1 % мол. від початкової концентрації ФА під час ацилювання ГЕМА дозволило знизити температурний діапазон проведення реакції (за швидкої гомогенізації реакційної суміші) до 368 К

(рис. 3.7), що не спостерігалось у випадку проведення реакції без каталізатора (рис. 3.1). Додавання ТЕА у реакційний об'єм під час ацилювання ППА6 у кількості 1,25 % мол. від початкової концентрації ФА не дозволило знизити температурний діапазон досліджень, однак застосування каталізатора призвело до зникнення індукційного періоду реакції (рис. 3.8), який спостерігався під час некаталітичного процесу (рис. 3.2). Як бачимо, кінетичні анаморфози каталітичного ацилювання ГЕМА (рис. 3.7) і ППА6 (рис. 3.8) ФА за сталої концентрації ТЕА у координатах інтегрального рівняння другого порядку за нееквімолярного співвідношення реагентів є прямолінійними.

Встановлено, що під час каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 за температур 378 К і 388 К, однакової тривалості реакції і концентрації ТЕА 1 % і 1,25 % мол. від початкового вмісту ФА, конверсія ФА є значно нижчою у випадку ацилювання ППА6. Так, за температур 378 К і 388 К впродовж 3 хв конверсія ФА під час взаємодії з ГЕМА становить 59 % і 80 % у той час, як під час ацилювання ППА6 вона становить 3 % і 4 % відповідно. Очевидно, це пов'язано із значно нижчою початковою концентрацією ФА у реакційній суміші з ППА6 (табл. 2.2) і, ймовірно, з в'язкістю реакційної суміші і наявністю вторинної гідроксильної групи у молекулі ППА6. Вищеперелічені фактори можуть впливати на утворення інтермедіату каталітичного комплексу і знижувати конверсію за ФА.

Кінетику реакцій каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 малеїновим ангідридом за концентрації ТЕА 1 % мол. від вмісту МА досліджували в діапазоні температур 343...363 К і 333...353 К відповідно з інтервалом 10 К впродовж часу для кожної температури, який відповідно становив 120 хв, 48 хв і 24 хв у випадку ацилювання ГЕМА (рис. 3.9) та 180 хв, 180 хв і 90 хв під час ацилювання ППА6 (рис. 3.10). Нижчий діапазон температур у кінетичних дослідженнях реакції каталітичного ацилювання ППА6 малеїновим ангідридом зумовлений меншою мольною концентрацією МГХ за умови однакового мольного співвідношення МГХ:ППА6, як і в суміші з ГЕМА (табл. 2.1). Досягнуті конверсії МА у дослідженому діапазоні температур для вищенаведеної тривалості відповідно становили 50 %, 52 % і 60 % під час ацилювання ГЕМА і 27 %, 48 % і 52 % під час

ацилювання ППА6. Одержані кінетичні дані каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 малеїновим ангідридом за сталої концентрації ТЕА представлено на рис. 3.9 і 3.10 відповідними кінетичними анаморфозами у координатах інтегрального рівняння другого порядку за нееквімолярного співвідношення реагентів.

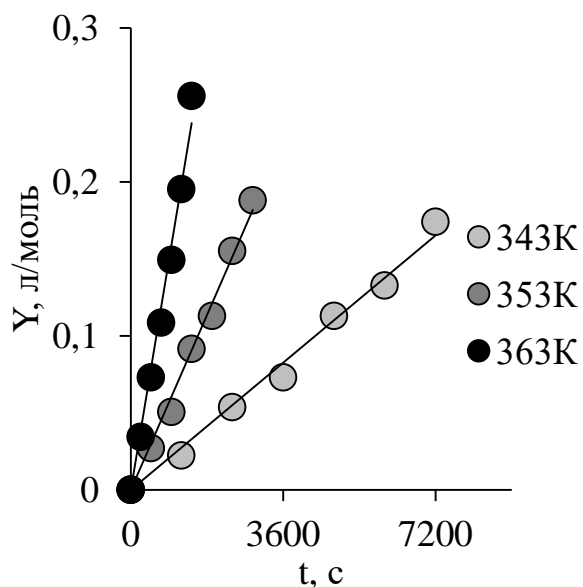


Рис. 3.9. Кінетичні анаморфози каталітичного ацилювання ГЕМА малеїновим ангідридом за концентрації ТЕА 1 % мол. від ангідриду і температур 343...363 К

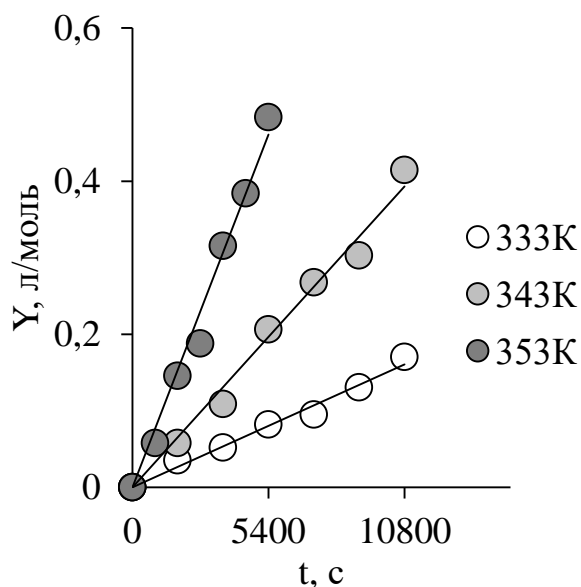


Рис. 3.10. Кінетичні анаморфози каталітичного ацилювання ППА6 малеїновим ангідридом за концентрації ТЕА 1 % мол. від ангідриду і температур 333...353 К

Встановлено, що під час каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 за температур 343 К і 353 К, однакової тривалості реакції і концентрації ТЕА 1 % мол. від початкового вмісту МА, конверсія МА є нижчою у випадку ацилювання ППА6. Так, за температур 343 К і 353 К впродовж 120 хв і 48 хв відповідно, конверсія МА при взаємодії з ГЕМА складає 50 % і 52 % у той час, як під час взаємодії з ППА6 вона становить 37 % і 35 % відповідно.

На основі кінетичних анаморфоз (рис. 3.7, 3.8, 3.9 і 3.10) обчислено значення ефективних констант швидкості реакцій каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами в масі (табл. 3.3).

Кінетичні і енергетичні параметри реакцій каталітичного ацилювання
ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами в масі

Реакція ($C_{TEA} \cdot 10^2$, моль/л)	T, К	$k_{ef.}^{ФА} \cdot 10^4; k_{ef.}^{МА} \cdot 10^5$, л/(моль·с)	$E_{ef.}$, кДж/моль	$\ln A_{ef.}$
ФА + ГЕМА (4,22)	368	$6,53 \pm 0,48$	$104 \pm 2,11$	26,7
	378	$16,1 \pm 1,56$		
	388	$37,8 \pm 3,65$		
ФА + ППА6 (2,27)	378	$0,89 \pm 0,04$	$42,1 \pm 2,19$	4,08
	388	$1,26 \pm 0,03$		
	398	$1,75 \pm 0,07$		
МА + ГЕМА (5,00)	343	$2,30 \pm 0,13$	$102 \pm 3,00$	25,2
	353	$6,32 \pm 0,33$		
	363	$16,5 \pm 1,06$		
МА + ППА6 (1,94)	333	$1,49 \pm 0,11$	$85,4 \pm 2,69$	19,7
	343	$3,64 \pm 0,24$		
	353	$8,54 \pm 0,62$		

Встановлено, що ефективні константи швидкості реакцій ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим ангідридом в масі у присутності ТЕА в середньому зростають у 2,4 і 1,4 рази відповідно за збільшення температури на 10 К (табл. 3.3). Водночас, ефективні константи швидкості реакції каталітичного ацилювання ФА за температур 378 К і 388 К під час взаємодії з ГЕМА є більшими у 18 і 30 разів відповідно у порівнянні з ППА6.

Ефективні константи швидкості реакцій ацилювання ГЕМА і ППА6 малеїновим ангідридом в масі у присутності ТЕА в середньому зростають у 2,7 і 2,4 рази відповідно за збільшення температури на 10 К (табл. 3.3). При цьому, ефективні константи швидкості реакції каталітичного ацилювання ГЕМА малеїновим ангідридом за температур 343 К і 353 К є меншими на 58 % і 35 % відповідно у порівнянні з ППА6.

Обчислені значення енергій активації і логарифмів приекспонентних множників для реакцій ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангїдрідами в масі за присутності ТЕА (табл. 3.3) одержані з логарифмічних залежностей $\ln(k_{\text{еф.}})$ від обернених температур (рис. 3.11 і 3.12).

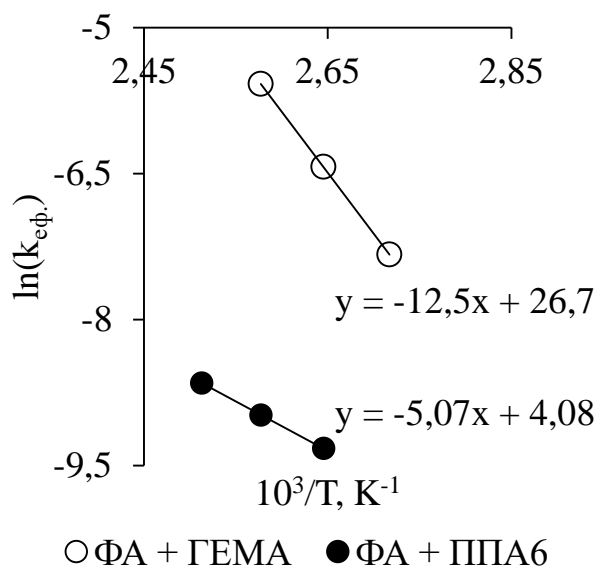


Рис. 3.11. Залежність ефективних констант швидкості реакцій каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим ангїдрідом від оберненої температури

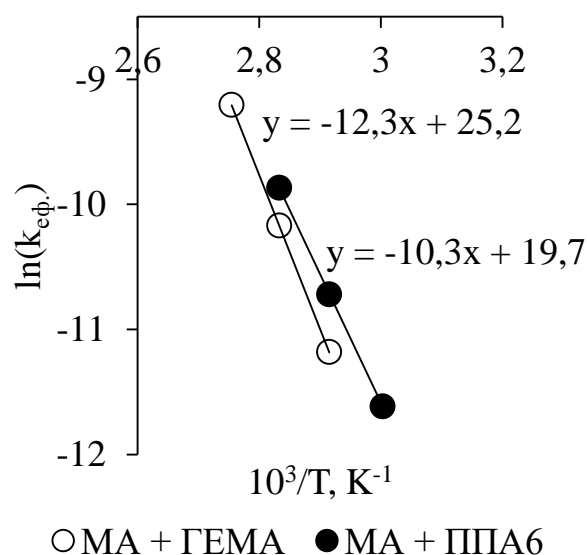


Рис. 3.12. Залежність ефективних констант швидкості реакцій каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 малеїновим ангїдрідом від оберненої температури

З табл. 3.3 бачимо, що енергія активації реакції ацилювання ГЕМА фталевим ангїдрідом у присутності ТЕА складає 104 кДж/моль і практично співпадає зі значенням для ацилювання МА – 102 кДж/моль. Водночас, енергія активації реакції каталітичного ацилювання ППА6 фталевим ангїдрідом є практично удвічі меншою, аніж при ацилюванні МА та складає 42,1 кДж/моль і 85,4 кДж/моль відповідно. З табл. 3.3 також бачимо, що з переходом від ГЕМА до ППА6 у реакціях ацилювання ФА і МА за присутності ТЕА у досліджених діапазонах температур спостерігається зниження енергії активації відповідно на 61,9 кДж/моль і 16,6 кДж/моль.

Таким чином, одержані кінетичні параметри реакцій ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами у присутності ТЕА показали його високу ефективність як каталізатора основного типу. Обчислені ефективні константи швидкості і досягнуті значення конверсій ФА для каталітичного ацилювання ГЕМА у дослідженому діапазоні температур і тривалості проведення дозволяють встановити, що оптимальними умовами одержання мономера ФА-ГЕМА є найнижча температура 368 К і концентрація ТЕА, яка не перевищує 1 % мол. від початкового вмісту ангідриду. Водночас, на основі одержаних кінетичних параметрів і значень конверсій ангідридів для решти розглянутих каталітичних процесів можна запропонувати, що оптимальними умовами одержання мономерів ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6 є температури з досліджених діапазонів, що відповідно становлять 388 К, 363 К і 353 К та концентрації ТЕА, які відповідно перевищують 1,25 %, 1 % і 1 % мол. від початкового вмісту відповідного ангідриду. Вибір температури 388 К як оптимальної для реакції ацилювання ППА6 фталевим ангідридом зумовлено частковою полімеризацією вихідного ППА6 і кінцевого мономера ФА-ППА6 за температури 398 К і тривалого часу реакції за наявності МГХ.

Тому, доцільно дослідити кінетичні закономірності реакцій каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами за вищенаведених оптимальних температур і діапазонів концентрацій ТЕА. Це дозволить отримати залежності ефективних констант швидкості розглянутих реакцій від концентрації каталізатора.

3.2.2. Залежність ефективних констант швидкості реакцій від концентрації каталізатора

Кінетичні закономірності реакцій ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами в масі за змінної концентрації ТЕА досліджували за температур 368 К, 388 К, 363 К і 353 К відповідно. В табл. 3.4 наведено концентрації ТЕА для усіх каталітичних процесів, які відповідні його вмісту у

% мол. від початкового вмісту ФА і МА у реакційній суміші (табл. 2.2).

В табл. 3.4 також наведено обчислені значення ефективних констант швидкості.

Таблиця 3.4

Концентрації ТЕА за сталої температури у дослідженнях кінетичних закономірностей реакцій каталітичного ацилювання та значення ефективних констант швидкості цих реакцій

Реакція	Температура, К	C_{TEA} , % мол. від ангідриду	$C_{TEA} \cdot 10^2$, моль/л	$k_{ef.}^{ФА} \cdot 10^4; k_{ef.}^{МА} \cdot 10^5$, л/(моль·с)
ФА + ГЕМА	368	0	0	0,36*
		0,25	1,05	1,03 ± 0,06
		0,5	2,11	2,36 ± 0,20
		1	4,22	6,53 ± 0,48
ФА + ППА6	388	0	0	0,34 ± 0,02**
		1,25	2,27	1,26 ± 0,03
		2,5	4,53	2,36 ± 0,07
		5	9,07	4,35 ± 0,32
МА + ГЕМА	363	0	0	5,83 ± 0,24**
		1	5,00	16,5 ± 1,06
		2	10,0	45,7 ± 3,86
		4	20,0	113 ± 7,51
МА + ППА6	353	0	0	2,70 ± 0,08**
		1	1,94	8,54 ± 0,62
		2	3,89	16,2 ± 1,07
		4	7,77	53,3 ± 4,40

* – обчислено за температурною залежністю Арреніуса з параметрами, що приведені в табл. 3.1; ** – значення з табл. 3.1.

Кінетику реакцій каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим ангідридом за сталої температури досліджували у діапазоні концентрації ТЕА, яка

становила відповідно 0,25...1 % і 1,25...5 % мол. від початкового вмісту ФА у реакційній суміші впродовж часу для кожної концентрації, який відповідно становив 42 хв, 18 хв і 6 хв у випадку ацилювання ГЕМА (рис. 3.13) та 60 хв, 60 хв і 24 хв під час ацилювання ППА6 (рис. 3.14). Досягнуті конверсії ФА у досліджену діапазоні концентрацій ТЕА для вищенаведеної тривалості становили 57 %, 58 % і 52 % під час ацилювання ГЕМА та 49 %, 64 % і 55 % під час ацилювання ППА6 відповідно. Одержані кінетичні дані каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим ангідридом за змінної концентрації ТЕА представлено на рис. 3.13 і 3.14 відповідними кінетичними анаморфозами у координатах інтегрального рівняння другого порядку за нееквімолярного співвідношення реагентів.

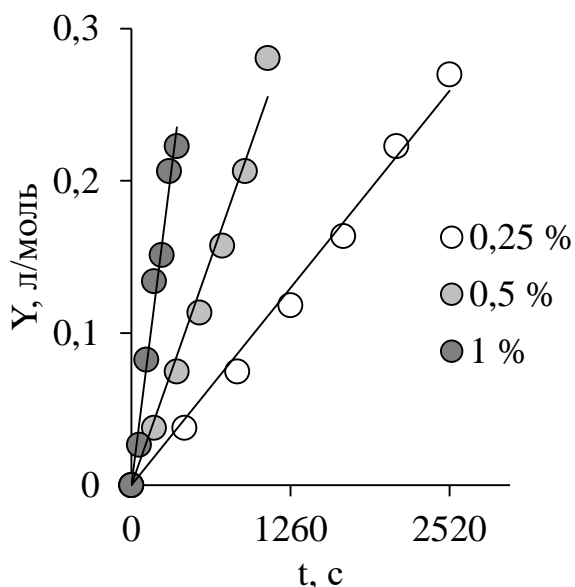


Рис. 3.13. Кінетичні анаморфози ацилювання ГЕМА фталевим ангідридом за температури 368 К і концентрації ТЕА 0,25...1 % мол. від ангідриду

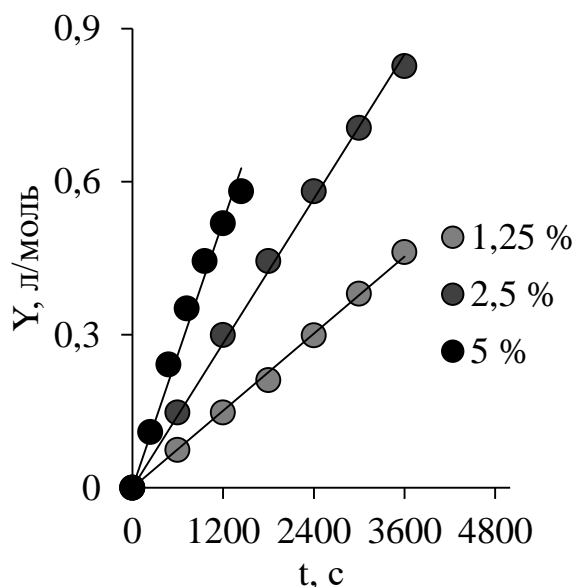


Рис. 3.14. Кінетичні анаморфози ацилювання ППА6 фталевим ангідридом за температури 388 К і концентрації ТЕА 1,25...5 % мол. від ангідриду

Кінетику реакцій каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 малеїновим ангідридом за сталої температури досліджували у діапазоні концентрацій ТЕА, яка становила 1...4 % мол. від початкового вмісту МА у реакційній суміші впродовж часу для кожної концентрації, який відповідно становив 24 хв, 12 хв і

6 хв у випадку ацилювання ГЕМА (рис. 3.15) та 90 хв., 60 хв. і 30 хв. під час ацилювання ППА6 (рис. 3.16). Досягнуті конверсії МА у дослідженому діапазоні концентрацій ТЕА для вищенаведеної тривалості відповідно становили 60 %, 68 % і 72 % під час ацилювання ГЕМА та 52 %, 58 % і 71 % під час ацилювання ППА6. Одержані кінетичні дані каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 малеїновим ангідридом за змінної концентрації ТЕА представлено на рис. 3.15 і 3.16 відповідними кінетичними анаморфозами у координатах інтегрального рівняння другого порядку за нееквімолярного співвідношення реагентів.

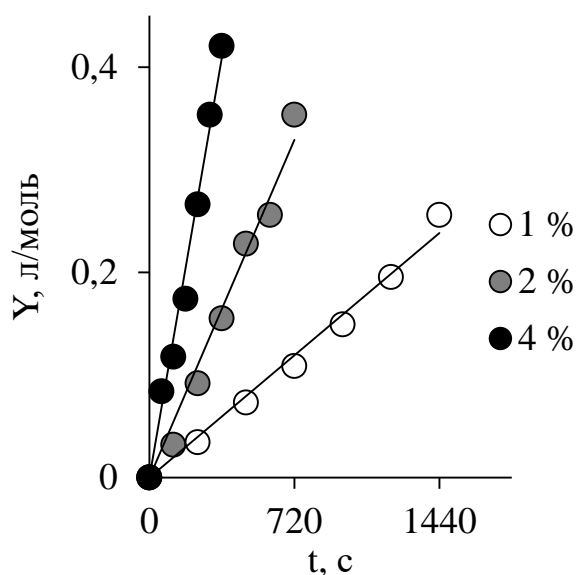


Рис. 3.15. Кінетичні анаморфози ацилювання ГЕМА малеїновим ангідридом за температури 363 К і концентрації ТЕА 1...4 % мол. від ангідриду

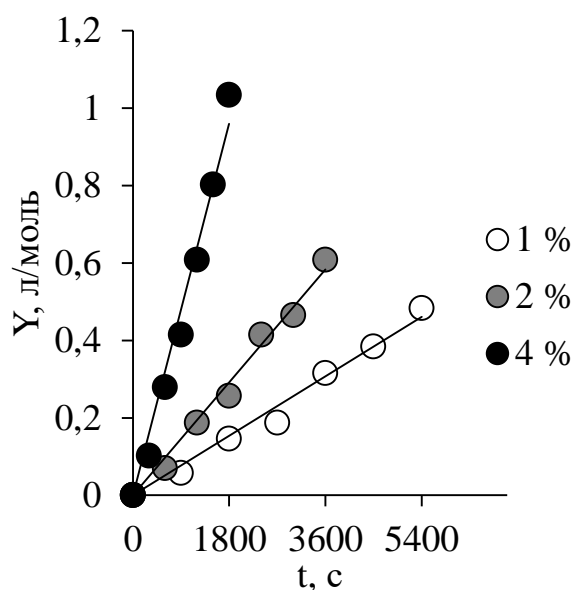


Рис. 3.16. Кінетичні анаморфози ацилювання ППА6 малеїновим ангідридом за температури 353 К і концентрації ТЕА 1...4 % мол. від ангідриду

На основі кінетичних анаморфоз (рис. 3.13, 3.14, 3.15 і 3.16) обчислено значення ефективних констант швидкості реакцій каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами в масі за різного вмісту ТЕА (табл. 3.4).

Залежність ефективних констант швидкості реакцій ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим ангідридом за дослідженого діапазону концентрації ТЕА

наведено на рис. 3.17. Ці ж залежності для реакцій каталітичного ацилювання МА наведено на рис. 3.18.

З рис. 3.17 бачимо, що ефективність ТЕА як каталізатора за збільшення його концентрації у 2 рази є значно вищою у випадку ацилювання ГЕМА фталевим ангідридом у порівнянні з ацилюванням ППА6. Це підтверджується квадратичною залежністю ефективної константи швидкості від вмісту ТЕА до 1 % мол. для ацилювання ГЕМА у порівнянні з ППА6, для якого ця залежність є лінійною за вмісту ТЕА до 5 % мол. (рис. 3.17).

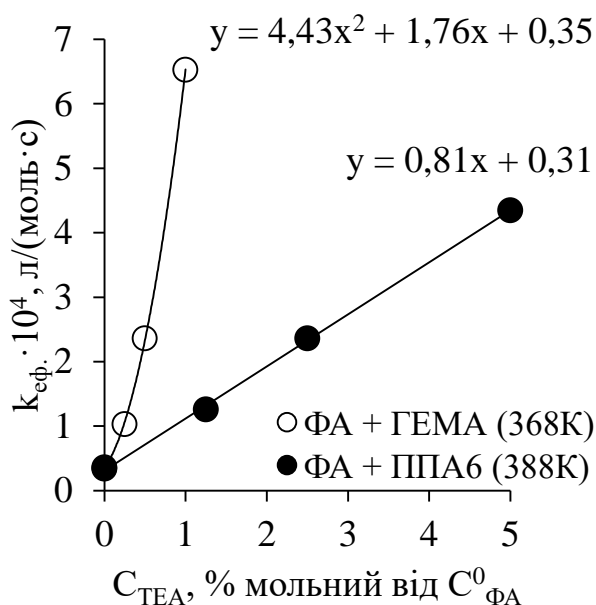


Рис. 3.17. Залежність ефективних констант швидкості реакцій ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим ангідридом від концентрації ТЕА за 368 К і 388 К відповідно

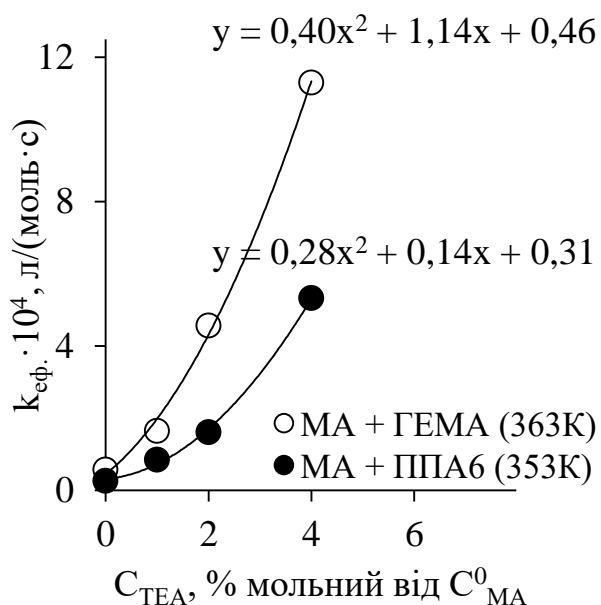


Рис. 3.18. Залежність ефективних констант швидкості реакцій ацилювання ГЕМА і ППА6 малеїновим ангідридом від концентрації ТЕА за 363 К і 353 К відповідно

Встановлено, що ефективність ТЕА як каталізатора за збільшення його концентрації вдвічі є значно вищою у випадку ацилювання ГЕМА малеїновим ангідридом, ніж ППА6. Це підтверджується більшими значеннями коефіцієнтів рівняння квадратичної залежності ефективної константи швидкості реакції від вмісту ТЕА для ацилювання ГЕМА у порівнянні з цією квадратичною залежністю для ацилювання ППА6 (рис. 3.18).

Квадратичні залежності ефективних констант швидкості реакцій ацилювання від концентрації ТЕА з одержанням мономерів ФА-ГЕМА, МА-ГЕМА і МА-ППА6, очевидно, зумовлені не цілим значенням величини порядку за ТЕА як каталізатора. Для однотипних некаталітичних і каталітичних реакцій спостерігається перший порядок за ангідридом і спиртовою складовою, що можна побачити в роботах [97, 101]. Ймовірно, не ціле значення величини порядку за каталізатором пов'язане як з будовою каталітичного комплексу, так і з величиною оксиалкіленового фрагменту (в'язкістю реакційної суміші), конформацією молекули ГПАМА і просторовою доступністю її гідроксильної групи, а також будовою ангідриду. Таким чином, кожному представнику ГПАМА, конформація молекули якого є постійною, у реакціях його каталітичного ацилювання спостерігатиметься певне значення величини порядку за каталізатором, який також залежатиме від будови ацилюючого агента.

3.2.3. Залежність константи швидкості каталітичного перетворення від концентрації каталізатора і температури

Ефективні константи швидкості реакцій ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами у присутності ТЕА є адитивними величинами некаталітичних і каталітичних складових згідно виразу (3.1) як для паралельних процесів. З врахуванням цього, порядок за каталізатором для кожної з розглянутих реакцій можна обчислити за МНК для рівняння прямої лінії (3.2) з двома параметрами, нахилом якої є порядок за ТЕА.

$$k_{\text{еф.}}^T = k_{\text{некат.}}^T + k_{\text{кат.}}^T C_{\text{ТЕА}}^n, \quad (3.1)$$

$$\ln(k_{\text{еф.}}^T - k_{\text{некат.}}^T) = \ln(k_{\text{кат.}}^T) + n \ln(C_{\text{ТЕА}}). \quad (3.2)$$

На основі значень ефективних констант швидкості реакцій ацилювання ГЕМА і ППА6 та відповідних концентрацій ТЕА (табл. 3.4) одержано лінійні залежності $\ln(k_{\text{еф.}}^T - k_{\text{некат.}}^T)$ від $\ln(C_{\text{ТЕА}})$ відповідно для ацилювання ФА і МА, які зображено на рис. 3.19 і 3.20.

Таким чином, встановлено, що порядок за ТЕА у випадку реакції каталітичного ацилювання ГЕМА фталевим ангідридом не є цілим числом і становить 1,6, а у реакції з ППА6 приймає значення 1,06 і є близьким до першого порядку за каталізатором. З рис. 3.20 бачимо, що порядки за ТЕА у реакціях каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 малеїновим ангідридом також є не цілими числами і становлять відповідно 1,66 і 1,56.

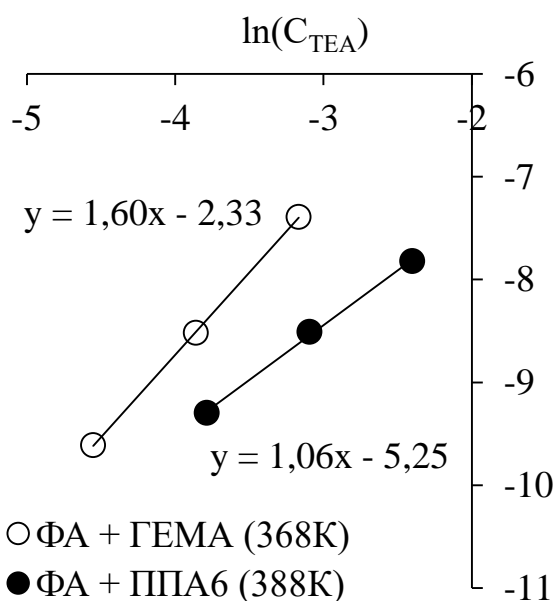


Рис. 3.19. Визначення порядку за ТЕА для реакцій каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим ангідридом

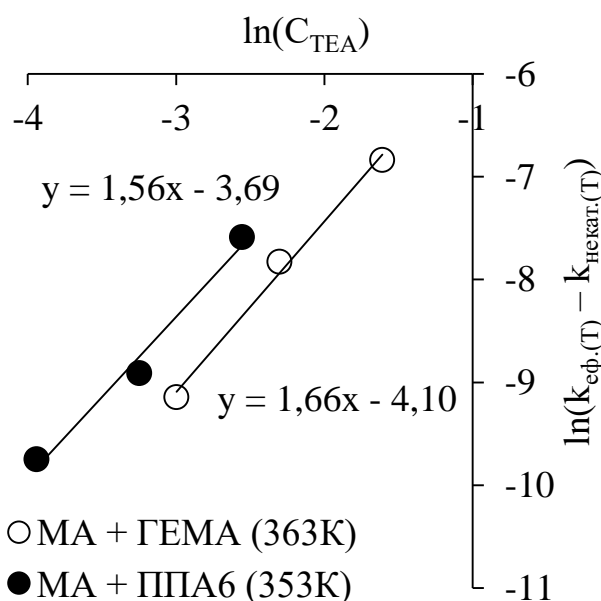


Рис. 3.20. Визначення порядку за ТЕА для реакцій каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 малеїновим ангідридом

В табл. 3.5 наведено обчислені параметри рівняння Арреніуса для каталітичного шляху реакцій ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами. Для цього обчислення використано залежності ефективних констант швидкості від температури для некаталітичних і каталітичних процесів за сталої концентрації каталізатора згідно з рівняннями (3.3) і (3.4) з параметрами, які приведені в табл. 3.1, 3.2 і 3.3, а також визначені величини порядку за ТЕА відповідно для кожної реакції.

$$k_{\text{некат./еф.}}^T = A_{\text{некат./еф.}} \exp\left(-E_{\text{некат./еф.}}/RT\right), \quad (3.3)$$

$$k_{\text{кат.}}^T = \left(k_{\text{еф.}}^T - k_{\text{некат.}}^T\right) / C_{\text{ТЕА}}^n \quad (3.4)$$

Для проектування технологічних процесів, які проходять у присутності каталізатора, важливим є залежність ефективної константи швидкості реакції від температури та концентрації каталізатора. Таким чином, для реакцій каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами з використанням отриманих результатів ця залежність описується рівнянням (3.5):

$$k_{\text{эф.}}^T = A_{\text{некат.}} \exp\left(\frac{-E_{\text{некат.}}}{RT}\right) + A_{\text{кат.}} \exp\left(\frac{-E_{\text{кат.}}}{RT}\right) (C_{\text{ТЕА}})^n. \quad (3.5)$$

Енергії активації та величини приекспонентних множників для каталітичних та некаталітичних процесів приведені в табл. 3.1 і 3.5.

Таблиця 3.5

Кінетичні і енергетичні параметри каталітичного шляху реакцій ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами в масі у присутності ТЕА

Реакція ($C_{\text{ТЕА}} \cdot 10^2$, моль/л)	Температура, К	$k_{\text{кат.}} \cdot 10^2$, л ⁽¹⁺ⁿ⁾ /(моль ⁽¹⁺ⁿ⁾ ·с)	$E_{\text{кат.}}$, кДж/моль	$\ln A_{\text{кат.}}$
ФА + ГЕМА (4,22)	368	10,2	106	32,3
	378	25,6		
	388	60,8		
ФА + ППА6 (2,27)	378	0,39	33,7	5,17
	388	0,52		
	398	0,67		
МА + ГЕМА (5,00)	343	0,16	125	37,4
	353	0,58		
	363	1,77		
МА + ППА6 (1,94)	333	0,44	88,1	26,4
	343	1,11		
	353	2,67		

На рис. 3.21 наведені поверхні ефективних констант швидкості розглянутих процесів у досліджених діапазонах температур і концентрацій ТЕА, що одержані за рівнянням (3.5). Обчислені поверхні ефективних констант швидкості для

реакцій ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим ангідридом відрізняються між собою за приростом величин констант швидкості на одиницю зміни температури і концентрації ТЕА, а під час ацилювання МА прирости величин констант швидкості є майже однаковими (рис. 3.21).

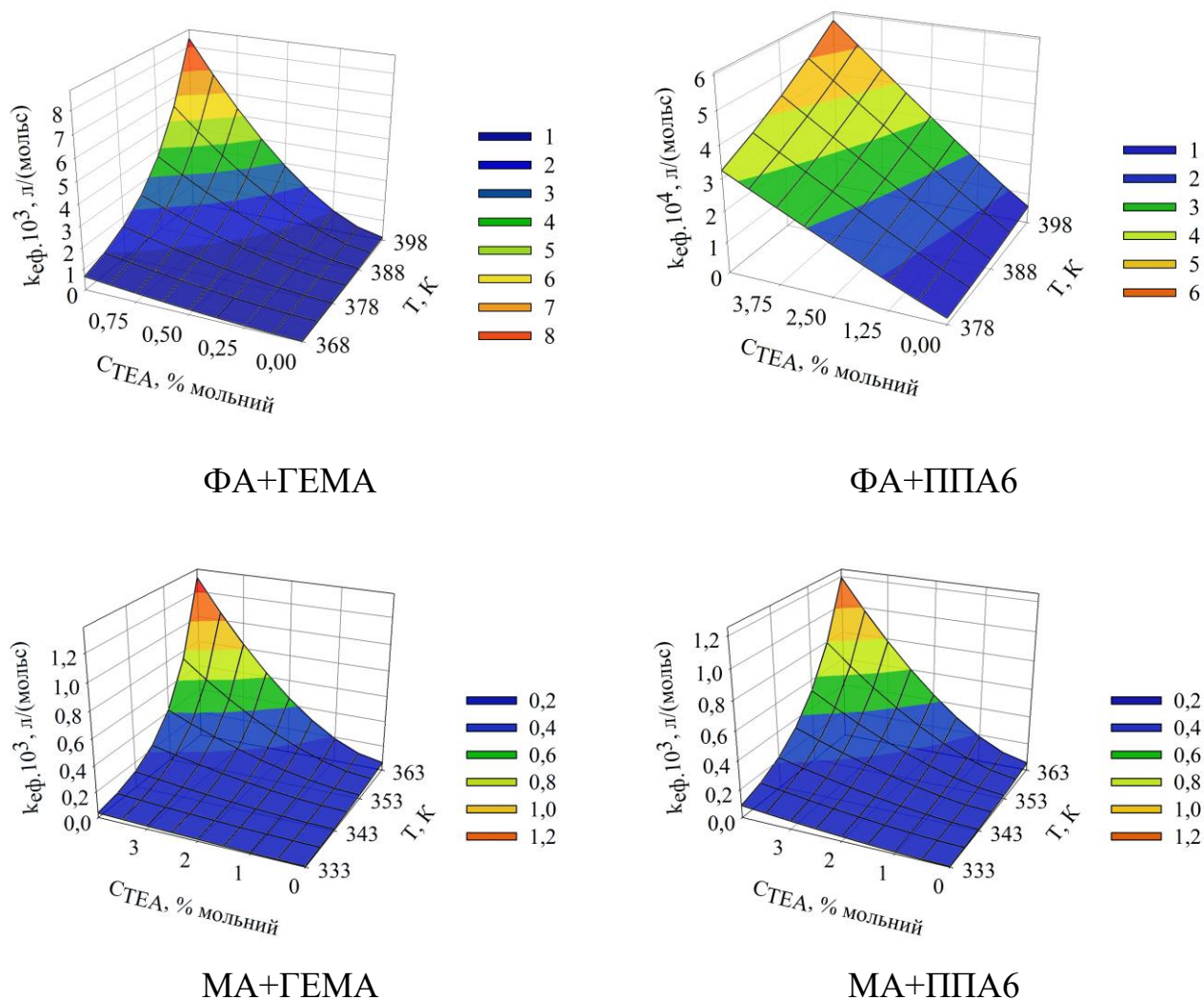


Рис. 3.21 Поверхні ефективних констант швидкості реакцій ацилювання, як функції температури і концентрації ТЕА

З рис. 3.21 бачимо, що найстрімкіше підвищення ефективної константи швидкості реакції за одночасного збільшення температури і концентрації ТЕА спостерігається під час ацилювання ГЕМА фталевим ангідридом. Так, підвищення температури на 30 К (від 368 К до 398 К) з додаванням ТЕА у кількості 1 % мол. від вмісту ФА приводить до приросту значення ефективної константи швидкості реакції ацилювання ГЕМА у 13 раз. Обчислена поверхня

також показує (рис. 3.21), що максимальне збільшення константи швидкості цього процесу спостерігається в діапазонах 388...398 К і 0,5...1 % мол. ТЕА від вмісту ФА. Таким чином, проведення реакції ацилювання ГЕМА фталевим ангідридом доцільно проводити за нижчих температур і вищих концентрацій ТЕА, що дозволить зменшити енергозатрати. Зниження температури взаємодії ГЕМА з ФА до 368 К під час застосування ТЕА як каталізатора в межах концентрацій 0,25...1 % мол. забезпечує належну продуктивність процесу з точки зору технології ($\geq 100 \text{ г} \cdot (\text{л} \cdot \text{год})^{-1}$) за 100%-ної конверсії ФА і певного зменшення величини константи швидкості. Тому, можна вважати, що оптимальною температурою для процесу одержання мономера ФА-ГЕМА є температура 368 К.

Обчислена поверхня ефективної константи швидкості для каталітичного ацилювання ППА6 фталевим ангідридом є значно пологішою, ніж для трьох інших випадків (рис. 3.21). Це в основному зумовлено більшим порядком за каталізатором (1,56...1,66) та значно вищими значеннями приекспоненти для інших трьох реакцій (табл. 3.3). У випадку каталітичного ацилювання ППА6 фталевим ангідридом збільшення величини ефективної константи швидкості у більшій мірі лінійно залежить від концентрації ТЕА, аніж впливу експоненційної залежності від температури. Проведення реакції ацилювання ППА6 фталевим ангідридом за температури 398 К і концентрації ТЕА 5 % мол. від вмісту ФА приводить до підвищення ефективної константи швидкості майже у 1,8 раз порівняно із її проведенням за температури 378 К. Таким чином, оптимальною температурою проведення каталітичного процесу одержання мономера ФА-ППА6 є температура 388 К, оскільки величина ефективної константи швидкості за цієї температури мало відрізняється від цієї величини на верхній межі дослідженого температурного діапазону при 398 К у дослідженому діапазоні концентрації ТЕА (рис. 3.21).

Обчислені поверхні ефективних констант швидкості реакцій ацилювання ГЕМА і ППА6 малеїновим ангідридом у дослідженому діапазоні температур і концентрацій ТЕА свідчать про майже однакове збільшення ефективних констант швидкості обох реакцій під час підвищення температури і концентрації ТЕА

(рис. 3.21). Це пояснюється практично однаковим порядком за каталізатором (1,66 і 1,56 відповідно), а також відносно близькими енергіями активації для цих процесів (102 і 85,4 кДж/моль відповідно). Максимальне підвищення ефективних констант швидкості цих реакцій спостерігається у вузькому температурному діапазоні, що становить 353...363 К (рис. 3.21). Для забезпечення належної швидкості реакції каталітичного ацилювання ГЕМА малеїновим ангідридом доцільно вибрати верхню межу дослідженого діапазону – 363 К, як оптимальну температуру цього процесу. Водночас, вибір температури 353 К як оптимальної у випадку каталітичного ацилювання ППА6 малеїновим ангідридом зумовлено небезпекою полімеризації через нижче значення мольної концентрації МГХ у цій реакційній суміші за умови однакового мольного співвідношення МГХ:ГПАМА.

3.3. Кінетичний і термодинамічний компенсаційні ефекти

Виконане вище порівняння величин енергій активації для некаталітичних і каталітичних реакцій ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами показує, що ці величини у випадку каталітичних процесів можуть бути аномальними, тобто вищими, ніж для некаталітичних процесів. Це явище може бути пояснено на основі кінетичного компенсаційного ефекту (ККЕ). В статті [102] зроблено узагальнення ККЕ і термодинамічного компенсаційного ефекту (ТКЕ), які спостерігаються в реакціях синтезу естерів з використанням різних ацилюючих агентів.

Стосовно досліджень в даній роботі, в табл. 3.6 приведено отримані параметри температурних залежностей згідно з рівняннями Арреніуса та Ейрінга для каталітичного і некаталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами, а рис. 3.22а і 3.22б показують існування ККЕ та ТКЕ для цих реакцій, які можна вважати однотипними.

Слід зауважити, що у випадку ацилювання ГЕМА при переході до каталітичного процесу спостерігається збільшення енергії активації для ФА на 49,6 кДж/моль (від 54,4 до 104 кДж/моль), а для ацилювання МА на

Таблиця 3.6

Параметри температурних залежностей згідно з рівняннями Арреніуса та Ейрінга для некаталітичного та каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангїдрідами за кінетичним рівнянням другого порядку

Реакція	Діапазон температур та температура, для якої обчислено $k_{\text{ef.}}^T$, К	Обчислена константа швидкості $k_{\text{ef.}}^T \cdot 10^5$, л/(моль·с)	$\ln(A)$	Енергія активації E , кДж/моль	Ентропія активованого стану $\Delta S^\#$, Дж/(моль·К)	Ентальпія активованого стану $\Delta H^\#$, кДж/моль
ФА + ГЕМА некат.	378...398 (378)	5,71	7,54	54,4	-193	51,0
ФА + ГЕМА кат.	368...388 (378)	167	26,7	104	-33	101
ФА + ППА6 некат.	378...398 (378)	1,99	9,86	65,0	-173	61,7
ФА + ППА6 кат.	378...398 (378)	9,00	4,08	42,1	-222	38,9
МА + ГЕМА некат.	333...363 (343)	1,47	15,0	74,5	-130	71,6
МА + ГЕМА кат.	343...363 (343)	2,57	25,2	102	-46	99,1
МА + ППА6 некат.	333...363 (343)	1,17	16,7	80,0	-115	77,0
МА + ППА6 кат.	333...353 (343)	3,55	19,7	85,4	-91	82,5

27,5 кДж/моль (від 74,5 до 102 кДж/моль). Подібне в меншій мірі спостерігається і для ацилювання ППА6 малеїновим ангідридом – збільшення всього на 5,4 кДж/моль (від 80,0 до 85,4 кДж/моль), однак для реакції ацилювання ППА6 фталевим ангідридом додавання каталізатора класично приводить до зменшення енергії активації на 22,9 кДж/моль (від 65,0 до 42,1 кДж/моль).

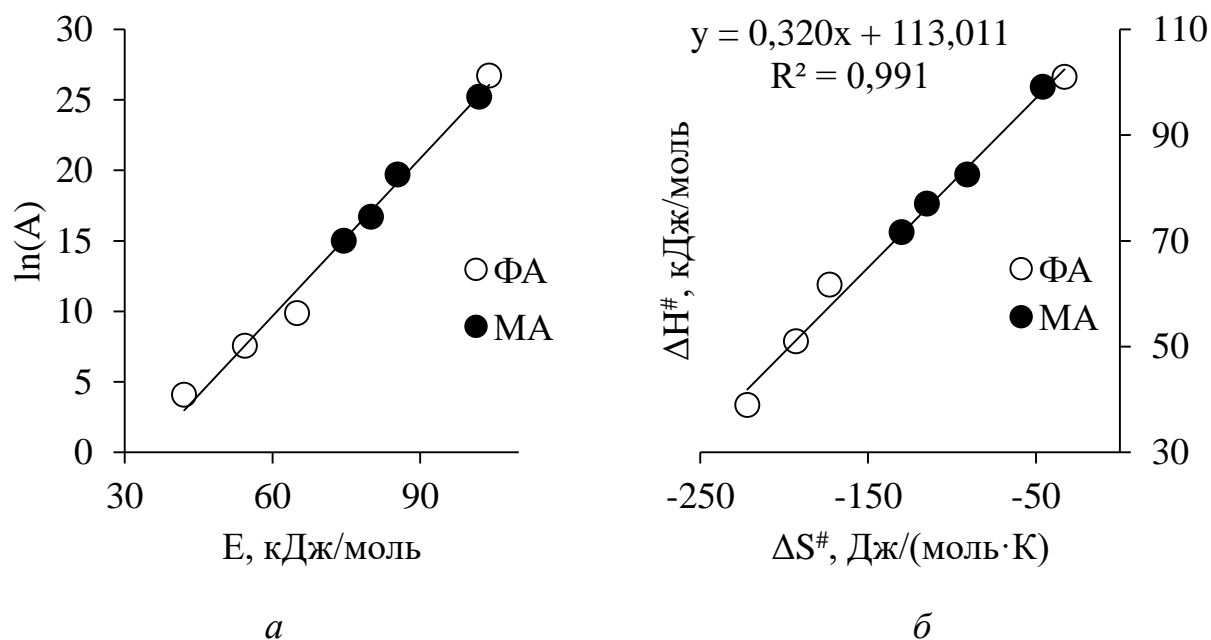


Рис. 3.22. Співвідношення компенсційного ефекту для некаталітичного і каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами:

a – ККЕ; *б* – ТКЕ

Важливо відмітити, що отримані кінетичні дані як для некаталітичних так і для каталітичних реакцій описуються ізокінетичною залежністю (рис. 3.22б). Це до деякої міри дозволяє пояснити той факт, що обчислені ефективні константи швидкості реакцій ацилювання ГЕМА і ППА6 за температурними залежностями при температурах 378 К для ФА і 343 К для МА (табл. 3.6) показують, що збільшення енергії активації при переході до каталітичних процесів компенсується зростанням приєкспоненти до такої величини, що константи швидкості для каталітичних процесів є завжди більшими, ніж для ацилювання без каталізатора. Наявність кінетичної компенсційної залежності може свідчити про те, що при зміні структури реагентів, температури чи концентрації ТЕА запропонована кінетична модель зберігається. Подібне збільшення енергії

активації на 10...20 кДж/моль можна також побачити за даними ацилювання бегеновою кислотою вищих спиртів за каталізу тетрабутоксититаном [103]. В роботі [104] за рівноважною кінетичною схемою досліджено ацилювання метанолу ацетатною кислотою без каталізатора та за каталізу сульфокатіонітом Amberlyst-15 і також отримано збільшення енергії активації на 17 кДж/моль для прямої реакції та на 5 кДж/моль для зворотної реакції. Ймовірно, збільшення енергії активації у випадку каталітичних процесів зумовлено утворенням стабільних проміжних комплексів за участю каталізатора та одного з реагентів, стереохімія яких є суттєвою.

За нахилом співвідношення ТКЕ для реакцій некаталітичного і каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами отримано значення ізокінетичної температури β , яке становить 320 К (рис. 3.22б). Як бачимо, встановлена величина ізокінетичної температури є значно нижчою за обгрунтовані в розділі 3.2.3 оптимальні температури перебігу цих реакцій і не має значення для реального процесу ацилювання. Підтвердженням цьому також є те, що ФА і МА за температури 320 К перебуватимуть у твердій фазі у суміші з ГЕМА і ППА6, оскільки ця температура є недостатньою для їх плавлення і гомогенізації реакційної суміші.

Отже, в даному розділі представлені результати кінетичних досліджень реакцій некаталітичного і каталітичного ацилювання у присутності триетиламіну як каталізатора ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами без розчинника. З'ясовано вплив основних чинників: температури, тривалості процесу і концентрації ТЕА на перебіг процесів одержання етилметакрилових і гексапропіленоксиакрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот.

Таким чином, встановлено неефективність некаталітичного одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот внаслідок малої швидкості процесу і появи індукційного періоду реакції за підвищення довжини оксиалкіленового фрагмента, що спостерігається під час ацилювання ППА6 фталевим ангідридом. Водночас, одержані кінетичні параметри досліджених реакцій каталітичного ацилювання у присутності ТЕА показали його високу ефективність як каталізатора основного типу. Встановлено, що порядок за ТЕА у досліджених реакціях каталітичного ацилювання не є цілим числом і є в межах 1,06-1,66, що, ймовірно, пов'язане з непродуктивною витратою ТЕА у побічній реакції між утвореними карбоксилвмісними мономерами з одержанням відповідних триетиламінічних солей.

Також, визначено параметри рівняння Арреніуса для некаталітичного і каталітичного перетворення як для двох паралельних шляхів процесу реакцій каталітичного ацилювання, а на основі обчислених поверхонь ефективних констант швидкості реакцій як функцій температури і концентрації ТЕА визначено оптимальні температури проведення процесів одержання мономерів ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6, що становлять відповідно 368 К, 388 К, 363 К і 353 К.

Отримані кінетичні дані як для некаталітичних так і для каталітичних реакцій описуються ізокінетичною залежністю, що може свідчити про те, що при зміні структури реактантів, температури чи концентрації ТЕА запропонована кінетична модель зберігається.

РОЗДІЛ 4

РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ (ПОЛІ)АЛКІЛЕНОКСИ(МЕТ)АКРИЛОВИХ МОНОЕСТЕРІВ ФТАЛЕВОЇ І МАЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТ

4.1. Встановлення оптимальних умов проведення реакцій каталітичного ацилювання гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилатів фталевим і малеїновим ангідридами

Оптимізація технологічних процесів одержання хімічних речовин полягає у встановленні основних оптимальних умов проведення хімічних реакцій. Як відомо, базовими параметрами, що характеризують оптимальні умови процесу одержання будь-якої речовини є максимально можливі значення виходу та продуктивності за цією речовиною. Максимуми значень виходу та продуктивності у каталітичних процесах характеризують відповідну область, яка відповідає області оптимуму таких технологічних показників як температура, концентрація каталізатора і тривалість реакції. Для встановлення оптимальних параметрів доцільно використовувати адекватну кінетичну модель процесу.

Процеси ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами у присутності інгібітора термopolімеризації і ТЕА як каталізатора, очевидно, характеризуються практично 100%-ною селективністю [88], тобто незначною часткою побічних продуктів реакцій: полімерних сполук та дизаміщених естерів фталевої і малеїнової кислот. Таким чином, значення виходів кінцевих мономерів ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6 будуть відповідати значенням конверсій за ФА і МА.

Як було показано вище, одержані кінетичні експериментальні дані для каталітичних реакцій ацилювання з одержанням мономерів ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6 за умови 10%-ного мольного надлишку ГЕМА і ППА6 добре описуються інтегральним рівнянням кінетики реакції другого порядку за нееквімолярного співвідношення реагентів для одного визначуваного компонента – ФА і МА, згідно з рівнянням (2.10). Тому, для встановлення

оптимальних умов проведення цих процесів за оптимальних температур, які були обґрунтовані в розділі 3.2.3, зокрема концентрації ТЕА і часу реакції, використовували відповідні математичні моделі кінетики для конверсії фталевого і малеїнового ангідридів (K_A) і продуктивності (Π) за цільовими мономерами ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6 згідно з рівняннями (4.1) і (4.2):

$$K_A = 100 - \frac{10}{1,1 \cdot \exp(0,1 \cdot C_{A_0} \cdot k_{\text{эф.}} \cdot t \cdot 60) - 1}, [\%], \quad (4.1)$$

$$\Pi = \frac{\rho_0}{t} \left(\frac{K_A}{100} \left(1 - \frac{0,1 \cdot MM_B}{MM_A + 1,1 \cdot MM_B} \right) \right), \left[\frac{\text{г}}{\text{л} \cdot \text{год}} \right]. \quad (4.2)$$

На рис. 4.1 наведено обчислені поверхні конверсії ФА для реакції ацилювання ГЕМА і продуктивності за цільовим продуктом з кроком 20 хв. Як бачимо, продуктивність за мономером ФА-ГЕМА за оптимальної температури 368 К приймає максимальне значення впродовж перших 20 хв і концентрації ТЕА 1 % мол. від вмісту ФА, яке становить 2845 г/(л·год) і, водночас нівелюється незадовільним значенням конверсії ФА, яка є близькою до 81 % (рис. 4.1). Подальше підвищення конверсії ФА внаслідок збільшення часу реакції призводить до різкого зниження продуктивності за цільовим продуктом, що також спостерігається для усього дослідженого діапазону концентрацій ТЕА. Таким чином, на основі одержаних поверхонь конверсії ФА і продуктивності за мономером ФА-ГЕМА можна стверджувати, що оптимальними умовами проведення реакції ацилювання ГЕМА фталевим ангідридом за температури 368 К є концентрація ТЕА 1 % мол. від вмісту ФА і тривалість реакції, що становить 60 хв. Прогнозоване значення конверсії ФА при цьому перевищує 95 %, а продуктивність за мономером ФА-ГЕМА значно перевищує задовільне значення для промислових процесів і становить близько 1100 г/(л·год) (рис. 4.1).

На рис. 4.2 наведено обчислені поверхні конверсії ФА для реакції ацилювання ППА6 і продуктивності за мономером ФА-ППА6 з кроком 60 хв. Як бачимо, максимальне значення продуктивності за мономером ФА-ППА6 за оптимальної температури 388 К спостерігається впродовж перших 60 хв та

концентрації ТЕА 5 % мол. від вмісту ФА і становить 810 г/(л·год), та водночас нівелюється незадовільним значенням конверсії ФА, яке близьке до 78 % (рис. 4.2).

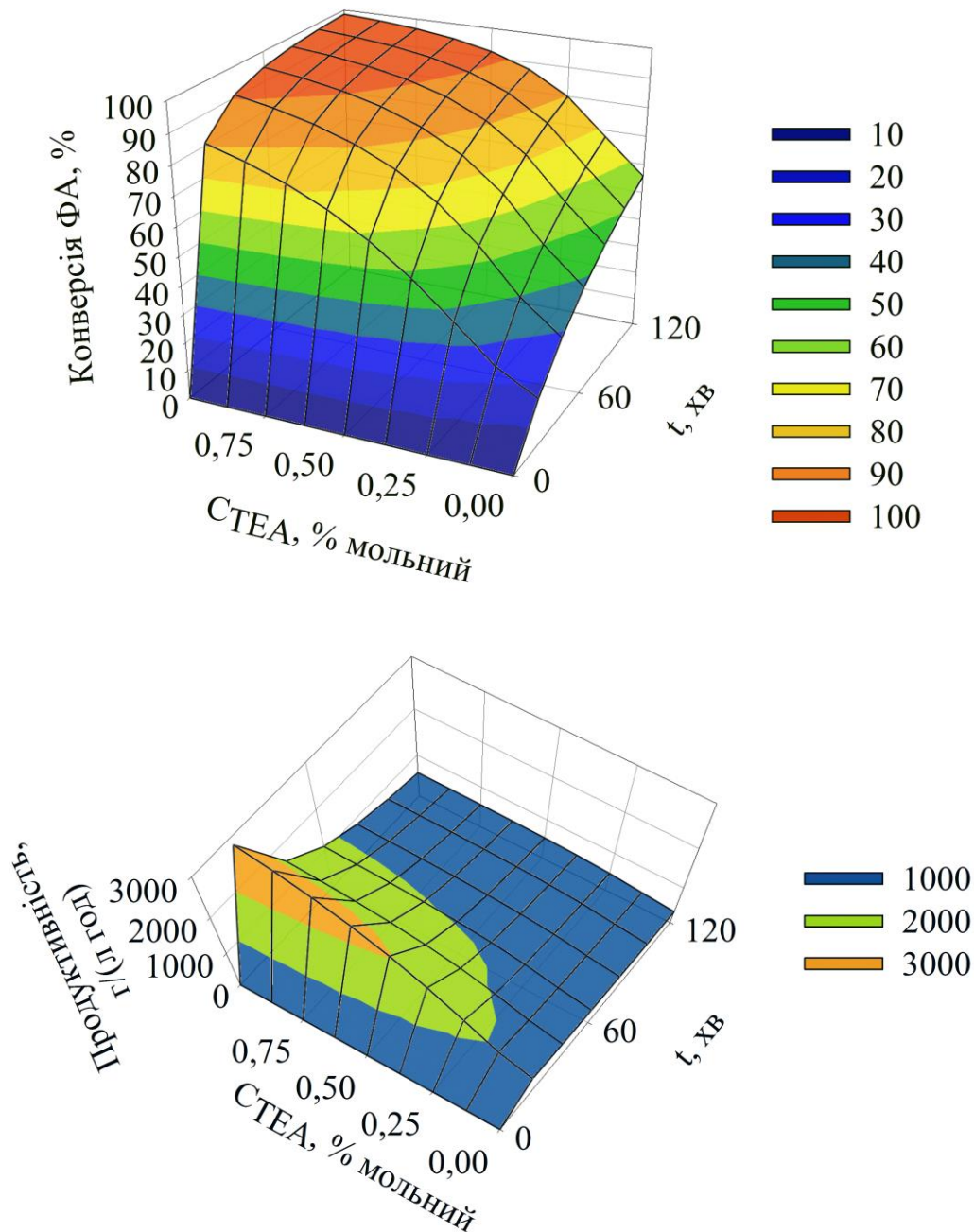


Рис. 4.1. Конверсія ФА у реакції ацилювання ГЕМА і продуктивність за мономером ФА-ГЕМА за температури 368 К, як функції часу і концентрації ТЕА. Одержані поверхні конверсії ФА і продуктивність за мономером ФА-ППАб за температури 388 К (рис. 4.2) свідчать про те, що оптимальними умовами проведення реакції ацилювання ППАб фталевим ангідридом є концентрація ТЕА,

що відповідає 5 % мол. від вмісту ФА і тривалість реакції 240 хв. Так, отримані згідно прогнозу значення конверсії ФА і продуктивності за мономером ФА-ППА6 за цих технологічних параметрів наближаються до 96 % і 250 г/(л·год) відповідно, і є достатньою умовою для проведення цього процесу у промисловому масштабі.

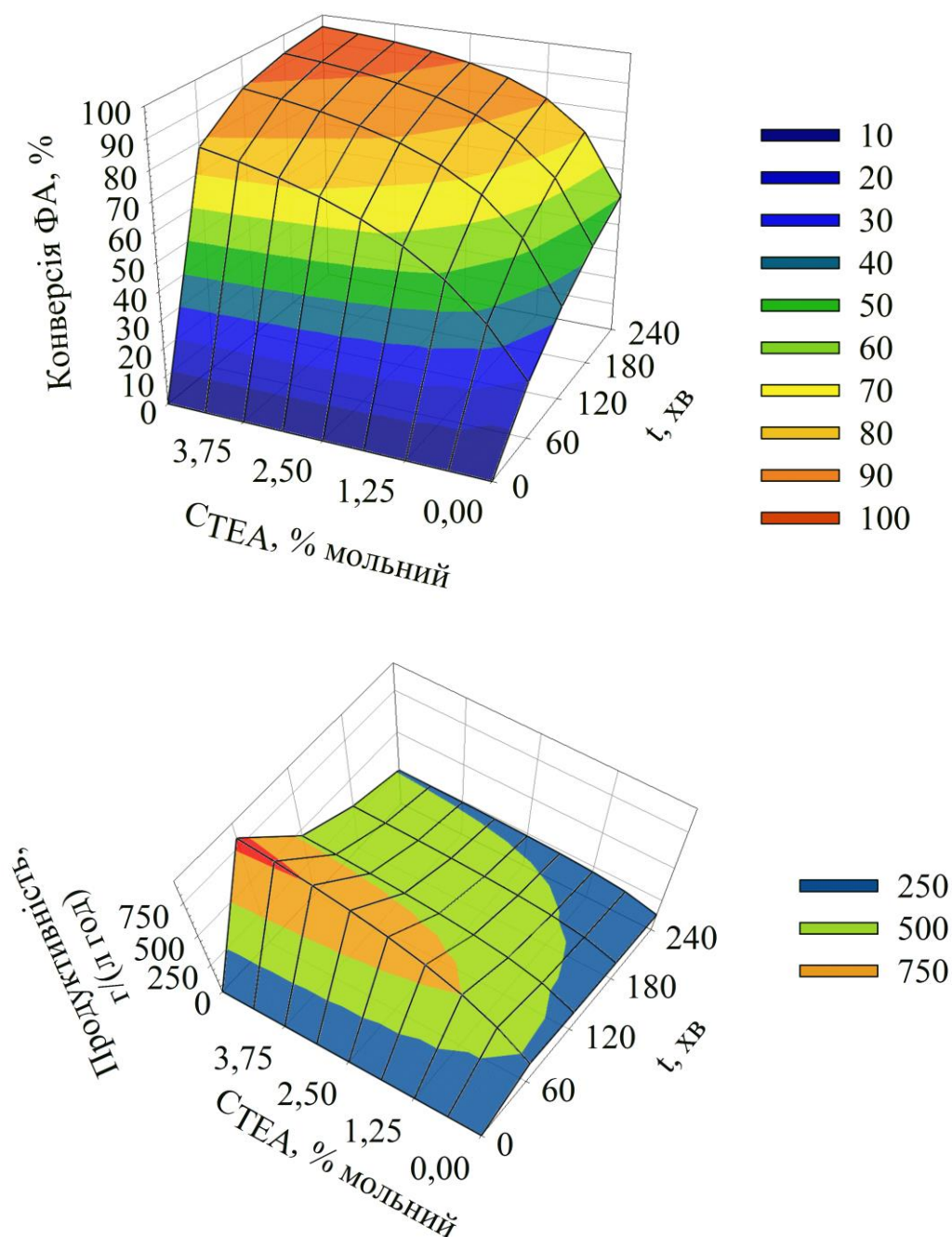


Рис. 4.2. Конверсія ФА у реакції ацилювання ППА6 і продуктивність за мономером ФА-ППА6 за температури 388 К, як функції часу і концентрації ТЕА

На рис. 4.3 наведено обчислені поверхні конверсії МА для реакції ацилювання ГЕМА і продуктивності за мономером МА-ГЕМА з кроком 15 хв. Як бачимо, максимальне значення продуктивності за мономером МА-ГЕМА за оптимальної температури 363 К спостерігається впродовж перших 15 хв та концентрації ТЕА 4 % мол. від вмісту МА і становить 4096 г/(л·год). Конверсія МА для вищенаведеної продуктивності відповідно становить 90 %, і є недостатньою умовою для завершення синтезу за такої тривалості процесу. Слід зазначити, що молекула мономера МА-ГЕМА у своїй будові має два, різні полімеризаційноздатні зв'язки. З врахуванням цього, реакцію ацилювання ГЕМА малеїновим ангідридом за температури 363 К і концентрації ТЕА 4 % мол. від вмісту МА доцільно проводити впродовж 30 хв, оскільки така тривалість реакції забезпечує задовільні значення конверсії МА і продуктивності за мономером МА-ГЕМА, що становлять близько 96 % і 2200 г/(л·год) відповідно (рис. 4.3). Подальше підвищення конверсії МА шляхом збільшення тривалості реакції є недоцільним, бо при його збільшенні, наприклад, до 60 хв, спостерігається незначне підвищення конверсії МА до 99 % та відповідне двократне зниження продуктивності за мономером МА-ГЕМА.

На рис. 4.4 наведено обчислені поверхні конверсії МА для реакції ацилювання ППА6 і продуктивності за мономером МА-ППА6 з кроком 60 хв. Як бачимо, максимальне значення продуктивності за мономером МА-ППА6 за оптимальної температури 353 К спостерігається впродовж перших 60 хв і концентрації ТЕА 4 % мол. від вмісту МА та становить 836 г/(л·год). Конверсія МА для вищенаведеної продуктивності відповідно становить 83 % і є недостатньою умовою для завершення синтезу при такій тривалості процесу. Молекула мономера МА-ППА6, також, як і молекула МА-ГЕМА, у своїй будові має два різні полімеризаційноздатні зв'язки, що підвищує ризик проходження побічних реакцій полімеризації. З врахуванням цього, реакцію ацилювання ППА6 малеїновим ангідридом за оптимальної температури 353 К і концентрації ТЕА 4 % мол. від вмісту МА раціонально проводити впродовж 120 хв.

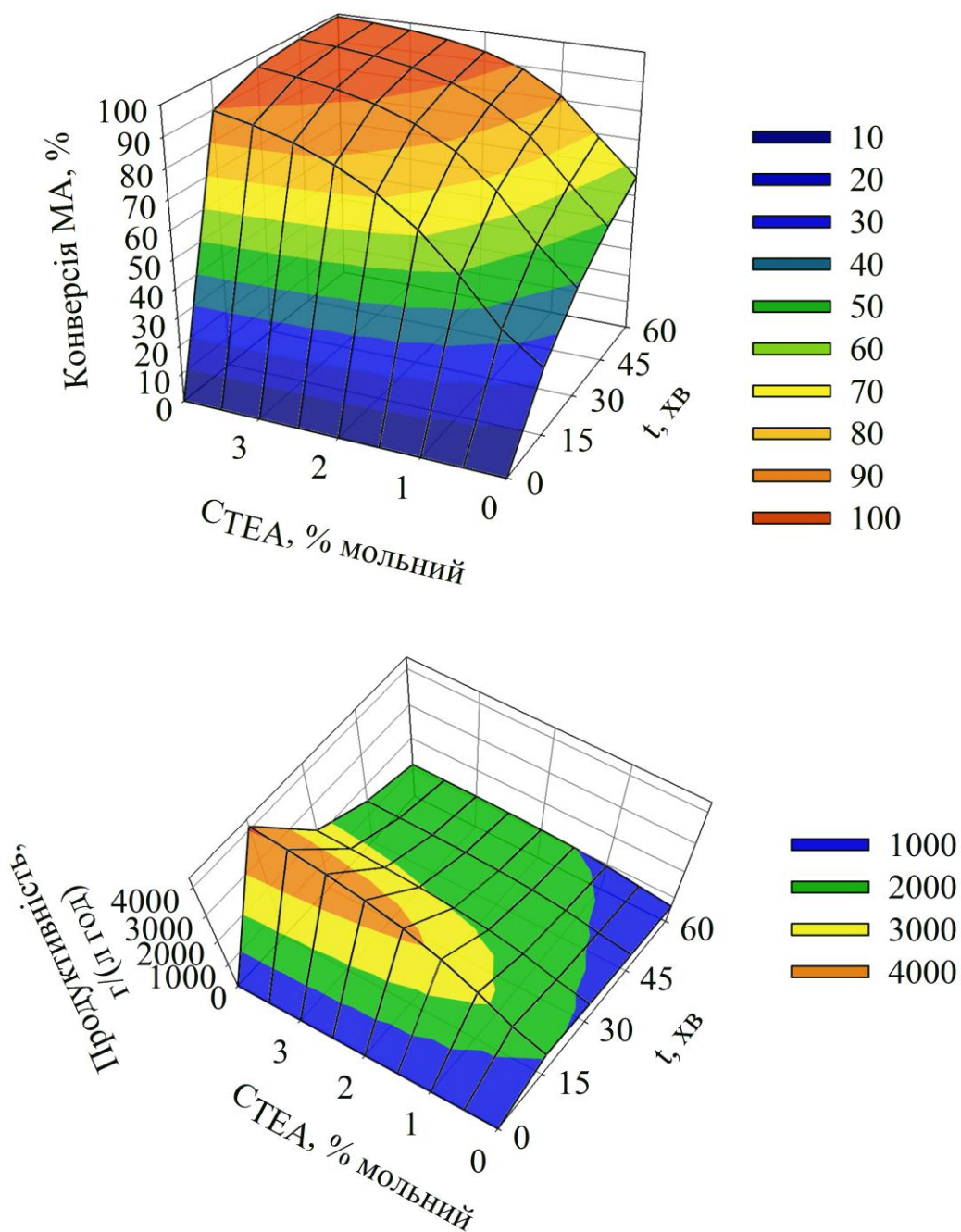


Рис. 4.3. Конверсія МА у реакції ацилювання ГЕМА і продуктивність за мономером МА-ГЕМА за температури 363 К, як функції часу і концентрації ТЕА

Така тривалість ацилювання ППА6 забезпечує задовільні значення конверсії МА і продуктивності за мономером МА-ППА6, що становлять 92 % і 465 г/(л·год) відповідно. Подальше підвищення конверсії МА шляхом підвищення часу перебування реакційної суміші в об'ємі реактора є непродуктивним і призводить до того, що при його збільшенні до 180 хв спостерігається незначне підвищення

обчисленого значення конверсії МА до 96 % та відповідного зниження продуктивності за мономером МА-ППА6 до 321 г/(л·год).

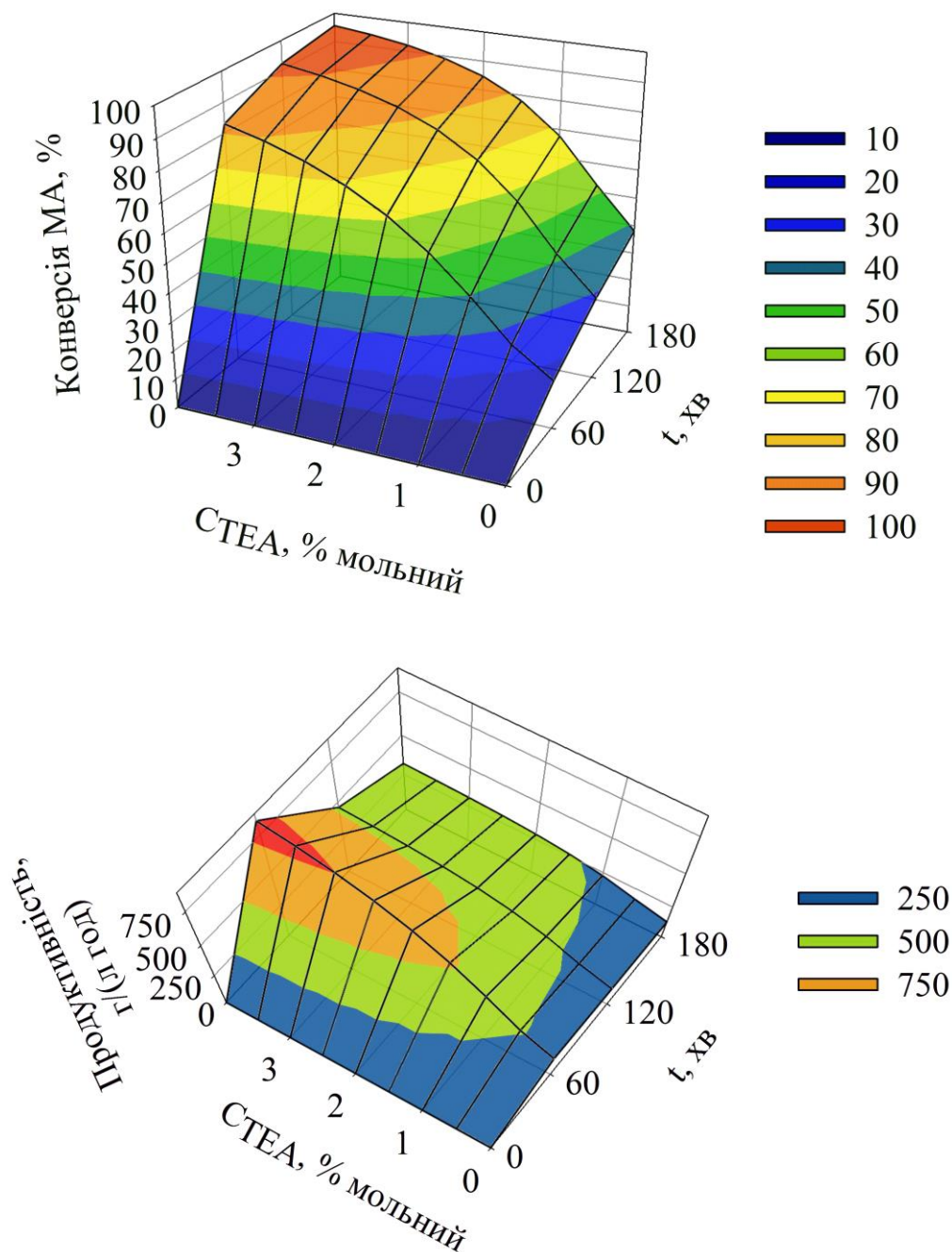


Рис. 4.4. Конверсія МА у реакції ацилювання ППА6 і продуктивність за мономером МА-ППА6 за температури 353 К, як функції часу і концентрації ТЕА

Таким чином, у всіх чотирьох випадках ацилювання з рис. 4.1...4.4 бачимо, що залежності конверсії за ФА і МА та продуктивності за мономерами ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6 від концентрації ТЕА і тривалості

реакції за відповідних оптимальних температур є подібними між собою. Конверсія ФА і МА закономірно зростає до граничного значення при збільшенні тривалості реакції та концентрації ТЕА, а продуктивність має екстремум у початковий період процесу, після якого спостерігається закономірне швидке зменшення цього параметра, що зумовлено збільшенням тривалості процесу.

В оптимальних умовах відповідно до кінетичної моделі (рис. 4.1...4.4) для реакцій одержання мономерів ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6 були проведені їх синтези з відповідних початкових речовин. На рис. 4.5 наведено зіставлення модельних і експериментально одержаних конверсій за ФА і МА для вищенаведених реакційних систем у відповідних спрогнозованих оптимальних умовах (табл. 4.1).

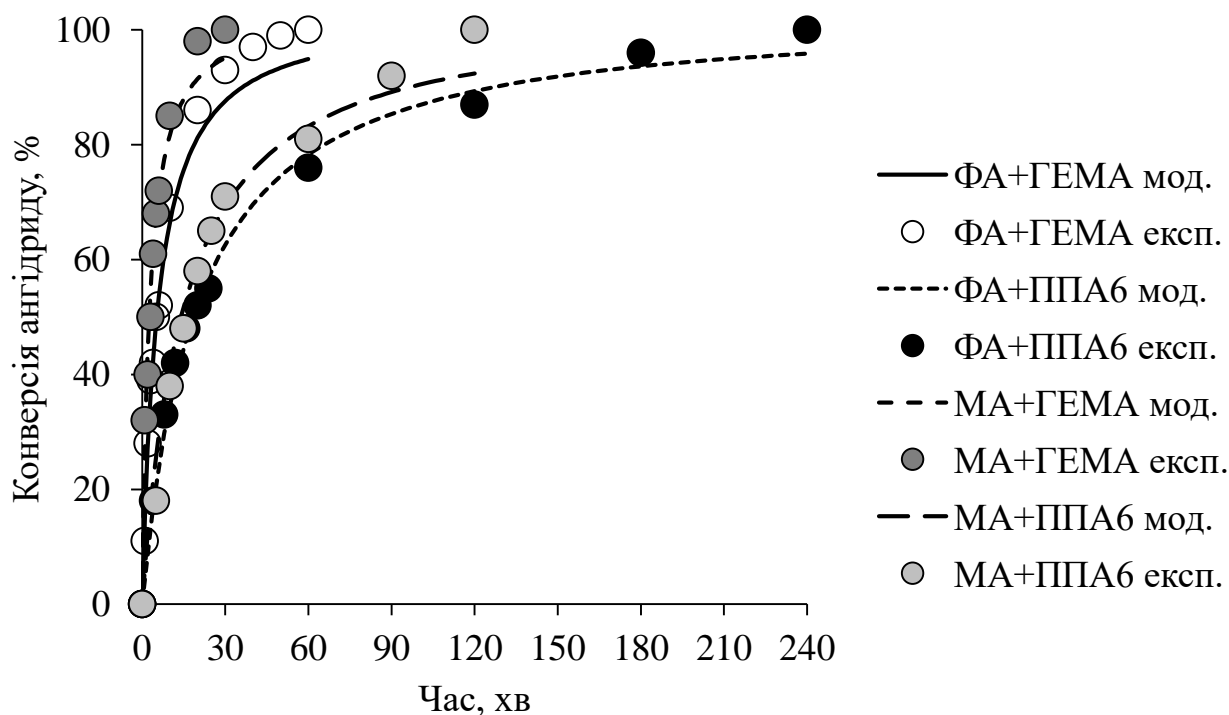


Рис. 4.5. Зіставлення модельної і експериментальної конверсії за ФА або МА досліджених реакційних систем у відповідних оптимальних умовах (табл. 4.1)

Для всіх чотирьох випадків каталітичного ацилювання (рис. 4.5) бачимо, що експериментально досягнуті значення конверсії ФА і МА практично досягають 100 %, і незначно відрізняються від спрогнозованих згідно запропонованої кінетичної моделі. Таким чином, незначна різниця конверсій, яка не перевищує

8 % (табл. 4.1), вказує на адекватну прогностичну здатність запропонованої математичної моделі кінетики для конверсії ангідриду (рівняння 4.1).

Слід зазначити, що запропонована кінетична модель для продуктивності (рівняння 4.2) є спрощеною і допускає селективність за цільовими мономерами на рівні 100 %. Грунтуючись на даних літератури [88] щодо можливих побічних продуктів під час ацилювання та їх кількості в умовах каталізу основами, була прийнята модель, яка не враховує незначну кількість побічних продуктів, що можуть утворюватися під час перебігу вищенаведених реакцій каталітичного ацилювання: (полі)алкіленокси(мет)акрилових диестерів фталевої і малеїнової кислот і відповідних триетиламіних солей карбоксилвмісних мономерів ФА-ГЕМА·ТЕА, ФА-ППА6·ТЕА, МА-ГЕМА·ТЕА і МА-ППА6·ТЕА.

Як було сказано вище, одержання диестерів у реакціях каталітичного ацилювання у присутності ТЕА є незначним, однак утворення відповідних триетиламіних солей карбоксилвмісних мономерів, очевидно, матиме місце у ступені, яка прямо пропорційна до початкового мольного дозування ТЕА. Таким чином, вихід за цільовими мономерами ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6 у спрогнозованих оптимальних умовах обчислювали після їх очищення від початкового 10%-ного мольного надлишку ГЕМА або ППА6 і ТЕА за методикою, описаною у розділі 2.4.

В табл. 4.2...4.5 наведені матеріальні баланси лабораторних процесів одержання мономерів ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6 з виходами після процедури очищення, які становлять 96,2 %, 95,1 %, 97,9 % і 95,0 % відповідно. У табл. 4.1 наведено обчислені величини продуктивності за мономерами ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6, які становлять 1124 г/(л·год), 243 г/(л·год), 2190 г/(л·год) і 475 г/(л·год) відповідно.

Таблиця 4.1

Конверсії ФА і МА, виходи і продуктивності за цільовими мономерами за оптимальних умов проведення каталітичних реакцій ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами за 10%-ного мольного надлишку ГПАМА

Реакція	Т, К	C _{ТЕА}		C _{МГХ}		τ, год.	Конверсія ангідриду, %		Вихід, (%); продуктивність, [г/(л·год)]	
		% мол.	моль/л	% мол.	моль/л		обчисл.*	експер.	обчисл.**	експер.
ФА + ГЕМА	368	1	4,22·10 ⁻²	0,1	0,42·10 ⁻²	1	95	~ 100	(95) [1112]	(96,2) [1124]
ФА + ППА6	388	5	9,07·10 ⁻²	0,1	0,18·10 ⁻²	4	96		(96) [247]	(95,1) [243]
МА + ГЕМА	363	4	20,0·10 ⁻²	0,2	1,00·10 ⁻²	0,5	96		(96) [2192]	(97,9) [2190]
МА + ППА6	353	4	7,77·10 ⁻²	0,2	0,39·10 ⁻²	2	92		(92) [465]	(95,0) [475]

* – обчислено за рівнянням математичної моделі (4.1) кінетики для конверсії ФА і МА;

** – обчислено за рівнянням математичної моделі (4.2) кінетики для продуктивності за мономером.

Таблиця 4.2

Матеріальний баланс лабораторного процесу одержання мономера ФА-ГЕМА з виходом 96,2 % шляхом каталітичного ацилювання ГЕМА фталевим ангідридом за оптимальних умов: температура 368 К, $C_{TEA} = 1$ % мол., тривалість 1 год

Речовина, розчин	Стадія	Синтез мономера ФА-ГЕМА		Очищення від ТЕА		Очищення від ГЕМА та екстрагування	
		Прихід, г	Витрата, г	Прихід, г	Витрата, г	Прихід, г	Витрата, г
ФА		106,5					
ГЕМА		102,9					
МГХ		0,101					
ТЕА		0,730					
ФА-ГЕМА неочищений			208,1	208,1			
Толуол				280,0		560,0	277,3
Толуольний р-н ФА-ГЕМА і ГЕМА					485,5	485,5	
20%-ний р-н НСІ				715,0			
20%-ний р-н НСІ + НСІ·ТЕА і МГХ					712,2		
8%-ний р-н NaHCO ₃						1120	
Толуольний р-н ГЕМА							562,4
38%-ний р-н НСІ						108,0	
Підкислений р-н NaCl							1147
ФА-ГЕМА очищений							192,4
Втрати (з CO ₂ включно*)			2,100		5,300		94,40*
Всього		210,2	210,2	1203	1203	2274	2274

Таблиця 4.3

Матеріальний баланс лабораторного процесу одержання мономера ФА-ППА6 з виходом 95,1 % шляхом каталітичного ацилювання ППА6 фталевим ангідридом за оптимальних умов: температура 388 К, $C_{TEA} = 5$ % мол., тривалість 4 год

Речовина, розчин	Стадія	Синтез мономера ФА-ППА6		Очищення від ТЕА		Очищення від ППА6 та екстрагування	
		Прихід, г	Витрата, г	Прихід, г	Витрата, г	Прихід, г	Витрата, г
ФА		52,10					
ППА6		162,7					
МГХ		0,049					
ТЕА		1,780					
ФА-ППА6 неочищений			214,0	214,0			
Толуол				290,0		580,0	286,4
Толуольний р-н ФА-ППА6 і ППА6					498,7	498,7	
20%-ний р-н НСl				735,0			
20%-ний р-н НСl + НСl·ТЕА і МГХ					734,2		
8%-ний р-н NaHCO ₃						544,0	
Толуольний р-н ППА6							588,5
38%-ний р-н НСl						52,30	
Підкислений р-н NaCl							550,3
ФА-ППА6 очищений							190,1
Втрати (з CO ₂ включно*)			2,600		6,100		59,70*
Всього		216,6	216,6	1239	1239	1675	1675

Таблиця 4.4

Матеріальний баланс лабораторного процесу одержання мономера МА-ГЕМА з виходом 97,8 % шляхом каталітичного ацилювання ГЕМА малеїновим ангідридом за оптимальних умов: температура 363 К, $C_{TEA} = 4$ % мол., тривалість 0,5 год

Речовина, розчин	Стадія	Синтез мономера МА-ГЕМА		Очищення від ТЕА		Очищення від ГЕМА та екстрагування	
		Прихід, г	Витрата, г	Прихід, г	Витрата, г	Прихід, г	Витрата, г
МА		86,00					
ГЕМА		125,5					
МГХ		0,246					
ТЕА		3,550					
МА-ГЕМА неочищений			213,4	213,4			
Толуол				290,0		580,0	285,1
Толуольний р-н МА-ГЕМА і ГЕМА					496,0	496,0	
20%-ний р-н НСІ				730,0			
20%-ний р-н НСІ + НСІ·ТЕА і МГХ					730,6		
8%-ний р-н NaHCO ₃						1360	
Толуольний р-н ГЕМА							585,9
38%-ний р-н НСІ						130,6	
Підкислений р-н NaCl							1394
МА-ГЕМА очищений							195,6
Втрати (з CO ₂ включно*)			1,900		6,800		106,0*
Всього		215,3	215,3	1233	1233	2567	2567

Таблиця 4.5

Матеріальний баланс лабораторного процесу одержання мономера МА-ППА6 з виходом 95,0 % шляхом каталітичного ацилювання ППА6 малеїновим ангідридом за оптимальних умов: температура 353 К, $C_{TEA} = 4$ % мол., тривалість 2 год

Речовина, розчин	Стадія	Синтез мономера МА-ППА6		Очищення від ТЕА		Очищення від ППА6 та екстрагування	
		Прихід, г	Витрата, г	Прихід, г	Витрата, г	Прихід, г	Витрата, г
МА		37,80					
ППА6		178,2					
МГХ		0,108					
ТЕА		1,560					
МА-ППА6 неочищений			215,0	215,0			
Толуол				290,0		580,0	284,8
Толуольний р-н МА-ППА6 і ППА6					500,0	500,0	
20%-ний р-н НСІ				740,0			
20%-вий р-н НСІ + НСІ·ТЕА і МГХ					737,8		
8%-ний р-н NaHCO ₃						595,0	
Толуольний р-н ППА6							587,6
38%-ний р-н НСІ						57,20	
Підкислений р-н NaCl							609,2
МА-ППА6 очищений							189,8
Втрати (з CO ₂ включно*)			2,700		7,200		60,80*
Всього		217,7	217,7	1245	1245	1732	1732

4.2. Виділення цільових продуктів з реакційної маси та методи їх ідентифікації

Для виділення синтезованих цільових продуктів та їх очищення були взяті реакційні суміші після синтезу мономерів, одержані за оптимальних умов, що описані в розділі 4.1. Методика виділення та очищення описана в розділі 2.4.

За умови 100%-ної конверсії за ФА і МА, одержана реакційна суміш теоретично містить 9,09 % мол. надлишкового ГЕМА або ППА6. Таким чином, для перевірки ефективності очищення синтезованих мономерів від залишку домішки непрореагованого вихідного 10%-ного мольного надлишку ГПАМА було приготовано ряд модельних сумішей з вмістом ГПАМА у кількості від 20 до 30 % мол. Приготування модельних сумішей здійснювали методом змішування певної, зваженої на аналітичних вагах маси ГЕМА або ППА6 і відповідної обчисленої маси одержаного неочищеного продукту реакції. За умови повного перемішування цієї суміші, відносно її мольного вмісту за ГПАМА виконується рівність згідно з рівнянням (4.3). Символьний розв'язок рівняння (4.3) за допомогою методів пакету символьної математики програми MathCad відносно маси продукту, яку необхідно додати, приводить до одержання рівняння (4.4):

$$v\% = \frac{\frac{m_B}{MM_B} + \left(\frac{0,1}{0,1MM_B + 1MM_P} \right) m_P}{\frac{m_B}{MM_B} + \left(\frac{1,1}{0,1MM_B + 1MM_P} \right) m_P} \cdot 100\%, [\% \text{ мол.}], \quad (4.3)$$

$$m_P = \frac{10MM_P m_B v\% - 100MM_B m_B - 1000MM_P m_B + MM_B m_B v\%}{100MM_B - 11MM_B v\%}, [\text{г}]. \quad (4.4)$$

де m_B – маса ГЕМА або ППА6, зважена на аналітичних вагах, г;
 m_P – обчислена маса неочищеного продукту реакції, г; $v\%$ – заданий мольний вміст ГЕМА або ППА6 для модельної суміші, % мол.

На рис. 4.6 наведено залежності зміни показника заломлення реакційних сумішей ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами від

вмісту надлишкового ГПАМА в інтервалі 0...30 % мол. відносно їх загального мольного вмісту за речовинами.

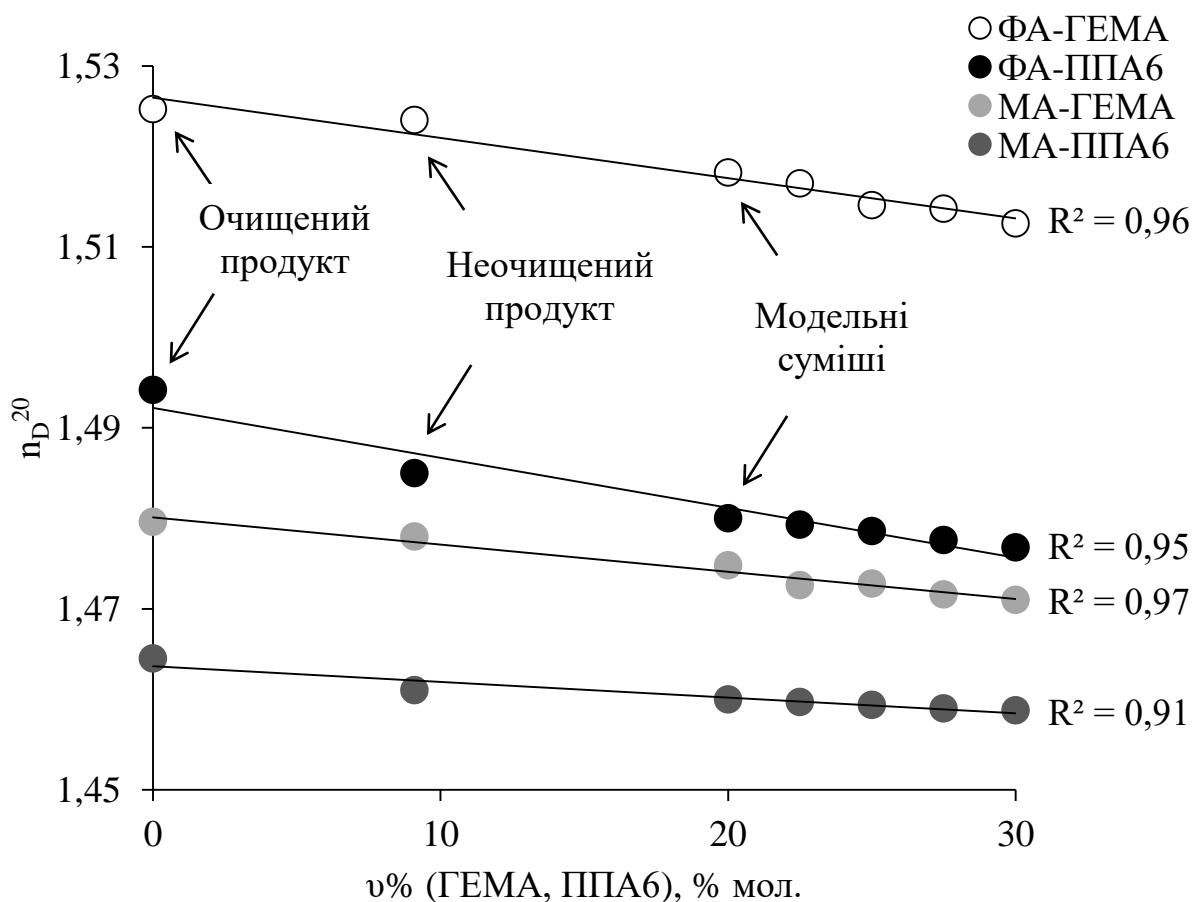


Рис. 4.6. Залежність показника заломлення реакційної суміші від вмісту надлишкового ГЕМА або ППА6

З рис. 4.6 бачимо, що для всіх розглянутих реакційних систем спостерігається підвищення показника заломлення зі зменшенням кількості залишкового вмісту ГЕМА або ППА6. Одержані ряди показників заломлення, що містять відповідні значення для модельних сумішей, приготованих згідно обчислення та для одержаних і очищених продуктів є практично прямолінійними, коефіцієнт детермінації для яких наближається до одиниці. Оскільки, знайдені значення показників заломлення відповідних очищених цільових продуктів практично збігаються із величинами, визначеними шляхом екстраполяції прямих (рис. 4.6) і є завжди більшими, аніж для відповідних неочищених реакційних сумішей, то можна стверджувати, що проведена процедура очищення одержаних реакційних сумішей від залишкового 9%-ного мольного вмісту надлишкового

ГЕМА і ППА6 є ефективною. Таким чином, отримані графічні залежності дозволяють здійснювати експрес-контроль складу реакційних сумішей та чистоти цільових мономерів.

У випадку неповної конверсії ФА і МА їх залишки після охолодження реакційної маси випадають на дно реактора у вигляді кристалів і не впливають на значення показника заломлення реакційної суміші. Таким чином, рефрактометричний метод визначення показника заломлення реакційної суміші можна використовувати для контролю кількості непрореагованого ГПАМА у випадку промислової реалізації таких однотипних процесів каталітичного ацилювання.

На основі фізико-хімічних характеристик одержаних продуктів до і після очищення встановлено значення показників експериментальної молярної рефракції MR_E (табл. 4.6). Теоретичні значення молярної рефракції MR_T для цільових продуктів були обчислені за допомогою програми ACD Lab [105] з використанням методу інкрементів. Встановлено задовільне збігання величин MR_T і MR_E після очищення одержаних продуктів, що підтверджує бруто-будову одержаних мономерів.

Структура молекул одержаних очищених мономерів ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6 додатково підтверджена ІЧ спектроскопічними дослідженнями. ІЧ спектри одержали на ІЧ спектрофотометрі «Specord-M80» методом тонких плівок, нанесених на пластинки КВг у діапазоні хвильових чисел $4000 \dots 400 \text{ см}^{-1}$. ІЧ спектри цільових мономерів і відповідних вихідних ГПАМА наведені на рис. 4.7...4.10.

Порівнюючи спектри ГЕМА і ФА-ГЕМА (рис. 4.7) бачимо, що смуга поглинання при 3424 см^{-1} , яка відноситься до коливань спиртової ОН групи молекули ГЕМА, у молекулі ФА-ГЕМА зникає. Це підтверджує відсутність домішки вихідних речовин в очищеному мономері ФА-ГЕМА. Поява ароматичної карбоксильної групи в молекулі одержаного мономера підтверджується наявністю широкої характеристичної смуги поглинання у межах

Таблиця 4.6

Фізико-хімічні характеристики і показники молярної рефракції продуктів реакцій до і після очищення

Продукт реакції		КЧ, мг КОН/г	ММ, г/моль	ρ , г/см ³	n_D^{20}	MR _E , см ³ /моль	MR _T , см ³ /моль
ФА-ГЕМА	до очищення	192 ± 2	260	1,2281	1,5240	64,78	-
	після очищення	202 ± 4	280	1,2280	1,5252	69,90	69,46
ФА-ППА6	до очищення	92,0 ± 3	550	1,1073	1,4850	142,4	-
	після очищення	99,0 ± 2	570	1,1150	1,4942	148,9	147,6
МА-ГЕМА	до очищення	233 ± 5	210	1,2054	1,4780	49,31	-
	після очищення	246 ± 5	230	1,2170	1,4796	53,65	53,11
МА-ППА6	до очищення	100 ± 2	500	1,0896	1,4610	125,9	-
	після очищення	108 ± 3	525	1,0950	1,4645	132,4	131,2

3200...2580 cm^{-1} (ν OH), а також при 896 cm^{-1} , 890 cm^{-1} (δ OH) і 1320 cm^{-1} (δ OH + ν C-O). Утворення естеру фталевої кислоти підтверджується зсувом характеристичної смуги поглинання коливань карбонілу до 1724 cm^{-1} і смугами поглинання при 1136 cm^{-1} (ν C-O), 1275 cm^{-1} і 1296 cm^{-1} . Утворена ароматична кислота перебуває у формі димеру за рахунок утворення водневих зв'язків, що підтверджується смугою поглинання при 1700 cm^{-1} . Наявність арильного фрагмента у структурі молекули ФА-ГЕМА підтверджується смугами поглинання коливань, характерними для бензольного кільця при 1452 cm^{-1} , 1488 cm^{-1} і 1580 cm^{-1} та смугою поглинання при 3080 cm^{-1} (ν C-H). Характеристичні смуги поглинання при 1580 cm^{-1} і 1600 cm^{-1} підтверджують спряження ароматичного кільця з карбонілом, а характеристична смуга поглинання при 748 cm^{-1} вказує на 1,2-заміщене ароматичне ядро.

Порівняння спектрів ППА6 і ФА-ППА6 (рис. 4.8) вказує, що вторинна OH група ППА6 у молекулі ФА-ППА6 зникає. Це підтверджується відсутністю характеристичної смуги поглинання гідроксильних груп при 3472 cm^{-1} у спектрі ФА-ППА6. Поява ароматичної карбоксильної групи підтверджується наявністю широкої характеристичної смуги поглинання у межах 3220...2520 cm^{-1} (ν OH) і появою характеристичної смуги поглинання при 1700 cm^{-1} у вигляді плеча. Утворення естеру фталевої кислоти підтверджується підсиленням характеристичної смуги поглинання 1724 cm^{-1} (ν C=O). Наявність арильного фрагмента у структурі молекули ФА-ППА6 підтверджується смугами поглинання коливань характерними для бензольного кільця при 1452 cm^{-1} , 1488 cm^{-1} і 1580 cm^{-1} та смугою поглинання при 3080 cm^{-1} (ν C-H). Характеристичні смуги поглинання при 1580 cm^{-1} і 1600 cm^{-1} вказують на спряження ароматичного кільця з карбонілом, а смуга при 744 cm^{-1} – на 1,2 заміщене ароматичне кільце.

Порівнюючи спектри ГЕМА і МА-ГЕМА (рис. 4.9) бачимо, що смуга поглинання, яка відноситься до коливань OH групи спиртів молекули ГЕМА, у молекулі МА-ГЕМА майже зникає. Це підтверджується відсутністю характеристичної широкої смуги поглинання водневих зв'язків гідроксильних груп при 3424 cm^{-1} у спектрі МА-ГЕМА. Поява карбоксильної групи малеїнату

підтверджується наявністю широкої характеристичної смуги поглинання у межах 3300...2600 cm^{-1} (ν OH), а також розширенням смуги поглинання при 1730 cm^{-1} (ν C=O) з появою плеча при 1705 cm^{-1} (ν C=O кислоти). Взаємне спряження ненасиченого зв'язка малеїнату з карбонілом підтверджується підвищенням інтенсивності смуг поглинання при 1636 cm^{-1} (ν C=C) і 948...890 cm^{-1} (δ OH кислоти). Наявність смуги поглинання водневих зв'язків OH груп води при 3460 cm^{-1} вказує на гігроскопічність МА-ГЕМА і про утворення домішки ГЕМА внаслідок гідролізу в тонкій плівці на поверхні віконець КВг ІЧ спектрофотометра.

Порівняння спектрів ППА6 і МА-ППА6 (рис. 4.10) показує, що смуга поглинання, яка відноситься до коливань OH групи спиртів молекули ППА6, у спектрі очищеного продукту є дещо зміщеною і відповідає максимуму поглинання при 3480 cm^{-1} , що свідчить про гігроскопічність і утворення домішки ППА6 внаслідок гідролізу під дією атмосферної вологи, що характерно для естерів. Натомість, поява карбоксильної групи малеїнату підтверджується наявністю широкої характеристичної смуги поглинання у межах 3300...2600 cm^{-1} (ν OH), а також розширенням смуги поглинання при 1732 cm^{-1} (ν C=O). Взаємне спряження ненасиченого зв'язка малеїнату з карбонілом підтверджується підвищенням інтенсивності смуг поглинання при 1640 cm^{-1} (ν C=C).

Отже, результати ІЧ спектральних досліджень повністю підтверджують будову одержаних мономерів ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6.

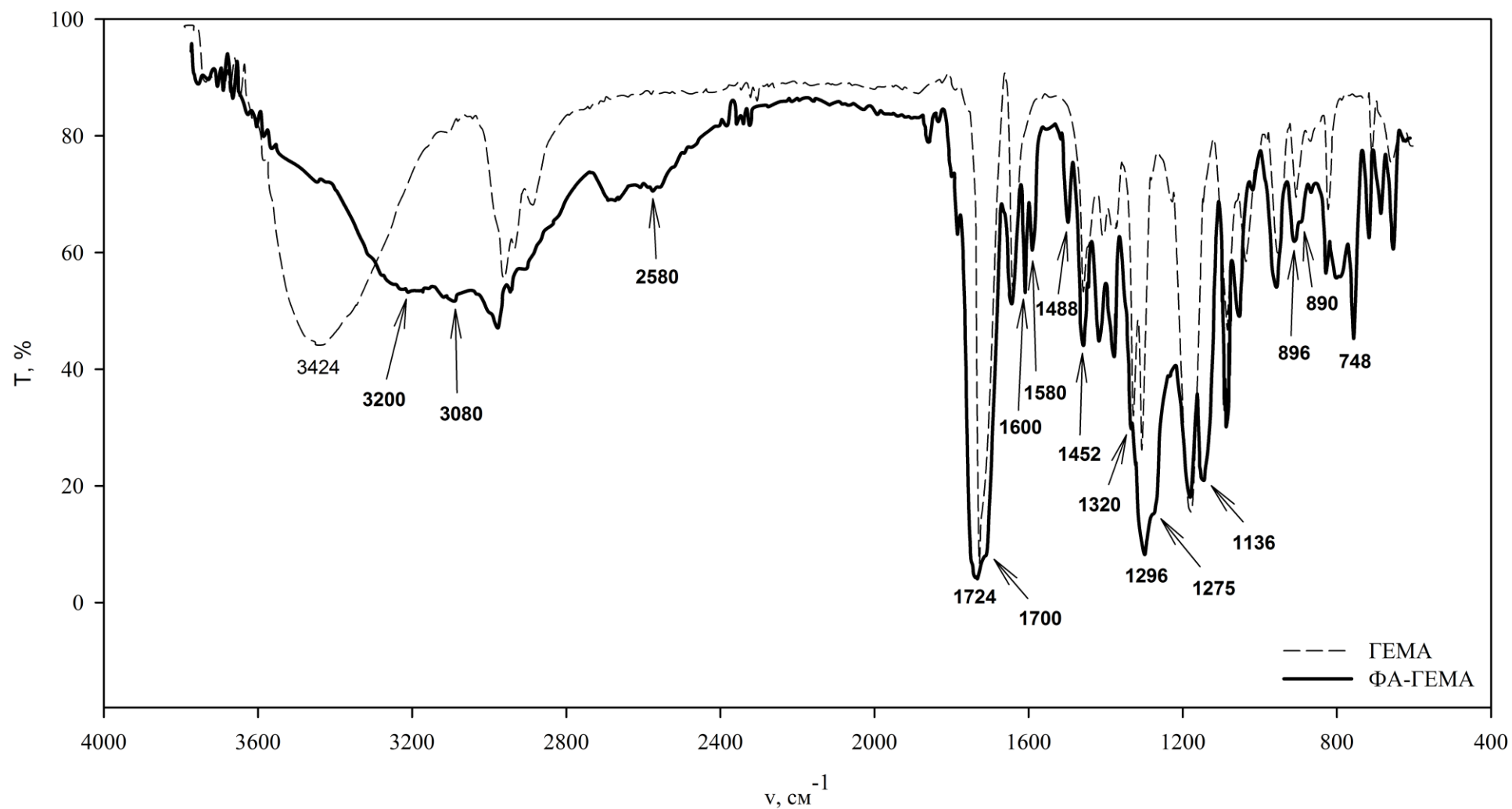


Рис. 4.7. ІЧ спектри порівняння очищеного мономера $\Phi\text{A-GEMA}$ і вихідного GEMA

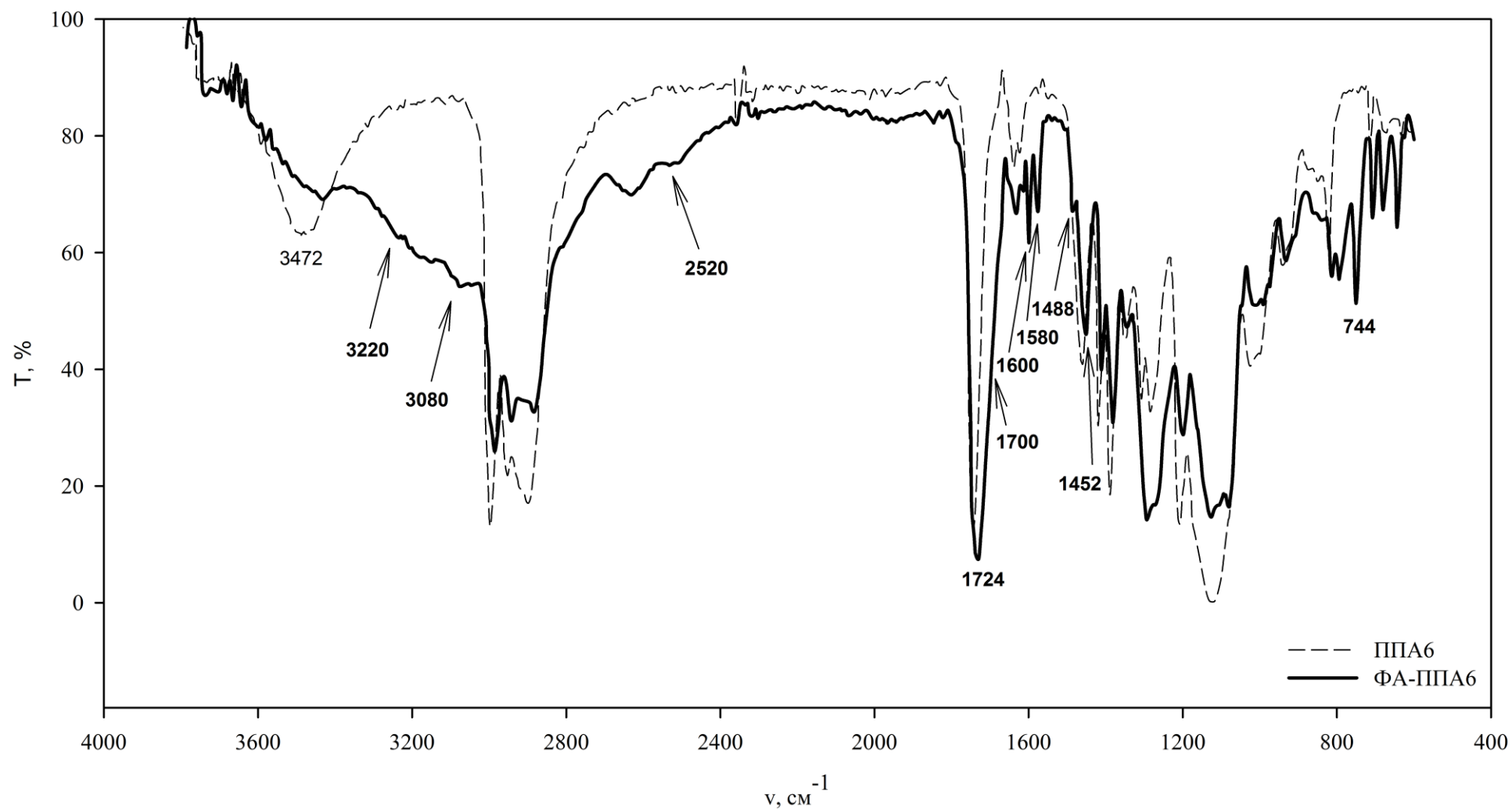


Рис. 4.8. ІЧ спектри порівняння очищеного мономера ФА-ППА6 і вихідного ППА6

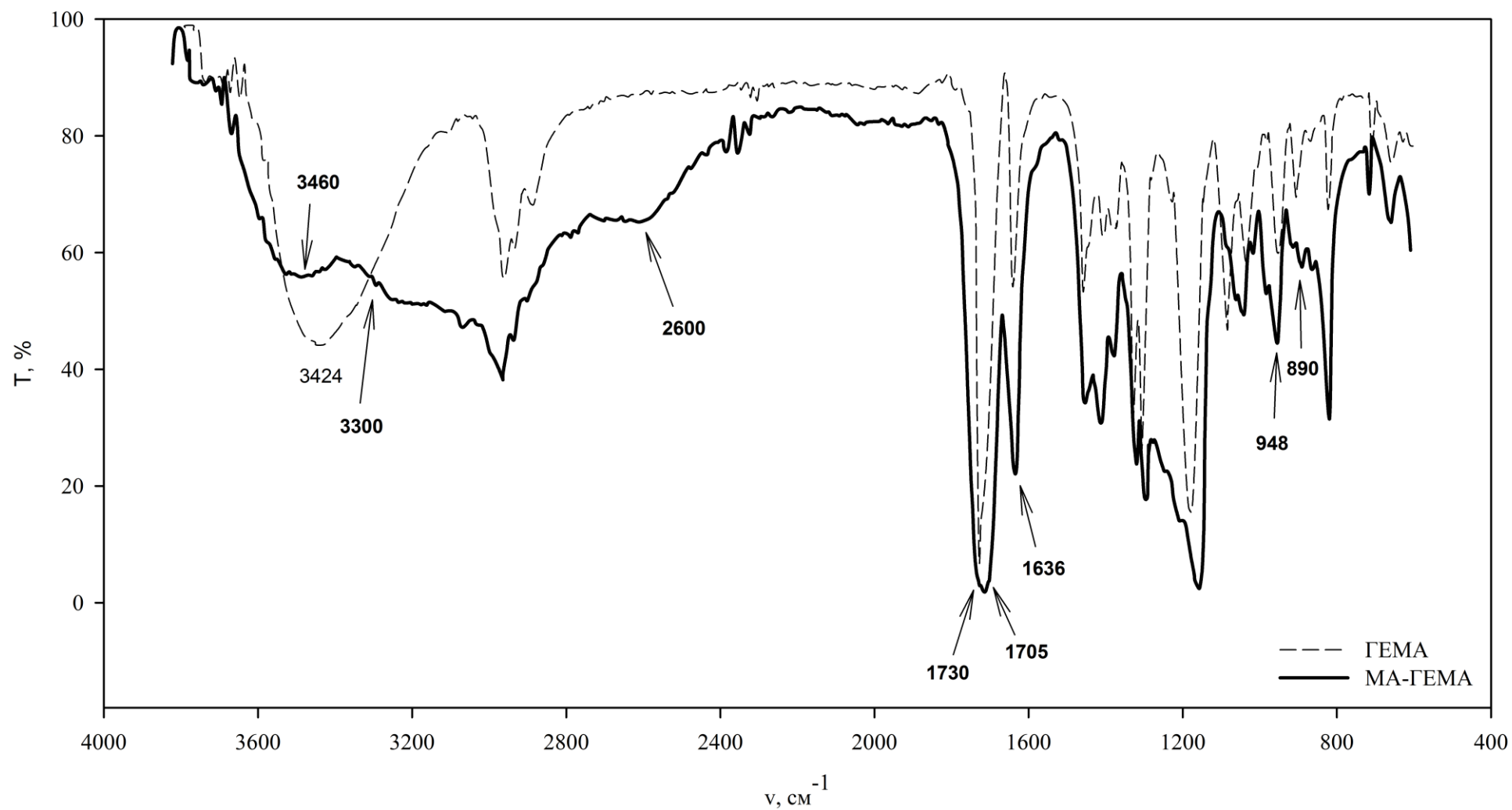


Рис. 4.9. ІЧ спектри порівняння очищеного мономера МА-ГЕМА і вихідного ГЕМА

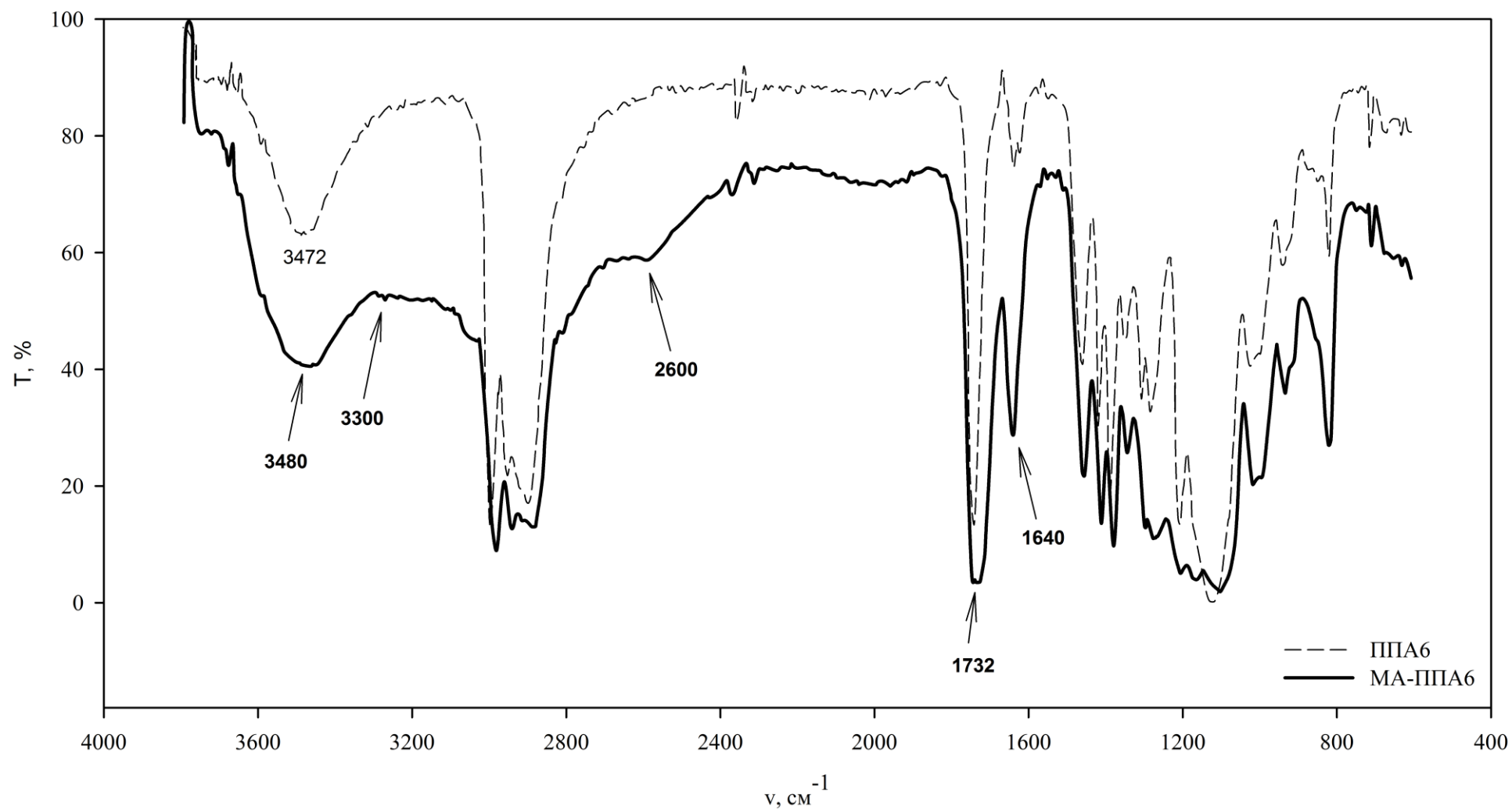


Рис. 4.10. ІЧ спектри порівняння очищеного мономера МА-ППА6 і вихідного ППА6

Будову мономерів також підтверджували ЯМР ^1H -спектральним аналізом. Досліджувані зразки одержаних та очищених (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот аналізували на спектрометрі Bruker Avance DRX-400 (400,15 МГц) в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (внутрішній стандарт тетраметилсилан).

Спектр ЯМР ^1H мономера ФА-ГЕМА після очищення наведено на рис. 4.11.

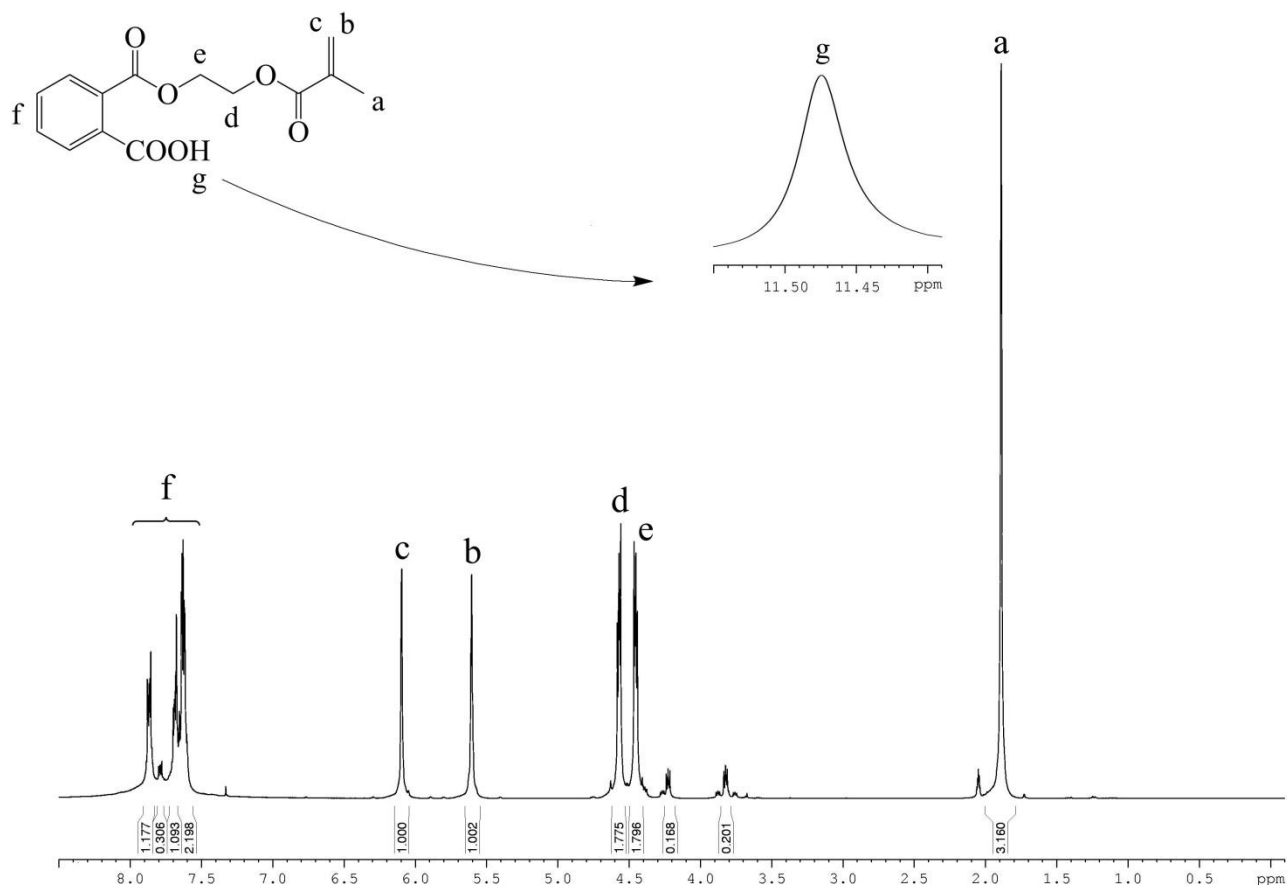


Рис. 4.11. Спектр ЯМР ^1H мономера ФА-ГЕМА після очищення

Спектр має сигнали при 1.89, 4.45, 4.56, 5.61, 6.10, 7.63...7.86 і 11.47 м.д. Протони метилової групи метакрилового фрагменту реєструються при 1.89 м.д. у вигляді синглету. Два протони метиленової групи метакрилового фрагменту реєструються при 5.61 і 6.10 м.д. у вигляді двох близько розташованих синглетів. Протони метиленових груп оксиетиленового фрагменту реєструються при 4.45 і 4.56 м.д. у вигляді двох триплетів. Чотири протони арильного фрагменту реєструються при 7.63...7.86 м.д. у вигляді мультиплету. Протон карбоксильної групи реєструється при 11.47 м.д.

Спектр ЯМР ^1H мономера ФА-ППА6 після очищення наведено на рис. 4.12.

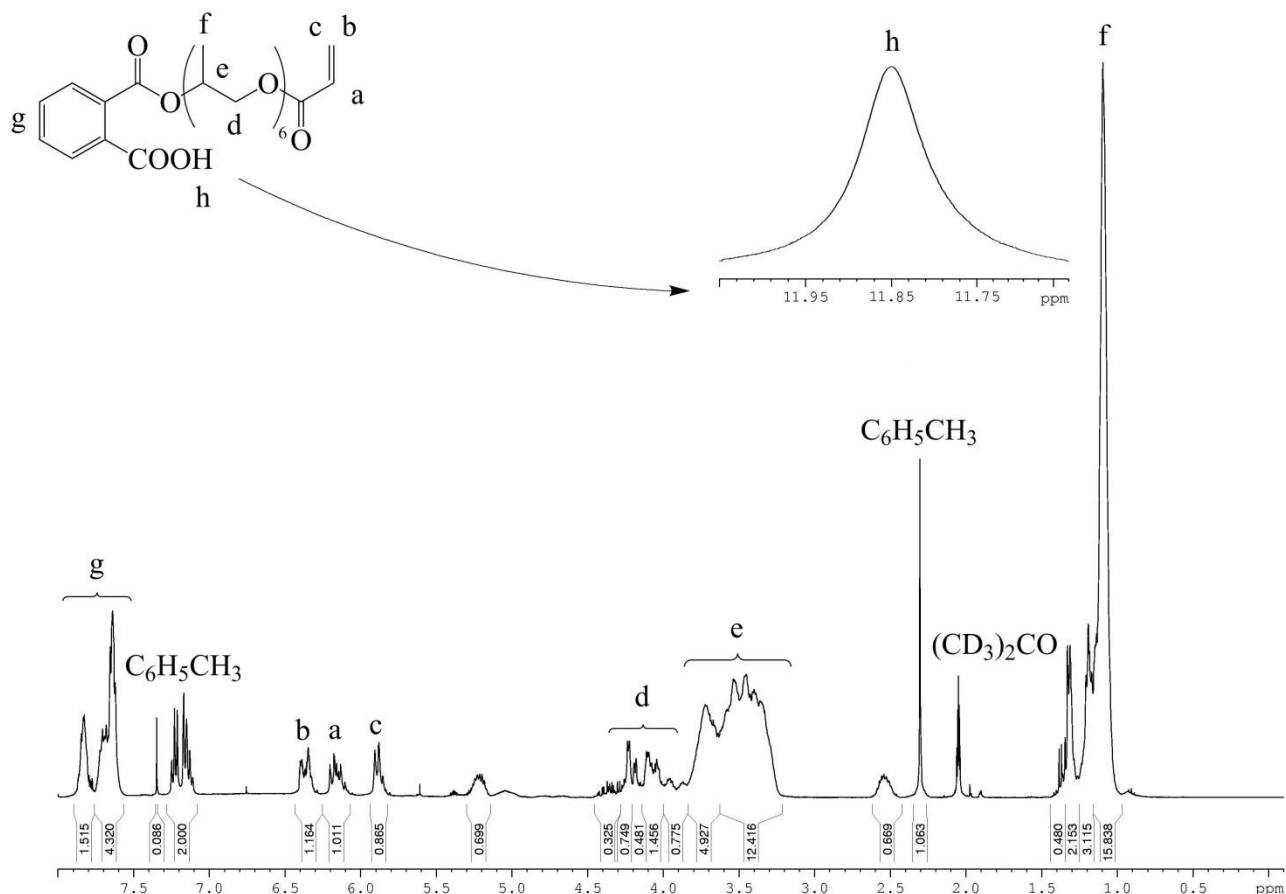


Рис. 4.12. Спектр ЯМР ^1H мономера ФА-ППА6 після очищення

Спектр має сигнали при 1.10, 3.45...3.72, 4.04...4.22, 5.88, 6.18, 6.35, 7.64...7.83 і 11.85 м.д. Протони акрилоїлу реєструються при 5.88, 6.18 і 6.35 м.д. у вигляді трьох близько розташованих синглетів. Протони метиленових і метильних груп, а також третинних атомів вуглецю оксипропіленового фрагменту реєструються відповідно при 4.04...4.22, 1.10 і 3.45...3.72 м.д. Чотири протони арильного фрагменту реєструються при 7.64...7.83 м.д. у вигляді мультиплету. Протон карбоксильної групи реєструється при 11.85 м.д. У спектрі присутні смуги залишкових кількостей екстрагенту.

Спектр ЯМР ^1H мономера МА-ГЕМА після очищення наведено на рис. 4.13. Спектр має сигнали при 1.88, 4.36, 4.42, 5.61, 6.07, 6.39 і 12.42 м.д. Протони метилової групи метакрилового фрагменту реєструються при 1.88 м.д. у вигляді синглету. Два протони метиленової групи метакрилового фрагменту реєструються при 5.61 і 6.07 м.д. у вигляді двох близько розташованих синглетів. Протони

метиленових груп оксиетиленового фрагменту реєструються при 4.36 і 4.42 м.д. у вигляді двох триплетів. Два протони вторинних атомів вуглецю малеїнового фрагменту реєструються при 6.39 м.д у вигляді синглету. Протон карбоксильної групи реєструється при 12.42 м.д.

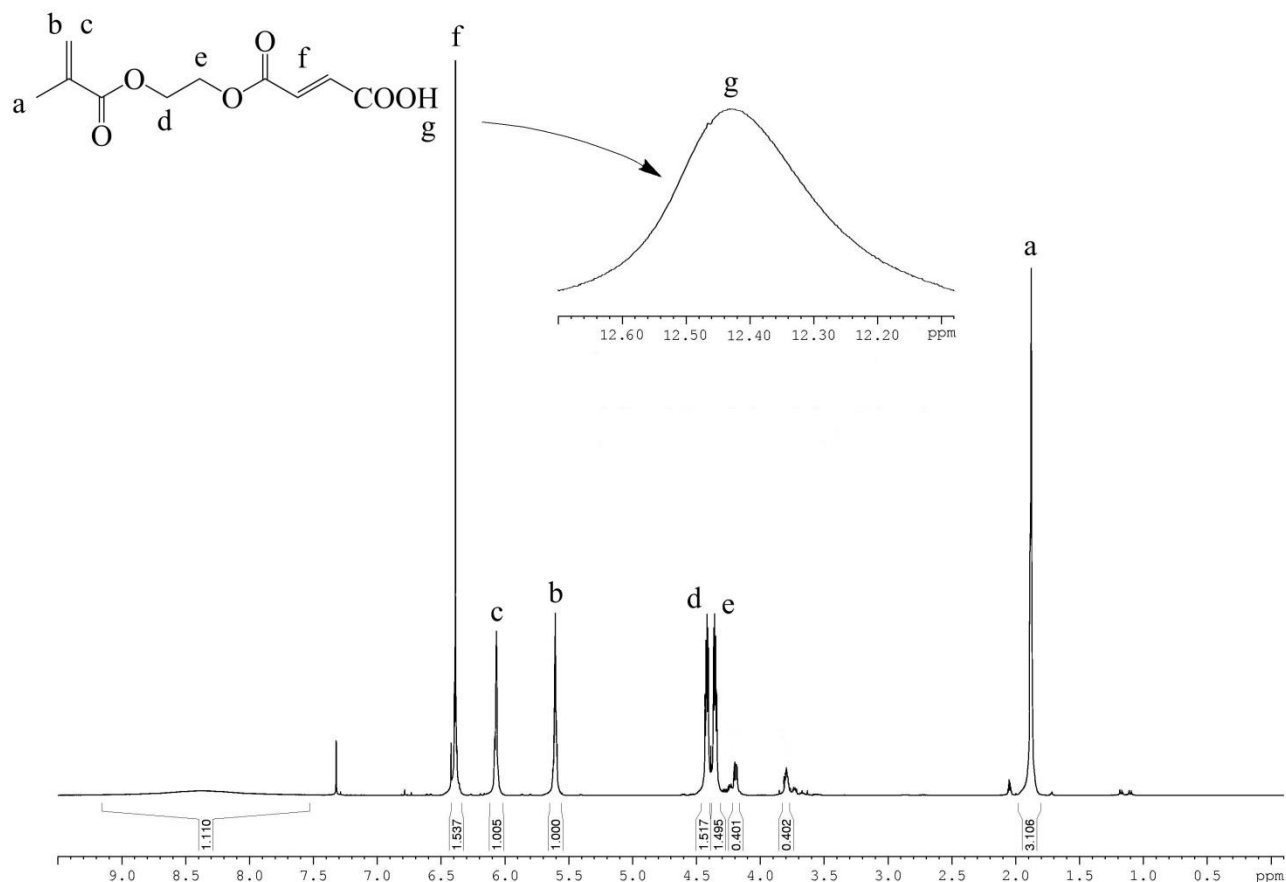


Рис. 4.13. Спектр ЯМР ¹H мономера МА-ГЕМА після очищення

Спектр ¹H ЯМР мономера МА-ППА6 після очищення наведено на рис. 4.14. Спектр має сигнали при 1.10, 3.45...3.72, 4.10, 5.89, 6.17, 6.35, 6.40 і 12.73 м.д. Протони акрилоїлу реєструються при 5.89, 6.17 і 6.35 м.д. у вигляді трьох близько розташованих синглетів. Протони метиленових і метильних груп, а також третинних атомів вуглецю оксипропіленового фрагменту реєструються відповідно при 4.10, 1.10 і 3.45...3.72 м.д. Два протони вторинних атомів вуглецю малеїнового фрагменту реєструються при 6.40 м.д. у вигляді синглету. Протон карбоксильної групи реєструється при 12.73 м.д. У спектрі присутні смуги залишкових кількостей екстрагенту.

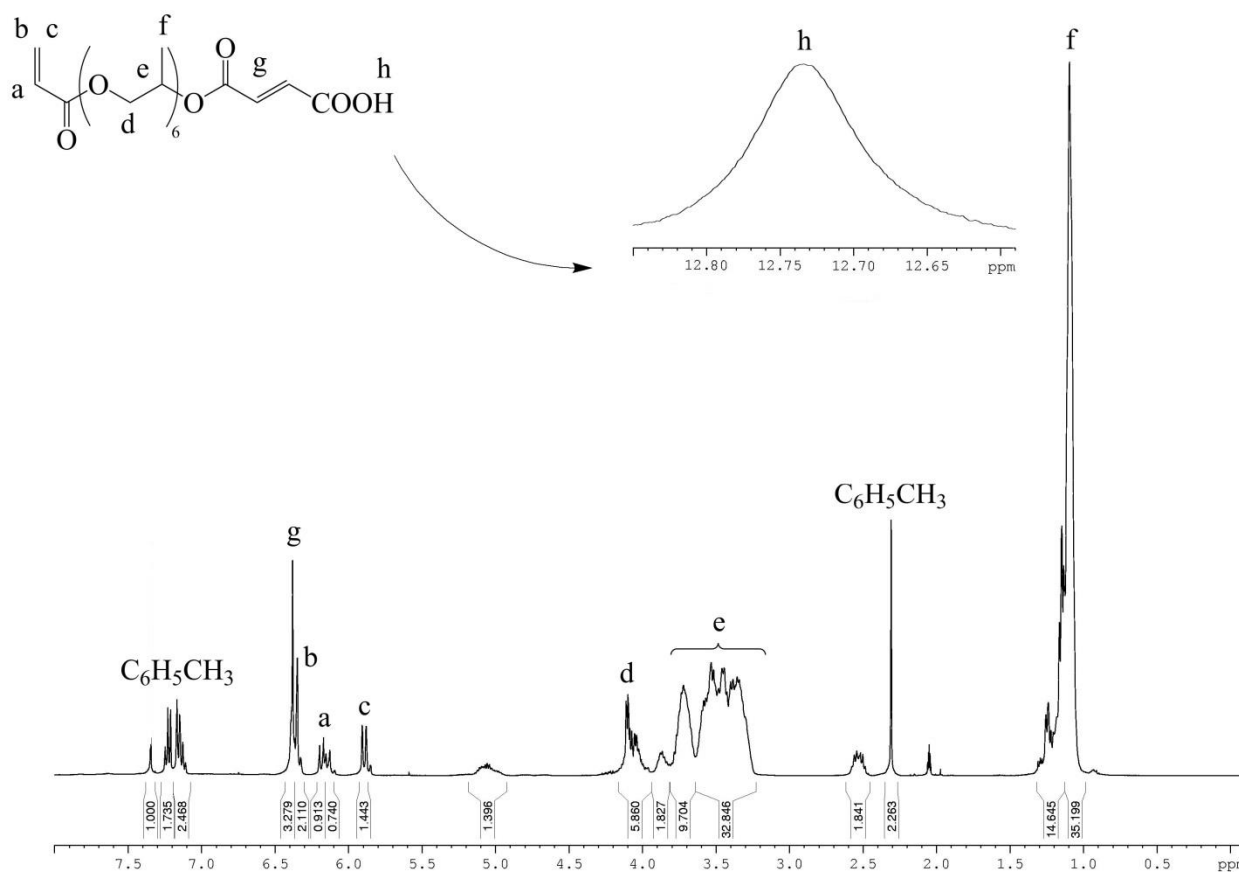


Рис. 4.14. Спектр ЯМР 1H мономера МА-ППА6 після очищення

Таким чином, позиції і кратності сигналів, а також їх відносні інтенсивності повністю відповідають будові мономерів ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6. Смуги, які відповідають спиртовій похідній та ангідриду, а також відповідній дикарбоновій кислоті в спектрах ЯМР 1H відсутні, що вказує на належну ступінь очищення кінцевого продукту від домішок початкових речовин.

4.3. Технологічна схема процесу одержання

(полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот

Розроблена нами технологічна схема виробництва акрилатних мономерів з карбоксильною групою складається із 2-ох стадій. На першій стадії відбувається ацилювання ГПАМА фталевим або малеїновим ангідридом в одному апараті з мішалкою, де отримують готовий цільовий мономер із домішкою вихідного ГПАМА у кількості, яка близька до 9% мольних. Ця суміш (полі)алкіленокси(мет)акрилового моноестеру фталевої або малеїнової кислоти і

вихідного ГПАМА може використовуватись без подальшого очищення для отримання ПК різноманітного призначення, наприклад, деемульгаторів нафтоводних емульсій, що одночасно володіють здатністю інгібувати корозію сталі, а при кополімеризації ще з додатковою добавкою ГПАМА можна отримувати ПКСП. На другій стадії (апарати, поз. 5...30) може проводитись вилучення та очищення (полі)алкіленокси(мет)акрилового моноестеру фталевої або малеїнової кислоти, який після цього може застосовуватись у виробництві стоматологічних полімерних матеріалів, про що свідчать патентні дані останніх років [110-112].

На рис. 4.15 приведено розроблену принципову технологічну схему процесу одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів дикарбонових кислот. Технологічний процес починається із завантаження ГПАМА, який стабілізований МГХ у реактор (поз. 4) із мірника (поз. 1), де його піддають нагріванню до відповідної оптимальної температури реакції. Нагрівання реакційного об'єму відбувається високотемпературним органічним теплоносієм (ВОТ) через сорочку реактора (поз. 4). Далі у реактор подається ФА або МА шнековим транспортером з мірника (поз. 2). Молярне співвідношення між ГПАМА і ангідридом складає 1,1:1. Після плавлення та розчинення твердих ФА або МА в реактор (поз. 4) у заданій кількості додають ТЕА як каталізатор з мірника (поз. 3). Процес ведуть впродовж відповідного оптимального часу реакції до досягнення 100%-ної конверсії за ангідридом, що перевіряють аналізом реакційної суміші на його вміст. При досягненні повної конверсії за ФА або МА неочищений цільовий продукт подають на склад готової продукції, а при необхідності отримання високочистих мономерів, його охолоджують у теплообміннику (поз. 5) та подають в апарат з мішалкою (поз. 6) насосом (поз. 23), де готують розчин реакційної суміші в толуолі, який подають з мірника (поз. 7).

Далі отриманий розчин реакційної суміші в толуолі обробляють при інтенсивному перемішуванні 20%-ним водним розчином хлоридної кислоти, який подається з мірника (поз. 8) для нейтралізації і відокремлення ТЕА. Після цього водно-толуольну емульсію з апарату (поз. 6) подають в сепаратор (поз. 9) за допомогою насоса (поз. 24). Після розшарування водно-толуольної суміші нижній

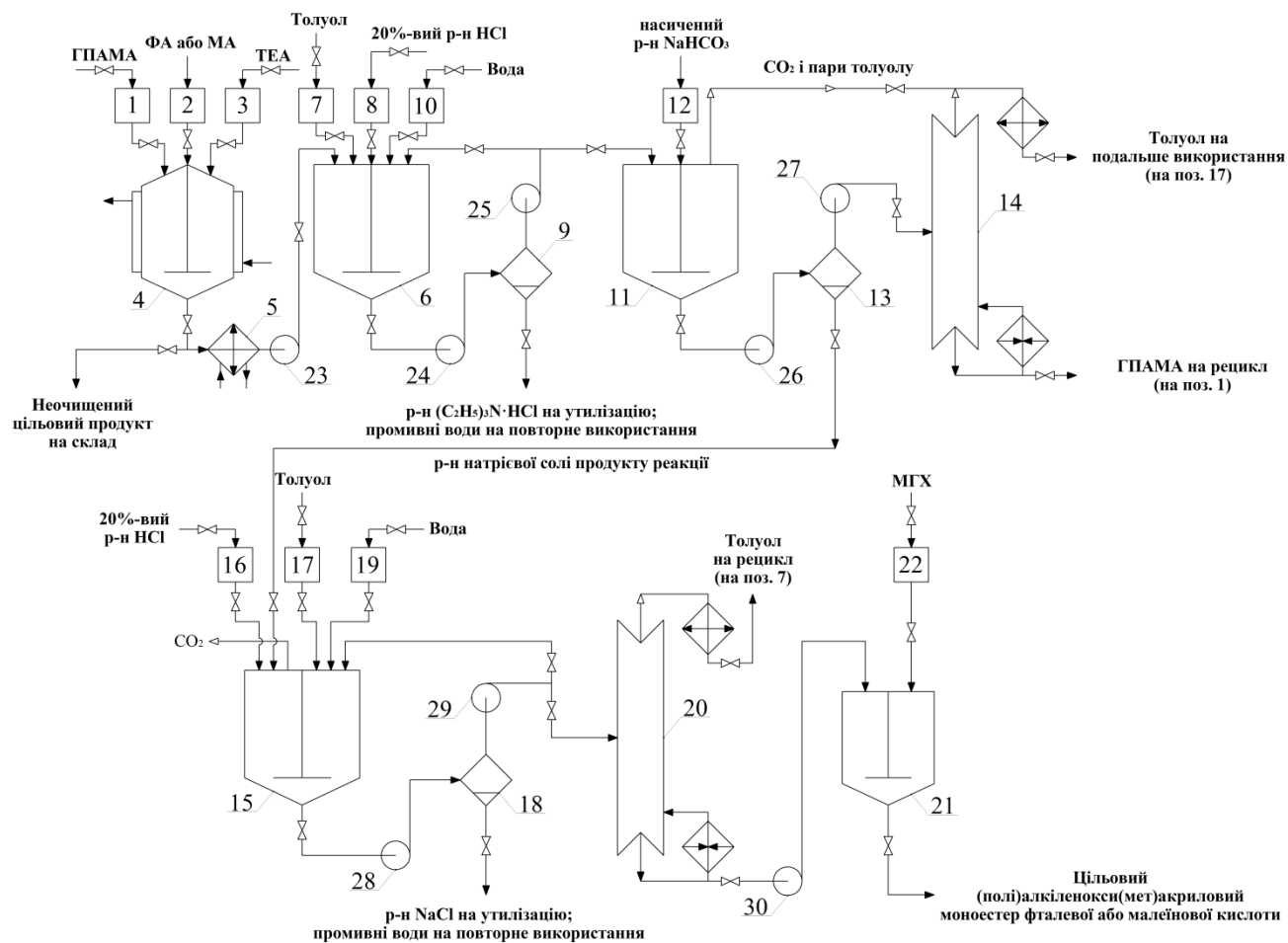


Рис. 4.15. Принципова технологічна схема процесу одержання мономерів для полікарбоксилатів на основі ГПАМА

1, 2, 3, 7, 8, 10, 12, 16, 17, 19, 22 – збірник, 4, 6, 11, 15, 21 – реактор з мішалкою, 9, 13, 18 – сепаратор,

14, 20 – вакуумний випарний апарат, 5 – теплообмінник, 23-30 – насос

водний шар, який містить гідрохлорид триетиламіну відділяють у сепараторі (поз. 9) і далі подають на утилізацію. Верхній толуольний шар з сепаратора (поз. 9) повертають насосом (поз. 25) в апарат (поз. 6) для відмивки від залишків гідрохлориду триетиламіну водою з мірника (поз. 10). Після промивки суміш знову розділяють в сепараторі (поз. 9). Промивні води об'єднують в резервну ємність для повторного використання. У випадку залишкового вмісту гідрохлориду триетиламіну, толуольний шар знову повертається на додаткову промивку в апарат (поз. 6).

Після перевірки на вміст залишкового гідрохлориду триетиламіну верхній толуольний шар з сепаратора (поз. 9) подають насосом (поз. 25) в апарат з мішалкою (поз. 11), де толуольний розчин обробляють водним розчином гідрокарбонату натрію, який подають з мірника (поз. 12). При обробці гідрокарбонатом натрію утворюється натрієва сіль (полі)алкіленокси(мет)акрилового моноестеру дикарбонової кислоти і відбувається нейтралізація залишкової хлоридної кислоти. При цьому підвищується температура розчину і виділяється газоподібний діоксид вуглецю і пари толуолу, які виходять з апарату (поз. 11) і подаються на конденсатор вакуумного випарного апарату (поз. 14). Далі суміш толуольного розчину ГПАМА та водного розчину натрієвої солі продукту реакції подається з апарату (поз. 11) насосом (поз. 26) в сепаратор (поз. 13), де відбувається відокремлення толуольного розчину ГПАМА від водної фази. Толуольний розчин ГПАМА подається насосом (поз. 27) у вакуумний випарний апарат (поз. 14), де відганяється толуол від ГПАМА, який був взятий в надлишку при проведенні реакції. Відігнаний толуол подається для подальшого використання в мірник (поз. 17), а ГПАМА на рецирк для подальшого використання.

Водний розчин натрієвої солі продукту реакції з сепаратора (поз. 13) самопливом подається в апарат з мішалкою (поз. 15), в який з мірника (поз. 16) подається 20%-ний водний розчин хлоридної кислоти для перетворення натрієвої солі продукту реакції в (полі)алкіленокси(мет)акриловий моноестер дикарбонової кислоти, який є малорозчинним у воді і утворює органічний шар. При цьому

одночасно нейтралізується залишок гідрокарбонату натрію з виділенням диоксиду вуглецю, який виводиться з апарату через сепараційний пристрій в організоване джерело викидів. Отриману емульсію продукту реакції екстрагують при інтенсивному перемішуванні толуолом, який подають в апарат (поз. 15) з мірника (поз. 17). Після екстракції водно-толуольну суміш подають в сепаратор (поз. 18) з допомогою насоса (поз. 28). Після розшарування водно-толуольної суміші нижній водний шар, який містить хлорид натрію зливають з сепаратора (поз. 18) і далі подають на утилізацію. Верхній толуольний шар з сепаратора (поз. 18) повертають насосом (поз. 29) в апарат (поз. 15) для відмивки від залишків хлоридної кислоти водою з мірника (поз. 19). Після промивки суміш знову розділяють в сепараторі (поз. 18). Промивні води зливають в резервну ємність для повторного використання. У випадку вмісту залишків хлоридної кислоти, толуольний шар знову повертається на додаткову промивку в апарат (поз. 15). Верхній толуольний шар після перевірки на вміст залишкової хлоридною кислоти подають насосом (поз. 29) у вакуумний випарний апарат (поз. 20), де відганяється толуол від продукту реакції. Відігнаний толуол подають на рецикл для повторного використання в мірник (поз. 7). Підігрітий продукт реакції подається насосом (поз. 30) в апарат з мішалкою (поз. 21) для стабілізації МГХ, який подається в апарат (поз. 21) з дозатора (поз. 22). З апарату (поз. 21) готовий (заінгібований) мономер – (полі)алкіленокси(мет)акриловий моноестер дикарбонової кислоти подається на фасування.

Отже, в даному розділі представлені результати роботи, присвячені розробленню основ технології одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот.

На основі експериментальних параметрів кінетичної моделі некаталітичного і каталітичного шляхів ацилювання у присутності триетиламіну як каталізатора: енергії активації, приекспонентного множника і порядку за триетиламіном, спрогнозовано оптимальні умови реакцій каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами шляхом побудови математичних моделей для конверсії за фталевим і малеїновим ангідридами та продуктивності за цільовим продуктом, як функції від тривалості процесу і концентрації каталізатора за відповідних оптимальних температур.

В оптимальних умовах відповідно до запропонованої кінетичної моделі для реакцій одержання мономерів ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6 були проведені їх синтези з відповідних початкових речовин. Для всіх чотирьох випадків каталітичного ацилювання експериментально досягнуті значення конверсії ФА і МА практично досягають 100 %, і незначно відрізняються від спрогнозованих згідно запропонованої кінетичної моделі. У роботі наведено матеріальні баланси лабораторних процесів одержання мономерів ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6 з виходами і продуктивностями після процедури очищення, які становлять 96,2, 95,1, 97,9 і 95,0 % та 1124, 243, 2190 і 475 г/(л·год) відповідно.

Також, будову одержаних мономерів підтверджено хімічними, рефрактометричними, ІЧ та ЯМР ^1H спектральними методами аналізу.

Розроблено принципову технологічну схему процесів одержання та очищення (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот та запропоновано використання рефрактометричної методики оцінки повноти їхнього перебігу.

РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИКЛАДНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІКАРБОКСИЛАТІВ

5.1. Склад одержаних лабораторних зразків полікарбоксилатів

Завантаження реагентів та допоміжних речовин для отримання лабораторних зразків ПК згідно з методикою, що описана в розділі 2.7, приведено в табл. 5.1. Будову молекул одержаних зразків ПК наведено в табл. 5.2.

Молекулярна маса отриманих акрилових полімерів знаходиться в межах 4000...10000 г/моль, що забезпечується молярним співвідношенням між ініціатором $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ та агентом для обриву полімеризаційного ланцюга (МПК) і мономерами в межах від 1/25 до 1/21 (табл. 5.1). Експериментально отримані величини сухого залишку добре корелюють з теоретично очікуваними і складають в межах 80...97 % від теоретичного. Це свідчить про незначний вміст високомолекулярних малорозчинних у воді продуктів в кінцевому розчині ПК.

З метою виявлення впливу структури ПК на їх деемульгуючу здатність одержано 7 лабораторних зразків ПК – №1...7 (табл. 5.2), зокрема з використанням МА-ППА6 (№1) і ФА-ППА6 (№2, №6 і №7). Зразок №4 одержали шляхом модифікації зразка №2 з допомогою ТЕПА для підвищення водорозчинності. Крім того, на основі АК, ППА6 і бутилакрилату (БА) у різному мольному співвідношенні одержали лабораторні зразки №3 і №5 для підвищення гідروفобних властивостей ПК. З табл. 5.2 бачимо, що лабораторні зразки №1, №2, №4, №6 і №7 містять віддалену карбоксильну групу, яка забезпечує підвищену водорозчинність, а також сприяє утворенню лінійних структур за рахунок від'ємного заряду під час електролітичної дисоціації цих груп у водному розчині. Лабораторні зразки №8 та №9 одержали з метою дослідження їх протикорозійних властивостей, і вони містили у своїй структурі фрагменти АК, метилакрилату і ППА6. Частина карбоксильних груп було перетворено в більш іонізовану форму шляхом модифікації за допомогою ТЕПА.

Таблиця 5.1

Завантаження реагентів та допоміжних речовин для одержання лабораторних зразків ПК

№ зразка	Ідеалізована брутто структура	Сухий залишок практично (теоретично), %	Маса, г (моль)						
			АК	Другий мономер	Третій мономер	ТЕПА	Вода	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	МПК
1	АК ₂₀ МА-ППА ₆ ₁	35,5 (36,4)	144 (2,00)	51,9 (0,10)	–	–	400	22,2 (0,10)	11,0 (0,11)
2	АК ₂₀ ФА-ППА ₆ ₁	33,4 (36,7)	144 (2,00)	56,8 (0,10)	–	–	400	22,2 (0,10)	9,20 (0,10)
3	АК ₂₀ ППА ₆ ₁ БА ₁	34,5 (36,6)	144 (2,00)	42,0 (0,10)	12,8 (0,10)	–	400	22,2 (0,10)	10,0 (0,11)
4	АК ₂₀ ФА-ППА ₆ ₁ ТЕПА	45,3 (46,4)	144 (2,00)	56,8 (0,10)	–	114 (0,63)	400	22,2 (0,10)	9,20 (0,10)
5	АК ₁ ППА ₆ ₁ БА ₁₂	33,3 (41,7)	12,2 (0,17)	71,4 (0,17)	264 (2,06)	–	530	22,2 (0,10)	9,20 (0,10)
6	АК ₁₀ ФА-ППА ₆ ₁	33,4 (40,9)	72,0 (1,00)	56,8 (0,10)	–	–	210	11,6 (0,05)	4,81 (0,05)
7	АК ₄₀ ФА-ППА ₆ ₁	32,9 (34,8)	144 (2,00)	28,4 (0,05)	–	–	380	21,7 (0,09)	9,00 (0,09)
8	АК ₂₀ МА ₁ ТЕПА	44,4 (45,5)	144 (2,00)	8,61 (0,10)	–	109 (0,60)	350	22,2 (0,10)	9,20 (0,10)
9	АК ₂₀ ППА ₆ ₁ МА ₁ ТЕПА	41,5 (43,3)	72,0 (1,00)	21,0 (0,05)	4,30 (0,05)	54,3 (0,30)	220	11,6 (0,05)	4,81 (0,05)

Другий мономер: МА-ППА₆, ФА-ППА₆, ППА₆, МА (метилакрилат).

Третій мономер: БА, МА (метилакрилат).

Структура одержаних лабораторних зразків ПК

Зразок	Ідеалізована структура
№1	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_{10} \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CO}}{\text{CH}} \right] \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_{10}$ $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} \right]_6 \text{CO} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$
№2	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_{10} \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CO}}{\text{CH}} \right] \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_{10}$ $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} \right]_6 \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$
№3	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_{20} \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CO}}{\text{CH}} \right] \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOC}_4\text{H}_9}{\text{CH}} \right]$ $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} \right]_6 \text{H}$
№4	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CO}}{\text{CH}} \right] \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_{14} \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COO}^-}{\text{CH}} \right]_6$ $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} \right]_6 \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$ $\text{NH}_3^+ \left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} \right]_4 \text{H}$
№5	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right] \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CO}}{\text{CH}} \right] \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOC}_4\text{H}_9}{\text{CH}} \right]_{12}$ $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} \right]_6 \text{H}$
№6	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_5 \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CO}}{\text{CH}} \right] \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_5$ $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} \right]_6 \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$
№7	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_{20} \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CO}}{\text{CH}} \right] \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_{20}$ $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} \right]_6 \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$
№8	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_{14} \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COO}^-}{\text{CH}} \right]_6 \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COCH}_3}{\text{CH}} \right]$ $\text{NH}_3^+ \left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} \right]_4 \text{H}$
№9	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COCH}_3}{\text{CH}} \right] \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CO}}{\text{CH}} \right] \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_{14} \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COO}^-}{\text{CH}} \right]_6$ $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} \right]_6 \text{H}$ $\text{NH}_3^+ \left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} \right]_4 \text{H}$

5.2. Дослідження деемульгуючих властивостей полікарбоксилатів

Деемульгуючі властивості лабораторних зразків ПК досліджували на модельних сумішах згідно з методикою, що описана у розлілі 2.8. Модельні суміші одержували змішуванням відповідних водних та органічних фаз в об'ємному співвідношенні 1:1. Водна фаза складалася з відповідного розчину лабораторного зразка ПК у дистильованій воді. Масова концентрація зразка ПК у всіх випадках становила 100 г/т кінцевої модельної суміші. Органічна фаза складалася з суміші спиртового розчину емульгатора (Нафтохім-8) у газовому конденсаті з об'ємним вмістом 2,5...10 л/м³ модельної суміші. Дані обчислень щодо приготування водних розчинів лабораторних зразків ПК для модельних сумішей наведені у табл. 5.3. Кінетику процесу деемульгування досліджували у трьох серіях експериментів.

Таблиця 5.3

Склад водних фаз для одержання модельних сумішей у різних серіях експериментів з вмістом ПК 100 г/т модельної суміші

Зразок	Сухий залишок, %	Об'ємний вміст емульгатора, л/м ³		
		2,5*	5,0*	10**
		Маса зразка, г/л водного розчину		
№1	35,5	0,4940		—
№2	33,4	0,5250		0,4961
№3	34,5	0,5083		—
№4	45,3	—		0,3657
№5	33,0	—		0,5021
№6	33,1	—		0,5006
№7	32,9	—		0,5036
Дисольван 2830	100	—		0,1657

Густина газового конденсату – 0,7538* г/см³ і 0,6570** г/см³.

У першій і другій серіях експериментів досліджували кінетику процесу деемульгування у присутності лабораторних зразків ПК №1, №2, №3 та холостої

проби, яка не містила ПК (табл. 5.2). Для обчислення складу водної фази була прийнята густина органічної фази $0,7538 \text{ г/см}^3$. Одержані експериментальні кінетичні дані наведені на рис. 5.1.

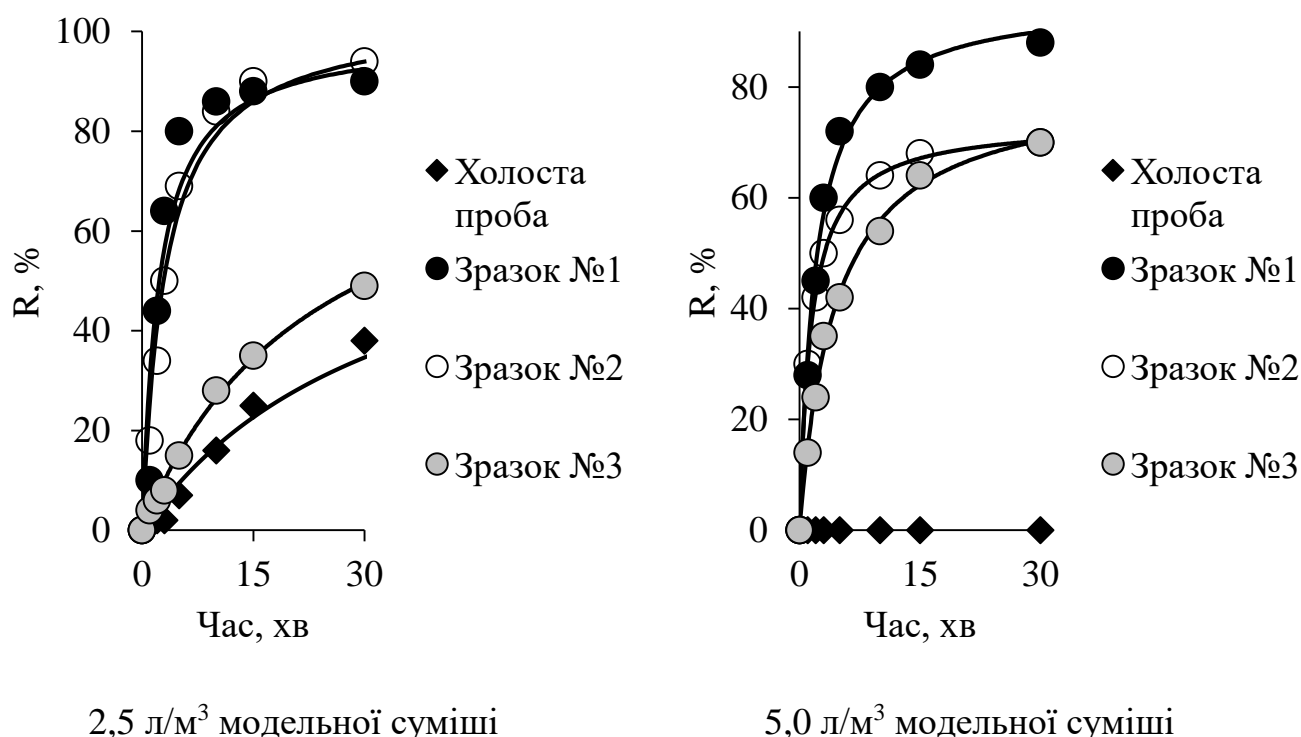


Рис. 5.1. Залежність ступеня деемульгування модельних сумішей від часу за густини газового конденсату $0,7538 \text{ г/см}^3$ та різного вмісту емульгатора

З рис. 5.1 бачимо, що за вмісту емульгатора $2,5 \text{ л/м}^3$, зразки №1 і №2 проявляють значно вищу деемульгуючу здатність, аніж зразок №3. Очевидно, це спричинено тим, що у структурі зразка №3 відсутні віддалені карбоксильні групи карбоксилвмісних мономерів ФА-ППА6 і МА-ППА6, які присутні у двох інших ПК у кількості 1/21 частка (табл. 5.2).

Описання одержаних експериментальних даних для процесу деемульгування згідно рівняння (2.24) показує адекватну прогностичну здатність даної математичної моделі (рис. 5.1), а її параметри наведені у табл. 5.4. Як бачимо, вона дає більш наглядні результати порівняння і показує, що для зразків ПК №1 і №2, що містять віддалені карбоксильні групи, граничне розділення наближається до максимально можливого значення 100 %, а для зразка №3 воно приймає значення 88 %. З табл. 5.4 бачимо, що у випадку розділення холостої проби це розділення складає близько 73 % у випадку безмежного часу деемульгування.

Швидкість процесу деемульгування характеризується параметром γ , який є обернено пропорційним до початкової швидкості цього процесу.

Таблиця 5.4

Параметри гіперболічної моделі кінетики процесу деемульгування

Зразок	R_{∞} , %	γ , хв	R^2
Об'ємний вміст емульгатора 2,5 л/м ³ модельної суміші			
Холоста проба	73,589	33,771	0,9893
№1	99,525	2,2874	0,9702
№2	99,871	3,0849	0,9902
№3	88,423	23,507	0,9980
Об'ємний вміст емульгатора 5 л/м ³ модельної суміші			
Холоста проба	–	–	–
№1	96,165	2,0568	0,9966
№2	73,743	1,4817	0,9997
№3	80,828	4,4729	0,9982
Об'ємний вміст емульгатора 10 л/м ³ модельної суміші			
Холоста проба	66,460	85,434	0,9944
№2	81,326	4,2970	0,9994
№4	57,444	79,378	0,9974
№5	73,026	2,4789	0,9997
№6	92,313	4,7654	0,9931
№7	87,702	1,8905	0,9937
Дисольван 2830	76,406	23,797	0,9996

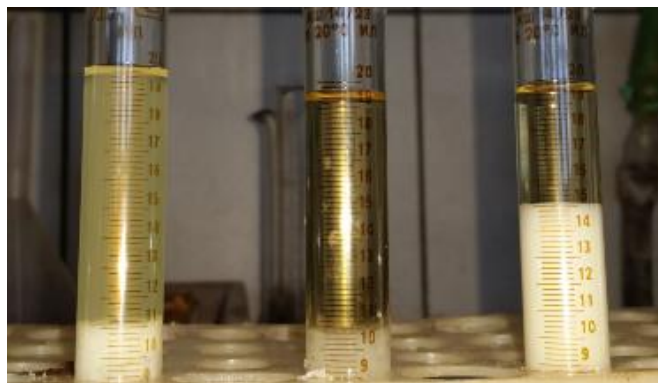
З табл. 5.4 бачимо, що за вмісту емульгатора $2,5 \text{ л/м}^3$ для зразків №1 і №2 він незначно відрізняється і рівний 2 хв та 3 хв відповідно, у той час, як для зразка №3 і холостої проби він становить 23 хв і 33 хв відповідно, що й пояснює значну різницю у початковій швидкості процесу деемульгування між зразками №1 і №2 та зразком №3.

Збільшення вмісту емульгатора вдвічі – до $5,0 \text{ л/м}^3$, призводить до того, що розділення холостої проби не відбувається, а граничне розділення рівне нулю (рис. 5.1). При цьому бачимо, що ефективність деемульгування модельної суміші зразком №1 у кількості 100 г/т залишається найвищою, а граничне розділення та параметр γ змінюються незначно і становлять 96 % і 2 хв відповідно (табл. 5.4). Водночас, для зразка №2 і №3 підвищення вмісту емульгатора призводить до зниження граничного розділення до 73 % і 80 % відповідно за одночасного нерівнозначного зниження параметра γ , який у випадку деемульгування зразком №3 зменшився у 5 разів до значення 4 хв порівняно із зразком №2, для якого це зменшення склало 2 рази, а параметр γ рівний 1,5 хв.

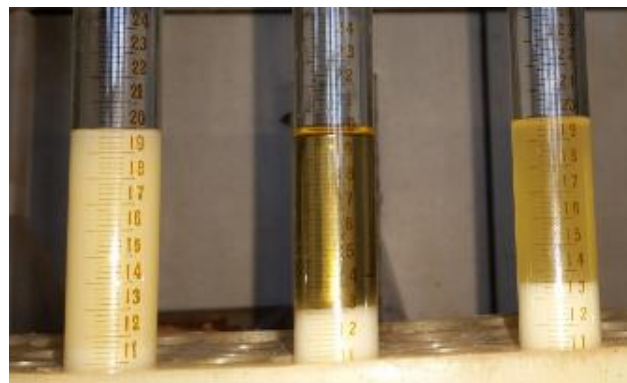
Як відомо [116], одним із важливих показників під час проведення процесів деемульгування різноманітних емульсій є якість їх розділення з утворенням якомога менших кількостей проміжних або мутних шарів тощо. Таким чином, нами досліджено якісну характеристику процесу деемульгування модельних сумішей вищенаведеними лабораторними зразками ПК за вмісту емульгатора $2,5$ і $5,0 \text{ л/м}^3$ (рис. 5.2).

З рис. 5.2 бачимо, що прозорість верхнього деемульгованого шару органічної фази за вмісту емульгатора $2,5 \text{ л/м}^3$ є найвищою при використанні одержаних зразків №2 і №3. Слід зазначити, що в обох випадках вона відповідає прозорості початкової органічної фази – чистого газового конденсату, і свідчить про перенесення доданого емульгатора у воду. Подібне в меншій мірі спостерігається при використанні лабораторного зразка №1, де цей верхній органічний шар дещо мутний. При збільшенні вмісту емульгатора вдвічі, прозорість органічного шару значно знижується у випадку використання зразка №3. Це також в більшій мірі

характерно з використанням зразка №1, де межа розділу фаз стає вже важко помітною. Водночас, для зразка №2, підвищення вмісту емульгатора не вплинуло на якість розділення обидвох фаз. В даному випадку спостерігається чітка межа розділу фаз, як і за нижчого вмісту емульгатора (рис. 5.2).



2,5 л/м³ модельної суміші



5,0 л/м³ модельної суміші

Рис. 5.2. Візуальна (якісна) характеристика деемульгування модельних сумішей зразками ПК за різного вмісту емульгатора (зліва направо: №1, №2 і №3)

Таким чином, на основі проведених серій експериментів здійснено порівняння ефективності одержаних зразків ПК як деемульгаторів, які містять вихідний ППА6 та одержані мономери ФА-ППА6 і МА-ППА6. Виходячи з аналізу кількісних (кінетичні параметри) і візуальних (якісних) характеристик деемульгування (прозорість, границя розділу фаз) можна стверджувати, що найефективнішим серед лабораторних зразків ПК №1...№3 є зразок №2, одержаний з використанням мономера ФА-ППА6.

З метою дослідження впливу кількості мономера ФА-ППА6 у будові лабораторних зразків ПК на їх деемульгуючу здатність, проведено третю серію кінетичних досліджень. У цій серії експериментів випробувано зразки №2, №6 і №7, які відрізнялися вмістом мономера ФА-ППА6 від 1/11 до 1/41 мольна частка (табл. 5.2). Також, випробувано лабораторні зразки №4 і №5, серед яких зразок №4 більш водорозчинний у порівнянні з початковим немодифікованим зразком №2, а зразок №5 є більш гідрофобним внаслідок переважаючого вмісту БА у будові його макромолекули (табл. 5.2). З метою порівняння також досліджено кінетику деемульгування широковживаним деемульгатором Дисольван 2830 за

його масової концентрації, що становила 100 г/т. Оскільки густина вихідного газового конденсату була дещо нижчою, аніж у попередніх кінетичних серіях і становила $0,6570 \text{ г/см}^3$, то дослідження проводили за вищого вмісту емульгатора Нафтохім-8, яка складала 10 л/м^3 . Одержані кінетичні дані наведено на рис. 5.3.

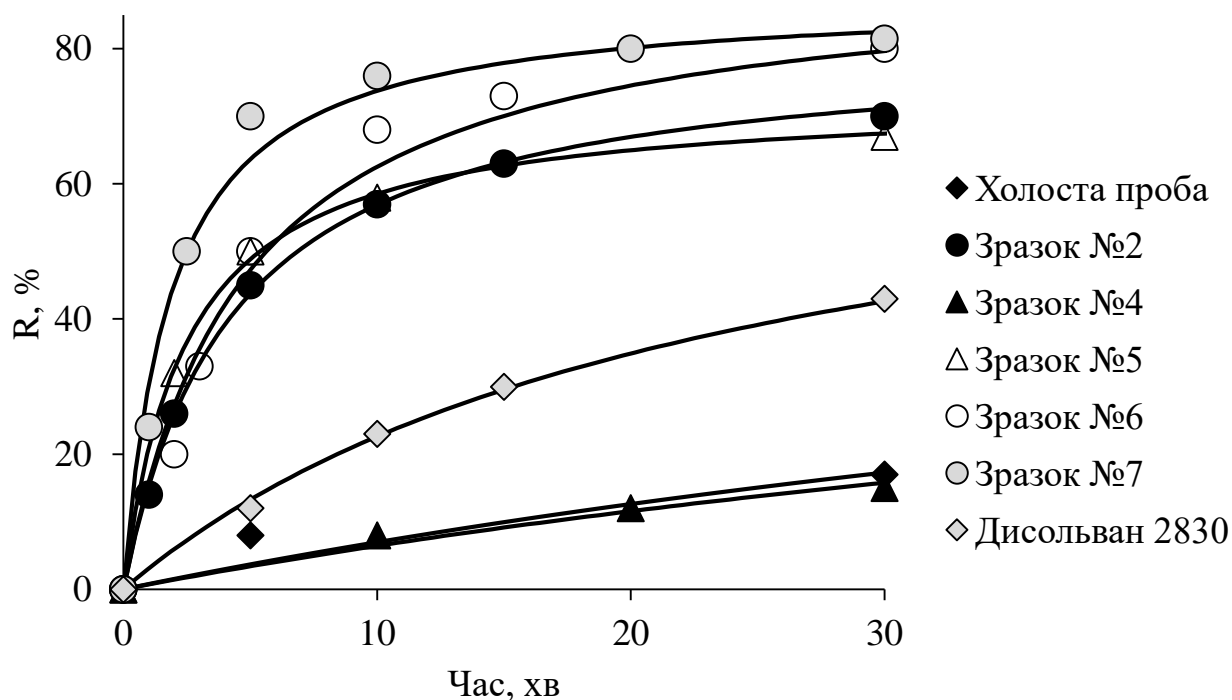


Рис. 5.3. Залежність ступеня деемульгування модельних сумішей від часу за густини газового конденсату $0,6570 \text{ г/см}^3$ та вмісту емульгатора 10 л/м^3

З рис. 5.3 бачимо, що найвищу деемульгуючу здатність серед одержаних зразків ПК показали зразки на основі мономера ФА-ППАб: зразок №6, №7 і №2. Граничне розділення і параметр γ для цих зразків ПК відповідно становлять 92 %, 87 % і 81 % та 4,8 хв, 1,9 хв і 4,3 хв (табл. 5.4). Дещо нижчу ефективність розділення проявив зразок №5 із відповідними параметрами гіперболічної моделі деемульгування, які склали 73 % і 2,5 хв. Також встановлено, що часткова модифікація карбоксильних груп зразка №2 з допомогою ТЕПА призводить до погіршення деемульгуючих властивостей цього ПК (зразок №4). Для зразка №4 параметри кінетичної моделі виявилися нижчими, аніж для модельної суміші без вмісту деемульгатора. Так, у випадку холостої проби параметри кінетичної моделі відповідно становлять 66 % і 85 хв, а за вмісту зразка №4 100 г/т вони становлять

57 % і 79 хв. Одержані кінетичні дані процесу деемульгування показують значну перевагу одержаних нами лабораторних зразків ПК перед відомим деемульгатором Дисольван 2830 (рис. 5.3). Для Дисольван 2830 обчислене значення граничного розділення становить близько 76 %, а параметр γ є у 5 раз вищий, аніж для найефективнішого зразка №6, і складає майже 24 хв, тобто початкова швидкість процесу для зразка №6 є у 20 разів більшою ніж для комерційного деемульгатора.

З метою дослідження ефективності деемульгування сумішей, які містять нафту, з допомогою одержаних ПК створено модельну суміш, що була аналогічною до модельної суміші першої і другої серій досліджень, однак відрізнялася вмістом емульгатора ($1,25 \text{ л/м}^3$) та містила нафту полтавського родовища у кількості 10 % від загального об'єму органічної фази. Деемульгування проводили за кімнатної температури ($18-20 \text{ }^\circ\text{C}$).

На рис. 5.4 наведено результати деемульгування модельної суміші «газовий конденсат-вода» з додаванням полтавської нафти у кількості 10 % від органічної фази з використанням зразків ПК №1 та №2, а також їх суміші в еквімасових кількостях. Концентрації зразків деемульгаторів склали 100 г/т, а час деемульгування становив 1 год.

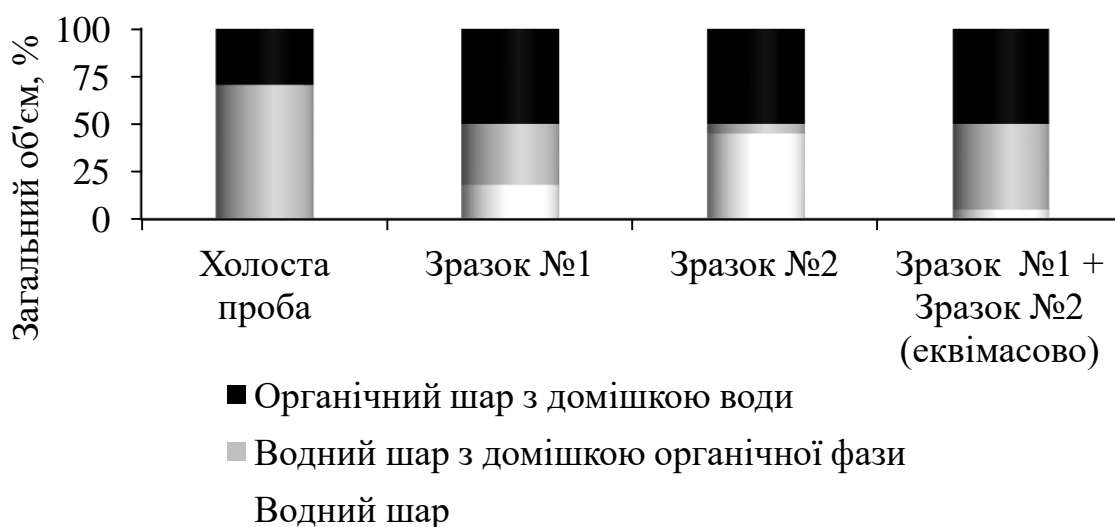


Рис. 5.4. Результати деемульгування модельної суміші «газовий конденсат-вода» з додаванням полтавської нафти у кількості 10 % від органічної фази з використанням зразків ПК №1 та №2

Як бачимо, зразок ПК №2, отриманий на основі одержаного мономера ФА-ППА6 показав найкращу деемульгуючу здатність – вміст емульсії «нафта у воді» становить 5 % (проміжний шар). Цей показник для зразка ПК №1 на основі мономера МА-ППА6 є гіршим, і складає 32 %, що в 6 раз більше, ніж для зразка №2. Холоста проба без додавання зразків ПК не розділяється на три фази, і містить 70 % емульсії «нафта у воді». Для зразків №1 і №2 верхній органічний шар складає біля 50 % в обох випадках, однак у випадку деемульгування з допомогою зразка №2 утворюється водний шар в кількості 45 %, що складає 95 % від загального об'єму доданої води. При цьому для зразка №1 ступінь виділення води складає 36 % (рис. 5.4). Також була зроблена спроба перевірки існування синергічного ефекту деемульгування для суміші зразків №1 та №2 і показано, що кількість виділеного органічного шару складає 50 %, однак об'єм емульсійної фази «нафта у воді» складає 45 % від загального об'єму, що є суттєво більшим, ніж для окремо взятих зразків №1 та №2. Отже, синергічного ефекту не спостерігається, а суміш зразків №1 та №2 має низьку деемульгуючу здатність і ступінь виділення води складає 10 %. Таким чином, зразок ПК №2 на основі мономера ФА-ППА6 має найбільшу деемульгуючу здатність у випадку модельних сумішей з додаванням нафти, що узгоджується з результатами кінетичних досліджень деемульгування системи «газовий конденсат-вода».

5.3. Дослідження протикорозійних властивостей полікарбоксилатів

Водорозчинні ПК одержували методом співполімеризації АК та метилакрилату (зразок №8, табл. 5.2) і АК, метилакрилату та ППА6 (зразок №9, табл. 5.2) згідно з методикою, що описана у розділі 2.7. Отримані полімери нейтралізували за допомогою ТЕПА. Молекулярна маса зразків ПК №8 та №9, визначена за віскозиметричним методом, становила 4800 г/моль та 5100 г/моль відповідно. Вміст карбоксильних груп за КЧ становив відповідно 188 та 375 мг КОН/г полімеру. Дослідження протикорозійного захисту полікарбоксилатами проводили згідно з методикою, що описана у розділі 2.9.

Встановлено, що захисна дія ПК проявляється лише після деякої витримки сталі 20 у їх середовищі, імовірно внаслідок повільного утворення малорозчинного комплексу карбоксильних груп полімерів №8 та №9 з гідроксидом заліза. Так, за витримки 3 год обидва ПК не забезпечують достатній протикорозійний ефект, а після 24 год експозиції у інгібованій полікарбоксилатами дистильованій воді спостерігається гальмування електрохімічної корозії металу внаслідок зменшення швидкості катодної та анодної реакцій (рис. 5.5, табл. 5.5). Ефективність органічних інгібіторів суттєво залежить від їх концентрації в розчині [113, 114]. Нами встановлено, що інгібувальна ефективність обох полікарбоксилатів за вмісту їх у воді 1 г/л є найбільшою. За цієї концентрації інгібіторів струми корозії сталі ($i_{кор}$) у 1,5 рази та 2 рази менші відповідно для полікарбоксилатів №9 та №8 порівняно з неінгібованим середовищем (табл. 5.5).

Раммельт [55] пояснює захисну дію карбоксилатів формуванням ними разом з феритними іонами нерозчинних продуктів на локальних анодних ділянках оксидного шару та ущільненням цих дефектних місць. Процес пасивування підсилюється також внаслідок адсорбції карбоксилатів на поверхні оксидної плівки.

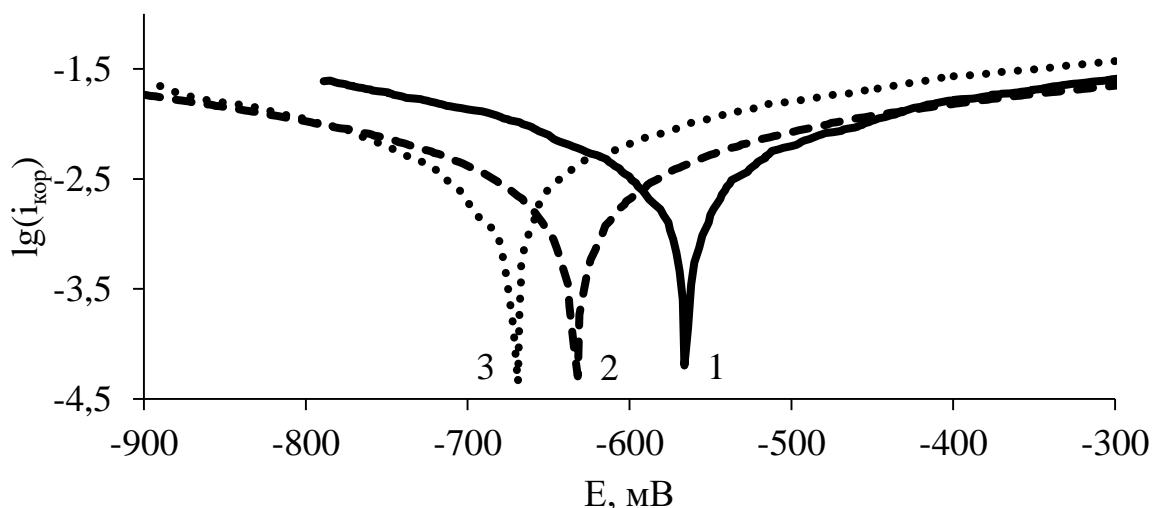


Рис. 5.5. Потенціодинамічні поляризаційні залежності сталі 20 після 24 годин витримки в дистильованій воді з додатками ПК
(1 – неінгібоване середовище; 2 – 1 г/л зразка №9; 3 – 1 г/л зразка №8)

Потенціали ($E_{кор}$) та струми ($i_{кор}$) корозії сталі 20 у дистильованій воді залежно від концентрації полікарбоксилатів №8 та №9 і часу експозиції

Показники корозії	Сталь 20	Концентрація полікарбоксилатних інгібіторів корозії					
		Зразок №8			Зразок №9		
		0,5 г/л	1 г/л	1,5 г/л	0,5 г/л	1 г/л	1,5 г/л
3 год витримки							
$E_{кор}$, мВ	- 559	- 621	- 639	- 650	- 533	- 575	- 441
$i_{кор}$, мА/см ²	2,35	2,81	2,69	2,67	3,8	2,25	3,25
24 год витримки							
$E_{кор}$, мВ	- 581	- 670	- 690	- 668	- 627	- 633	- 602
$i_{кор}$, мА/см ²	3,75	4,4	2,5	3,03	2,38	1,87	3,66

Таким чином, досліджувані ПК за характером захисної дії можна віднести до змішаних інгібіторів. Як і всі органічні інгібітори з карбоксилатними групами, вони адсорбуються на поверхні металу з утворенням тонких захисних шарів [55, 56]. Однак їх протикорозійний ефект є не надто великим і проявляється із певною затримкою, у зв'язку з чим вивчали можливість одержання посилення захисної дії полікарбоксилатів шляхом їх сумісного використання з іншим інгібітором корозії.

Одним з ефективних інгібіторів корозії металів є бензотриазол $C_6H_5N_3$. Його застосовують для захисту виробів з чорних та кольорових металів в умовах їх експлуатації, транспортування та зберігання [113]. Сполуки триазолу відомі як інгібітори корозії заліза [114]. Водночас, самостійне використання триазолів для консервації металевих виробів утруднене з технологічних причин [56]. Вони потребують додаткового „кріплення” на поверхні металу, що можуть забезпечити розроблені ПК, які здатні утворювати плівку. Виходячи з цього, як другий інгібувальний компонент у парі з ПК досліджували бензотриазол.

Встановлено (табл. 5.6, рис. 5.6, 5.7), що у випадку сумісного введення в середовище 1 г/л полікарбоксилатів та 1 г/л бензотриазолу струми корозії сталі 20

після 24 год витримки зменшуються приблизно в 2 рази порівняно зі значеннями $i_{кор}$ у воді з одинарними інгібіторами.

Таблиця 5.6

Потенціали ($E_{кор}$) та струми ($i_{кор}$) корозії сталі 20 після 24 год витримки у дистильованій воді, інгібованій композиціями ПК та бензотриазолу

Показники корозії	Неінгібоване середовище	Інгібітори			
		Зразок №8 (1 г/л)	Зразок №8 (1 г/л) + $C_6H_5N_3$ (1 г/л)	Зразок №9 (1 г/л)	Зразок №9 (1 г/л) + $C_6H_5N_3$ (1 г/л)
$E_{кор}$, мВ	- 581	- 690	- 231	- 633	- 336
$i_{кор}$, мА/см ²	3,75	2,5	0,99	1,87	0,78

Також, слід відзначити помітне зсування потенціалів корозії вуглецевої сталі у напрямку позитивніших значень за присутності у воді композицій „полікарбосилат-бензотриазол”, що може свідчити про формування на поверхні металу корозійностійкої пасивної плівки (табл. 5.6, рис. 5.6, 5.7).

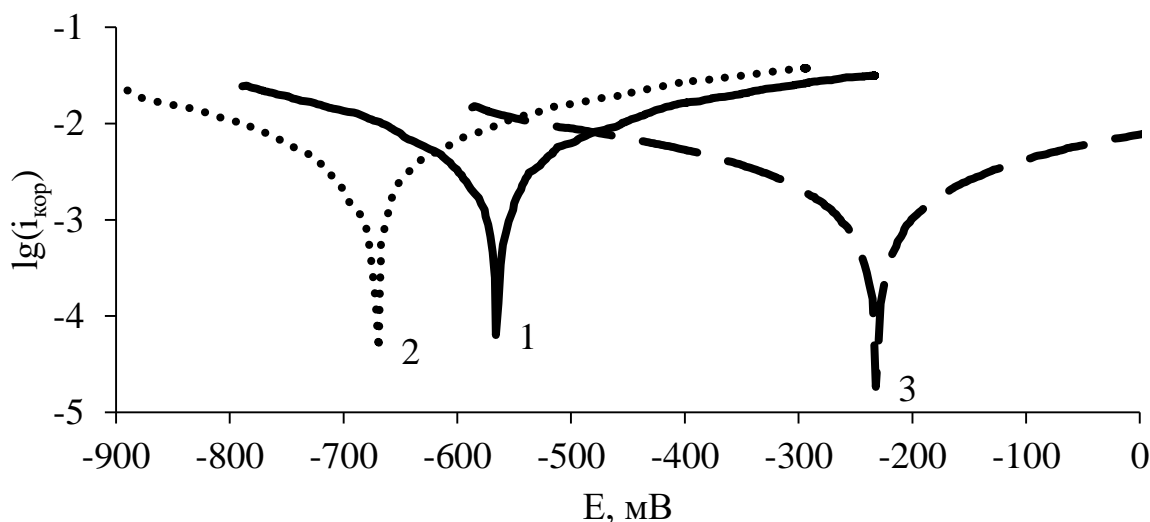


Рис. 5.6. Потенціодинамічні поляризаційні залежності сталі 20 після 24 год витримки в дистильованій воді з додатками інгібіторів
 (1 – неінгібоване середовище; 2 – 1 г/л зразка №8;
 3 – 1 г/л зразка №8 + 1 г/л $C_6H_5N_3$)

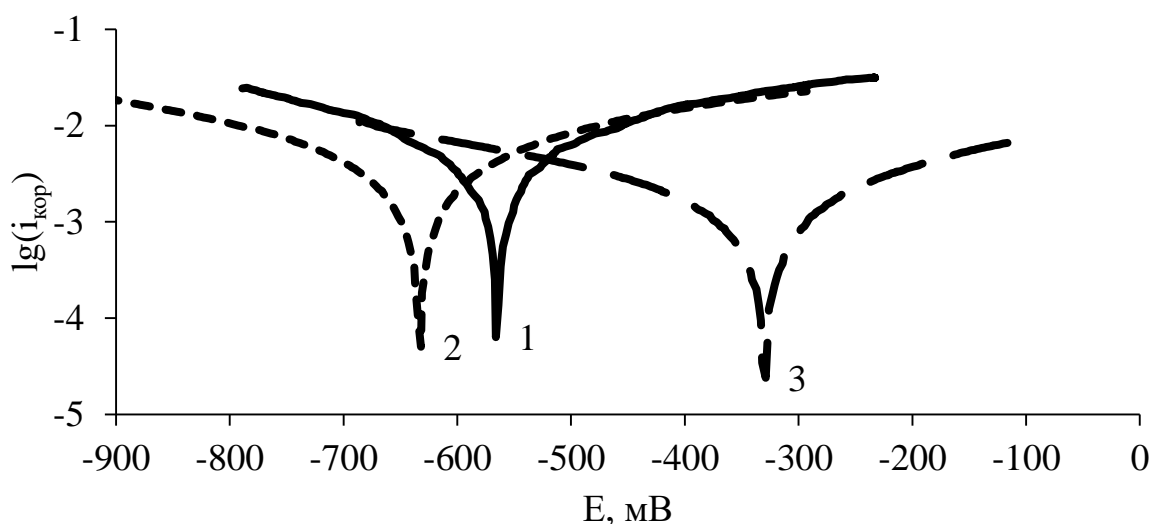


Рис. 5.7. Потенціодинамічні поляризаційні залежності сталі 20 після 24 год витримки в дистильованій воді з додатками інгібіторів
(1 – неінгібоване середовище; 2 – 1 г/л зразка №9;
3 – 1 г/л зразка №9 + 1 г/л $C_6H_5N_3$)

Захисний синергічний ефект композиції „полікарбоксилат-бензотриазол” можна пояснити на основі результатів попередніх досліджень інгібування корозії сталі монокарбоксилатами. Так, методом електрохімічної імпедансної спектроскопії виявлено [55] зростання активного опору оксидного шару на сталі у випадку використання монокарбоксилатів в композиції з бензотриазолом. Ущільнення пор та сильна адсорбційна взаємодія карбоксилатного та триазольного інгібіторів з поверхнею оксидної плівки створюють непроникний бар’єр для іонів заліза [55]. У нашому випадку найбільш ймовірно, що ПК переважно блокують розчинення заліза в дефектах оксидного шару на сталі нерозчинними сполуками з Fe(III), а другий триазольний інгібітор посилює адсорбційну плівку на оксидному шарі, зменшуючи електрохімічну активність металу. Додатковим позитивом може бути те, що адсорбція карбоксилатно-бензотриазольних композицій на окислених поверхнях заліза та маловуглецевої сталі починається в області більш низьких концентрацій, ніж їх окремих складових [113, 115].

Таким чином, встановлено, що ПК, одержані співполімеризацією АК з метилакрилатом і АК, метилакрилатом і ППА6 інгібують корозію маловуглецевої сталі у нейтральному водному середовищі із-за формування на її поверхні адсорбційної плівки та утворення малорозчинних продуктів з Fe(III) в порах оксидного шару. При цьому, ефективність захисної дії ПК на акрилатній основі може бути синергічно підвищена додаванням другого інгібітора – бензотриазолу. ПК переважно блокують анодні місця на сталі нерозчинними сполуками з Fe(III), а другий інгібітор утворює адсорбційну бар'єрну плівку на оксидному шарі.

Виходячи з одержаних результатів можна заключити про перспективність використання полікарбоксилатних інгібіторів та їх композицій з триазолами в технологіях протикорозійного захисту сталевих виробів під час транспортування та зберігання.

Отже, в даному розділі представлені результати роботи, присвячені дослідженню прикладних властивостей ПК на основі одержаних (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот. Зокрема, показано практичну цінність водних розчинів лабораторних зразків ПК, які одержали шляхом вільнорадикальної кополімеризації у водному середовищі у присутності персульфату амонію як ініціатора карбоксилвмісних мономерів ФА-ППА6 і МА-ППА6 з АК у мольному співвідношенні від 1/10 до 1/40.

Досліджено кінетичні закономірності процесу деемульгування модельної суміші "вода-газовий конденсат" за концентрації одержаних зразків полікарбоксилатів 100 г/т, вмісту емульгатора (Нафтохім-8) 10 л/м³ та кімнатної температури. Встановлено, що деемульгуюча здатність одержаних зразків ПК, які містять фрагменти мономера ФА-ППА6 є на 10-20 % вищою, аніж базового деемульгатора Дисольван-2830. У випадку модельних сумішей з додаванням нафти полтавського родовища, одержані результати узгоджуються з результатами кінетичних досліджень деемульгування системи «вода-газовий конденсат» і підтверджують ефективність деемульгування таких систем з використанням лабораторних зразків ПК на основі одержаного мономера ФА-ППА6.

Полярizaційним методом проведені дослідження інгібування корозії сталі 20 у присутності одержаних ПК і показано, що вони інгібують корозію маловуглецевої сталі у нейтральному водному середовищі за рахунок формування на її поверхні адсорбційної плівки та утворення малорозчинних продуктів з Fe(III) в порах оксидного шару.

Також встановлено, що ефективність захисної дії ПК на акрилатній основі може бути синергічно підвищена додаванням іншого інгібітора – бензотриазолу. Полікарбоксилати переважно блокують анодні місця на сталі нерозчинними сполуками з Fe(III), а другий інгібітор утворює адсорбційну бар'єрну плівку на оксидному шарі.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено основи технології одержання (полі)алкіленокси-(мет)акрилових моноестерів двоосновних карбонових кислот, що характеризується високим виходом і продуктивністю. Вперше одержано гексапропіленоксиакрилові моноестери фталевої і малеїнової кислот без використання органічних розчинників, які придатні для виробництва полікарбоксилатів з віддаленою карбоксильною групою.

2. Розроблено методику кондуктометричного визначення кислотного числа реакційних сумішей для некаталітичного і каталітичного ацилювання гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилатів фталевим і малеїновим ангідридами.

3. Досліджено кінетичні закономірності перебігу реакцій некаталітичного і каталітичного ацилювання у присутності триетиламіну як каталізатора 2-гідроксиетилметакрилату і гідроксигексапропіленоксиакрилату фталевим та малеїновим ангідридами. Встановлено, що у випадку некаталітичного ацилювання гідроксигексапропіленоксиакрилату фталевим ангідридом спостерігається індукційний період реакції, який зменшується із підвищенням температури і зникає за додавання триетиламіну. Для досліджених реакцій каталітичного ацилювання виявлено наявність кінетичного компенсаційного ефекту, який дозволив обґрунтувати підвищення їх швидкості за одночасного зростання енергії активації з переходом до каталітичних процесів.

4. Методом побудови математичної моделі для ефективної константи швидкості як функції температури і концентрації триетиламіну встановлено оптимальні температури каталітичних процесів одержання мономерів ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6, які становлять 368 К, 388 К, 363 К і 353 К відповідно. Подальша побудова математичних моделей для конверсії і продуктивності за цільовим мономером від концентрації триетиламіну і тривалості реакції за вищенаведених відповідних оптимальних температур дозволила встановити оптимальні умови їх одержання.

5. Розроблено придатні для промислової реалізації методики одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот з високим виходом і продуктивністю процесу: ФА-ГЕМА з виходом 96,2 % і продуктивністю 1124 г/(л·год), ФА-ППА6 з виходом 95,1 % і продуктивністю 243 г/(л·год), МА-ГЕМА з виходом 97,9 % і продуктивністю 2190 г/(л·год) та МА-ППА6 з виходом 95,0 % і продуктивністю 475 г/(л·год). Здійснено випуск експериментальних зразків цих мономерів для дослідницьких випробувань на НВК «Галичина» (м. Дрогобич).

6. Підтверджено будову одержаних етилметакрилових та гексапропіленоксиакрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот хімічними, рефрактометричними, ІЧ та ЯМР ¹Н спектральними методами аналізу.

7. Розроблено принципову технологічну схему процесів одержання та очищення (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот та запропоновано використання рефрактометричної методики оцінки повноти їхнього перебігу.

8. Досліджено прикладні властивості полікарбоксилатів, одержаних шляхом кополімеризації нових мономерів з акриловою кислотою у водному середовищі за різного співвідношення комономерів, і показано, що синтезовані полікарбоксилати з віддаленою карбоксильною групою є перспективними консервантами протикорозійного захисту сталевих виробів під час їх транспортування та зберігання, мають добрі деемульгуючі властивості для нафто-водних емульсій та є ефективними пластифікаторами бетонних сумішей, що підтверджується актом впровадження результатів дисертаційної роботи на НВК «Галичина».

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Roussel N. Understanding the rheology of concrete / Nicolas Roussel - Woodhead Publishing Limited, 2012. - 384 p.
2. Johannes Fink K. Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids / Karl Johannes Fink - Gulf Professional Publishing, First edition, 2012. - 808 p.
3. Пат. 2052568 А США. Amine salts of aromatic sulphonic acids / George R. Tucker // Dewy and Almy Chemical Company; опубл. 1/09/1936.
4. Wang Z. M. Study on the Compatibility of a PCE with Raw Materials of Concrete / Z. M. Wang, X. Liu, X. Cheng // ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Prague/Czech Republic, 2009 / American Concrete Institute, pp. 216-228.
5. Zhu J. M. / Presentation at 3rd National Conference on PCE Superplasticizers // Liaoning Oxiranchem. Inc., Beijing 2011, June 25-27 (In Chinese).
6. Пат. 84,2022 (S59-018338) Японія. Cement Dispersant / T. Hirata // Nippon Shokubai Co.; опубл. 26/11/1981.
7. Sakai E. New Trends in the Development of Chemical Admixtures in Japan / E. Sakai, A. Ishida, A. Ohta // Journal of Advanced Concrete Technology. - 2006. - vol. 4. - № 2. - pp. 211-223. - doi: 10.3151/jact.4.211.
8. Pei M. Synthesis of Sodium Sulfanilate-Phenol-Formaldehyde Condensate and its Application as a Superplasticizer in Concrete / M. Pei, D. Wang, X. Hu, D. Xu // Cem. Concr. Res. - 2000. - vol. 30. - № 11. - pp. 1841-1845. - doi: 10.1016/S0008-8846(00)00389-6.
9. Uchikawa H. The Role of Steric Repulsive Force in the Dispersion of Cement Particles in Fresh Paste prepared with Organic Admixture / H. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki // Cem. Concr. Res. - 1997. - vol. 27. - № 1. - pp. 37-50. - doi: 10.1016/S0008-8846(96)00207-4.
10. Hui W. Research on synthesis and action mechanism of polycarboxylate superplasticizers / Wu Hui, Guo Huiling, Lei Jiaheng, Zhang Rongguo, Liu Yong //

Front. Chem. China. - 2007. - vol. 2. - № 3. - pp. 322-325. - doi: 10.1007/s11458-007-0060-2.

11. Пат. 2776285 Франція, C04B 24/32. Dispersant hydrosoluble ou hydrodispersable pour composition de ciment et suspensions aqueuses de particules minerals, et adjuvants contenant un tel dispersant / J. P. Guicquero, P. Maitresse, M. Mosquet, A. Sers // Chryso SA; опубл. 24/08/1999.

12. Пат. EP 0291073 A2, C04B 24/32. Additives for cement / S. Akimoto, S. Honda, T. Yasukohchi // Nippon Oil and Fats Company, Ltd.; опубл. 17/11/1988.

13. Пат. EP 0736553 A2, C08F 222/06. Copolymers based on oxyalkylene glycol alkenyl ethers and derivatives of unsaturated dicarboxylic acids / G. Albrecht, J. Weichmann, J. Penkner, A. Kern // SKW Trostberg AG; опубл. 9/10/1996.

14. Пат. 6727315 B2 США, C08F 16/02. Copolymer for cement admixtures and its production process and use / M. Yamamoto, T. Uno, Y. Onda, H. Tanaka, A. Yamashita, T. Hirata, N. Hirano // Nippon Shokubai Co.; опубл. 27/04/2004.

15. Пат. DE 10048139 A1. Additive mixture for cement-based concrete or mortar contains a copolymer of polyalkoxylated unsaturated acid and a mixture of alkoxyated carboxylic acid with a corresponding ester and/or an alkoxyated alcohol / D. Hamada, F. Yamato, T. Mizunuma, H. Ichikawa // Nippon Shokubai Co.; опубл. 12/04/2001.

16. Пат. 5476885 США, C08F 3/00. Cement additive, method for producing the same, and cement composition / H. Tahara, H. Ito, Y. Mori, M. Mizushima // Nippon Shokubai Co.; опубл. 19/12/1995.

17. Пат. EP 1184353 A1, C04B 24/26. Cement dispersant and concrete composition containing the dispersant / T. Amaya, A. Ikeda, J. Imamura, A. Kobayashi, K. Saito, W. Danzinger, T. Tomoyose // Sika Ltd.; опубл. 06/03/2002.

18. Witt J. A Novel Type of PCE possessing Silyl Functionalities / J. Witt, J. Plank // In CD-ROM Proceedings of Tenth International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Prague, Czech Republic, 2012 / American Concrete Institute Special Publication SP-288.04, pp. 57-70.

19. Plank J. Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly(ethylene glycol) side chains /

- J. Plank, K. Pöllmann, N. Zouaoui, P. R. Andres, C. Schaefer // *Cem. Concr. Res.* - 2008. - vol. 38. - № 10. - pp. 1210-1216. - doi: 10.1016/j.cemconres.2008.01.007.
20. Lange A. Study on the foaming behaviour of allyl ether-based polycarboxylate superplasticizers / A. Lange, J. Plank // *Cem. Concr. Res.* - 2012. - vol. 42. - № 2. - pp. 484-489. - doi: 10.1016/j.cemconres.2011.11.017.
21. Pourchet S. Effect of the repartition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviors of PCP in presence of sulfate / S. Pourchet, S. Liautaud, D. Rinaldi, I. Pochard // *Cem. Concr. Res.* - 2012. - vol. 42. - № 2. - pp. 431-439. - doi: 10.1016/j.cemconres.2011.11.011.
22. Paas J. Influence of diester content in macromonomers on performance of MPEG-based PCEs / J. Paas, M. W. Müller, J. Plank // *Proceedings of 11th International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Ottawa (ON/Canada), 2015, July 12-15, pp. 199-210.*
23. Plank J. Chemical admixtures - Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability / J. Plank, E. Sakai, C. W. Miao, C. Yu, J. X. Hong // *Cement and Concrete Research.* - 2015 (Available online 17 June). - doi: 10.1016/j.cemconres.2015.05.016.
24. Пат. 7030282 В2 США, C07C 43/15. Storage and/or transportation method of polyalkylene glycol monomers / Koichiro Nagare // *Nippon Shokubai Co.; опубли.* 18/04/2006.
25. Пат. 101974135 В Китай, C08F 290/06, C08F 4/40, C04B 24/16. Normal-temperature synthesis method for polycarboxylic acid water-reducing agent / Z. M. Wang, Y. Xu, H. Wu, X. Liu, F. Y. Zheng, H. Q. Li, S. P. Cui, M. Z. Lan, Y. L. Wang; *опубли.* 06/03/2013.
26. Ohta A. Fluidizing mechanism and application of polycarboxylate-based superplasticizers / A. Ohta, T. Sugiyama, Y. Tanaka // *In CD-ROM Proceedings of 5th Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Prague, Czech Republic, 1997 / American Concrete Institute Special Publication SP-173, pp. 359-378.*

27. Пат. 20130102749 A1 США, C08F 228/02. Preparation method of hyperbranched polycarboxylic acid type copolymer cement dispersant / C. Miao, M. Qiao, Q. Ran, J. Liu, D. Zhou, Y. Yang, Y. Mao // Jiangsu subote new materials Co.; опубл. 25/04/2013.
28. Manning F. Oilfield Processing, Volume Two: Crude Oil / F. S. Manning and R. E. Thompson - PennWell Publishing, 1995. - 435 p.
29. Porter M. R. Handbook of surfactants / Maurice R. Porter - Springer Science+Business Media New York, 1991. - 237 p. - doi: 10.1007/978-1-4757-1293-3.
30. Ahmed M. Al-Sabagh. Functions of Demulsifiers in the Petroleum Industry / Ahmed M. Al-Sabagh, Nadia G. Kandile, Mahmoud R. Noor El-Din // Separation Science and Technology. - 2011. - vol. 46. - № 7. - pp. 1144-1163. - doi: 10.1080/01496395.2010.550595.
31. Братичак М. М. Використання нових деемульгаторів на нафтовидобувних та нафтопереробних підприємствах України // М. М. Братичак, В. Я. Максимик // Вісник Держ. ун-ту “Львівська політехніка”, спецвипуск до 125-річчя ХТФ. - 1998. - № 342. - с. 189-195.
32. Malcolm A. Kelland. Production chemicals for the oil and gas industry / Malcolm A. Kelland - CRC Press, 2009. - 456 p.
33. Лазорко О. І. Дослідження фізико-хімічних властивостей неіоногенних деемульгаторів на основі оксидів етилену та пропілену / О. І. Лазорко, С. В. Бойченко, П. І. Топільницький, Ю. В. Голич, В. В. Романчук // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. - 2013. - № 6(6). - с. 47-51.
34. Berger P. D. Designing and Selecting Demulsifiers for Optimum Field Performance on the Basis of Production Fluid Characteristics / P. D. Berger, C. Hsu, J. P. Arendell // SPE Production Engineering. - 1988. - vol. 3. - № 4. - pp. 522-526. - doi: 10.2118/16285-PA.
35. Пат. 2008/0153931 A1 США, C10G 33/04, 301D 17/05. Hyperbranched Polymers for Use as Demulsifiers for Cracking Crude Oil Emulsions / Bernd Bruchmann, Karl-Heinz Buchner, Marcus Guzman, Gregor Brodt, Stefan Frenzel // BASF Aktiengesellschaft, LudWigshafen (DE); опубл. 26/06/2008.

36. Пат. 4507466 США, C08G 69/00. Dense star polymers having core, core branches, terminal groups / Donald A. Tomalia and James R. Dewald // The Dow Chemical Corporation; опубли. 26/03/1985.
37. Пат. 4448708 США, B01D 17/04. Use of quaternized polyamidoamines as demulsifiers / George R. Killat and Jerry R. Conklin // The Dow chemical company; опубли. 15/05/1984.
38. Пат. 4457860 США, B01D 17/04. Use of heterocyclic ammonium polyamidoamines as demulsifiers / Jerry R. Conklin and Larry R. Wilson // The Dow chemical company; опубли. 03/07/1984.
39. Пат. 4626379 США, B01D 17/04. Demulsifier composition and method of use thereof / Rudolf S. Buriks and James G. Dolan // Petrolite Corporation; опубли. 02/12/1986.
40. Пат. 4877842 США, B01D 17/04. Demulsifier compositions and methods of preparation and use thereof / Rudolf S. Buriks and James G. Dolan // Petrolite Corporation; опубли. 31/10/1989.
41. Пат. 5472617 США, B01D 17/04. Method of demulsifying crude oil and water mixtures with copolymers of acrylates or methacrylates and hydrophilic comonomers / Klaus Barthold, Richard Baur, Stevano Crema, Knut Oppenlaender, Juergen Lasowski // BASF Aktiengesellschaft; опубли. 05/12/1995.
42. Пат. 4678599 США, B01D 17/04. Use of copolymers of polyoxyalkylene ethers of allyl and/or methallyl alcohol and vinyl esters as demulsifiers for water-containing crude oil / Jurgen Fock and Hans Rott // TH. Goldschmidt AG; опубли. 07/07/1987.
43. Пат. 5661220 США, C08F 8/00. Reaction products of olefinically unsaturated carboxylic acids and polyetherols and their use as demulsifiers for crude oil emulsions / Dieter Faul, Joachim Roser, Heinrich Hartmann, Hans-Henning Vogel, Wilhelmus Slotman, Gerd Konrad // BASF Aktiengesellschaft, Germany; опубли. 26/08/1997.
44. Пат. 6080794 США, B01D 17/05. Demulsifiers / Clemens Auschra, Horst Pennewiss, Uwe Boehmke, Michael Neusius // Roehm GmbH; Darmstadt; Germany; опубли. 27/06/2000.

45. Пат. 4968449 США, B01D 17/04. Alkoxyated vinyl polymer demulsifiers / William K. Stephenson // Nalco Chemical Company; опубл. 06/11/1990.
46. Пат. 7018957 B2 США, C10M 175/04. Method of using high molecular weight demulsifiers / Harold Becker // BJ Services Company; опубл. 28/03/2006.
47. Пат. 7470744 B2 США, C08F 222/14. Copolymers useful as demulsifiers and clarifiers / Jacqueline Behles // Baker Hughes Incorporated; опубл. 30/12/2008.
48. Пат. 5100582 США, B01D 17/04. Water soluble polymer as water-in-oil demulsifier / Bhupati R. Bhattacharyya // Nalco Chemical Company, опубл. 31/03/1992.
49. Palmer J. W. The Use of Corrosion Inhibitors in Oil and Gas Production / J. W. Palmer, W. Hedges and J. L. Dawson // Working Party Report on, № 39 - Maney Publishing, 2004. - 106 p.
50. Sekine I. Corrosion Inhibition of Mild Steel by Cationic and Anionic Polymers in Cooling Water System / I. Sekine, M. Sanbongi, H. Hagiuda, T. Oshibe, M. Yuasa, T. Imahama, Y. Shibata, T. Wake // J. Electrochem. Soc. - 1992. - vol. 139. - № 11. - pp. 3167-3173. - doi: 10.1149/1.2069050.
51. Müller B. Corrosion inhibition of zinc pigments in aqueous alkaline media by polymers / Bodo Müller, Ileana Förster, Wolfgang Kläger // Progress in Organic Coatings. - 1997. - vol. 31. - № 3, - pp. 229-233. - doi: 10.1016/S0300-9440(97)00042-8.
52. Шехтер Ю. Н. Поверхностно-активные вещества из нефтяного сырья: монография / Ю. Н. Шехтер, С. Э. Крейн. - М.: Химия, 1971, 488 с.
53. Михайловский Ю. Н. Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты / Под. ред. Я. М. Колотыркина. - М.: Металлургия, 1989, 101 с.
54. Цюпко Ф. І. Одержання полікарбоксилатних гіперпластифікаторів / Ф. І. Цюпко, М. М. Ларук, Й. Й. Ятчишин, З. М. Ільницький // Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2012. - № 726. - С. 49-51.
55. Rammelt U. Electrochemical characterisation of the ability of dicarboxylic acid salts to the corrosion inhibition of mild steel in aqueous solutions / U. Rammelt, S. Koehler,

- G. Reinhard // Corrosion Science. - 2011. - vol. 53. - № 11. - pp. 3515-3520. - doi: 10.1016/j.corsci.2011.06.023.
56. Georges C. Synergistic effect of toluotriazol and sodium carboxylates on zinc corrosion in atmospheric conditions / Georges C., Rocca E., Steinmetz P. // Electrochimica Acta. - 2008. - vol. - 53. - № 14. - pp. 4839-4845. - doi: 10.1016/j.electacta.2008.01.073.
57. Ebuka D. A review on the assessment of polymeric materials used as corrosion inhibitor of metals and alloys / David Ebuka Arthur, Achika Jonathan, Paul Ocheje Ameh, Crystal Anya // International Journal of Industrial Chemistry. - 2013. - vol. 4. - № 2. - pp. 1-9. - doi: 10.1186/2228-5547-4-2.
58. Wing H. Leung. A kinetic study of the seeded growth of barium sulfate in the presence of additives / Wing H. Leung, George H. Nancollas // J. Inorg. Nucl. Chem. - 1978. - vol. 40. - № 11. - pp. 1871-1875. - doi: 10.1016/0022-1902(78)80245-0.
59. Amjad Z. The inhibition of dicalcium phosphate dihydrate crystal growth by polycarboxylic acids / Zahid Amjad // J. Colloid Interface Sci. - 1987. - vol. 117. - № 1. - pp. 98-103. - doi: 10.1016/0021-9797(87)90172-X.
60. Amjad Z. Performance of inhibitors in calcium fluoride crystal growth inhibition / Zahid Amjad // Langmuir. - 1993. - vol. 9. - № 2. - pp. 597-600. - doi: 10.1021/la00026a039.
61. Amjad Z. Kinetic study of the seeded growth of calcium carbonate in the presence of benzenepolycarboxylic acids / Zahid Amjad // Langmuir. - 1987. - vol. 3. - № 2. - pp. 224-228. - doi: 10.1021/la00074a014.
62. Zuhl R. W. A novel polymeric material for use in minimizing calcium phosphate fouling in industrial water / Robert W. Zuhl, Zahid Amjad, William F. Masler // J. Cooling Tower Inst. - 1987. - vol. 8. - № 2. - pp. 41-49.
63. Van der Leeden M. C. Aspects of additives in precipitation processes: performance of polycarboxylates in gypsum growth prevention / M. C. Van der Leeden, G. M. Van Rosmalen // Desalination. - 1987. - vol. 66. - pp. 185-200. - doi: 10.1016/0011-9164(87)90204-9.

64. Amjad Z. Calcium sulfate dihydrate (gypsum) scale formation on heat exchanger surfaces: the influence of scale inhibitors / Zahid Amjad // *J. Colloid Interface Sci.* - 1988. - vol. 123. - № 2. - pp. 523-536. - doi: 10.1016/0021-9797(88)90274-3.
65. Smith B. R. The effect of additives on the process of crystallization II. Further studies on calcium sulphate / B. R Smith, A. E Alexander // *J. Colloid Interface Sci.* - 1970. - vol. 34. - № 1. - pp. 81-90. - doi: 10.1016/0021-9797(70)90261-4.
66. Орестов Є. О. Фізико-хімічні основи дії інгібіторів фоулінгу мембран зворотного осмосу та шляхи їхнього оптимального використання / Є. О. Орестов, Т. Є. Мітченко // *Вода і водоочисні технології.* - 2013. - № 2(12). - с. 3-17.
67. Neofotistou E. Use of antiscalants for mitigation of silica (SiO₂) fouling and deposition: fundamentals and applications in desalination systems / Neofotistou E., Demadis K. D. // *Desalination.* - 2004., - vol. 167. - pp. 257-272. - doi: 10.1016/j.desal.2004.06.135.
68. Amjad Z. *Advances in Crystal Growth Inhibition Technologies* / Edited by Zahid Amjad - Kluwer Academic Publishers, 2002. - 277 p.
69. Amjad Z. Influence of polymer architecture on the stabilization of iron and manganese ions in aqueous systems / Zahid Amjad // *Tenside Surfactants Detergents.* - 2007. - vol. 44. - № 4. - pp. 202-208. - doi: 10.3139/113.100339.
70. Пат. 5611991 США, C23F 11/16. Corrosion inhibitor containing phosphate groups / Ali Naraghi // *Champion Technologies, Inc.*; опубл. 18/03/1997.
71. Пат. 5611992 США, C23F 11/16. Corrosion inhibitor blends with phosphate esters / Ali Naraghi and Nick Grahmann // *Champion Technologies, Inc.*; опубл. 18/03/1997.
72. Gill J. S. A novel inhibitor for scale control in water desalination / Jasbir S. Gill // *Desalination.* - 1999. - vol. 124. - № 1/3. - pp. 43-50. - doi: 10.1016/S0011-9164(99)00087-9.
73. Yuan P. Q. Electrostatic potential on anti-scalants modified CaCO₃ (104) surface: A molecular simulation study / Yuan P. Q., Kong N., Cheng Z. M., Semiat R. // *Desalination.* - 2009. - vol. 238. - № 1/3. - pp. 246-256.

74. Xiaojuan T. Approach to the application of PAPEMP to the improvement of concentration ratio / T. Xiaojuan // *Industrial water treatment*. - 2004. - vol. 51. - № 8. - pp. 34-36. - doi: 10.11894/1005-829x.2004.24(8).34.
75. Burtle J. G. The acrylate esters of ethylene glycol / J. G. Burtle, J. C. Saam, L. C. Mokrasch // *J. Org. Chem.* - 1952. - vol. 17. - № 10. - pp. 1302-1304. - doi: 10.1021/jo50010a003.
76. Zhang Min-min. Synthesis and characterization of a novel macromolecular surface modifier for polyethylene / Min-min Zhang, Si-wei Liu, Yi Zhang, Liang-hui Chen, Zhen-guo Chi, Jia-rui Xu // *Chinese Journal of Polymer Science*. - 2013. - vol. 31. - № 6. - pp. 894-900. - doi: 10.1007/s10118-013-1277-9.
77. Montheard J.-P. 2-Hydroxyethyl methacrylate (HEMA): chemical properties and applications in biomedical fields / Jean-Pierre Montheard, Michel Chatzopoulos, Daniel Chappard // *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. - 1992. - vol. 32. - № 1. - pp. 1-34. - doi: 10.1080/15321799208018377.
78. Гареев Г. А. Акриловые эфиры алифатических гликолей / Г. А. Гареев, М. А. Макаров // *Журнал органической химии*. - 1967. - т. 3. - в. 6. - с. 1000-1002.
79. Ларук М. М. Одержання поліфункціональних акрилових мономерів для фотополімерних композицій: дис. канд. техн. наук: 05.17.04 / Ларук Марта Миронівна - Львів, 1997. - 151 с.
80. Казанский К. С. Синтез и полимеризация макромономеров / К. С. Казанский, П. Кубиса, Ст. Пенчек // *Успехи химии*. - 1987. - т. 56. - в. 8. - с. 1360-1386. - doi: 10.1070/RC1987v056n08ABEN003306.
81. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. - М. Химия, 1988, 592 с.
82. Пат. 2819296 США. Preparation of hydroxyalkyl acrylates / Joseph J. Carnes, Frank M. Cowen // American Cyanamid Co.; опубл. 07/01/1958.
83. Дымент О. Н., Казанский К. С., Мирошников А. М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. Под ред. О. Н. Дымента. - М.: Химия, 1976, 376 с.

84. Rempp P. F. Macromonomers: Synthesis, characterization and applications / Paul F. Rempp, Emile Franta // *Advances in Polymer Science*. - 1984. - vol. 58. - pp. 1-53. - doi: 10.1007/3-540-12793-3_6.
85. Фрейдлин Г. Н. Алифатические дикарбоновые кислоты. М.: Химия, 1978, 263 с.
86. Matsuda H. Preparation and copolymerization of divalent metal salts of ethylene glycol-methacrylate-phthalate / Hideaki Matsuda, Noriyuki Miyoshi // *Journal of Applied Polymer Science*. - 1973. - vol. 17. - № 6. - pp. 1941-1952. - doi: 10.1002/app.1973.070170626.
87. Matsuda H. Preparation and copolymerization of divalent metal salts of ethylene glycol-methacrylate-maleate / Hideaki Matsuda // *Journal of Applied Polymer Science*. - 1973. - vol. 17. - № 9. - pp. 2877-2889. - doi: 10.1002/app.1973.070170924.
88. Sedláková Z. Synthesis of 2-(2-carboxybenzoyloxy)ethyl methacrylate and its radical polymerization and copolymerization with butyl methacrylate / Zdena Sedláková, Karel Bouchal, Michal Ilavský // *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. - 1992. - vol. 201. - № 1. - pp. 33-48. - doi: 10.1002/apmc.1992.052010104.
89. Hu G. H. Monoesterification of Styrene-Maleic Anhydride Copolymers with Alcohols in Ethyl Benzene: Catalysis and Kinetics / G. H. Hu, J. T. Lindt // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 1993. - vol. 31. - № 3. - pp. 691-700. - doi: 10.1002/pola.1993.080310313.
90. Сиггиа С., Ханна Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам: Пер. с англ. - М.: Химия, 1983, 672 с.
91. Lutz J.-F. Polymerization of oligo(ethylene glycol) (meth)acrylates: Toward new generations of smart biocompatible materials / Jean-François Lutz // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 2008. - vol. 46. - № 11. - pp. 3459-3470. - doi: 10.1002/pola.22706.
92. Kulawska M. Kinetic investigations on the esterification of phthalic anhydride with n-heptyl, n-nonyl or n-undecyl alcohol over sulfuric acid catalyst / Maria Kulawska, Henryk Moroz, Aleksandra Kasprzyk // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. - 2011. - vol. 104. - № 1. - pp. 9-15. - doi: 10.1007/s11144-011-0337-9.

93. Kolář F. Kinetics and mechanism of curing epoxy/anhydride systems / František Kolář, Jaroslava Svítlová // *Acta Geodynamica et Geomaterialia*. - 2007. - vol. 4. - № 3. - pp. 85-92.
94. ГОСТ 11362-96. Нефтепродукты и смазочные материалы. Число нейтрализации. Метод потенциометрического титрования. Введ. 01/07/1997.
95. Гладій А. І. Розробка методики аналітичного контролю реакції каталітичного ацилювання гідроксіполіоксіалкілен(мет)акрилатів ангідридами дикарбонових кислот / А. І. Гладій, Ф. І. Цюпко, І. П. Полюжин, Й. Й. Ятчишин, М. М. Ларук // *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування*. - 2014. - № 787. - с. 17-22.
96. Гладій А.І. Кондуктометричне визначення кислотного числа реакційних сумішей каталітичного ацилювання гідроксіполіалкіленокси(мет)акрилатів ангідридами дикарбонових кислот / Гладій А. І., Сербан О. В. // XIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю: тези доп., Дніпропетровськ 19-21 травня 2015 р. - Дніпропетровськ, 2015. - С. 94-96.
97. Ломинога Е. А. Синтез и свойства продукта ацилирования синтанола АЛМ-10 фталевым ангидридом / Е. А. Ломинога, К. С. Бурмистров, В. С. Гевод // *Вопросы химии и химической технологии*. - 2014. - № 3. - с. 52-55.
98. Піх З. Г. Теорія хімічних процесів органічного синтезу: Підручник. - Львів: Вид-во НУ «Львівська політехніка», 2002, 396 с.
99. Гладій А. І. Синтез (мет)акрилових мономерів для водорозчинних полікарбоксилатів / А. І. Гладій, Ф. І. Цюпко, Й. Й. Ятчишин, М. М. Ларук // *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування*. - 2013. - № 761. - с. 360-363.
100. Gladii A. Synthesis of water-soluble polycarboxylates on the base of phthalic anhydride / Andrii Gladii, Vasyl Bereza, Fedir Tsiupko, Yosyp Yatchyshyn // *Chemistry and Chemical Technology: Proceedings of the 3rd International Conference of Young Scientists CCT-2013*. - Lviv: Lviv Polytechnic Publishing House, 2013. - Electronic edition on CD-ROM. ISBN 978-617-607-517-2.

101. Wang T. Reaction kinetics of methanol and maleic anhydride / Tiangui Wang, Yanmin Shen // *Advanced Materials Research*. - 2011. - vols. 233-235. - pp. 1623-1627. - doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.233-235.1623.
102. Полюжин І. П. Термодинамічний та кінетичний компенсаційні ефекти реакцій ацилювання гідроксиполіалкіленокси(мет)акрилатів малеїновим та фталевим ангідридами / І. П. Полюжин, А. І. Гладій, Й. Й. Ятчишин, Ф. І. Цюпко, М. М. Ларук // *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування*. - 2015. - № 812. - с. 48-57.
103. Tiwari N. J. Behenic acid esters: kinetics and properties / N. J. Tiwari, S. B. Sawant // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* - 2005. - vol. 107. - № 1. - pp. 30-35. - doi: 10.1002/ejlt.200401031.
104. Mandakea M. B. Kinetic study of catalyzed and uncatalyzed esterification reaction of acetic acid with methanol / M. B. Mandakea, S. V. Anekar, S. M. Walke // *AIJRSTEM*. - 2013. - vol. 3. - № 1. - pp. 114-121.
105. <http://www.acdlabs.com/resources/freeware/chemsketch>.
106. Меркулов Д.А. Комплексоны и ПАВ в средствах бытовой химии: учебное пособие. - Ижевск: Из-во «Удмуртский университет», 2013. - 111 с.
107. Robert G. Kelly. *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering* / Robert G. Kelly, John R. Scully, David Shoesmith, Rudolph G. Buchheit - Marcel Dekker, Inc., 2003. - 427 p.
108. Marcus P. *Analytical methods in corrosion science and engineering* / Edited by Philippe Marcus and Florian Mansfeld - CRC Press, 2006. - 776 p.
109. ГОСТ 1050-88. Прокат сортовой, калибровочный со специальной отделкой поверхности из углеродистой качественной конструкционной стали. Введ. 01/01/1991.
110. Пат. 0316307 А1 США, А61К 6/0023. Dental compositions comprising ethylenically unsaturated addition-fragmentation agent / Joly et al. // 3M Innovative properties Co.; опубл. 28/11/2013.

111. Пат. 0058417 A1 США, A61K 6/08. Materials leading to improved dental composites and dental composites made therefrom / Charles J. Brandenburg, Gordon Mark Cohen; опубл. 16/03/2006.
112. Пат. 0012614 A1 США, A61K 6/083. Polymerizable isocyanurate monomers and dental compositions / Ahmed S. Abuelyaman, Sumita B. Mitra // 3M Innovative properties Co.; опубл. 10/01/2013.
113. Kuznetsov Yu. I. Organic inhibitors of corrosion of metals / Edited by Yu. I. Kuznetsov - Plenum Press, New York, London, 1996. - 284 p.
114. Петренко А. Т. Бензотриазол как ингибитор коррозии железа и стимулятор растворения цинка при снятии покрытия с оцинкованного железа // Защита металлов. - 1982. - т. 18. - № 2. - с. 275-281.
115. Агафонкина М. О. Ингибирование коррозии черных и цветных металлов в нейтральных средах 1,2,3-бензотриазолом и его композициями с солями карбоновых кислот: автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук: спец. 05.17.03 / Агафонкина Марина Олеговна - Москва, 2011. - 22 с.
116. Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry / Edited by Laurier L. Scramm - Cambridge university press, 2000. - 632 p.
117. ГОСТ Р 54389-2011. Конденсат газовый стабильный. Технические условия. Введ. 30/08/2011.
118. Экспресс-методы тестирования композиционных продуктов нефтепромысловой химии и моторных топлив: монография / В.Ф. Николаев - Казань: Изд-во Казан. нац. исслед. технол. ун-та, 2012. - 125 с.

ДОДАТКИ

SCIENTIFIC-PRODUCTION COMPANY
"НАЛУЧУНА"

443, STRYYSKA str., DROHOBYCH,
UKRAINE, 82106
tel./fax: +380 (324) 41-56-42, 41-56-43,
41-50-15, 41-56-65.
renatm@ukr.net www.rena.ua



TRADE BRAND "RENA"

НАУКОВО - ВИРОБНИЧА КОМПАНІЯ
"ГАЛИЧИНА"

вул. СТРИЙСЬКА, 443, м.ДРОГОБИЧ,
УКРАЇНА, 82106
тел./факс: +38(0324) 41-56-42,
41-56-43, 41-50-15, 41-56-65.
renatm@ukr.net www.rena.ua

01-177/01

Вих. №

від

27 ЖОВ 2015

АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи Гладія Андрія Ігоровича у науково – виробничій компанії «ГАЛИЧИНА» (м. Дрогобич)

В період з 15.09.2013 р. по 01.09.2015 р на НВК «Галичина» проведено випробування експериментальних зразків мономерів для полікарбоксилатів на основі гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилатів, технології одержання яких розроблені на кафедрі аналітичної хімії НУ «Львівська політехніка» в межах виконання дисертаційної роботи Гладія А.І. «Одержання мономерів для полікарбоксилатів на основі гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилатів».

Одночасно з виконанням дисертаційної роботи Гладій А.І. працював за сумісництвом над виконанням двох госпдоговорів з НВК «Галичина» (№ 0457 та №0491), тематика яких заснована на використанні розроблених ним технологій синтезу мономерів. Зокрема, за результатами дисертаційної роботи здійснено розробку доступної для промислового впровадження технології синтезу нових карбоксилатних мономерів на основі фталевого та малеїнового ангідридів і гідроксигексаоксипропіленакрилату (РРА6), а також випуск дослідницьких зразків полікарбоксилатів на основі нових карбоксилатних комономерів і (мет)акрилових кислот.

Результати дисертаційної роботи аспіранта Гладія А.І. передані і впроваджені на НВК «Галичина» в технологічний процес одержання мономерів для полікарбоксилатів на основі гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилатів. Придатність розробленої технології для промислового використання підтверджується високою ефективністю отриманих з цих мономерів полікарбоксилатних пластифікаторів, інгібіторів корозії та деемульгаторів.

Розроблені технології синтезу доступні для впровадження у виробничих умовах НВК «Галичина», оскільки не вимагають використання органічних розчинників, є безвідходними, екологічно безпечними та енергоощадними.

Генеральний директор



З. М. Ільницький