

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»



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

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Національному університеті «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор,
заслужений діяч науки і техніки України
Ятчишин Йосип Йосипович,
Національний університет «Львівська політехніка»,
завідувач кафедри аналітичної хімії

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Попов Євген Вадимович,
Інститут хімічних технологій Східноукраїнського
національного університету ім. В. Даля,
завідувач кафедри екології

доктор хімічних наук, професор
Опейда Йосип Олексійович,
Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М. Литвиненка НАН України,
головний науковий співробітник

Захист відбудеться «13» травня 2016 року о 13⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, пл. Св. Юра, 3/4, VIII н.к., ауд. 339).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат розісланий «5» квітня 2016 р.

Учений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07, д.т.н., проф.



Дзіняк Б.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одержання нових мономерів для синтезу промислових полікарбоксилатів (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 госпдогвірних 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 методіку аналітичного контролю реакцій некаталітичного і каталітичного ацилювання ГПАМА ангідридами дикарбонових кислот;
- дослідити кінетичні закономірності реакцій ацилювання ГПАМА ангідридами дикарбонових кислот, зокрема фталевим (ФА) і малеїновим (МА) ангідридами;
- 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 полікарбоксилатів.

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) ФА і МА у відсутності розчинників і визначено її параметри.

Вперше синтезовано полікарбоксилати 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 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: IX Всеукраїнській конференції з аналітичної хімії (м. Донецьк, 2013 р.); XIII Українській конференції з високомолекулярних сполук (м. Київ, 2013 р.); III Міжнародній конференції молодих вчених ССТ-2013 (м. Львів, 2013 р.); VII Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, 2014 р.); VII Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2015» (м. Харків, 2015 р.); VII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, 2015 р.); XIII 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.

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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

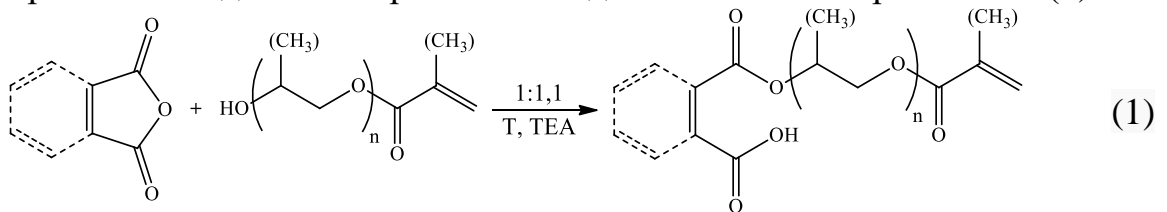
У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, відображено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, відзначено особистий внесок здобувача в наукову працю, наведено відомості про апробацію результатів роботи та публікації, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації.

У **першому розділі** на основі аналізу літературних джерел показано

перспективність одержання нових карбоксильмісних мономерів на основі ГПАМА для ПК та визначено основні шляхи їх практичного використання. Розглянуто основні переваги і недоліки лабораторних і промислових методів одержання ГПАМА. Обґрунтовано вибір методу прищеплення карбоксильної групи до молекули ГПАМА шляхом каталітичного ацилювання промислово доступними ФА і МА. Показано необхідність розроблення методики аналітичного контролю вищенаведених реакцій некаталітичного і каталітичного ацилювання у присутності каталізатора основного типу, зокрема триетиламіну (ТЕА). Сформульовано мету і основні завдання дисертаційної роботи та зроблено висновок про їх теоретичне і практичне значення.

У **другому розділі** наведено характеристики речовин, які використовували для одержання мономерів ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6, методики експериментів, аналізів і математичної обробки результатів досліджень. Зокрема наведено розроблену автором методику кондуктометричного визначення КЧ реакційної суміші.

Процеси одержання мономерів проводили за 10%-ного мольного надлишку ГЕМА і ППА6 за схемою (1) і розглядали як необоротні реакції другого порядку за нееквімолярного співвідношення реагентів згідно з кінетичним рівнянням (2):



$$\frac{10}{C_{A_0}} \ln \left(\frac{0,091 \cdot C_{A_0}}{C_A(t)} + 0,909 \right) = k_{\text{эф.}} \cdot t, [\text{л} / \text{моль}]. \quad (2)$$

У **третьому розділі** розглянуто основні кінетичні закономірності реакцій некаталітичного і каталітичного ацилювання в масі (без розчинника) ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами у присутності ТЕА як каталізатора.

Встановлено, що кінетика реакцій некаталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим ангідридом за діапазону температур 378...398 К характеризується наявністю індукційного періоду реакції (ІПР) у випадку ацилювання ППА6. Максимальна тривалість ІПР некаталітичного ацилювання ППА6 фталевим ангідридом у діапазоні температур 378...398 К склала 1 год за температури 378 К. Підвищення температури реакції до 388 К зменшує тривалість ІПР до 20 хв, а за температури 398 К його тривалість становить 10 хв.

Кінетику реакцій некаталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 малеїновим ангідридом досліджували у діапазоні температур 333...363 К. Встановлено, що у випадку ацилювання ППА6 відсутній ІПР, який спостерігався під час ацилювання ФА.

В табл. 1 наведені експериментальні значення констант швидкості реакцій некаталітичного ($k_{\text{некат.}}$) ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами у масі і відповідні обчислені значення енергії активації ($E_{\text{некат.}}$) і логарифми приекспонентних множників ($\ln A_{\text{некат.}}$), що одержані з логарифмічних залежностей $k_{\text{некат.}}$ від оберненої температури.

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

Реакція	Т, К	$k_{\text{некат.}} \cdot 10^4$	$k_{\text{некат.}} \cdot 10^5$	$E_{\text{некат.}}$ кДж/моль	$\ln A_{\text{некат.}}$
		л/(моль·с)			
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. 1 бачимо, що $E_{\text{некат.}}$ 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 $E_{\text{некат.}}$ для ацилювання ППА6. Їх значення складають 65,0 кДж/моль і 80,0 кДж/моль відповідно (табл. 1). Також бачимо, що з переходом від ГЕМА до ППА6 у реакціях некаталітичного ацилювання ФА і МА у досліджених діапазонах температур спостерігається підвищення $E_{\text{некат.}}$ на 10,6 кДж/моль і 5,5 кДж/моль відповідно.

Проведені дослідження кінетики реакцій ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами показали неефективність методу одержання мономерів ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6 без каталізатора. Це спричинено малими значеннями $k_{\text{некат.}}$ відповідних реакцій (табл. 1) і появі ІПР за підвищення довжини оксиалкіленового фрагмента молекули ГПАМА, що спостерігається під час ацилювання ППА6 фталевим ангідридом.

Кінетику реакцій каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим ангідридом за сталої концентрації ТЕА досліджували у діапазонах температур 368...388 К і 378...388 К відповідно. 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, що не спостерігалось у випадку проведення реакції без каталізатора. Водночас, 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 привело до зникнення ІПР, який спостерігався у реакції некаталітичного ацилювання.

Кінетику реакцій каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 малеїновим ангідридом у кількості ТЕА 1 % мол. від початкової концентрації МА досліджували в діапазоні температур 343...363 К і 333...353 К відповідно. Нижчий діапазон температур для дослідження кінетики реакції каталітичного ацилювання ППА6 малеїновим ангідридом зумовлений меншою мольною концентрацією метоксигідроксінону (МГХ) за умови однакового мольного співвідношення МГХ:ППА6, як і в суміші з ГЕМА.

В табл. 2 наведено експериментальні значення ефективних констант швидкості ($k_{\text{еф.}}$), енергії активації ($E_{\text{еф.}}$) і логарифми приекспонентних множників ($\ln A_{\text{еф.}}$) реакцій каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами в масі за сталої концентрації ТЕА.

Таблиця 2
Кінетичні і енергетичні параметри реакцій каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами в масі за сталої концентрації ТЕА

Реакція ($C_{\text{ТЕА}} \cdot 10^2$, моль/л)	Т, К	$k_{\text{еф.}} \cdot 10^4$	$k_{\text{еф.}} \cdot 10^5$	$E_{\text{еф.}}$, кДж/моль	$\ln A_{\text{еф.}}$
		л/(моль·с)			
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		$8,54 \pm 0,62$		

Таким чином, встановлено, що $E_{\text{еф.}}$ реакції ацилювання ГЕМА фталевим ангідридом у присутності ТЕА складає 104 кДж/моль і практично співпадає зі значенням для ацилювання МА – 102 кДж/моль (табл. 2). Водночас, $E_{\text{еф.}}$ реакції ацилювання ППА6 фталевим ангідридом є практично удвічі меншою, аніж при ацилюванні МА та складає 42,1 кДж/моль і 85,4 кДж/моль відповідно. З табл. 2 також бачимо, що з переходом від ГЕМА до ППА6 у реакціях ацилювання ФА і МА за присутності ТЕА у досліджених діапазонах температур спостерігається зниження $E_{\text{еф.}}$ відповідно на 61,9 кДж/моль і 16,6 кДж/моль.

Приведене вище порівняння величин енергій активації для некаталітичних і каталітичних реакцій ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами показує, що вони у випадку каталітичних процесів (табл. 2) можуть бути аномальними, тобто вищими, ніж для некаталітичних процесів (табл. 1). Важливо відмітити, що отримані кінетичні дані як для некаталітичних так і для каталітичних реакцій описуються ізокінетичною залежністю. Це до деякої міри дозволяє пояснити той факт, що обчислені $k_{\text{еф.}}$ реакцій ацилювання ГЕМА і ППА6 за

температурними залежностями при температурах 378 К для ФА і 343 К для МА показують, що збільшення E_{ef} при переході до каталітичних процесів компенсується зростанням $\ln A_{\text{ef}}$ до такої величини, що k_{ef} для каталітичних процесів є завжди більшими, ніж відповідні $k_{\text{некат}}$ реакцій ацилювання без каталізатора. Наявність кінетичної компенсаційної залежності може свідчити про те, що при зміні структури реактантів, температури чи концентрації ТЕА запропонована кінетична модель зберігається.

Таким чином, експериментальні кінетичні параметри реакцій ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами у присутності ТЕА (табл. 2) показали його високу ефективність як каталізатора основного типу розглянутих однотипних процесів.

Також досліджено кінетичні закономірності реакцій ацилювання за температури і діапазону концентрацій ТЕА, що відповідно становлять 368 К і 0,25...1 % мол. при одержанні ФА-ГЕМА, 388 К і 1,25...5 % мол. при одержанні ФА-ППА6, 363 К і 1...4 % мол. при одержанні МА-ГЕМА та 353 К і 1...4 % мол. при одержанні МА-ППА6. В табл. 3 наведено обчислені значення k_{ef} на основі відповідних кінетичних анаморфоз.

Таблиця 3

Концентрації ТЕА за сталої температури у дослідженнях кінетичних закономірностей реакцій каталітичного ацилювання та значення k_{ef} цих реакцій

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

* – обчислено за температурною залежністю Арреніуса з параметрами, що наведені в табл. 1;

** – значення з табл. 1.

k_{ef} реакцій ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами у присутності ТЕА є адитивними величинами некаталітичних і каталітичних складових згідно виразу (3), як для паралельних реакцій. З врахуванням цього

порядок за каталізатором для кожної з розглянутих реакцій обчислювали за методом найменших квадратів для рівняння прямої лінії (4) з двома параметрами, нахилом якої є порядок за ТЕА:

$$k_{\text{еф.}}^T = k_{\text{некат.}}^T + k_{\text{кат.}}^T \cdot C_{\text{ТЕА}}^n, \quad (3)$$

$$\ln(k_{\text{еф.}}^T - k_{\text{некат.}}^T) = \ln(k_{\text{кат.}}^T) + n \ln(C_{\text{ТЕА}}). \quad (4)$$

Таким чином, встановлено, що порядок за ТЕА у 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. 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. Ймовірно, не ціле значення величини порядку за ТЕА пов'язане з непродуктивною витратою ТЕА у побічній реакції між утвореними карбоксилвмісними мономерами ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6.

В табл. 4 наведено обчислені параметри рівняння Арреніуса для каталітичного шляху реакцій каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами: енергія активації каталітичного перетворення ($E_{\text{кат.}}$) і логарифм приєкспонентного множника каталітичного перетворення ($\ln A_{\text{кат.}}$). Для цього обчислення використано залежності $k_{\text{некат.}}$ і $k_{\text{еф.}}$ від температури для некаталітичних і каталітичних реакцій за сталої концентрації ТЕА згідно з рівняннями (5) і (6) з параметрами, які приведені в табл. 1...3, а також визначені величини порядку за ТЕА відповідно для кожної реакції:

$$k_{\text{некат./еф.}}^T = A_{\text{некат./еф.}} \exp(-E_{\text{некат./еф.}}/RT), \quad (5)$$

$$k_{\text{кат.}}^T = (k_{\text{еф.}}^T - k_{\text{некат.}}^T) / C_{\text{ТЕА}}^n. \quad (6)$$

Таблиця 4

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)	T, 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		

Для проектування технологічних процесів, які проходять у присутності каталізатора, важливою є залежність $k_{\text{эф.}}$ від температури та концентрації каталізатора. Таким чином, для каталітичних реакцій ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим і малеїновим ангідридами з використанням отриманих результатів ця залежність описується рівнянням (7):

$$k_{\text{эф.}}^T = A_{\text{некат.}} \exp\left(\frac{-E_{\text{некат.}}}{RT}\right) + A_{\text{кат.}} \exp\left(\frac{-E_{\text{кат.}}}{RT}\right) (C_{\text{ТЕА}})^n. \quad (7)$$

Відповідні енергії активації та величини логарифмів $A_{\text{некат.}}$ і $A_{\text{кат.}}$ для реакцій некаталітичного і каталітичного ацилювання приведені в табл. 1 і 4.

На рис. 1 наведені поверхні $k_{\text{эф.}}$ розглянутих реакцій у досліджених діапазонах температур і концентрацій ТЕА, що одержані за рівнянням (7).

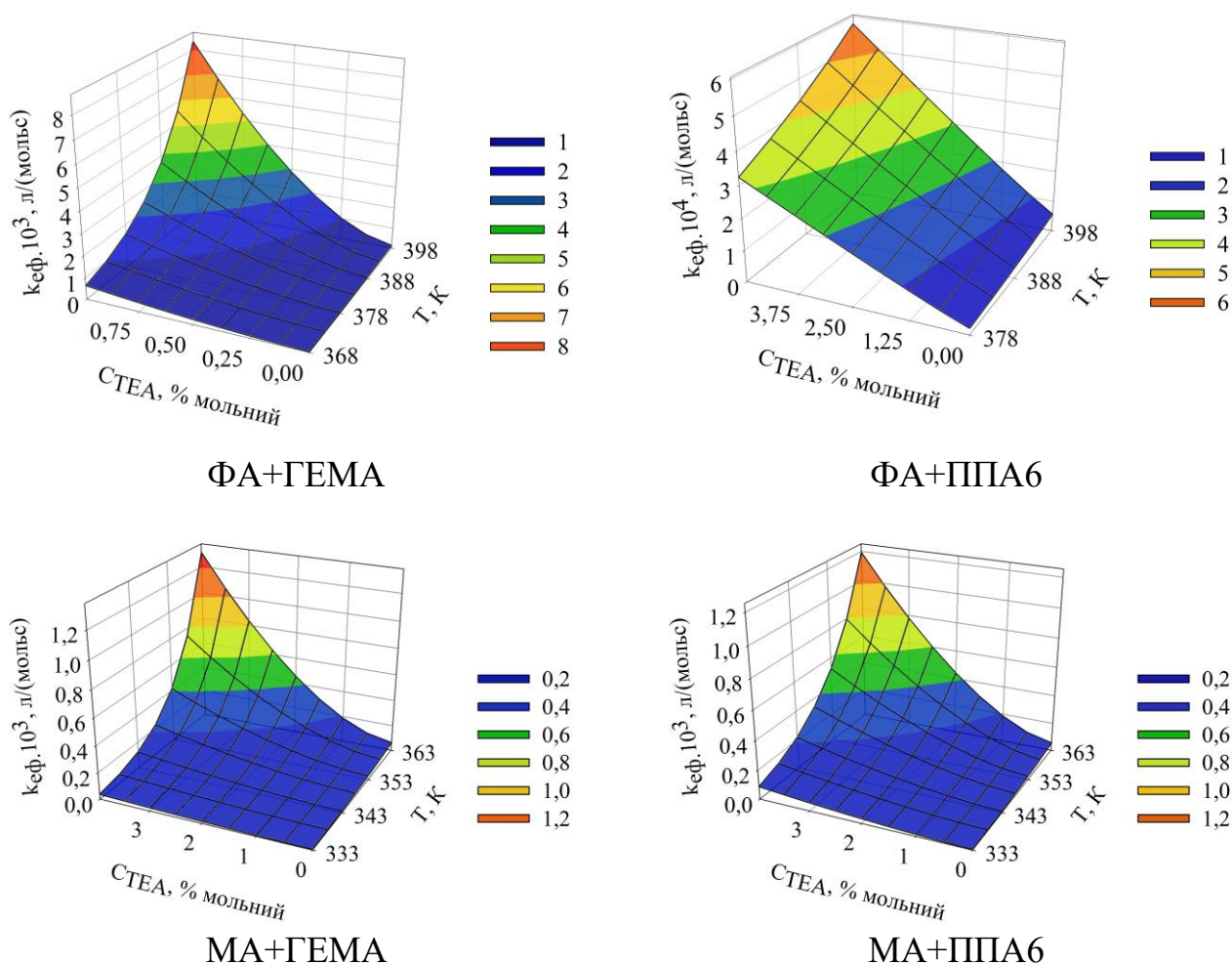


Рис. 1. Поверхні $k_{\text{эф.}}$ реакцій ацилювання як функції температури і концентрації ТЕА

Обчислені поверхні $k_{\text{эф.}}$ для реакцій каталітичного ацилювання ГЕМА і ППА6 фталевим ангідридом відрізняються між собою за приростом величин $k_{\text{эф.}}$ на одиницю зміни температури і концентрації ТЕА, а при ацилюванні МА прирости величин $k_{\text{эф.}}$ є майже однаковими (рис. 1).

Таким чином, на основі обчислених поверхонь встановлено, що оптимальні температури проведення процесів одержання мономерів ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6 з точки зору енергозатрат і належної продуктивності

процесу, яка має бути більшою за 100 г/(л·год), становить відповідно 368 К, 388 К, 363 К і 353 К.

У четвертому розділі розглянуто технологічні аспекти одержання мономерів ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6 в спрогнозованих оптимальних умовах згідно запропонованої кінетичної моделі для конверсії ангідриду (K_A) і продуктивності за мономером (Π). Запропоновано простий метод рефрактометричного контролю повноти перебігу досліджених реакцій. Підтверджено будову синтезованих сполук ІЧ та ЯМР ^1H спектроскопічними даними. Розроблено принципову технологічну схему процесу одержання мономерів для ПК на основі ГПАМА.

Для встановлення оптимальних умов проведення розглянутих реакцій за вищенаведених оптимальних температур, зокрема концентрації ТЕА і часу реакції, використовували відповідні математичні моделі кінетики для конверсії ФА та МА і продуктивності за цільовими мономерами згідно з рівняннями (8) і (9):

$$K_A = 100 - \frac{10}{1,1 \cdot \exp(0,1 \cdot C_{A_0} \cdot k_{\text{эф.}} \cdot t \cdot 60) - 1}, [\%], \quad (8)$$

$$\Pi = \frac{\rho_0}{t} \left(\frac{K_A}{100} \left(1 - \frac{0,1 \cdot \text{MM}_B}{\text{MM}_A + 1,1 \cdot \text{MM}_B} \right) \right), \left[\frac{\text{г}}{\text{л} \cdot \text{год}} \right]. \quad (9)$$

Таким чином, з наведеного прикладу (рис. 2) бачимо, що у всіх чотирьох випадках каталітичного ацилювання 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.

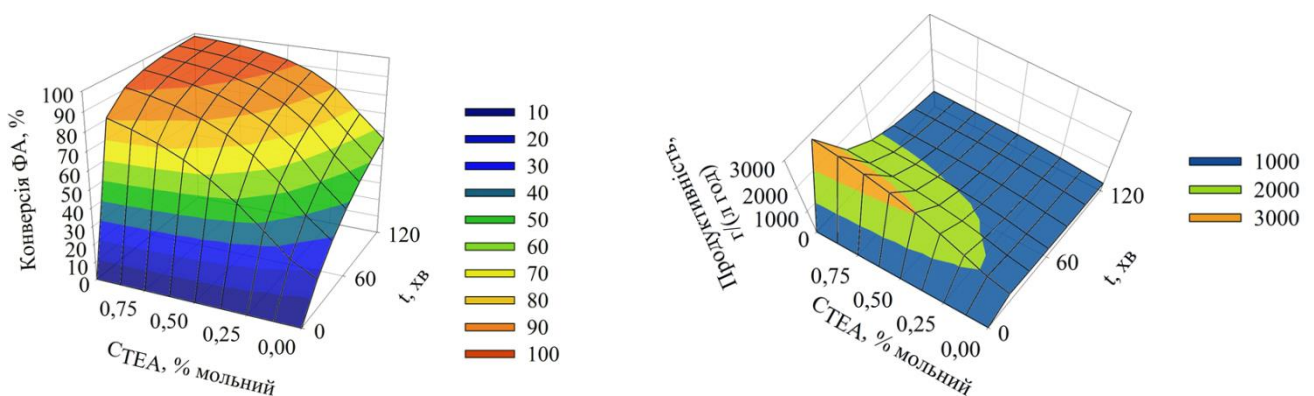


Рис. 2. Конверсія ФА у реакції каталітичного ацилювання ГЕМА і продуктивність за мономером ФА-ГЕМА за температури 368 К, як функції часу і концентрації ТЕА

В оптимальних умовах відповідно до кінетичної моделі (8) і (9) для реакцій одержання мономерів ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6 були проведені їх синтети з відповідних початкових речовин. На рис. 3 наведено

зіставлення модельних і експериментально одержаних конверсій за ФА і МА для вищенаведених реакційних систем у відповідних спрогнозованих оптимальних умовах (табл. 5).

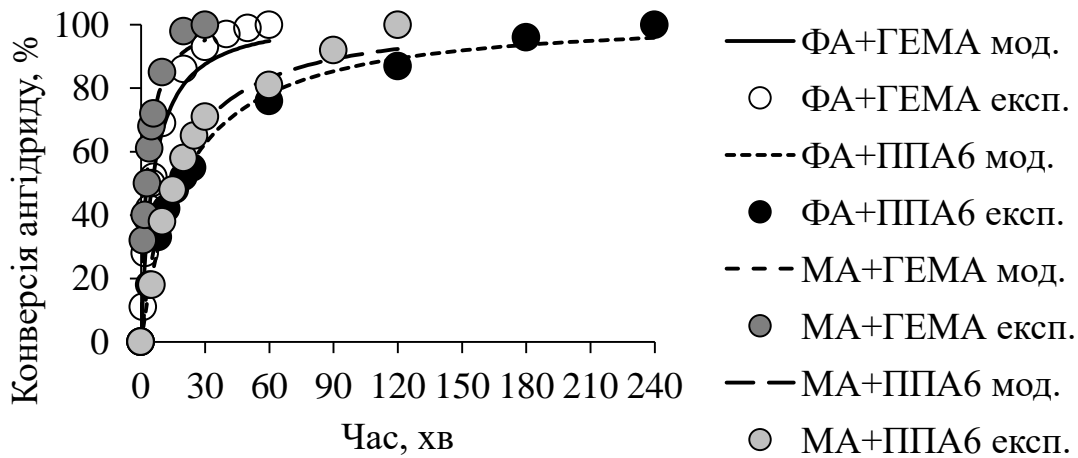


Рис. 3. Зіставлення модельної і експериментальної конверсії за ФА або МА досліджених реакційних систем у відповідних оптимальних умовах (табл. 5)

Вихід за цільовими мономерами ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6 у спрогнозованих оптимальних умовах (табл. 5) обчислювали після їх очищення від початкового 10%-ного мольного надлишку ГЕМА або ППА6 і ТЕА за методикою, описаною у **другому розділі** дисертації.

Таблиця 5

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		обч.*	експ.	обч.**	експ.
ФА + ГЕМА	368	1	0,0422	0,1	0,0042	1	95	~ 100	(95) [1112]	(96,2) [1124]
ФА + ППА6	388	5	0,0907	0,1	0,0018	4	96		(96) [247]	(95,1) [243]
МА + ГЕМА	363	4	0,2000	0,2	0,0100	0,5	96		(96) [2192]	(97,9) [2190]
МА + ППА6	353	4	0,0777	0,2	0,0039	2	92		(92) [465]	(95,0) [475]

* – обчислено за рівнянням математичної моделі (8) кінетики для конверсії ФА і МА;

** – обчислено за рівнянням математичної моделі (9) кінетики для продуктивності за мономером.

За умови повної конверсії за ФА і МА, одержана реакційна суміш містить 9,09 % мольних надлишкового ГЕМА або ППА6. Таким чином, для перевірки ефективності очищення синтезованих мономерів від залишку домішки непрореагованого вихідного надлишку ГПАМА у кількості 10 % було приготовано ряд модельних сумішей з вмістом ГЕМА і ППА6 у кількості від 20 до 30 % мольних.

Для всіх розглянутих реакційних систем спостерігається підвищення показника заломлення (ПЗ) зі зменшенням кількості залишкового вмісту ГЕМА або ППА6 (рис. 4). Одержані ряди ПЗ, що містять відповідні значення для модельних сумішей,

приготованих згідно розрахунку та для одержаних і очищених продуктів є практично прямолінійними, коефіцієнт детермінації для яких наближається до 1.

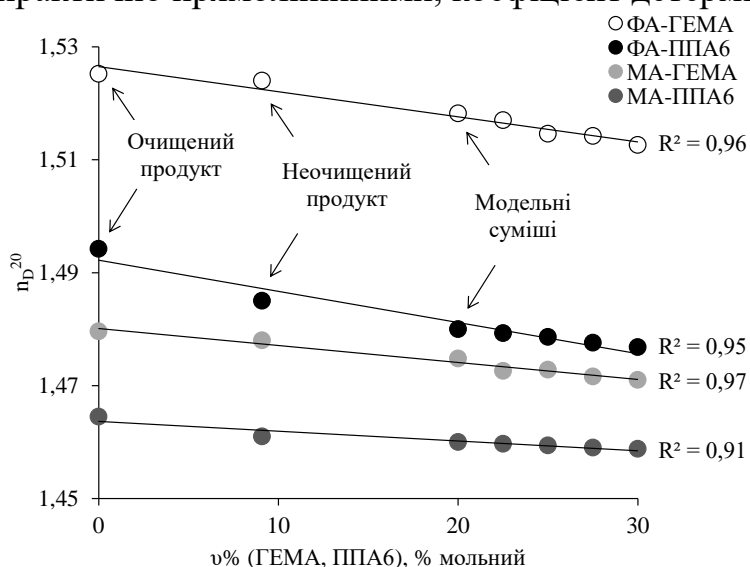


Рис. 4. Залежність ПЗ реакційної суміші від вмісту надлишкового ГЕМА або ППА6

чистоти цільових мономерів.

На основі фізико-хімічних характеристик одержаних продуктів до і після очищення було встановлено значення показників експериментальної молярної рефракції MR_E (табл. 6). Теоретичні значення молярної рефракції MR_T для цільових продуктів були розраховані за допомогою програми ACD Lab з використанням методу інкрементів. Встановлено задовільне збігання цих величин після очищення одержаних продуктів, що підтверджує бруто-будову синтезованих мономерів.

Таблиця 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

Хімічна будова молекул одержаних очищених мономерів ФА-ГЕМА, ФА-ППА6, МА-ГЕМА і МА-ППА6 додатково підтверджена ІЧ і ЯМР ¹H спектральними методами аналізу. ІЧ спектри одержали на ІЧ спектрофотометрі «Specord-M80» методом тонких плівок, нанесених на пластинки КВr у діапазоні хвильових чисел 4000...400 см⁻¹, а ЯМР ¹H спектри на спектрометрі Bruker Avance DRX-400 (400,15 МГц) в (CD₃)₂CO (внутрішній стандарт тетраметилсилан).

Оскільки, знайдені значення ПЗ відповідних очищених цільових продуктів практично збігаються із величинами, визначеними шляхом екстраполяції прямих (рис. 4) і є завжди більшими, ніж для відповідних неочищених реакційних сумішей, то можна стверджувати, що проведена процедура очищення одержаних мономерів є ефективною.

Таким чином, отримані графічні залежності дозволяють здійснювати експрес-контроль складу реакційних сумішей та

На рис. 5 як приклад наведені ІЧ та ЯМР ^1H спектри мономера ФА-ГЕМА, які повністю підтверджують його будову та ефективність методики очищення від ГЕМА і ТЕА.

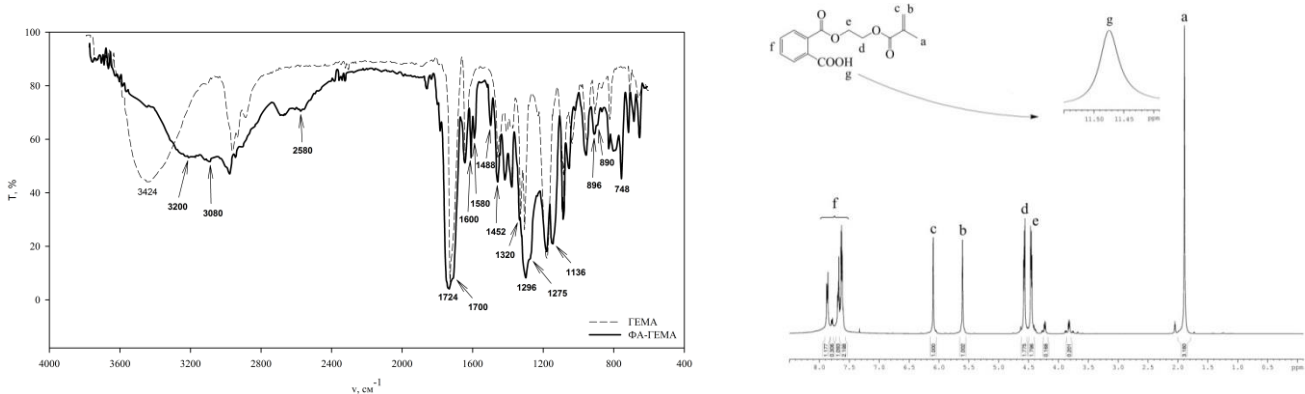


Рис. 5. ІЧ спектр порівняння з ГЕМА та спектр ЯМР ^1H мономера ФА-ГЕМА після очищення

На рис. 6 наведено розроблену згідно результатів дисертаційних досліджень принципову технологічну схему процесу одержання карбоксилвмісних акрилатних мономерів на основі ГПАМА.

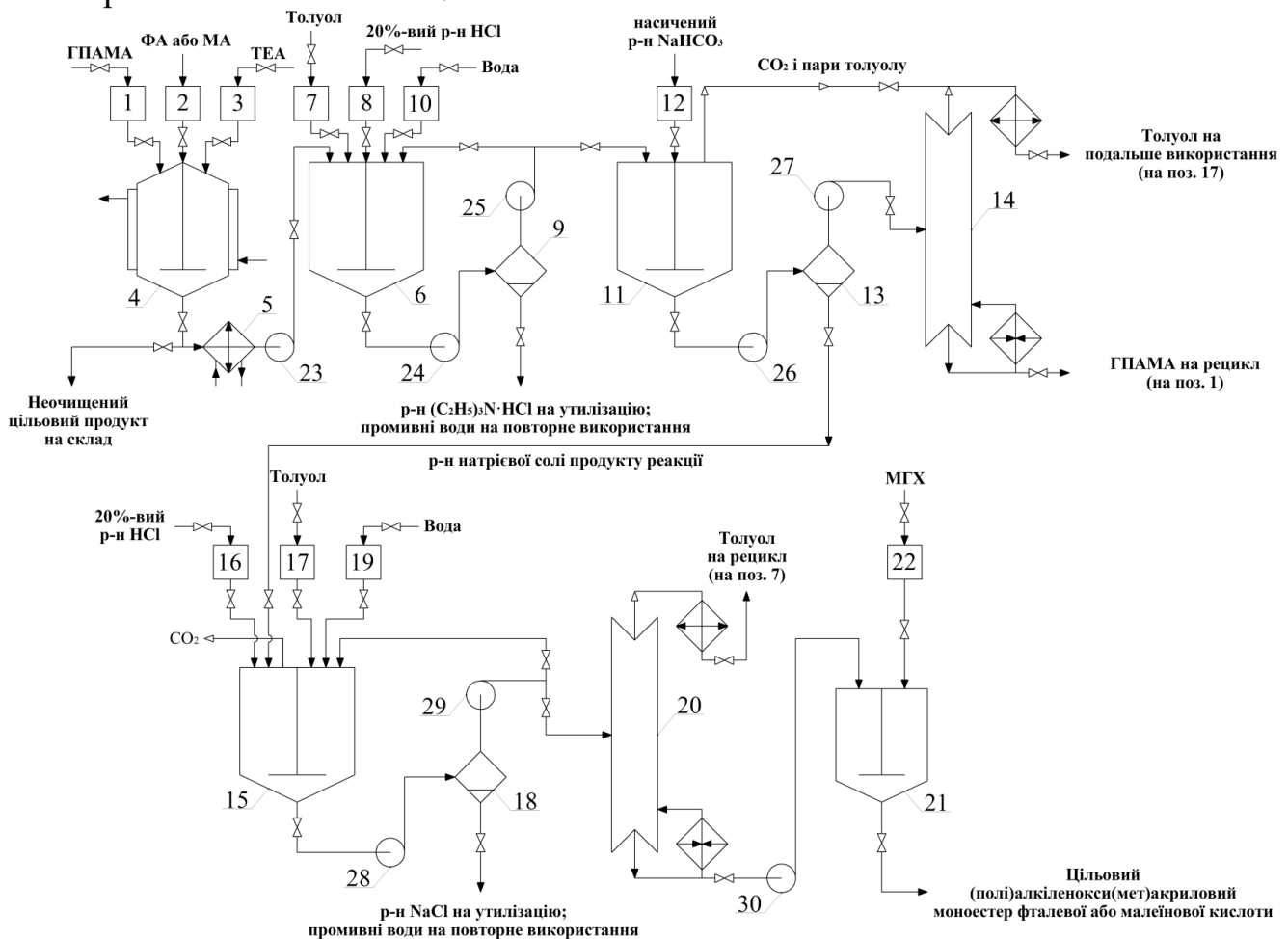
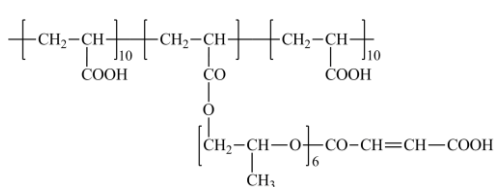


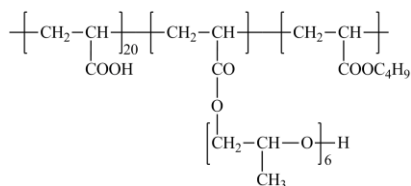
Рис. 6. Принципова технологічна схема процесу одержання мономерів для ПК на основі ГПАМА: 1, 2, 3, 7, 8, 10, 12, 16, 17, 19, 22 – збірник; 4, 6, 11, 15, 21 – реактор з мішалкою; 9, 13, 18 – сепаратор; 14, 20 – вакуумний випарний апарат; 5 – теплообмінник; 23-30 – насос

Запропонована технологічна схема може функціонувати у двох режимах. Перший – це безпосереднє одержання неочищеного цільового мономера на основі ГПАМА і ФА або МА (рис. 6: апарат, поз. 4) та його подальше використання для синтезу ПК різноманітного призначення: як пластифікатора для бетону, як деемульгатора, як інгібітора солевідкладення. Другий – повне вилучення цільового мономера шляхом очищення від надлишку вихідного ГПАМА і ТЕА (рис. 6: апарат, поз. 5...30). У цьому випадку очищений мономер можна застосовувати у виробництві стоматологічних полімерних матеріалів, оптичних лінз та ін.

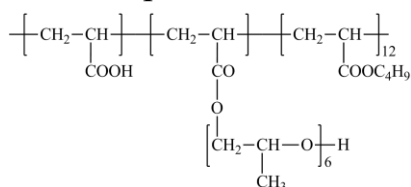
У п'ятому розділі показано практичну цінність водних розчинів лабораторних зразків ПК (рис. 7), які одержали шляхом вільнорадикальної кополімеризації у водному середовищі за присутності $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ як ініціатора карбоксилвмісних мономерів ФА-ППА6 (зразок №2, 4, 6 і 7) і МА-ППА6 (зразок №1) з АК у мольному співвідношенні від 1/10 до 1/40.



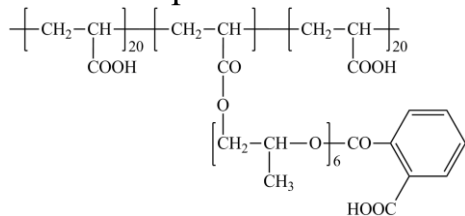
Зразок №1



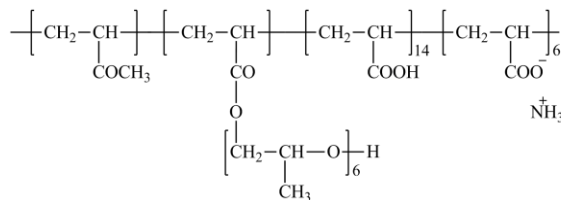
Зразок №3



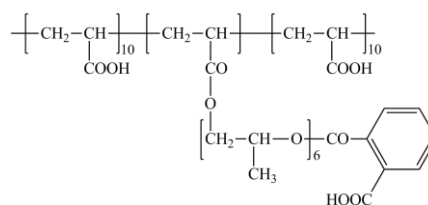
Зразок №5



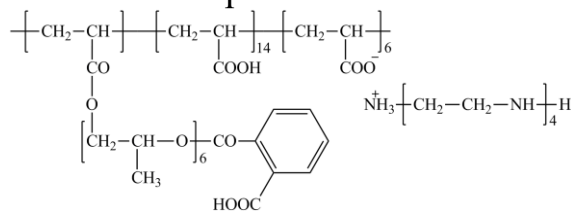
Зразок №7



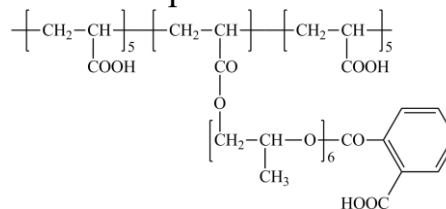
Зразок №9



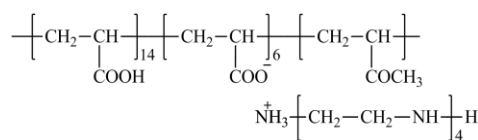
Зразок №2



Зразок №4



Зразок №6



Зразок №8

Рис. 7. Структура одержаних лабораторних зразків ПК

Досліджено кінетичні закономірності процесу деемульгування модельної суміші "вода-газовий конденсат" за концентрації одержаних зразків ПК 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 (зразок №2, 6 і 7) є на 10-20 % вищою, аніж базового деемульгатора Дисольван-2830 (рис. 8).

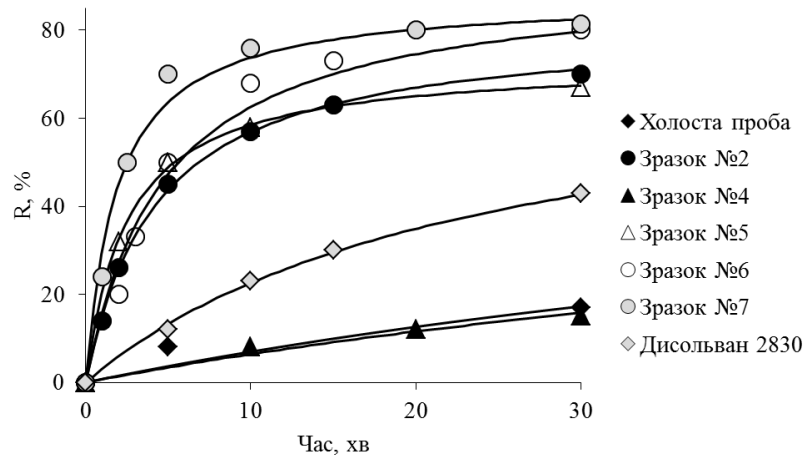


Рис. 8. Залежність ступеня деемульгування модельних сумішей від часу за густини газового конденсату 0,6570 г/см³ та вмісту емульгатора 10 л/м³

Проведені дослідження інгібування корозії сталі 20 поляризаційним методом (рис. 9) показали, що одержані ПК (зразок №8 і 9) 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.

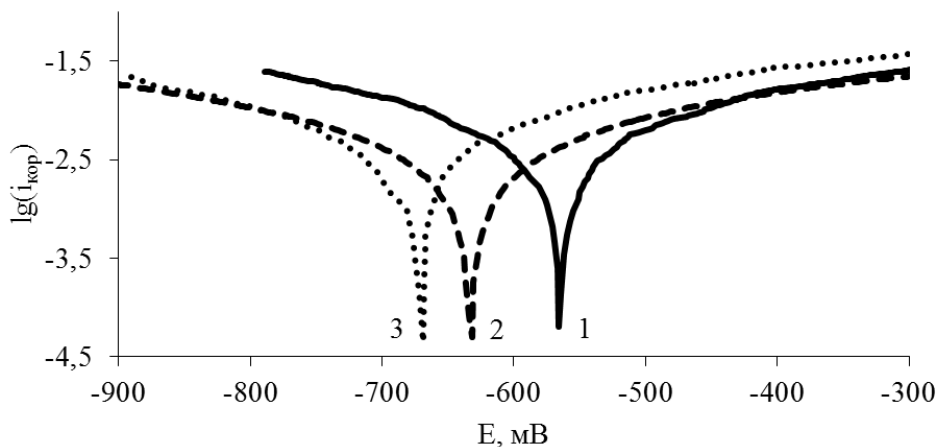


Рис. 9. Потенціодинамічні поляризаційні залежності сталі 20 після 24 годин витримки в дистильованій воді з додатками ПК:

1 – неінгібоване середовище; 2 – 1 г/л зразка №9; 3 – 1 г/л зразка №8

Також встановлено, що ефективність захисної дії ПК на акрилатній основі може бути синергічно підвищена додаванням іншого інгібітора – бензотриазолу (табл. 7). ПК переважно блокують анодні місця на сталі нерозчинними сполуками з Fe(III), а другий інгібітор утворює адсорбційну бар'єрну плівку на оксидному шарі.

Потенціали ($E_{кор}$) та струми ($i_{кор}$) корозії сталі 20 після 24 годин 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

У додатку наведено акт впровадження результатів дисертаційної роботи на НВК "Галичина" (м. Дрогобич).

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 ефективною 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 ^1H 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 ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **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. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи)*

2. **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. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи)*

3. Полюжин І.П. Термодинамічний та кінетичний компенсаційні ефекти реакцій ацилювання гідроксіполіалкіленокси(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. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи)*

4. **Гладій А.І.** Кінетичні закономірності реакції ацилювання гідроксіполіалкіленокси(мет)акрилатів малеїновим ангідридом / А.І. Гладій, Ф.І. Цюпко, Й.Й. Ятчишин, І.П. Полюжин, М.М. Ларук // «Вопросы химии и

химической технологии». - 2015. - Т. 3 (101). - С. 10-18. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи)*

5. I.M. Zin'. Corrosion inhibition of steel by polycarboxylates / I.M. Zin', H.H. Veselivs'ka, M.B. Tymus', Z.M. Il'nyts'kyi, F.I. Tsyupko and **A.I. Gladii** // «Materials Science». - 2015. - vol. 50. - № 6. - P. 903-907. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи)*

6. **Gladii A.** Kinetic Regularities of Hydroxy(poly)alkyleneoxy(meth)acrylates Acylation by Phthalic Anhydride / Andrii Gladii, Fedir Tsyupko, Igor Polyugyn, Iosyp Yatchyshyn and Marta Laruk // «Chemistry & Chemical Technology». - 2015. - vol. 9. - № 3. - P. 267-275. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи)*

7. **Гладій А.І.** Аналітичний контроль реакції ацилювання гідроксіполіоксіалкілен(мет)акрилатів ангідридами кислот / Гладій А.І., Цюпко Ф.І., Ятчишин Й.Й., Ларук М.М // IX Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії: тези доп., Донецьк 16-20 вересня 2013 р. - Донецьк, 2013. - С. 89. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи)*

8. **Гладій А.І.** Одержання водорозчинних полікарбоксилатів, як пластифікаторів бетону та для антикорозійних покриттів / А.І. Гладій, Ф.І. Цюпко, Й.Й. Ятчишин, М.М. Ларук // XIII Українська конференція з високомолекулярних сполук: тези доп., Київ 7-10 жовтня 2013 р. - Київ, 2013.- С. 392-393. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи)*

9. **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. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи)*

10. Ф. Цюпко. Гіперрозгалужені полікарбоксилатні полімери для нафтогазової промисловості / Федір Цюпко, Зіновій Ільницький, **Андрій Гладій**, Йосип Ятчишин, Марта Ларук // VII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»: тези доп., Львів 19-24 травня 2014 р. - Львів, 2014. - С. 199. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи)*

11. **Гладій А.І.** Кінетичний компенсаційний ефект реакцій ацилювання спиртів / Гладій А.І., Полюжин І.П., Ятчишин Й.Й., Цюпко Ф.І., Ларук М.М. // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2015»: тези доп., Харків 20-22 квітня 2015 р. - Харків, 2015. - С. 205-206. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи)*

12. **Гладій А.І.** Оптимізація синтезу нових мономерів на основі гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилатів та ангідридів двоосновних кислот / Гладій А.І., Полюжин І.П., Ятчишин Й.Й., Цюпко Ф.І // VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології»: IV том тез доп., Дніпропетровськ 27-29 квітня 2015 р.

- Дніпропетровськ, 2015. - С. 41-42. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи)*

13. **Гладій А.І.** Кондуктометричне визначення кислотного числа реакційних сумішей каталітичного ацилювання гідроксиполіалкіленокси(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. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи)*

14. **Гладій А.** Одержання мономерів для багатофункціональних полікарбоксилатів / Андрій Гладій, Федір Цюпко, Зіновій Ільницький, Йосип Ятчишин, Марта Ларук, Ігор Полюжин // XV наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2015»: тези доп., Львів 24-27 травня 2015 р. - Львів, 2015. - С. 85. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи)*

АНОТАЦІЯ

Гладій А.І. Одержання мономерів для полікарбоксилатів на основі гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилатів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидати технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу. – Національний університет «Львівська політехніка» МОН України, Львів, 2016.

Дисертація присвячена розробленню основ технології одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот для полікарбоксилатів з віддаленою карбоксильною групою відносно головного аліфатичного ланцюга. З'ясовано вплив основних чинників: температури, тривалості процесу і концентрації триетиламіну на перебіг процесів одержання етилметакрилових і гексапропіленоксиакрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот. Розроблені процеси не вимагають використання органічних розчинників. На основі експериментальних параметрів кінетичної моделі некаталітичного і каталітичного шляхів ацилювання у присутності триетиламіну як каталізатора: енергії активації, приекспонентного множника і порядку за триетиламіном, визначено їх оптимальні умови шляхом побудови математичних моделей для ефективною константи швидкості, конверсії за фталевим і малеїновим ангідридами та продуктивності за цільовим продуктом, як функції від температури, тривалості процесу і концентрації каталізатора.

Розроблено принципову технологічну схему процесу одержання та очищення (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот.

У водному середовищі здійснено вільнорадикальну кополімеризацію одержаних мономерів з акриловою кислотою за різних молярних співвідношень і показано практичну цінність одержаних полікарбоксилатів.

Ключові слова: акрилові мономери, фталевий і малеїновим ангідрид, каталіз, полікарбоксилати.

АННОТАЦИЯ

Гладий А.И. Получение мономеров для поликарбоксилатов на основе гидроксиполиалкиленокси(мет)акрилатов. - На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 – технология продуктов органического синтеза. – Национальный университет «Львівська політехніка» МОН Украины, Львов, 2016.

Диссертация посвящена разработке основ технологии получения (поли)алкиленокси(мет)акриловых сложных моноэфиров фталевой и малеиновой кислот для поликарбоксилатов с удаленной карбоксильной группой относительно главной алифатической цепи.

Получены четыре акриловые карбоксилсодержащие мономеры: этилметакриловые и гексапропиленоксиакриловые сложные моноэфиры фталевой (ФА-ГЭМА и ФА-ППА6) и малеиновой (МА-ГЭМА и МА-ППА6) кислот путем каталитического ацилирования 2-гидроксиэтилметакрилата и гидроксигексапропиленоксиакрилата фталевым и малеиновым ангидридами в присутствии триэтиламина в качестве катализатора. Определено влияние основных факторов: температуры, продолжительности реакции и концентрации триэтиламина на ход процессов их получения. С использованием экспериментальных параметров кинетической модели некаталитического и каталитического путей ацилирования в присутствии триэтиламина: энергии активации, предэкспонентного множителя и порядка по катализатору, определены оптимальные условия процессов получения мономеров ФА-ГЭМА, ФА-ППА6, МА-ГЭМА и МА-ППА6 путем построения математических моделей для эффективной константы скорости, конверсии по фталевому и малеиновому ангидридам, а также производительности по целевому продукту, как функции от температуры, продолжительности процесса и концентрации катализатора. Выход и производительность по целевым мономерам ФА-ГЭМА, ФА-ППА6, МА-ГЭМА и МА-ППА6 в прогнозируемых оптимальных условиях после их очистки составляют 96,2; 95,1; 97,9 и 95,0 % и 1124, 243, 2190 и 475 г/(л·ч), соответственно. Подтверждено строение полученных очищенных мономеров химическим, рефрактометрическим, ИК и ЯМР ¹H спектральными методами анализа.

Разработана принципиальная технологическая схема, которая функционирует в двух режимах, для процессов получения и очистки (поли)алкиленокси(мет)акриловых сложных моноэфиров фталевой и малеиновой кислот. Первый режим – непосредственное получение неочищенного мономера для дальнейшего производства акрилатных полимерных реагентов комплексного действия различного функционального назначения для нефтегазовой промышленности. В этом случае разработанные процессы не требуют использования органических растворителей. Второй режим – выделение целевого мономера и очистка для использования в производстве стоматологических полимерных систем, оптических линз и т.п. Предложено рефрактометрическая методика для оценки полноты протекания процессов получения мономеров ФА-ГЭМА, ФА-ППА6, МА-ГЭМА и МА-ППА6.

В водной среде осуществлено свободнорадикальную сополимеризацию полученных мономеров с акриловой кислотой при различных молярных соотношениях и показано практическую ценность полученных поликарбоксилатов. Исследованы кинетические закономерности процесса деэмульгирования модельной смеси «вода-газовый конденсат» с помощью полученных образцов поликарбоксилатов в расчете 100 г/т при комнатной температуре. Установлено, что деэмульгирующая способность полученных образцов поликарбоксилатов, содержащие фрагменты мономера ФА-ППАб, на 10-20% выше, чем базового деэмульгатора Дисольван-2830. Поляризационным методом проведены исследования коррозии стали 20 в присутствии полученных поликарбоксилатов и показано, что они ингибируют коррозию малоуглеродистой стали в нейтральной водной среде в результате формирования на поверхности адсорбционной пленки и образования малорастворимых продуктов с Fe(III) в порах оксидного слоя с преимущественной блокировкой анодных центров коррозии.

Ключевые слова: акриловые мономеры, фталевый и малеиновым ангидрид, катализ, поликарбоксилаты.

SUMMARY

Gladii A.I. The synthesis of monomers for polycarboxylates on the base of hydroxy(poly)alkyleneoxy(meth)acrylates. – On the rights of manuscript.

Thesis for the degree of PhD of Technical Science majoring in 05.17.04 Organic Synthesis Materials Technologies. – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2016.

The thesis is devoted to the development of technology foundations of synthesis of (poly)alkyleneoxy(meth)acrylic monoesters of phthalic and maleic acids for polycarboxylates with distanced carboxyl group relative to the main aliphatic chain.

The effects of key factors such as temperature, process duration and triethylamine concentration on synthesis of ethylmethacrylic and hexapropyleneoxyacrylic monoesters of phthalic and maleic acids are discovered. The developed process does not require the use of organic solvents. On the basis of experimental parameters of the kinetic model of non-catalytic and catalytic ways of acylation with the presence of triethylamine as a catalyst, that is the activation energy, the pre-exponential factor and the order for triethylamine, the optimal conditions of acylation processes are determined. They are determined by designing mathematical models for an effective rate constant, for the conversion of phthalic and maleic anhydrides and for productivity of the desired product as functions depending on temperature, process duration and catalyst concentration.

The fundamental technological scheme for obtaining and purification of (poly)alkyleneoxy(meth)acrylic monoesters of phthalic and maleic acids is developed.

In aqueous medium free radical copolymerization for synthesized monomers with acrylic acid at various molar ratios is carried out and the practical value of obtained polycarboxylates is shown.

Keywords: acrylic monomers, phthalic and maleic anhydride, catalysis, polycarboxylates.