

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

Дзержинский политехнический институт (филиал)

На правах рукописи

ОРЕХОВ ДМИТРИЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОЛИГО(ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ)(МЕТ)АКРИЛАТОВ

05.17.04 – Технология органических веществ

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Казанцев О.А.

Нижегород - 2016

Содержание

Список сокращений	4
Введение	6
1 Литературный обзор	10
1.1 Способы получения олиго(этиленгликоль)метакрилатов.....	10
1.2 Закономерности гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот.....	20
1.3 Основные направления использования олиго(этиленгликоль)-метакрилатов	27
2. Экспериментальная часть	35
2.1 Характеристики исходных веществ.....	35
2.2 Методики проведения экспериментов.....	37
2.3 Методы анализа.....	41
2.4 Методика квантово-химических расчетов.....	49
3. Полученные результаты и их обсуждение	51
3.1 Синтез метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов методом этерификации (мет)акриловой кислоты	51
3.2 Исследование свойств олиго(этиленгликоль)метакрилатов в водных растворах.....	64
3.2.1 Амфифильные свойства и способность к ассоциации олиго(этиленгликоль)метакрилатов.....	65
3.2.2 Гидролиз олиго(этиленгликоль)метакрилатов, катализируемый кислотами	80
3.2.3 Гидролиз олиго(этиленгликоль)метакрилатов, катализируемый основаниями.....	93
3.2.4 Исследование радикальной сополимеризации акриловой кислоты	

и метоксиолигоэтиленгликольметакрилата.....	100
3.3 Синтез и свойства продуктов на основе олиго(этиленгликоль)- метакрилатов для промышленного применения.....	105
3.3.1 Использование олиго(этиленгликоль)метакрилатов для получения гиперпластификаторов для бетонов.....	105
3.3.1.1 Применение олиго(этиленгликоль)метакрилатов для синтеза аллилсульфоната натрия.....	106
3.3.1.2 Синтез и испытания гиперпластификаторов для бетонов на основе олиго(этиленгликоль)метакрилатов.....	112
3.3.2 Использование олиго(этиленгликоль)метакрилатов для получения присадок для нефтепродуктов.....	117
3.3.3 Технологическая схема производства олиго(этиленгликоль)- метакрилатов и продуктов на их основе.....	122
Основные результаты работы и выводы.....	128
Список использованных источников.....	130
Приложения.....	147

Список сокращений

- АА – алкилакрилаты;
- АБСК – алкилбензолсульфо кислота;
- АК – акриловая кислота;
- АМА – алкилметакрилаты;
- АМПСК – акриламидпропансульфо кислота;
- АСН – аллилсульфонат натрия;
- АХ – аллилхлорид;
- В – выход масла;
- ВЖС – высшие жирные спирты;
- ВС – водородная связь;
- ВФА – вязкая фракция производства ОАО «Ангарская нефтехимическая компания»;
- Д – показатель диаметра расплыва цементного теста;
- ДМОА – N,N-диметил-N-оксиэтиламин (диметиламиноэтанол);
- ДФА – дифениламин;
- ДЭГА – диэтилгидроксиламин;
- ГЛБ – гидрофильно-липофильный баланс;
- ГХ – гидрохинон;
- ИВ – индекс вязкости;
- ИПАА – N-изопропилакриламид;
- МАК – метакриловая кислота;
- ММ – молекулярная масса;
- ММА – метилметакрилат;
- МОЭГ – метоксиолигоэтиленгликоль;
- МОЭГА – метоксиолиго(этиленгликоль)акрилат;
- МОЭГМ – метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилат;
- НАЦК – 4,4'-азобис(4-цианпентановая кислота);
- НКТР – нижняя критическая температура растворимости;

ОМ – содержание остаточного масла в гаче;

ОМК – осадка мини-конуса;

ОСФ – относительная скорость фильтрации;

ОЭГМ – олиго(этиленгликоль)метакрилат;

п-МФ – п-метоксифенол;

п-ТСК – п-толуолсульфокислота;

ПЭГ – полиэтиленгликоль;

СН – сульфит натрия;

СВФЛ – средневязкая фракция производства ООО «ЛУКОЙЛ-

Нижегороднефтеоргсинтез»

ТБК – 2,6-ди-трет-бутил-п-крезол (ионол);

ТГК – тиогликолевая кислота;

ФТ – фенотиазин;

ЭГМ – этиленгликольметакрилат.

Введение

Актуальность темы исследования. Наряду с давно применяемым монооксиэтилированным метакриловым эфиром – этиленгликольметакрилатом (ЭГМ), в последние годы большой интерес вызывают олиго(этиленгликоль)метакрилаты (ОЭГМ), спиртовая часть которых может содержать до 50 оксиэтильных звеньев и концевую гидроксид- или метоксигруппу. В таких амфифильных мономере соотношения гидрофобных и гидрофильных свойств регулируется за счет варьирования количества оксиэтильных звеньев (n), это сильно влияет на поведение (со)полимеров ОЭГМ в водных и водно-органических средах и обеспечивает широкий потенциальный спектр их применения. Уже сейчас в больших масштабах водорастворимые сополимеры ОЭГМ используются в качестве гиперпластификаторов для цементных композиций нового поколения (они имеют повышенное время сохранения подвижности или могут содержать меньше воды). Органорастворимые сополимеры ОЭГМ рассматриваются как перспективные присадки для нефтепродуктов. Во многих мировых научных центрах интенсивно исследуются термочувствительные сополимеры ОЭГМ в качестве потенциальных «умных» средств целевой доставки лекарств к больным органам. Однако многие аспекты синтеза и свойств ОЭГМ, а также их акриловых аналогов олиго(этиленгликоль)акрилатов (ОЭГА) недостаточно изучены. Это относится, в частности, к задаче снижения образования побочных продуктов при синтезе и использовании таких мономеров (в том числе, за счет гидролиза в водных средах), к получению дополнительных данных по особенностям проявления ими амфифильных свойств в различных средах, к разработке новых эффективных продуктов на основе олиго(этиленгликоль)метакрилатов. Решению ряда таких актуальных проблем и посвящена данная диссертация. Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания №10.1686.2014/К Минобрнауки России и гранта РНФ – проект 15-13-00032.

Цель и задачи работы. Целью данной работы было совершенствование синтеза олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов методом этерификации, выявление влияния строения оксиэтилированных метакрилатов на их поведение в воде и водно-органических смесях, разработка научных основ получения новых продуктов на основе исследуемых мономеров.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- исследование закономерностей кислотно-катализируемой этерификации (мет)акриловой кислоты ((М)АК) метоксиолигоэтиленгликолями и разработка на этой основе рецептур синтеза ОЭГМ с высоким выходом;

- исследование влияния строения и концентрации оксиэтилированных метакрилатов на закономерности их кислотного и основного гидролиза и разработка на этой основе рекомендаций для минимизации нецелевого расхода мономеров в водных растворах;

- оценка амфифильных свойств оксиэтилированных метакрилатов и типов ассоциатов, образуемых этими мономерами в водных растворах;

- разработка на основе олиго(этиленгликоль)метакрилатов рецептур и принципиальной технологической схемы получения гиперпластификаторов для цементных композиций и присадок для нефтепродуктов.

Объекты исследования. В работе исследовались синтез и свойства мономеров общей формулы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}^1$ со следующими обозначениями (в скобках указаны n , R , R^1): ЭГМ (1, CH_3 , H), ОЭГМ-6 (6, CH_3 , H), МОЭГМ-8 (8, CH_3 , CH_3), МОЭГМ-12 (12, CH_3 , CH_3), МОЭГМ-17 (17, CH_3 , CH_3), МОЭГА-17 (17, H , CH_3), МОЭГМ-23 (23, CH_3 , CH_3), МОЭГА-23 (23, H , CH_3), МОЭГМ-45 (45, CH_3 , CH_3).

Методы исследования. В работе использовались газовая, жидкостная и гель-проникающая хроматография, ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопия, вискозиметрия, химические методы анализа.

Научная новизна:

- описана кинетика этерификации (мет)акриловой кислоты метоксиолигоэтиленгликолями (МОЭГ) в присутствии серной кислоты, *p*-толуолсульфокислоты (*p*-ТСК), алкилбензолсульфокислоты C12-C14 (АБСК);
- получены и объяснены зависимости скорости гидролиза оксиэтилированных метакрилатов от их строения и начальных концентраций в водных растворах при катализе щелочью, амином, сильной неорганической кислотой, сильной или слабой органической кислотой;
- определены характеристики поверхностно-активных свойств оксиэтилированных метакрилатов разного строения и показано положение этих мономеров на двумерной диаграмме амфифильности Охупкина-Хохлова;
- методом ИК-спектроскопии определена степень ассоциации и соотношение разных ассоциативных форм карбонильных групп ОЭГМ в зависимости от мономерной концентрации в водных растворах; показана взаимосвязь вида изотермы вязкости с соотношением ассоциативных форм мономеров в водных растворах;
- определены константы сополимеризации МОЭГМ-23 и акриловой кислоты в водных растворах (1,17 и 0,07).

Практическая значимость:

- разработаны рецептуры синтеза МОЭГМ-23, МОЭГА-17 и МОЭГА-23 с выходами соответственно 97-99 %;
- на основе проведенных исследований гидролитической стабильности оксиэтилированных метакрилатов разработаны рекомендации по минимизации их гидролиза при применении в водных растворах;
- разработан синтез аллилсульфоната натрия из аллилхлорида и водного раствора сульфита натрия с выходом 96,8 % при использовании мицеллярного катализа МОЭГМ-23;
- разработана принципиальная технологическая схема и рецептуры получения на основе МОЭГМ-23 эффективных карбоксилатных и сульфокарбоксилатных гиперпластификаторов для цементных композиций;

- разработана принципиальная технологическая схема и рецептуры получения на основе МОЭГМ-23 новых присадок, повышающих эффективность низкотемпературной сольвентной депарафинизации нефтяных вакуумных дистиллятов.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на X Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки» (Нижний Новгород, 13 мая, 2011), Всероссийской молодежной конференции «Инновации в химии: достижения и перспективы» (Казань, 29-30 сентября, 2011), IV Всероссийской конференции по химической технологии с международным участием ХТ'12 (Москва, 18-23 марта, 2012), Шестнадцатой конференции молодых ученых-химиков Нижегородской области (Нижний Новгород, 14-16 мая, 2013).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей и 5 тезисов докладов на конференциях различного уровня, получен патент № 2522452 «Способ получения аллилсульфоната натрия для синтеза карбоксилатных суперпластификаторов для цементных смесей», приоритет от 12.03.13.

Личный вклад автора состоит в проведении литературного поиска, постановке задачи, проведении экспериментов, анализе и описании результатов. В работе использованы полученные к.х.н. Румянцевым М.С. данные компьютерного моделирования водородных связей ОЭГМ (обсуждение этих данных проведено совместно с автором диссертации).

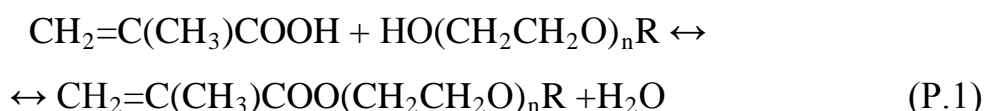
Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы из 185 наименований и 2 приложений, изложена на 148 страницах машинописного текста, включает 54 рисунка и 21 таблицу. Работа соответствует пп. 1, 2 паспорта специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

1 Литературный обзор

1.1 Способы получения олиго(этиленгликоль)метакрилатов

Основное применение на практике среди полиоксиэтилированных метакриловых эфиров имеют метоксиолигоэтиленгликольметакрилаты, поэтому абсолютное большинство работ посвящено синтезу именно этим представителям указанной группы соединений. Для их получения в промышленном масштабе применяются этерификация метакриловой кислоты (МАК) или переэтерификация ее низших эфиров метоксиолигоэтиленгликолями (МОЭГ) с различной степенью оксиэтилирования и, соответственно, молекулярной массой.

Реакция этерификации протекает по следующей схеме:



Реакция этерификации протекает при повышенной температуре, оптимальным считается интервал 110 – 120 °С. При температуре выше 130 °С начинают в значительной степени протекать побочные процессы, в основном образование диэфиров [1]. В отсутствие катализаторов реакция протекает очень медленно. Для интенсификации процесса используют катализаторы кислотного типа. В качестве катализаторов могут выступать сильные неорганические и органические кислоты, такие как серная кислота, метансульфоновая кислота, алкилбензолсульфоновые кислоты, фосфорная кислота, соляная кислота, хлорная кислота, кислые иониты и кислоты Льюиса (хлорид бора, сульфат алюминия, треххлористое железо и др.) [2]. Кислотный катализатор должен иметь высокую температуру кипения (не менее 150 °С, предпочтительно 200 °С). Во многих работах предпочтение отдается серной кислоте ($T_{\text{кип}} = 317 \text{ }^\circ\text{C}$) и п-толуолсульфонокислоте ($T_{\text{кип}} = 185\text{-}187 \text{ }^\circ\text{C}$). Оптимальной концентрацией серной кислоты считается 0,5 - 0,7 % от общей массы реагентов [3]. При концентрации меньше 0,1 % реакция протекает с низкой скоростью, в то же время использование высоких концентраций катализатора ведет к образованию

большого числа побочных продуктов, в частности смол. Кроме того, сильный кислотный катализатор может вызывать деструкцию полиэтиленгликолевой цепи, что ухудшает качество продукта.

Наряду с реакцией этерификации протекает обратная реакция гидролиза сложного эфира. При этерификации МАК, взятого в 4-х кратном избытке по отношению к МОЭГ с молекулярной массой 1000 (т.е. со степенью оксиэтилирования $n=23$), при 120 °С достигается 85%-ная равновесная конверсия спирта [2]. Для достижения высоких степеней конверсии исходных веществ необходимо удалять реакционную воду из зоны реакции. Вода образует водородные связи с полиалкиленгликолями, и коэффициент активности воды уменьшается приблизительно до 0,3, поэтому летучесть воды недостаточна, чтобы проводить ее отгонку при атмосферном давлении [2]. В литературе предлагается несколько путей решения этой проблемы. В первом варианте предложено использовать инертные азеотропообразующие растворители, ими могут служить *n*-парафины, изо-парафины, циклопарафины, ароматические углеводороды и их смеси с температурой кипения азеотропа 70-130 °С. Использование растворителя с температурой кипения 110-130 °С не только облегчает удаление воды, но и также препятствует чрезмерному повышению температуры во время проведения синтеза. Предлагается вводить различное количество растворителя. Так в работе, [3] авторы используют в качестве растворителя смесь, содержащую 30 частей гептана на 70 частей толуола, доля растворителя составляет от 40 до 60 % от общей массы смеси. В работе [4] предлагается использовать бензол, при этом его содержание составляет 30-40 %. В работах [5] и [6] предпочтение отдают толуолу, его концентрация составляет 4-15 % и 16-20 % соответственно. В работе [7] используют циклогексан, массовая доля в исходной смеси - 14 %.

При ретроспективном анализе можно проследить тенденцию к уменьшению количества используемого растворителя. Вторым вариантом сдвига равновесия в реакции этерификации является отгонка воды при пониженном давлении. Авторы работ [8] и [9] предлагают проводить синтез при давлении 2,5 - 12 кПа и 12 –

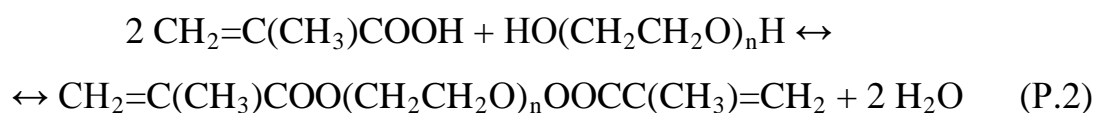
13,3 кПа соответственно, вода при этом отгоняется в виде азеотропа с непрореагировавшей метакриловой кислотой. В работе [2] предложено проводить процесс под атмосферным или повышенным давлением до установления равновесия реакции, затем проводить отгонку воды при остаточном давлении 100 мбар, стадия синтеза и стадия отгонки чередуются 2-3 раза. Отгонку воды можно осуществлять также при атмосферном давлении с использованием барботирования воздуха через реакционную массу [1].

В процессе получения МОЭГМ может протекать ряд побочных реакций. В первую очередь это полимеризации мономерных исходных веществ и продуктов реакции, которая протекает гораздо легче, чем при синтезе методом этерификации широко применяемым в промышленности алкил(мет)акрилатов. Признаками полимеризации являются появления нерастворимых в реакционной смеси полимерных «микрорелей» или (при более значительном содержании полимера) в сильном повышении вязкости реакционной массы. В целях предотвращения полимеризации в ходе синтеза в обязательном порядке используются ингибиторы радикальной полимеризации. Однако применение значительных количеств сильных ингибиторов ограничено их негативным влиянием на радикальную полимеризацию МОЭГМ при последующем синтезе полимеров на их основе. Поэтому содержание ингибиторов в синтезируемых МОЭГМ или должно быть минимальным, или ингибиторы необходимо удалять из полученного мономера, что значительно усложняет технологию производства. Наиболее часто в качестве ингибиторов используют гидрохинон (ГХ), п-метоксифенол (п-МФ), фенотиазин (ФТ), которые хорошо растворяются в реакционных смесях [3-6, 8]. Они применяются индивидуально или в комбинации друг с другом. Предпочтительно ингибитор вводят в количестве 0,05 – 0,1% мас. в расчете на получаемый эфир. Усиления ингибирующего эффекта ГХ и п-МФ можно добиться дополнительным введением в систему кислородосодержащего газа [9].

В работе [10] в качестве ингибитора используют оксид меди (I), который после синтеза удаляют экстракцией. В патенте [11] описано применение

гидрохинона совместно с активированным углем, который отфильтровывают после этерификации. В работе [12] в качестве ингибирующей системы предложена смесь фенотиазина и 2-метилоксозалина, который имеет сравнительно низкую температуру кипения и препятствует протеканию полимеризации в газовой фазе. В работах [6, 13] используют фенотиазин совместно с фосфорноватистой кислотой.

Протекание побочной полимеризации и образование «микрогелей» резко усиливается, если в исходных метоксиолигоэтиленгликолях содержатся примеси олигоэтиленгликолей, для которых реакция этерификации может протекать с участием двух гидроксильных групп:



Образующиеся мономеры имеют две активные винильные группы, что приводит к образованию сшитых полимеров (являющейся основой «микрогелей») в том случае, когда не удастся полностью подавить полимеризацию. Образование «микрогелей», в свою очередь, способствует дальнейшему ускорению полимеризации мономеров и снижению их выхода. Поэтому протекание реакции (P.2) и полимеризации во многом определяется качеством исходного оксиэтилированного спирта. МОЭГ получают реакцией присоединения оксида этилена к метилату натрия, поэтому продукт может содержать примеси низших карбоновых кислот (муравьиную, уксусную и др.), образующихся при окислении оксида этилена [8]. Кроме того, в процессе синтеза и хранения оксиэтилированных соединений возможно образование пероксидов [14, 15]. Во избежание этого, авторы [3] предлагают проводить предварительную стабилизацию МОЭГ некоторым количеством алкилированных или алкоксилированных фенолов, например 2,6-дитретбутил-п-крезолом (ТБК).

Во многих работах подчеркивается, что для синтеза МОЭГМ необходимо использовать только метоксиолигоэтиленгликоли, имеющие требуемые показатели качества. Например, в работе [4] сообщается, что МОЭГ должен иметь максимальное содержание перекисей не более 0,7 мг-экв/кг, в работе [8] указано,

что содержание остаточных свободных кислот в МОЭГ не должно превышать 0,03% мас. в пересчете на уксусную кислоту. Указанные меры приводят к значительному снижению образования «микрогелей» при синтезе МОЭГМА.

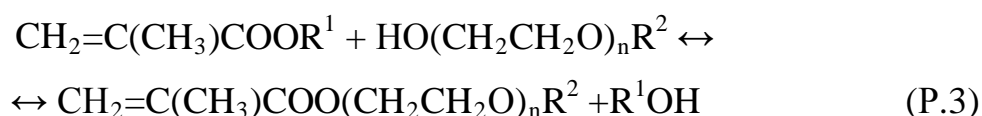
В работе [8] приводятся данные по времени реакции, необходимой для достижения конверсии 85 % при прочих равных условиях (таблица 1).

Таблица 1 – Зависимость времени реакции от молекулярной массы [8].

Степень оксиэтилирования метанола	Молекулярная масса МОЭГ	Время этерификации, ч
7	350	4
11	500	5
17	750	7
23	1000	8
45	2000	12

Сводные литературные данные по синтезу ОЭГМА методом этерификации представлены в таблице 2. Анализ таблицы показывает, что с увеличением молекулярной массы исходного оксиэтилированного спирта для интенсификации необходимо увеличивать соотношение МАК : МОЭГ.

Вторым широко применяемым способом синтеза МОЭГМ является метод переэтерификации алкилметакрилата, обычно метилметакрилата (ММА), алкоксиолигоэтиленгликолями, при этом происходит выделение низкомолекулярного спирта (реакция (Р.3)).



Реакция переэтерификации может катализироваться как кислотными, так и основными соединениями. В присутствии основных катализаторов возможно значительное протекание побочной реакции присоединения гидроксильной

Таблица 2 – Сводные данные синтеза МОЭГМ методом этерификации

Сырье				Условия		Конверсия МОЭГ, %	Лит.
МАК : МОЭГ (в скобках указаны значения n МОЭГ)	Катализатор	Ингибитор	Растворитель	t, °С	Время, ч		
2,5 : 1 (4)	Серная кислота	ГХ	толуол- гептан	102-108	5	91	[3]
2,65 : 1 (10)	Серная кислота	ГХ	бензол	-	-	99	[4]
2,65 : 1 (10)	Метилсульфоновая кислота	ГХ	бензол	-	-	99	
2,96 : 1 (25)	Серная кислота	ГХ	бензол	-	-	99	
8,13 : 1 (75)	Серная кислота	ГХ	бензол	-	-	99	
2 : 1 (9)	Серная кислота	ГХ	-	125-130	2	99	[8]
30 : 1 (121)	п-ТСК	ГХ	-	110	-	96	[9]
4 : 1 (23)	п-ТСК	ФТ	-	120	9	93,7	[2]
4 : 1 (23)	п-ТСК	ФТ	толуол	120	4	95	[5]
4 : 1 (23)	п-ТСК	ФТ	толуол	130	10	99	
4 : 1 (23)	п-ТСК	ФТ	толуол	130	4	95	[6]
3,78 : 1 (25)	п-ТСК	ФТ	циклогексан	120	20	99	[7]

группы к двойной углерод-углеродной связи. В работе [16] исследовано протекание указанной побочной реакции при переэтерификации олигоэтиленгликолей, катализируемой карбонатом калия. В зависимости от условий реакции доля побочной реакции может достигать 50 %.

В качестве катализаторов могут выступать также алкоголяты щелочных металлов, титана, алюминия. В их присутствии побочные реакции протекают в меньшей степени [17, 18]. Однако такие катализаторы очень чувствительны к примесям воды, в присутствии которой их активность резко снижается. В работе [17] в качестве катализатора предложены циклические соединения гафния (IV) с 1,3-дикарбонильными соединениями (ацетилацетонатом, 2,4-гександианатом и др). Содержание такой каталитической системы варьируется от 0,05 до 0,5 % (моль.) от количества гликоля. Реакцию проводят при мольном соотношении реагентов метакрилат : гликоль = (2-5) : 1. Процесс проводят в течение 3 - 4 ч при пониженном давлении (остаточное давление ~ 400 мм. рт. ст.) при температуре в реакторе 105 – 115 °С. Метанол отгоняют в виде азеотропа с метилметакрилатом, температура в парах 48 - 50 °С. Конверсия по гликолю составляет около 99 %. Для предотвращения нежелательной полимеризации используют ингибиторы: ГХ, п-МФ, ФТ.

Авторы работы [18] предлагают использовать в качестве катализатора переэтерификации гидроксид кальция или композицию хлорида лития с гидроксидом кальция (~20 % LiCl_2 и 80 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Количество данного катализатора составляет около 0,25 % (мас.) от загрузки реагентов. Реакцию переэтерификации проводят в течение 4 - 5 часов при температуре 110 - 120 °С при атмосферном давлении. Мольное соотношение метакрилат : гликоль составляет 1 : (5 - 10). В качестве ингибиторов предлагают использовать п-МФ, N,N – диэтилгидроксиламин, ТБК (0,005 - 0,5 % мас. от загрузки компонентов). Выход МОЭГМ составляет 96 %. Избыток ММА удаляют после проведения синтеза в тонкослойном испарителе, после чего продукт используют без дополнительной очистки.

Таблица 3 – Сводные данные синтеза ОЭГМА методом перееэтерификации

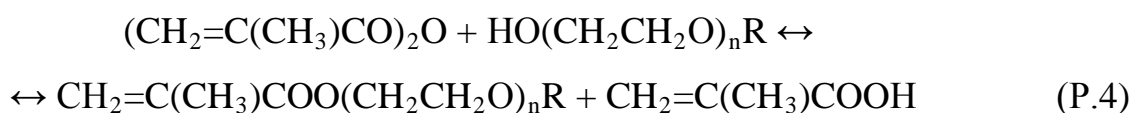
Сырье			Условия			Конверсия МОЭГ, %	Лит.
ММА : МОЭГ (в скобках указаны значения n МОЭГ)	Катализатор	Ингибитор	Давление, мм рт. ст.	t, °С	Время, ч		
5 : 1 (26)	Ацетилацетонат гафния	п-МФ	400	105 -115	2	99	[17]
5 : 1 (17)	Смесь хлорида лития и гидроксида кальция	п-МФ, ДЭГА, ТБМФ	атм.	110-118	4,5	-	[18]
4,9 : 1 (17)	Гидроксид кальция	п-МФ, ДЭГА, ТБМФ	атм.	113-122	3,75	-	
20 : 1 (45)	Ацетилацетонат циркония	п-МФ, ТБМФ	атм.	106-107	3	100	[19]
15 : 1 (45)	Карбонат церия	п-МФ, ТБМФ	атм.	100-120	6	98	
15 : 1 (45)	Ацетилацетонат лития	п-МФ, ТБМФ	атм.	100-120	11	78	
4 : 1 (30)	Фосфат калия	п-МФ	230	75-95	4	-	[20]
13,5 : 1 (30)	Фосфат калия	п-МФ	440	82-83	7	-	
5 : 1 (11)	Фосфат калия	п-МФ	230	75-95	7	-	
12 : 1 (21)	Фосфат калия	п-МФ	300	70-75	3	-	

В работе [19] в качестве катализаторов предложены ацетилацетонаты циркония, лития, кальция, дибутилоловооксид, карбонат церия. Указанные соединения могут использоваться отдельно или в сочетании друг с другом. Перед загрузкой катализатора проводят осушку реакционной смеси. Воду отгоняют в виде азеотропа с метилметакрилатом при атмосферном давлении до достижения температуры в парах 100 °С. После осушки загружают катализатор и проводят переэтерификацию под атмосферным давлением, при температуре 110 - 120 °С. В качестве ингибиторов используют ТБК и п-МФ.

Авторы [20] в качестве катализатора используют фосфат калия в количестве 1,5 - 6,0 % мол. от гликоля. Реакцию переэтерификации проводят при пониженном давлении и температуре 70 – 90 °С. Соотношение ММА : МОЭГ составляет (5 - 13,5) : 1. Во время переэтерификации происходит отгонка легкокипящих компонентов, которые конденсируются, и большая часть конденсата возвращается в реактор соотношением 25 к 1.

Сводные данные по синтезу МОЭГМ методом переэтерификации представлены в таблице 3. Анализ таблицы показывает, что для проведения реакции переэтерификации требуется больший избыток метилметакрилата по сравнению с метакриловой кислотой. Одним из недостатков процесса переэтерификации является необходимость улавливания отгоняемого легкокипящего азеотропа метилметакрилата и метанола, имеющего низкую температуру кипения.

Кроме реакций этерификации и переэтерификации, в литературе для получения МОЭГМ предложено также использовать взаимодействие соответствующего гликоля с ангидридом метакриловой кислоты.



Реакцию проводят при температуре 80 - 90 °С в присутствии катализаторов и ингибиторов полимеризации. В патенте [21] в качестве катализаторов описаны кислоты Бренстеда (серная кислота, алкил- или арилсульфокислоты), кислоты Льюиса (BF_3) и амины (метилимидазол, диэтиламин, триэтиламин), взятые в

концентрации 0,1 - 5 % мас. Выходы целевого мономера составили 96 - 98 %. В патенте [22] описан способ получения МОЭГМ по реакции (Р.4) без катализатора, в качестве ингибиторов предлагаются ФТ, ГХ, п-МФ и стерически затрудненные фенолы. Избыток метакрилового ангидрида по отношению к гликолю составляет (2 - 4) к 1, достигнут выход МОЭГМ 95 %. В патенте [23] реакцию МОЭГ с метакриловым ангидридом проводят в присутствии основных катализаторов, таких как моно- и двухвалентные оксиды металлов, гидроксиды, карбонаты и гидрокарбонаты. Начальный избыток ангидрида составляет 5 – 10 % мол., необходимым условием проведения процесса является тщательная осушка исходного гликоля. В качестве ингибиторов полимеризации используют ТБК и 4-гидрокси-N,N-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил. Достигнутый выход целевого мономера составляет 98 %.

В патенте [24] предложен упрощенный вариант данного способа получения МОЭГМ. Для этого на первой стадии проводят оксиэтилирование смеси спирта и алкоголята щелочного металла. На второй стадии проводят взаимодействие полученного продукта (без его предварительной очистки) с метакриловым ангидридом. При соотношении ангидрид : гликоль (1 – 3) : 1, температуре 90 °С и в присутствии ингибиторов полимеризации (п-метоксифенола совместно с дитретбутилкрезолом и 4-гидрокси-N,N-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксилом) достигнут выход МОЭГМ 97 %.

Для получения акриловых аналогов МОЭГМ – метоксиолиго-(этиленгликоль)акрилатов (МОЭГА) в литературе предложен метод этерификации избытка акриловой кислоты при температуре 90-95 °С без растворителя в присутствии п-толуолсульфокислоты [25, 26]. В работе [26] подробно изучено влияние соотношения реагентов, температуры, молекулярной массы МОЭГ и количества катализатора на достигаемую конверсию. В оптимальных условиях максимальная конверсия для МОЭГ-25 составила 90,2 %.

В целом, по стоимости, доступности сырья и достигаемым результатам методы этерификации и переэтерификации являются предпочтительными, причем каждый из них имеет свои преимущества и недостатки. При этерификации можно

использовать доступные и дешевые кислотные катализаторы, однако последующее выделение МОЭГМ затруднено. Метод переэтерификации характеризуется простотой выделения готового продукта, но требует селективных катализаторов.

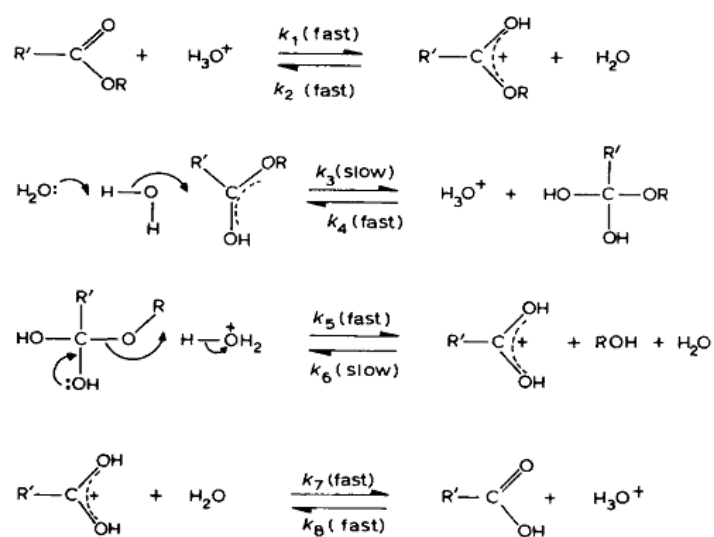
Выбор метода синтеза МОЭГМ или МОЭГА должен определяться в первую очередь направлением их дальнейшего применения и связанными с этим требованиями к указанным мономерам. В данной работе рассматриваются варианты использования метоксиолиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов (МОЭГМ и МОЭГА) для получения их сополимеров с (мет)акриловой кислотой или ее высшими эфирами. Такие эфиры легко синтезируются этерификацией (М)АК высшими спиртами. Поэтому в качестве метода синтеза МОЭГМ и МОЭГА выбрана этерификация, а непрореагировавшая (мет)акриловая кислота используется на следующих стадиях в качестве сомономера при сополимеризации или в качестве сырья для синтеза высших алкил(мет)акрилатов и дальнейшего использования смеси этих мономеров с МОЭГМ или МОЭГА.

1.2 Закономерности гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот

Олиго(этиленгликоль)метакрилаты относятся к группе водорастворимых сложных эфиров метакриловой кислоты, и их применение в большинстве случаев связано с водными растворами. Хорошо известно, что сложные эфиры карбоновых кислот в водной среде могут подвергаться реакции гидролиза, которая катализируется кислотами или основаниями. Во многих случаях (со)полимеризацию МОЭГМ проводят в водных растворах в присутствии кислот и оснований, которые могут использоваться в качестве регуляторов рН или в качестве сомономеров (например, применяются акриловая или метакриловая кислота [27, 28], 2-акриламидо-2-метилпропан-сульфо кислота (АМПСК) [29], N,N-диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМ) [30], N-(3-N,N-диметиламинопропил)метакриламидом (ДМАПМА) [31] и др.). Поэтому необходимо учитывать возможность протекания гидролиза МОЭГМ в процессах, где

используются водные растворы МОЭГМ в присутствии различных кислот и оснований.

Различные варианты гидролиза алкиловых эфиров насыщенных карбоновых кислот подробно изучены в литературе. Рассматривается девять возможных механизмов реакции гидролиза таких соединений [32-34]. Доказано, что наиболее часто гидролиз протекает по двум механизмам - с разрывом связи ацил-кислород – по механизму A_{AC2} (для кислотного гидролиза) и по механизму B_{AC2} (для щелочного гидролиза) [33-36]. Гидролиз по механизму A_{AC2} включает в себя первую стадию протонирования карбонильного атома кислорода. Протонирование поляризует карбонильную группу, стягивая электронную плотность с атома углерода, делая его более электрофильным и, тем самым, более активным при нуклеофильной атаке молекулой воды. Полный механизм представлен в работе [33] такими стадиями:

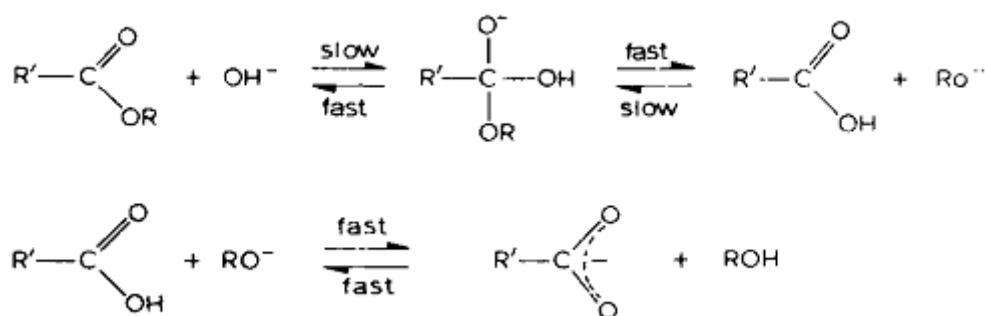


Константы скорости гидролиза эфиров, как правило, во много раз меньше, чем константы скорости их протонирования, поэтому обычно предполагают, что стадии протонирования и депротонирования не определяют скорость реакции гидролиза. Лимитирующей стадией является образование тетраэдрального интермедиата. Выражение общих скоростей гидролиза и образования эфира с помощью этого механизма достаточно сложно. С использованием теории стационарного состояния для тетраэдрального интермедиата скорость гидролиза эфира может быть записана [37]:

$$-\frac{d[E]}{dt} = \frac{k_3 k_5 [EH^+][H_2O]^2}{k_4 + k_5} = \frac{K'_w k_3 k_5 [E][H_3O^+][H_2O]}{K_a (k_4 + k_5)}, \quad (1)$$

где K'_w - константа диссоциации иона гидроксония. Таким образом, скорость реакции кислотного гидролиза зависит от концентраций эфира, воды и катализатора.

При основно-катализируемом гидролизе, протекающем по механизму B_{AC2} , происходит непосредственная нуклеофильная атака атома углерода карбонильной группы гидроксид-ионом. Механизм щелочного гидролиза представлен следующими стадиями [33]:



Указанные на этой схеме стадии являются формально обратимыми, но константа равновесия окончательного переноса протона настолько высока, что образование эфира в щелочных условиях не наблюдается. Кинетически важной является стадия распада тетраэдрального интермедиата. Скорость реакции подчиняется уравнению второго порядка, первому по эфиру и по гидроксид-иону. Как правило, щелочной катализ является более эффективным, чем кислый, поскольку нуклеофильность гидроксил-аниона выше нуклеофильности молекулы воды.

На реакционную способность сложных эфиров в реакции гидролиза могут значительно влиять электронные и стерические эффекты заместителей. Для кислотно-катализируемого гидролиза полярные эффекты ацильной и уходящей группы не сильно влияют на константу скорости гидролиза. Например, введение атома хлора в α положение этилацетата вызывает лишь небольшое снижение скорости гидролиза, катализируемого кислотой в водном ацетоне. Это снижение

меньше, чем эффект от введения метильной группы в том же положении [38]. Электронно-акцепторные заместители в уходящей группе несколько снижают константу скорости, но в целом кислотный гидролиз мало зависит от полярности уходящей группы [39]. Относительные скорости кислотно-катализируемого гидролиза определяются главным образом неполярными эффектами, из которых решающее значение имеет размер заместителей в непосредственной близости от реакционного центра. На практике стерический эффект заместителя может учитываться с помощью уравнения Тафта [38].

В отличие от реакции, катализируемой кислотой, щелочной гидролиз очень чувствителен к полярным эффектам заместителей как в ацильной, так и в уходящей группе. Эффекты полярных заместителей в щелочном гидролизе сложных эфиров хорошо известны. Так как скорость реакции в значительной степени определяется скоростью присоединения гидроксид-иона к карбонильной группе сложного эфира, то любой заместитель, который уменьшает электронную плотность у атома углерода карбонильной группы, увеличивает реакционную способность эфира. Например, введение атома хлора в α -положение ацильной группы значительно увеличивает константу скорости щелочного гидролиза [40]. Из-за сильного влияния электронных эффектов влияние стерического эффекта на скорость щелочного гидролиза не так заметно по сравнению с кислотным. Согласно Тафту [38], стерические эффекты заместителей одинаковы как при щелочном, так и при кислотном гидролизе, так как переходные состояния отличаются друг от друга наличием или отсутствием всего двух протонов.

Самой доступной количественной мерой оценки влияния заместителя на скорость реакции являются константы Гамета и Тафта [41, 42]. Скорость реакции описывается уравнением Гамета:

$$\ln\left(\frac{k}{k^0}\right) = \rho\sigma, \quad (2)$$

где k^0 и k – константы скорости соответственно базового (незамещенного) и замещенного соединения, ρ и σ – реакционная константа Гамета и параметр

заместителя. В более общей форме уравнение Гамета представляет собой линейную зависимость для свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G^\ddagger = m\Delta G_a + b, \quad (3)$$

где ΔG^\ddagger - свободная энергия активации, основанная на теории переходного состояния, ΔG_a - свободная термодинамическая энергия реакции. Уравнение (3) устанавливает связь между термодинамическими данными и кинетическими величинами для реакций, обладающих аналогичными механизмами, а также позволяет создать основу для структурно-реакционного взаимоотношения в рядах молекул.

Авторы работы [43] установили, что для катализируемого основанием гидролиза (мет)акриловых эфиров ((мет)акрилатов), линейная зависимость свободной энергии может быть описана на основе констант заместителей Тафта для уходящих спиртов, при этом влияние стерического эффекта в спиртовой части молекулы является незначительным. Однако для данного подхода были выделены две проблемы. Во-первых, линейная зависимость свободной энергии, основанная на константах заместителей, действительна только в пределах аналогичных структур, поэтому уравнение для метакрилатов априори не действует для акрилатов. Во-вторых, хотя многие значения заместителей описаны в литературе, отсутствие требуемой информации часто затрудняет общее использование указанного подхода.

Для предсказания скорости гидролиза эфиров были предложены различные методики. В работе [44] предсказаны константы скорости их щелочного гидролиза на основании данных ИК-спектроскопии. Коэффициент корреляции между измеренными и предсказанными значениями составил 0,941 ($R^2 = 0,887$) при описании экспериментов для 36 из общего списка 41 объекта исследования, т.е. при исключении данных для гидролиза 5 соединений. В работе [45] установлена взаимосвязь между константами скорости щелочного гидролиза акрилатов и метакрилатов с данными ЯМР-спектроскопии и с определенными теплотами образования. Установлено, что константа скорости щелочного гидролиза метакрилатов связана с химическим сдвигом β -углеродного атома в

спектре ЯМР ^{13}C линейным уравнением ($R^2 = 0.933$), в то же время для акрилатов такой зависимости не обнаружено. Была получена линейная корреляция между константой скорости и теплотами образования (как для метакрилатов, так и для акрилатов).

С быстрым развитием компьютерной техники и программного обеспечения молекулярно-орбитальные расчеты начали конкурировать с методиками, связанными с экспериментальным определением констант Гамметта. Показано [46, 47], что метод квантового топологического молекулярного подоби́я (QTSM) может успешно использоваться для предсказания скорости гидролиза.

Влияние состава растворителя на щелочной гидролиз сложных эфиров систематически изучен рядом авторов. Добавление менее полярного растворителя в воду обычно оказывает выраженное негативное влияние на скорость гидролиза [48, 49]. Уменьшение скорости реакции с уменьшением полярности среды связано с уменьшением диэлектрической проницаемости. График зависимости логарифма константы скорости $\log k$ от обратной величины диэлектрической проницаемости $1/D$ близок к линейному в широком диапазоне концентраций смесей воды с ацетоном, диоксаном и различными спиртами [48, 49]. Исключением из такого эффекта растворителя является щелочной гидролиз эфиров в водном диметилсульфоксиде и других биполярных апротонных растворителях. Скорость щелочного гидролиза в таких растворителях значительно выше, чем в воде, причем этот положительный эффект значительно больше, чем небольшие отрицательные эффекты при введении большинства других органических растворителей. Было предположено [50], что наблюдаемое увеличение скорости при добавлении апротонных растворителей может быть обусловлено не увеличением реакционной способности гидроксил-иона, а более эффективной сольватацией переходного состояния. Косвенным подтверждением этого являются результаты квантово-химических расчетов [51], которые показали, что по крайней мере одна молекула растворителя принимает активное участие в реакции гидролиза.

Гидролиз сложных эфиров может также катализироваться окса-анионами (такими, как формат-ион, ацетат-ион), аминами и другими нуклеофилами (такими, как цианид-, азид-, фторид-, нитрит-, сульфит- и тиолет-ионы) [33]. В зависимости от условий указанные соединения могут участвовать в нуклеофильном катализе или выступать в качестве общих оснований. Нуклеофильный катализ наблюдается для сложных эфиров с хорошо уходящей группой. Данные работы [52] по ацетат-катализируемому гидролизу замещенных фенилацетатов показывают, что вклад нуклеофильного катализа решающим образом зависит от уходящей группы. Нуклеофильный катализ имеет важное значение только тогда, когда основность уходящей группы не намного больше чем основность нуклеофила. Соответственно, общий основной катализ наблюдается в реакции гидролиза эфиров с плохо уходящей группой, например, при гидролизе эфиров простых алифатических спиртов. Такой катализ наблюдается для очень реакционноспособных эфиров, которые содержат электроноакцепторные заместители в ацильной группе.

В случае систем амин - сложный эфир обычно рассматривается получение N-замещенных амидов, и катализируемый аминами гидролиз эфиров преобладает в двух особых ситуациях. Третичные амины не могут давать амиды, но могут выступать в качестве нуклеофилов или общих оснований при гидролизе сложных эфиров, и кроме того, общий основной катализ гидролиза можно наблюдать в присутствии амина любого строения в том случае, если конкурирующие реакции (в частности аминолиз) протекают относительно медленно.

Особенности основного гидролиза алкиловых эфиров (мет)акриловой кислоты описаны в работах [43, 45, 53, 54], причем из-за низкой растворимости алкил(мет)акрилатов в воде реакция изучалась в бинарных водо-органических растворителях или при очень низких концентрациях мономерных эфиров в воде. Широко применяемыми водорастворимыми эфирами (мет)акриловой кислоты являются ДМАЭМ и N,N-диметиламиноэтилакрилат (ДМАЭА). Их гидролиз в водных растворах был изучен в работах [55-57]. В области концентраций 0,5 - 2,0 М гидролиз амино(мет)акрилатов наблюдается при $pH > 7$, в случае кватернизации

аминогруппы (т.е. для четвертичных солей аминометакрилатов) скорость гидролиза резко повышается. Увеличение концентрации ДМАЭМ выше 2,0 М приводит к резкому снижению скорости щелочного гидролиза, аналогичный эффект наблюдается при введении в систему катионных ПАВ. Скорость кислотного гидролиза солей ДМАЭМ также снижается с увеличением мономерной концентрации, но увеличивается при добавлении в раствор катионных и анионных ПАВ. На основании сравнения данных по гидролизу и вязкости растворов солей ДМАЭМ сделан вывод о пассивирующем действии ассоциации мономеров на скорость их гидролиза.

Для оксиэтилированных метакрилатов ранее было показано, что в нейтральной водной среде гидроксиалкил(мет)акрилаты и алкоксиэтилметакрилаты в разбавленных растворах в присутствии буферных добавок при 20 °С в заметной степени не гидролизуются, а в слабощелочной среде (рН 8.8) время полураспада (гидролиз 50 % мономерных молекул) составляет 12 дней для акрилата этиленгликоля, 40 дней для акрилата пропиленгликоля, 33 дня для 2-этоксиэтилметакрилата [43]. Изучен ферментативно катализируемый гидролиз бифункционального оксиэтилированного метакрилового эфира (тетраэтиленгликольдиметакрилата) [58]. В работе [59] показана связь между скоростью кислотного гидролиза 2-гидроксиэтилметакрилата и вязкостными характеристиками его водных растворов и предположено, что эта связь обусловлена ассоциацией мономеров.

Таким образом, систематически гидролиз оксиэтилированных метакрилатов с различной степенью оксиэтилирования в водных растворах ранее не изучался.

1.3 Основные направления использования олиго(этиленгликоль)метакрилатов

Олиго(этиленгликоль)метакрилаты являются перспективным классом мономеров, полимеры на основе которых находят все большее применение. В первую очередь это относится к МОЭГМ. Наличие метакрилоильного фрагмента

позволяет получать полимеры с помощью катионной, анионной, свободнорадикальной, контролируемой радикальной и других вариантов полимеризации [60]. Наиболее применимой является свободнорадикальная полимеризация, в которой ОЭГМ проявляют высокую реакционную способность.

Гомополимеры и сополимеры МОЭГМ в зависимости от длины оксиэтилированной цепочки в полиоксиэтилированных звеньях и других параметров, могут быть растворимы или не растворимы в воде и проявлять, благодаря амфифильности звеньев МОЭГМ, термочувствительные свойства, т.е. при определенных температурах и других условиях способны осуществлять обратимые конформационные и фазовые переходы. Изменяя строение метоксиолигоэтиленгликольметакрилатов, можно в широких пределах варьировать гидрофильно-гидрофобные свойства полимеров на их основе. Так, гомополимер МОЭГМ, содержащего одно оксиэтильное звено, проявляет лишь слабую гигроскопичность. Полимер МОЭГМ, содержащего два оксиэтильных звена становится водорастворимым, но имеет нижнюю критическую температуру растворимости (НКТР) всего 26 °С, полимер на основе МОЭГМ со значениями $n=8-9$ имеет значение НКТР около 90 °С, а поли(МОЭГМ) со значениями $n=10$ и более не обладают термочувствительными свойствами в водных растворах, т.к. они являются водорастворимыми вплоть до температуры кипения растворов [61, 62].

В работе [63] авторы на примере двух МОЭГМ с числом оксиэтилированных звеньев 2 и 6 - 7 показали, что, изменяя соотношения мономеров, можно получать полимеры с заданным значением НКТР с точностью 0,5 - 1 °С. Поэтому в последние годы термочувствительные («умные») полимеры на основе гомополимеров МОЭГМ активно исследуются во многих мировых научных центрах. Эти сополимеры сочетают в себе преимущества полиэтиленгликолей (биосовместимость, низкая токсичность, хорошая биодеструкция) и термочувствительных полимеров. Кроме того, они обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными полимерами на основе N-изопропилакриламида: отличная биогидрофобность при температуре ниже значений НКТР, отсутствие

гистерезиса при обратных фазовых переходах, биоинертные свойства (отсутствует специфическое взаимодействие с биологическими материалами) [64].

Сополимеры МОЭГМ с другими мономерами также могут обладать термочувствительными свойствами. Сополимеризация МОЭГМ с рядом ионогенных мономеров приводит к появлению рН-чувствительности получаемых полимеров. Авторы [62] исследовали стимул-чувствительные свойства сополимеров МОЭГМ с метакриловой кислотой. Для сополимеров МАК и МОЭГМ-9 (индексом в части литературы принято обозначать значения n олигоэтиленгликольметакрилатов) НКТР изменяется в пределах 20-90 °С в зависимости от состава сополимера. Сополимеры МАК и МОЭГМ-25 обладают стимул-чувствительными свойствами только при содержании звеньев МОЭГМ не более 40% моль. Фазовые переходы указанных сополимеров наблюдаются в кислой и нейтральной среде ($\text{pH} = 2, 5$ и 7) и отсутствуют в щелочной среде ($\text{pH} = 10$).

Термочувствительные полимеры на основе МОЭГМ могут использоваться в качестве гидрогелей. Авторы работы [65] с помощью контролируемой полимеризации по механизму АТРР получили сшитый терполимер МОЭГМ (с 2 и 9 звеньями в оксиэтилированной цепочки) и диметакрилата этиленгликоля. Значение НКТР сшитых сополимеров сравнимо с значениями их несшитых аналогов. Полученные гидрогели способны набухать при комнатной температуре, но при температуре выше НКТР набухание быстро исчезает. В работе [66] описан способ получения монодисперсных микрогелей на основе МОЭГМ с регулируемым диаметром в диапазоне 100-1000 нм. Позднее те же авторы разработали способ получения термочувствительных микрогелей типа «ядро-оболочка» [67]. Микрогели на основе МОЭГМ самоорганизуются в водной среде с образованием линейно-кристаллических структур, придающие растворам радужные цвета [66, 67]. Кроме того, эти коллоидные кристаллы могут быть стабилизированы межчастичной сшивкой, что позволяет получать стабильные фотонные гидрогели [68]. Исследования показали, что микрогели типа «ядро-

оболочка» также могут использоваться для контролируемого высвобождения лекарственного средства [69]. Лекарственные вещества, плохо растворимые в воде, удерживаются в гидрофобном ядре микрогеля и высвобождаются при переходе макромолекул от мицеллярной к раскрытой форме в условиях повышенных температур и изменения pH.

Благодаря низкой адсорбции белков и клеточной адгезии полиэтиленгликолевыми фрагментами, растет интерес к использованию МОЭГМ для создания биоактивных поверхностей. Поверхности, модифицированные полимерами МОЭГМ, препятствуют биологическому обрастанию [70, 71]. Эти поверхностные покрытия являются гидрофильными даже при высоких температурах и способны препятствовать белковой и клеточной адсорбции [72]. Антиобрастающие покрытия могут найти широкое применение в биосенсорах и имплантах [73-75]. В работе [76] предложено модифицировать гидрофобные акриловые интeрокулярные линзы ковалентной прививкой ОЭГМ к их поверхности. Полученные результаты показали, что на гидрофильно-модифицированной поверхности значительно уменьшилась адгезия тромбоцитов, макрофагов, а также их распространение и рост. В работе [77] проведено исследование физико-химических и биологических свойств поверхности полидиметилсилоксана (широко применяемого в протезных устройствах) , модифицированной прививкой ОЭГМ.

Термочувствительные полимеры ОЭГМ существенно расширили применение модифицированных поверхностей. С помощью измерения углов равновесного смачивания [78] методами нейтронной рефрактометрии [79] и атомно-силовой микроскопии [80] были доказаны термочувствительные свойства модифицированной поверхности. Эти измерения показали, что адгезионные свойства модифицированных полимерами МОЭГМ поверхностей заметно отличаются при температурах ниже и выше НКТР полимеров. Кроме того, термоиндуцированный переход для таких полимерных покрытий происходит быстро и обратимо. Таким образом, поверхности на основе термочувствительных полимеров ОЭГМ весьма перспективны для создания современных материалов. В

частности, они могут быть использованы для контролируемой биоадгезии [81]. Например, в работе [82] показано, что на поверхности, модифицированной сополимером МОЭГМ, происходит почти количественное отсоединение фибропластов. ОЭГМ-модифицированный кремнезем может использоваться для стероид- и белковой хроматографии [83]. Термочувствительные стационарные фазы позволяют проводить быстрое и эффективное разделение при изократическом элюировании в высокоэффективной жидкостной хроматографии. В работах [84, 85] было продемонстрировано, что поверхностные «щеточки» на основе МОЭГМ могут быть использованы для создания умных антибактериальных поверхностей.

Описанные выше термочувствительные свойства гомо- и сополимеров МОЭГМ и новые перспективные направления применения таких полимеров напрямую связаны с амфифильным характером этих мономеров. Амфифильные свойства МОЭГМ ранее не изучались, поэтому исследования в данном направлении, важные для практического применения олигоэтиленгликольметакрилатов разного строения, стали частью представляемой диссертации.

Кроме термочувствительных сополимеров МОЭГМ, имеющих ограниченную растворимость в воде широкое применение нашли полимеры на основе МОЭГМ с высокой степенью оксиэтилирования, которые хорошо растворимы в воде. В промышленности сополимеры МОЭГМ с (мет)акриловой кислотой, малеиновом ангидридом и другими гидрофильными мономерами в больших масштабах используются в качестве высокоэффективных пластифицирующих добавок в бетоны [86, 87]. Основное назначение таких добавок - увеличение подвижности бетонной смеси или снижение ее водосодержания, что обеспечивает уменьшение энерго- и трудозатрат при укладке бетона в монолитные строительные конструкции, сборные железобетонные изделия и способствует интенсификации технологического цикла, повышению качества бетонных материалов. Применяемые как пластификаторы, сополимеры ОЭГМ имеют гребенчатую структуру и состоят из

цепи, содержащей карбоксильные группы, и боковые алкиленоксидные ответвления различной молекулярной массы. Звенья карбоновых кислот в основной цепи сополимера, обеспечивают наличие анионного заряда и «отвечают» за адсорбционную способность пластификатора. Длинные боковые полиоксиэтиленовые цепи в макромолекулах отвечают за стабилизацию и диспергирование цементных частиц в подвижной смеси (по механизму, называемому «пространственным эффектом»). Авторами [88] показано, что длина боковых цепей оксиэтилированного метакрилата влияет на скорость гидратации цемента и, следовательно, на рост механической прочности готового бетона. При добавлении в бетон полимерного пластификатора полученного, на основе ОЭГМ с высокой молекулярной массой 4468 (число оксиэтильных звеньев $n=100$), отверждение цемента происходит очень быстро, даже в неблагоприятных климатических условиях. Для сохранения подвижности бетонной смеси на протяжении длительного времени (1 час и более) используют пластификаторы, полученные на основе ОЭГМ со средней молекулярной массой в пределах 1000 - 2000 ($n = 23 - 45$) [89, 90].

Для улучшения диспергирующей способности пластификаторов в их состав вводят сульфосодержащие звенья, например, метилсульфоната натрия [91]. В работе [29] в качестве пластификатора предложен сополимер ОЭГМ с АМПСК. Одним из новых направлений в повышении эффективности пластификаторов является создание сшитых макромолекул. Сшитые поликарбоксилаты за счет регулирования скорости их гидролитического расщепления позволяют длительное время поддерживать подвижность бетонной смеси, поскольку количество активного продукта постоянно подпитывается при переходе основного продукта в нормальные поликарбоксилатные пластификаторы [88, 92]. Другим методом увеличения продолжительности действия пластификатора является замена части карбоксильных звеньев на неионогенные, которые способны гидролизироваться в щелочной среде с высвобождением карбоксильной группы. Чаще всего для этого используют акриламид [93] или метилакрилат [94]. Выбирая типы мономеров и их соотношение, можно в широких пределах

регулировать ионный заряд в макромолекуле, количество сшивок, молекулярную массу, количество и длину боковых оксиэтильных цепей. Это позволяет создавать сополимеры с заданными свойствами в зависимости от предполагаемой области применения пластификаторов.

Одним из потенциально перспективных направлений использования ОЭГМ является получение материалов с изменяющимся фазовым состоянием, применяемых для сохранения тепловой энергии. Так в работе [95] полимеризацией в массе получены гомополимеры МОЭГМ со средней молекулярной массой 1100 и 2080. Указанные образцы имеют хорошую термическую стабильность и высокое значение энтальпии фазового перехода.

Растет интерес к использованию МОЭГМ для получения суперабсорбентов. Так, в работе [27] получен сшитый сополимер частично нейтрализованной акриловой кислоты и МОЭГМ с молекулярной массой 475. Введение МОЭГМ снижает температуру стеклования полимера и позволяет уменьшить содержание остаточных мономеров в процессе их выделения, что является ключевым параметром при использовании суперабсорбентов в гигиенических целях. Однако увеличение содержания МОЭГМ ведет к уменьшению количества и скорости адсорбции воды. В работе [28] предложен солеустойчивый суперабсорбент, получаемый обратнo-суспензионной полимеризацией частично нейтрализованной акриловой кислоты, акриламида и МОЭГМ с молекулярной массой 2080. Зависимость абсорбционной способности суперабсорбента от массовой доли МОЭГМ проходит через максимум (39,4 % мас.). Показано также, что МОЭГМ в ходе полимеризации выступает в роли содиспергатора, повышая качество получаемых продуктов.

Одним из перспективных направлений является получение органорастворимых сополимеров ОЭГМ с гидрофобными мономерами, которым полярные оксиэтильные фрагменты могут придавать диспергирующие, адгезионные и другие свойства. В частности органорастворимые сополимеры ОЭГМ и высших алкил(мет)акрилатов предложены в качестве вязкостно-диспергирующих присадок к моторным маслам [96-99]. Однако широких

исследований по получению, исследованию свойств и применению органорастворимых сополимеров ОЭГМ пока не проводилось.

Таким образом, олиго(этиленгликоль)(мет)акрилаты являются широко применяемыми мономерами, при этом во всем мире динамично развивается разработка новых эффективных материалов на их основе. В данной работе поставлена задача разработки комплексной технологии, предусматривающей синтез МОЭГМ и МОЭГА и получение конечных продуктов на их основе – эффективных пластификаторов для цементных композиций и присадок для нефтепродуктов.

2 Экспериментальная часть

2.1 Характеристика исходных веществ

Акриловая кислота	ТУ 2431-001-52470063-2002
Метакриловая кислота	ТУ 2431-027-55856863-2003
МОЭГ (ММ 750)	ТУ 2483-013-71150986-2009 с изм. 1
МОЭГ (ММ 1000)	ТУ 2483-013-71150986-2009 с изм. 1
МОЭГ (ММ 2000)	фирмы «Clariant»
Гидрохинон	ГОСТ 19627-74
Фенотиазин, ч	ТУ 6-06-08-886-82
п-Метоксифенол, ч	ТУ 6-09-1248-76
Толуол, ч.д.а.	ГОСТ 5789-78
Циклогексан, ч.д.а.	ТУ 2631-029-44493179-99 с изм. 1,2
Гексан, ч.д.а.	ТУ 2631-003-05807999-98
ОЭГМ марки Bisomer PEM 6LD	фирмы «Cognis»
МОЭГМ марки Bisomer MPEG 350 MA	фирмы «Cognis»
МОЭГМ марки Bisomer MPEG 550 MA	фирмы «Cognis»
МОЭГМ марки Bisomer S10W	фирмы «Cognis»
МОЭГМ марки Bisomer S20W	фирмы «Cognis»
Серная кислота, ч.д.а.	ГОСТ 4204-77
п-Толуолсульфокислота, ч	ТУ 6-09-3668-77
Алкилбензолсульфокислота марки А	ТУ 2481-015-71150986-2011 с изм. 1-3
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
АМПСК	CAS 15214-89-8
ДМОА	CAS 108-01-0
Гидроксид натрия, х.ч.	ГОСТ 4328-77
Хлорид натрия, ч.д.а.	ГОСТ 4233-77
Персульфат аммония, х.ч.	ГОСТ 20478-75
Сульфит натрия, ч.д.а.	ГОСТ 195-77

Соляная кислота, х.ч.	ГОСТ 3118-77
Тиогликолевая кислота	CAS 68-11-1
Аллилхлорид	ТУ 6-01-753-77
Аллилсульфонат натрия	CAS 2495-39-8
Металлилсульфонат натрия	CAS 1561-92-8
Неонол АФ 9-12	ТУ 2483-077-05766801-98
Disponil AES 60 IS	фирмы «Cognis»
Этилацетат, ч.д.а.	ГОСТ 22300-76
ВЖС марки Nafol 16-20	Фирмы «Sasol»
2,2-азоизобутиронитрил, ч.	ТУ 6-09-3840-74
Додeciламин	Фирмы «Aldrich»
Присадка марки «Viscoplex 9-303»	Фирмы «Evonic»
4,4'-Азобис(4-цианпентановая кислота)	Фирмы «Aldrich»

2.2 Методики проведения экспериментов

2.2.1 Методика синтеза МОЭГМ и МОЭГА

Синтез проводили на установке, состоящей из 4-горлового реактора, снабженного мешалкой с гидрозатвором, термометром, насадкой Дина-Старка, капилляром для подачи воздуха.

Реакцию проводили при температуре 60 - 130 °С, соотношении (М)АК : МОЭГ (1 – 10) :1, в качестве катализаторов использовались серная кислота, п-ТСК и АБСК. При исследовании кинетических закономерностей этерификацию проводили без растворителя и в присутствии толуола (без отгона азеотропа вода-растворитель). При оптимизации условий синтеза МОЭГМ и МОЭГА этерификацию (мет)акриловой кислоты проводили в присутствии толуола и циклогексана, растворитель брали в количестве от 10 до 50 % от массы спирта и кислоты. В ходе реакции образующуюся воду отгоняли в виде азеотропа с растворителем, после расслоения которого нижний водный слой собирался в насадке Дина-Старка, верхний толуольный слой возвращался в реактор. В качестве ингибиторов использовали гидрохинон, фенолтиазин, дифениламин и п-метоксифенол.

Навески исходных веществ загружали в реактор, включали перемешивание и нагревали до заданной температуры, после чего в реактор загружался катализатор. О степени протекания реакции судили по изменению кислотного числа, хроматографическим методом находились остаточное содержание растворителя и метакриловой кислоты, по разнице этих анализов рассчитывали степень полимеризации.

2.2.2 Методика проведения гидролиза МОЭГМ и ЭГМ

Гидролитическую устойчивость МОЭГМ и ЭГМ изучали при температуре 20 – 80 °С и их концентрации в водных растворах 10 – 90 % масс. Для исключения реакции радикальной полимеризации в реакционные смеси добавляли гидрохинон (0,4 % мас.). Взвешенное количество эфира, воды, кислоты

(основания) тщательно перемешивали в пробирке, отбирали пробу для анализа исходной смеси, далее смесь термостатировали при заданной температуре. Протекание реакции гидролиза контролировали по изменению кислотного числа.

2.2.3 Методика синтеза аллилсульфоната натрия

Синтез аллилсульфоната натрия (АСН) осуществляли взаимодействием аллилхлорида (АХ) с водным раствором сульфита натрия (СН). Синтез проводили в реакторе, снабженном водяной рубашкой и термометром. Перемешивание осуществляли с помощью магнитной мешалки. Для предотвращения потерь аллилхлорида в результате испарения синтез осуществляли в закрытом реакторе под давлением паров. Процесс проводили при интенсивном перемешивании реакционной смеси при температуре 20 - 40 °С в течение 2 - 4 ч. Начальная концентрация СН в водной фазе составляла 19,4 % мас., соотношение АХ : СН = 1,0 : 1,1 (кроме особо оговоренных случаев), концентрация ПАВ 0,01- 0,10 % мас. по отношению к водной фазе.

Содержание СН в водной фазе находили йодометрическим титрованием, содержание С=С-связей методом бромид-броматного титрования. Образование аллилового спирта при проведении реакции (1) контролировали с помощью газовой хроматографии. Выход АСН определяли с помощью жидкостной хроматографии.

2.2.4 Методика синтеза гиперпластификаторов для цементных композиций

Синтез гиперпластификаторов проводили в круглодонном реакторе, снабженном механической мешалкой, термометром и обратным холодильником. Сополимеризацию МОЭГМ с (мет)акриловой кислотой и АСН проводили при температуре 70 °С, дополимеризацию остаточных мономеров при 80 °С. Начальная концентрация мономеров составляла 35 % мас., концентрация инициатора 6 % мол. от загруженных мономеров. В качестве инициатора использовали персульфат аммония. Навеску исходных мономеров, воды и

регулятора молекулярной массы (ТГК) загружали в реактор и перемешивали. Перед проведением полимеризации исходную смесь продували азотом в течение 30 минут для удаления растворенного кислорода. После окончания продувки реактор помещали на глицериновую баню. При достижении 70 °С вводили первую порцию инициатора в виде 20%-ного водного раствора. При данной температуре реакцию выдерживали в течение 3 часов, каждый час вводили порцию инициатора (по 2 % мол. в каждой порции). На этом заканчивалась стадия полимеризации, температуру поднимали до 80 °С и проводили дополимеризацию в течении 2 часов, по истечении первого часа вводили дополнительное количество инициатора (0,2 % мас. от мономеров). Полученный раствор полимера охлаждали до 30 °С и нейтрализовали концентрированным раствором щелочи.

2.2.5 Методика синтеза присадок для депарафинизации масляных фракций

В первом варианте присадки получали сополимеризацией промышленных образцов ОЭГМ с высшими алкил(мет)акрилатами. Получение алкил(мет)акрилатов высших жирных спиртов (ВЖС) проводили этерификацией (мет)акриловой кислоты фракцией спиртов Nafol 16-20. Избыток (мет)акриловой кислоты по отношению к ВЖС составлял 3 % мол. Этерификацию проводили при температуре 120 - 130 °С. В качестве растворителя использовали толуол (30 % мас.), в качестве катализатора – п-ТСК (1 % мас.). Для предотвращения реакции полимеризации использовали гидрохинон (0,2 % мас.). Полученную кислую реакцию массу при температуре 40 - 50 °С промывали 5 %-ным водным раствором щелочи для удаления непрореагировавшей кислоты, катализатора и ингибитора. Верхний органический слой отделяли от водного слоя и выдерживали над хлористым кальцием. Полученный раствор алкил(мет)акрилатов в толуоле (эфиризат) использовали на следующей стадии полимеризации. При необходимости к эфиризату добавляли сомономер. Перед полимеризацией исходный раствор мономеров продували азотом в течение 30

минут. Полимеризацию проводили при температуре 90 °С. В качестве инициатора использовали 2,2-азоизобутиронитрил (0,5 % мас. от мономеров). Инициатор загружался тремя порциями с интервалом в 1 час.

Во втором варианте для получения исходной мономерной смеси использовали метод двухступенчатой этерификации. На первом этапе проводили этерификацию (мет)акриловой кислоты, взятой в избытке, метоксиолигоэтиленгликолями. На втором этапе проводили этерификацию непрореагировавшей на первой стадии (мет)акриловой кислоты спиртами Nafol 16-20. К полученной после первой стадии кислой реакционной массе добавляли ВЖС и толуол. Вторую стадию этерификации проводили при 130 °С. Реакционную массу, полученную после второй стадии, нейтрализовывали додециламином (использовали 3 %-ный избыток по отношению к остаточным кислотным группам). Нейтрализованный эфиризатор использовали для полимеризации. Условия полимеризации аналогичны первому варианту получения присадок.

2.2.6 Исследование сополимеризации акриловой кислоты и МОЭГМ-23

Сополимеризацию АК и МОЭГМ-23 проводили в воде при суммарной концентрации мономеров 35 % мас. и температуре 60 °С. Начальные мольные соотношения АК : МОЭГМ-23 составляли от 95 : 5 до 10 : 90. В качестве инициатора использовалась натриевая соль 4,4'-азобис(4-цианпентановой кислоты) (НАЦК), концентрация которой составляла 0,5 - 1,0 % мол. от общего количества мономеров. Для снижения молекулярной массы синтезируемых полимеров и их водорастворимости вводилась ТГК, концентрация которой составляла 0,8 % мас. от суммы мономеров. Перед началом полимеризации мономерную смесь продували азотом для удаления растворенного кислорода. Для определения составов сополимеров при мономерных конверсиях менее 10 % методом жидкостной хроматографии определялись текущие концентрации сомономеров, что позволяло вычислить расход каждого из них.

2.3 Методы анализа

2.3.1 Определение общего содержания кислотных (щелочных) групп

Определение общего содержания кислотных (щелочных) групп в пробах проводили их растворением в воде и титрованием 0,1 N раствором гидроксида натрия (соляной кислоты) с использованием смешанного индикатора, состоящего из равных объемов 0,1 %-ных растворов бромтимолового синего и фенолового красного в 20 %-ном этиловом спирте (переход окраски при рН = 7,5)

Расчет проводили по формуле:

$$C = \frac{V \cdot N \cdot K}{1000 \cdot g}, \quad (4)$$

где C – суммарная кислотность (щелочность), моль/г; V - объем 0,1 N раствором гидроксида натрия (соляной кислоты), пошедшего на титрование пробы, мл; N – нормальность раствора гидроксида натрия (соляной кислоты); K - поправочный коэффициент к нормальности; g - навеска вещества.

2.3.2 Методика газовой хроматографии

Анализ продуктов реакции проводили на хроматографе Хромос ГХ-1000 с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке VertiBond 1701 (длина – 30 м, внутренний диаметр – 0.25 мм, толщина пленки – 0.25 мкм).

2.3.3 Методика жидкостной хроматографии

Анализ продуктов реакции проводили на хроматографе Хромос ЖХ-301 со спектрофотометрическим детектором. При определении концентрации МАК и АСН использовалась колонка Perkin Elmer Amino Sil-X-1 0.46 × 25 см, элюент – смесь воды, триэтиламина (1 об%) и фосфорной кислоты, добавленной до достижения рН 3. При определении концентрации ОЭГМ использовалась колонка Luna CN 0.46 × 25 см, элюент – смесь воды и ацетонитрила (20 об%).

2.3.4 Определение гидроксильного числа

Гидроксильное число определяли по ГОСТ 23018-90 «Спирты синтетические жирные первичные. Метод определения гидроксильного числа»

Гидроксильное число определяли по формуле:

$$ГЧ = \frac{(V_x - V) \cdot K \cdot 19.999}{g} - КЧ, \quad (5)$$

где V - объем 0.5 N водного раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование анализируемого спирта, мл; V_x - объем 0.5 N водного раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование в контрольном опыте, мл; K - поправочный коэффициент водного раствора гидроокиси натрия; 19.999 - масса гидроокиси натрия, соответствующая 1 см³ водного раствора гидроокиси натрия концентрации точно 0.5 моль/дм; g - масса навески анализируемой пробы, г; $КЧ$ - кислотное число анализируемого спирта, определяемое по ГОСТ 22386, мг КОН/г.

2.3.5 Методика бромид-броматного титрования

Навеску анализируемого вещества помещали в колбу с 25 мл воды, приливали 25 мл 0,1 N раствора бромид-бромата, 10 мл концентрированной соляной кислоты, колбу закрывали. Смесь выдерживали в темном месте без солнечного света 15 минут, после чего добавляли 10 мл раствора йодистого калия и титровали 0,1 N раствором тиосульфата натрия до исчезновения желтой окраски. Аналогичным образом проводили холостой опыт.

Расчет концентрации двойных связей проводили по формуле

$$C_{дв} = \frac{(V_x - V_p) \cdot N \cdot K}{2000 \cdot g}, \quad (6)$$

где V_x , V_p – объем 0,1 N раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование холостой и рабочей проб соответственно, мл; K – поправочный коэффициент к нормальности; N – нормальность раствора тиосульфата натрия; g – навеска вещества, г.

2.3.6 Методика йодометрического определения сульфита натрия

В коническую колбу для титрования вносили пробу мономерной массы приблизительно 0,2 г, взвешенную с точностью до четвертого знака после запятой, затем добавляли 25 мл 0,1 N раствора йода и 2,5 мл глицерина. Колбу закрывали пробкой, сразу же перемешивали до полного растворения препарата, через 5 минут быстро прибавляли 5 мл 25% раствора соляной кислоты и оттитровывали избыток йода раствором тиосульфата натрия, прибавляя в конце титрования раствор крахмала.

Одновременно в таких же условиях титровали контрольный раствор с такими же количествами применяемых реактивов.

Массовую долю безводного сернисто-кислого натрия в процентах вычисляли по формуле:

$$C_{CH} = \frac{(V_X - V_P) \cdot 0.006302 \cdot K}{g} \cdot 100\% , \quad (7)$$

где V_X , V_P – объем 0,1 N раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование холостой и рабочей проб соответственно, мл; K – поправочный коэффициент к нормальности; N – нормальность раствора тиосульфата натрия; g – навеска вещества, г.

2.3.7 Определение поверхностного натяжения

Прибор для измерения поверхностного натяжения представлен на рис.1. Перед началом работы с помощью винтового зажима регулировали скорость истечения жидкости из сталагмометра так, чтобы каждая из пяти последних капель образовывалась в течение 3-4 секунд. В чистую сухую емкость, взвешенную на аналитических весах, отбирали 20-30 капель исследуемой жидкости и повторно взвешивали. После этого определяли среднюю массу одной капли. Поверхностное натяжение рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{mg}{2\pi r} \quad (8)$$

где m – масса одной капли, g – ускорение свободного падения, r – радиус капилляра.

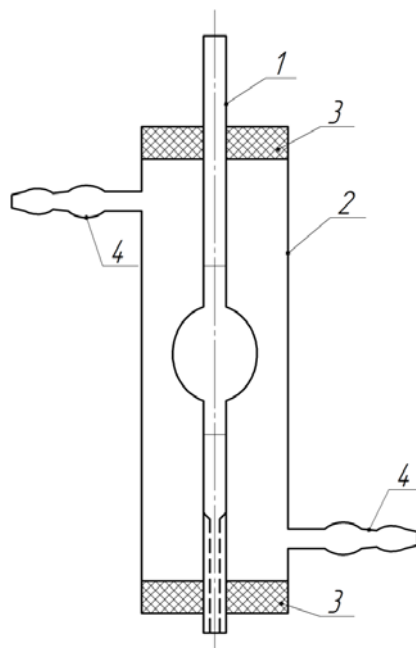


Рисунок 1 - Прибор для определения поверхностного натяжения. 1 – сталагмометр, 2 – стеклянная рубашка, 3 – резиновая пробка, 4 – патрубок

Для получения точного значения радиуса капилляра проводили измерения жидкости с известным поверхностным натяжением. Систематическая ошибка данного метода не превышает двух процентов.

2.3.8 Определение межфазного натяжения и свободной энергии адсорбции на границе фаз

Метод заключается в измерении объема капли водной фазы, образованной на конце вертикальной капиллярной трубки в момент ее отрыва от трубки при взаимодействии с органической фазой. Измерения проводили в соответствии с ГОСТ 50097-92 «Вещества поверхностно-активные. Определение межфазного натяжения. Метод объема капли».

Межфазное натяжение между двумя жидкими фазами определяли при равномерном распределении массы капли с силой межфазного натяжения,

поддерживающей ее, и с применением коэффициента корреляции. Межфазное натяжение, выраженное в миллиньютонах на метр, вычисляли по формуле:

$$\gamma = \frac{V \Delta e g}{2 \pi r f}, \quad (9)$$

где V – объем падающей капли, см^3 ; Δe – различие в плотности между двумя жидкими фазами, при температуре определения; g – ускорение свободного падения, равное $9,81 \text{ м/с}^2$; r – наружный радиус используемой капиллярной трубки, см ; f – коэффициент коррекции.

Для определения стандартной свободной энергии адсорбции на границе фаз использовалась формула [100]:

$$\Delta f_{\text{АДС}} = \ln \left[1 + \frac{\alpha}{RT\tau} \right], \quad (10)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура эксперимента, К ; τ – толщина пленки (принята равной $0,6 \text{ мм}$ [100]); α – производная межфазного давления $\gamma^0 - \gamma$ по концентрации C :

$$\alpha = \left(\frac{\gamma^0 - \gamma}{C} \right)_{C \rightarrow 0}, \quad (11)$$

где γ^0 – межфазное натяжение на границе вода-гексан в отсутствие мономера, мН/м ; γ – межфазное натяжение на границе вода-гексан в присутствии мономера, мН/м .

2.3.9 Определение кинематической вязкости

Кинематическую вязкость определяли с помощью вискозиметра ВПЖ-2 (ГОСТ 10028) с диаметром капилляра $0,56 \text{ мм}$.

2.3.10 Определение коэффициента распределения и свободной энергии распределения

Для определения коэффициентов распределения мономеров в системе вода-гексан ($1 : 1 \text{ об.}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$) приготовленные смеси выдерживались в течение 1-2 суток

до достижения постоянных концентраций мономеров в фазах. Для определения концентрации ОЭГМ применялась жидкостная хроматография.

Значения свободной энергии распределения рассчитывали по формуле [100]:

$$\Delta f_{РАСП} = \ln P, \quad (12)$$

где коэффициент распределения P является отношением равновесных концентраций мономера в воде и гексане.

2.3.11 ЯМР-спектроскопия

^1H и ^{13}C ЯМР-спектры были записаны при 25 °С на спектрометре Agilent DD2 400, работающем в резонансных частотах на 400 и 100 МГц для ^1H и ^{13}C соответственно. В качестве растворителя использовали D_2O , в качестве внутреннего стандарта - CD_3CN .

2.3.12 ИК-спектроскопия

Спектры ИК-Фурье были записаны с разрешением 1 см^{-1} на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1, было сделано 20 сканирований. Спектры растворов мономеров в D_2O были измерены с помощью метода капли жидкости зажатой между пластинами селенида цинка.

2.3.13 Измерение пластифицирующей способности по методу мини-конуса

Измерение основано на определении расплыва цементной пасты под действием силы тяжести при температуре воздуха $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Соприкасающиеся с цементной пастой поверхности мини-конуса предварительно очищали и помещали в него смесь 100 г цемента, 35 мл воды и водного раствора гиперпластификатора. Во время заполнения производили штыковку стеклянной палочкой и убирали излишки раствора с конуса, оставляя уровень вровень с верхними краями мини-конуса.

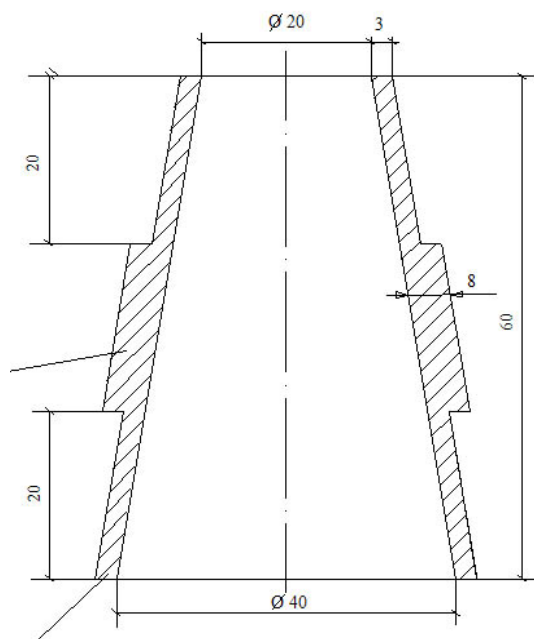


Рисунок 2 - Мини-конус.

Затем конус плавно снимали с отформованной смеси и после полного ее оседания под собственной массой, замеряли диаметр расплыва цементного пятна. Проводили не менее четырех измерений в разных направлениях и вычисляли среднее арифметическое полученных результатов. Общее время от заполнения конуса до измерения диаметра расплыва составляло не более пяти минут. За окончательный результат измерения принимали среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений, отличающихся не более чем на 12,5 % от большего значения.

2.3.14 Методика тестирования присадок для повышения эффективности депарафинизации масляных фракций

Тестовые испытания эффективности образцов присадок проводились на рафинатах селективной очистки масляных фракций - вязкой фракции производства ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» (ВФА) и средневязкой фракции ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» (СВФЛ), имеющих температуры застывания (T_3) соответственно 34 °С и 31 °С. Индекс вязкости (ИВ) масел определяли в соответствии с ГОСТ 25371-97, значения T_3 масел по ГОСТ 20287-91, значения температуры плавления ($T_{пл}$) парафиновых

гачей по ГОСТ 4255-75. Оценку эффективности полимеров в качестве присадок для депарафинизации масел проводили с использованием металлической воронки с фильтрующим элементом и рубашкой для охлаждения. Заданная температура в рубашке воронки поддерживалась циркуляцией хладагента, охлаждаемого в криостате. Дно воронки выполнено в виде металлической сетки, на которую укладывается фильтровальная бумага. Смесь 50 г исходного масляного сырья, 200 г растворителя (смесь метилэтилкетона и толуола в соотношении 1:1) и полимерной присадки (0,1 % мас. от масляной фракции), нагревали при температуре 70 °С и перемешивании до полного растворения присадки. Полученный раствор переносили в воронку и охлаждали до температуры депарафинизации (-20 °С) со скоростью 2 - 3 °С/мин. После достижения заданной температуры начинали процесс фильтрации образовавшейся суспензии под вакуумом (0,6 - 0,7 кгс/см²). Для характеристики скорости фильтрации измеряли время накопления 100 мл фильтрата. Рассчитывали относительную скорость фильтрации:

$$\text{ОСФ} = \frac{t_0}{t_{np}}, \quad (13)$$

где t_0 – время накопления 100 мл фильтрата без присадки, t_{np} – время накопления 100 мл фильтрата с присадкой.

Затем от полученного фильтрата отгоняли растворители и получали депарафинированное масло, выход которого рассчитывали по формуле:

$$B = \frac{m_{\text{деп}}}{m_{\text{исх}}} \cdot 100\%, \quad (14)$$

где $m_{\text{деп}}$ - масса депарафинированного масла, г; $m_{\text{исх}}$ - масса исходного масла, г.

Полученный при фильтрации осадок (гач) извлекали из воронки и сушили под вакуумом при температуре 50 - 70 °С до постоянного веса. Содержание остаточного масла в гаче (ОМ) определяли путем проведения его глубокой депарафинизации при температуре -32 °С в среде метилэтилкетона, взятом в количестве 15 мл на 1 г гача. Значения ОМ (% мас.) вычисляли по формуле:

$$\text{ОМ} = \frac{m_1}{m} \cdot 100\% , \quad (15)$$

где m_1 – масса полученного масла, г; m - масса исходного гача, г.

2.4 Методика квантово-химических расчетов

Компьютерное моделирование водородных связей ОЭГМ было проведено к.х.н. Румянцевым М.С., полученные результаты обсуждались с автором диссертации и были использованы в разделе 3.2.1. Расчеты изолированных молекул ОЭГМ, а также их ассоциатов (димеры и тримеры) проведен с использованием программы Gaussian-03 [101]. Оптимизация геометрии осуществлялась методом функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом Бекке-Ли-Янга-Парра (B3LYP) [102-104] в валентно-расщепленном (double-zeta) базисе Поупла с дополнительно введенными поляризационными наборами d- и p-типа, а также диффузной функцией для адекватного описания образования водородных связей 6-31+G(d,p). Для некоторых систем осуществлялась предварительная оптимизация геометрий на уровне B3LYP/3-21G*. При проведении оптимизации эффекты среды учитывались путем применения поляризационной континуальной модели (PCM) [105, 106], входящей в программный комплекс Gaussian-03, с параметрами, оптимизированными для симуляции воды ($\epsilon=78.35$). В ходе расчетов были определены энергетически наиболее выгодные конфигурации комплексов, подтвержденные расчетом частот колебаний в приближении жесткий ротатор – гармонический осциллятор (отсутствие мнимых частот), по итогам которого были получены значения термической коррекции для свободной энергии Гиббса. Расчет частот колебаний (см^{-1}) осуществлялся с применением такого же уровня теории, что и оптимизация геометрии (B3LYP/6-31+G(d,p)). Расчетная ИК интенсивность, используемая в данной работе имеет размерность км/моль . Известно, что при моделировании ИК спектров теоретические значения частот колебаний оказываются завышенными по сравнению с экспериментальными. Примененный подход, позволяет сравнивать значения расчетных частот с

волновыми числами, измеренными при снятии экспериментальных ИК-спектров. Сила водородной связи (ВС) обычно определяется как разность между полной энергией комплекса с ВС и суммой энергий индивидуальных (изолированных) молекул, составляющих комплекс [107]. Однако этот метод может быть применим только в тех случаях, когда ВС является единственным реализуемым межмолекулярным взаимодействием в исследуемой системе. Поэтому в данной работе для определения силы ВС мы использовали альтернативный метод – NBO (natural bond orbital) анализ. Детальное описание этого метода, а также особенности его применения были изложены Вейнхолдом в ряде публикаций [108-110]. В рамках концепции NBO сила ВС дается как энергия делокализации (гипотетический перенос электрона от донора к акцептору), определяемая на основании теории возмущений второго порядка. Так, для каждой NBO орбитали донора (i) и NBO орбитали акцептора (j) энергия стабилизации $E_{(2)}$ вычисляется как:

$$E_{(2)} = E_{ij} = q_i \frac{F(i, j)^2}{\varepsilon_j - \varepsilon_i}, \quad (16)$$

где q_i заселенность орбитали донора, ε_i и ε_j – энергии соответствующих орбиталей, а $F(i, j)$ – недиагональный элемент NBO матрицы Фока.

В данной работе атомные заряды вычислялись согласно NPA (natural population analysis) анализу [109], поскольку ранее было установлено, что расчетные NPA заряды хорошо согласуются с эмпирическими данными, описывающими взаимосвязь структура вещества – его свойства [110, 111]. Особенности топологии электронной плотности описывались посредством теории «атомы в молекулах» («atoms in molecules» AIM) [112, 113]. Критические точки образованных связей («bond critical points» BCP) были определены как экстремумы электронной плотности, в которых отсутствует градиент – вектор. Этот метод ранее был успешно применен для изучения нековалентных взаимодействий, в том числе ВС [114-116]. Поэтому в данной работе использовалась BCP парадигма для подтверждения образования ВС.

3 Полученные результаты и их обсуждение

3.1 Синтез метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов методом этерификации (мет)акриловой кислоты

Метод этерификации (мет)акриловой кислоты промышленными оксиэтилированными метанолами (метоксиолигоэтиленгликолями) является удобным методом синтеза метоксиолиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов, однако ряд закономерностей этой реакции ранее не исследовались. Поэтому в данной работе было определено влияние строения и соотношения реагентов, природы катализатора и температуры на кинетику реакции (Р.1), а также подобраны условия синтеза МОЭГМ и МОЭГА с высокими выходами.

В качестве исходных реагентов были использованы акриловая и метакриловая кислоты, метоксиолигоэтиленгликоли со средними молекулярными массами 750, 1000 и 2000 (МОЭГ-17, МОЭГ-23, МОЭГ-45). На рис. 3 представлен пример спектра МОЭГ-23.

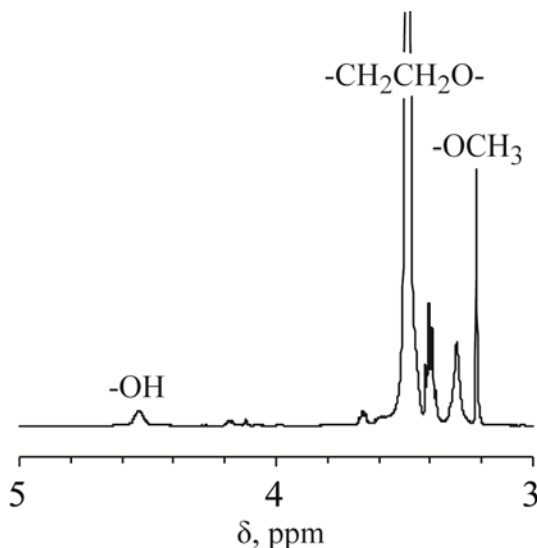


Рисунок 3 - ^1H -ЯМР спектр МОЭГ-23 в ДМСО- d_6

Перед использованием, для контроля состава метоксиолигоэтиленгликолей были сняты ЯМР ^1H спектры образцов МОЭГ и были определены значения

гидроксильного числа. Результаты анализов и расчетные молекулярные массы представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Результаты анализа МОЭГ

Наименование	Гидроксильное число, мг КОН/г	Расчетная молекулярная масса
МОЭГ-17	76,76	731
МОЭГ-23	53,75	1043
МОЭГ-45	28,65	1958

Предварительные эксперименты подтвердили литературные данные, согласно которым реакция, катализируемая (мет)акриловой кислотой, не протекает при температуре ниже 120 °С. Поэтому реакцию этерификации проводили в присутствии гомогенных и гетерогенных кислотных катализаторов.

Для проверки возможности проведения низкотемпературного синтеза МОЭГМ методом этерификации в качестве гетерогенных катализаторов были испытаны гетерополикислоты (фосфорновольфрамовая и кремневольфрамовая), цеолиты (H-ZSM) и ионообменная смола (Amberlist 36). Однако в присутствии указанных гетерогенных катализаторов (взятых в концентрации 5 – 10 % от массы реагентов) в интервале температур (80 – 120 °С) реакция этерификации в заметной степени не протекала. Это может быть связано с тем, что более крупные молекулы МОЭГ не проникают через поры внутрь катализатора и поэтому взаимодействуют лишь с его внешней поверхностью [117]. Второй возможной причиной может служить затрудненный доступ концевой гидроксильной группы МОЭГ к каталитическому центру твердого катализатора, поскольку в органических растворителях и в расплаве оксиэтилированная цепочка находится в виде неупорядоченных клубков [118]. Таким образом, использование гетерогенного катализа для проведения этерификации (М)АК метоксиолигоэтиленгликолями со степенью оксиэтилирования 17 и выше оказалось неэффективным.

В качестве гомогенных кислотных катализаторов этерификации были использованы серная кислота, п-толуолсульфокислота и алкилбензолсульфокислота, содержащая 12-14 атомов углерода в алкильном фрагменте. С этими катализаторами скорость этерификации резко возросла. Примеры полученных кинетических кривых представлены на рис. 4-8.

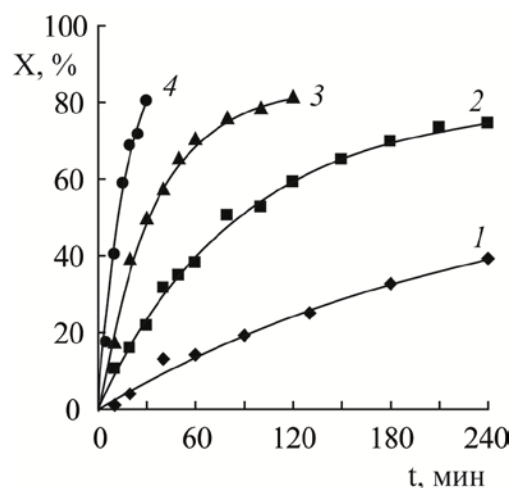


Рисунок 4 - Зависимость конверсии МОЭГ-17 от времени в реакции этерификации МАК. Соотношение МАК:МОЭГ = 4, катализатор – АБСК, $[HAn] = 0,564$ мг-экв/г, T, °C: 1 – 60, 2 – 80, 3 – 100, 4 – 120

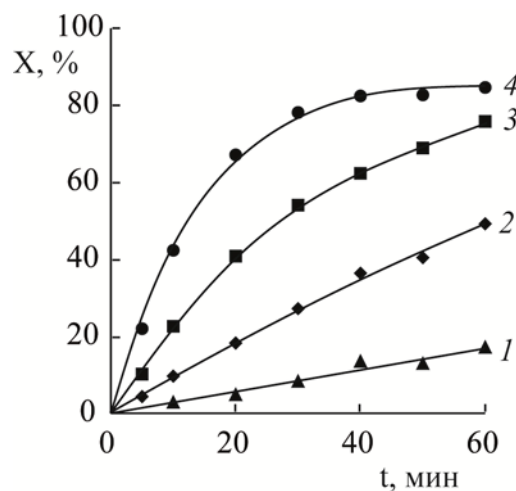


Рисунок 5 - Зависимость конверсии МОЭГ-23 от времени в реакции этерификации АК. Соотношение АК:МОЭГ = 4, катализатор – п-ТСК, $[HAn] = 0,4$ мг-экв/г, T, °C: 1 – 60, 2 – 80, 3 – 100, 4 – 120

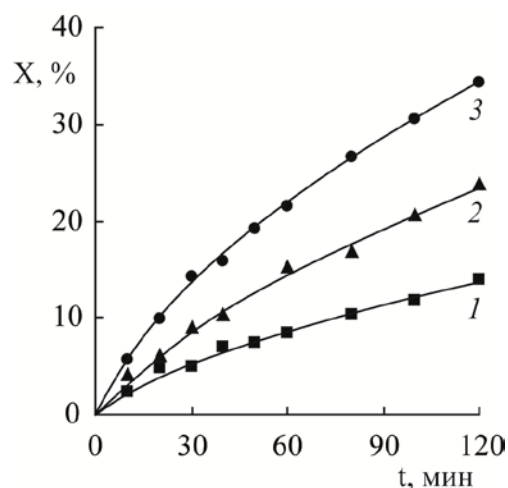


Рисунок 6 - Зависимость конверсии МОЭГ-17 от времени в реакции этерификации МАК. Катализатор – H_2SO_4 , $[HAn] = 0,4$ мг-экв/г, $T = 80$ °С, соотношение МАК:МОЭГ : 1 – 1, 2 – 2, 3 – 3

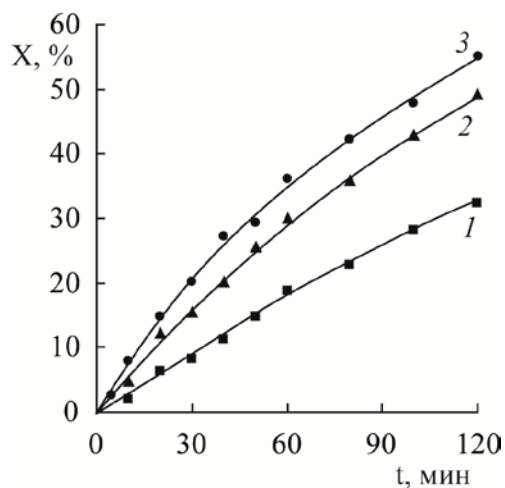


Рисунок 7 - Зависимость конверсии МОЭГ-17 от времени в реакции этерификации МАК. Соотношение МАК:МОЭГ = 4, $T = 80$ °С, катализатор – п-ТСК. $[HAn]$, мг-экв/г: 1 – 0,180; 2 – 0,4; 3 – 0,564

На основании экспериментальных зависимостей были определены начальные скорости реакции этерификации (v_0). Полученные данные были описаны с помощью стандартного кинетического уравнением третьего порядка, согласно которому скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора, МОЭГ и (М)АК:

$$v = k_3 \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{\text{МОЭГ}} \cdot C_{(M)AK} - k_7 \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{\text{МОЭГМ}} \cdot C_B, \quad (17),$$

где k_3 и k_7 – эффективные константы скорости реакции этерификации и гидролиза соответственно, $C_{\text{кат}}$ – концентрация кислотного катализатора, $C_{\text{МОЭГ}}$ –

концентрация метоксиолигоэтиленгликоля, $C_{(M)AK}$ – концентрация (мет)акриловой кислоты, $C_{MOЭГМ}$ – концентрация МОЭГМ и C_B – концентрация воды.

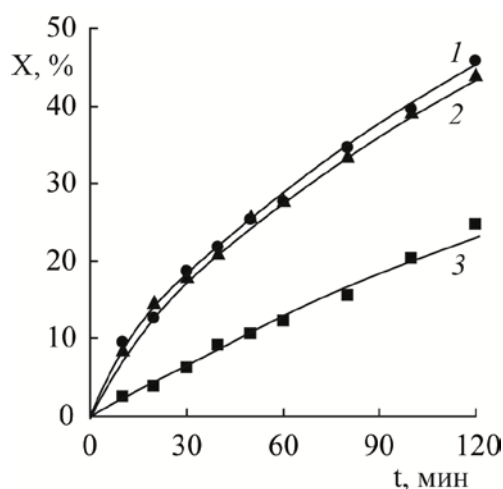


Рисунок 8 - Зависимость конверсии МОЭГ от времени в реакции этерификации МАК. Катализатор – H_2SO_4 , $[HAn] = 0,4$ мг-экв/г, соотношение МАК:МОЭГ = 4, молекулярная масса МОЭГ: 1 – 750, 2 – 1000, 3 – 2000

В начальный момент времени концентрация продуктов реакции равна 0, поэтому уравнение (17) запишется:

$$v_0 = k_э \cdot C_{кат} \cdot C_{0, MOЭГ} \cdot C_{0, (M)AK} \quad (18)$$

Исходя из уравнения (18), были определены эффективные константы этерификации и приведенная скорость этерификации ($v_{пр0}$):

$$k_э = v_0 / (C_{кат} \cdot C_{0, MOЭГ} \cdot C_{0, (M)AK}) \quad (19)$$

$$v_{пр0} = v_0 / (C_{0, MOЭГ} \cdot C_{0, (M)AK}) \quad (20)$$

На рис. 9 представлена зависимость приведенной скорости реакции этерификации ($v_{пр0}$) от концентрации кислотного катализатора. $v_{пр0}$ прямо пропорциональна концентрации катализатора. Это означает, что порядок реакции по катализатору близок к 1. Как видно из рис. 9, п-ТСК и АБСК имеют одинаковую активность, серная кислота уступает в каталитической активности.

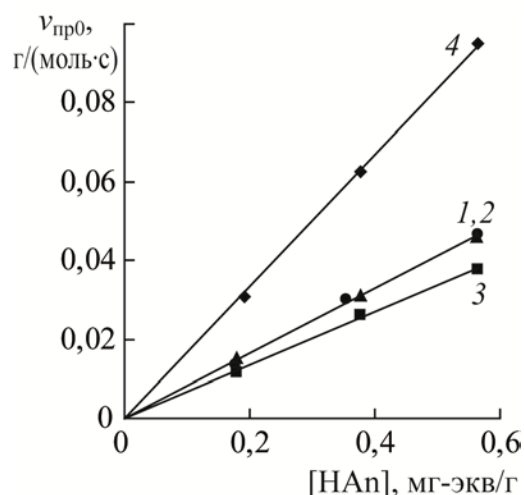


Рисунок 9 - Зависимость приведенной начальной скорости реакции (1) от концентрации п-ТСК (1, 4), АБСК (2) и H_2SO_4 (3). Соотношение МАК : МОЭГ-17 = 4 (1-3); АК : МОЭГ-23 = 4 (4), $T=80^\circ\text{C}$.

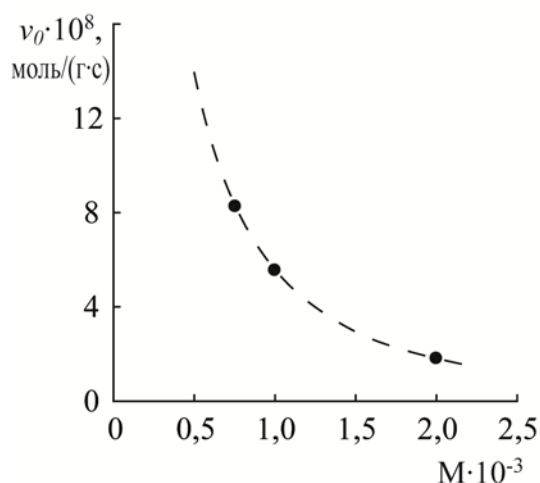


Рисунок 10 - Зависимость начальной скорости реакции этерификации МАК от молекулярной массы МОЭГ. Катализатор – H_2SO_4 , $[\text{HAn}] = 0,4$ мг-экв/г, соотношение МАК : МОЭГ = 4, $T = 80^\circ\text{C}$

На рис. 10-12 представлены зависимости начальной скорости этерификации от молекулярной массы МОЭГ, соотношения реагентов и концентрации растворителя. Пунктирными линиями указаны расчетные зависимости, полученные по уравнению (18), с использованием найденной эффективной константы скорости реакции этерификации.

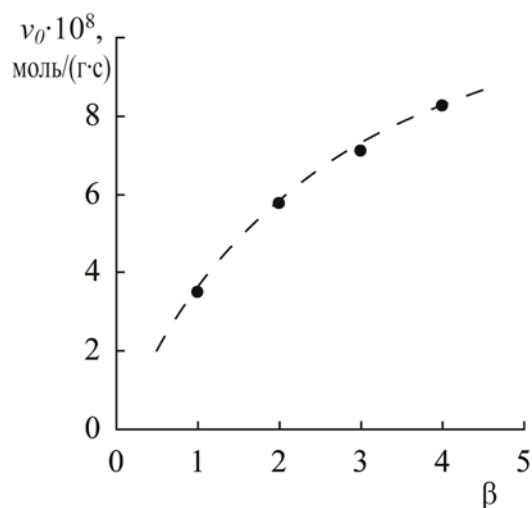


Рисунок 11 - Зависимость начальной скорости этерификации МАК от соотношения МАК : МОЭГ-17. Катализатор – H_2SO_4 , $[HAn] = 0,4$ мг-экв/г, $T = 80$ °С

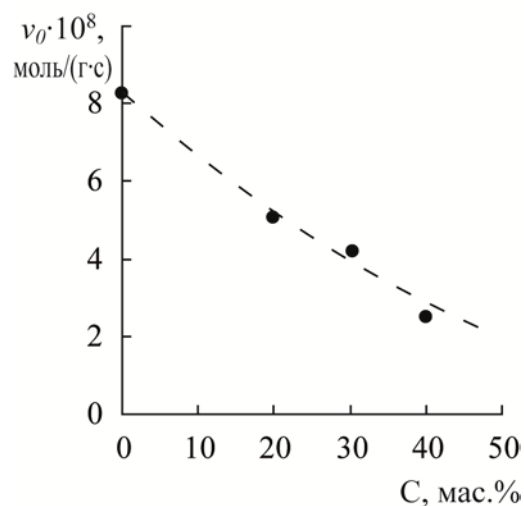


Рисунок 12 - Зависимость начальной скорости этерификации МАК от концентрации толуола. Соотношение МАК : МОЭГ-17. Катализатор – H_2SO_4 , $[HAn] = 0,4$ мг-экв/г, $T = 80$ °С

Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными значениями, таким образом можно сделать вывод, что скорость этерификации не зависит от молекулярной массы МОЭГ и определяется только концентрацией реакционных групп.

В таблице 5 представлены значения равновесной конверсии МОЭГ, при исходном соотношении (М)АК : МОЭГ = 4.

Таблица 5 - Значения равновесной конверсии МОЭГ

Температура, °С	Этерифицируемая кислота	
	МАК	АК
60	79,6	89,0
80	82,0	90,5
100	84,9	91,9
120	85,5	93,0

Увеличение температуры смещает равновесие в сторону продуктов реакции. На основании полученных данных были определены равновесные концентрации исходных веществ и продуктов, рассчитаны значения констант равновесия реакции этерификации:

$$K = \frac{C_{P,MOЭГМ} \cdot C_{P,B}}{C_{P,MOЭГ} \cdot C_{P,МАК}}, \quad (21)$$

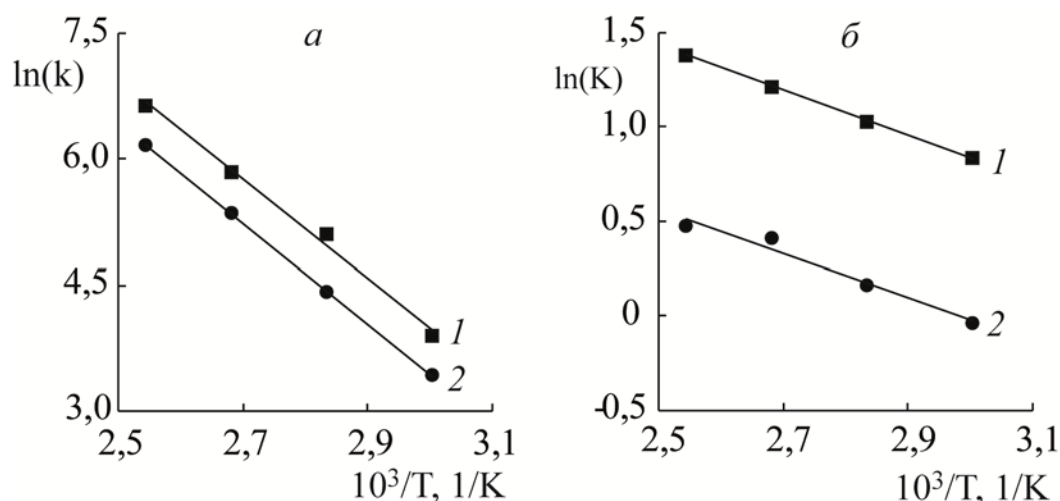


Рисунок 13 - Зависимость эффективной константы скорости (k) и константы равновесия (K) реакции (1) от температуры. Катализаторы: п-ТСК (1) и АБСК (2), [HAn] = 0,4 мг-экв/г; АК:МОЭГ-23 = 4 (1), МАК:МОЭГ-17 = 4 (2)

Исходя из полученных данных (рис.13), были определены температурные зависимости эффективных констант прямой и обратной реакций и рассчитаны термодинамические параметры реакции (табл. 6).

$$k_{\text{Э,АК}} = 2,65 \cdot 10^9 e^{-\frac{49100}{RT}}, \quad k_{\text{Э,МАК}} = 2,15 \cdot 10^9 e^{-\frac{50000}{RT}};$$

$$k_{\text{Г,АК}} = 3,16 \cdot 10^7 e^{-\frac{39100}{RT}}, \quad k_{\text{Г,МАК}} = 6,57 \cdot 10^7 e^{-\frac{40300}{RT}}.$$

Таблица 6 – Термодинамические параметры реакции этерификации

Этерифицируемая кислота	Энергия активации, кДж·моль ⁻¹	Энтальпия реакции, кДж·моль ⁻¹	Энтропия реакции, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
МАК	50,0	9,7	29,0
АК	49,1	9,9	36,8

Результаты исследования кинетических закономерностей реакции (Р.1) были использованы при выборе рецептур синтеза наиболее востребованного типа олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов – МОЭГМ и МОЭГА со значениями n 17 и более. Для сдвига равновесия в сторону продуктов реакции этерификации и повышения выхода целевых мономеров синтеза проводили с удалением образующейся по реакции этерификации воды (в виде азеотропа с растворителем, который после конденсации паров отделялся от воды и возвращался в реактор синтеза). В качестве катализатора была выбрана п-толуолсульфокислота, концентрация которой в исходной реакционной смеси составляла 2,5 % мас. Результаты опытов по синтезу МОЭГМ представлены в таблице 7.

Одной из основных решаемых проблем, наряду с достижением высокой конверсии в целевой реакции, было подавление полимеризации исходных и образующихся мономеров в ходе синтеза. В таких системах легко проходит полимеризация (мет)акриловых мономеров, вероятной причиной чего является матричный эффект [119] - связывание мономеров водородными связями с различными оксиэтильными звеньями полигликолевых молекул.

Простое увеличение загрузок ингибиторов не решало данную проблему. Кроме того, высокие концентрации ингибиторов будет мешать последующему использованию олиго(этиленгликоль)метакрилатов на стадии сополимеризации. На основании проведенных исследований была подобрана ингибирующая

система, снижающая степень полимеризации до уровня менее 4%. Система ингибирования включает взятые в небольших количествах (концентрации до 0,15 % мас.) п-метоксифенол и фенотиазин в сочетании с постоянной подачей воздуха в реакционную смесь.

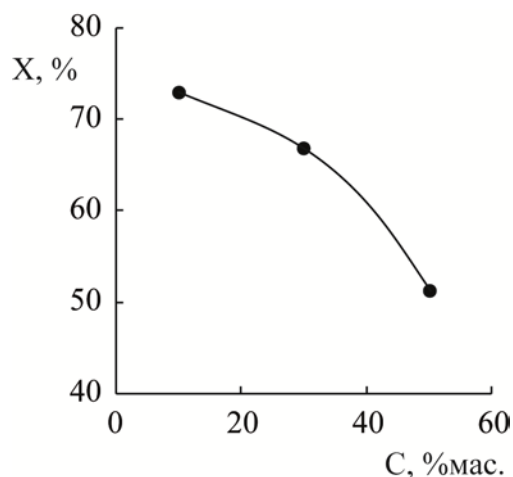


Рисунок 14 - Зависимость конверсии МОЭГ от содержания толуола (опыты 1, 3, 4 табл. 7)

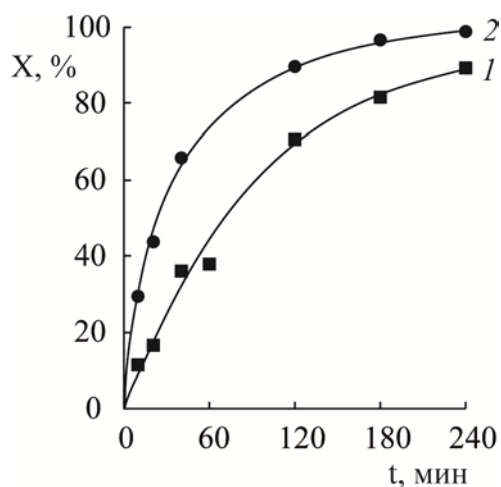


Рисунок 15 - Влияние температуры на зависимости конверсии МОЭГ от времени (опыты 6(1) и 7(2) табл.7)

На рисунке 14 представлена зависимость конверсии МОЭГ-45 за 4 часа от содержания толуола в реакционной смеси. Количество вводимого растворителя значительно влияет на выход продукта. Для увеличения конверсии МОЭГ необходимо уменьшать содержание растворителя. Использование в качестве

растворителя более летучего циклогексана не позволяет проводить реакцию при температуре реакционной смеси выше 120 °С.

Данные, представленные на рис. 15 показывают, что для увеличения конверсии МОЭГ требуется проводить синтез при более высокой температуре.

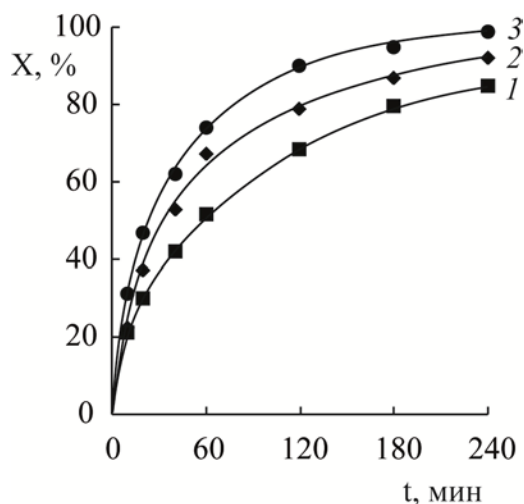


Рисунок 16 - Влияние соотношения реагентов на зависимость конверсии МОЭГ от времени (опыты 8(3), 9(2) и 10(1) табл. 7)

На рисунке 16 представлены кинетические кривые для синтезов 8, 9, 10 в которых варьировалось соотношение реагентов. Из этих данных следует, что для достижения высокой конверсии МОЭГ требуется не менее чем четырехкратный избыток метакриловой кислоты. Акриловая кислота этерифицируется быстрее чем метакриловая кислота, высокая конверсия МОЭГ достигается при более низкой температуре (120 °С). При температуре 130 °С наблюдается сильная полимеризация АК в газовой фазе.

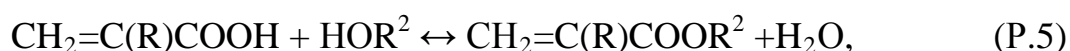
На основе полученных данных были выбраны следующие рецептуры получения МОЭГМ и МОЭГА: начальное соотношение (М)АК : МОЭГ = 4 (или более, в зависимости от заданного состава эфиризатора), массовая доля толуола в исходной реакционной смеси – 10 %, температура синтеза 120 - 130 °С, время синтеза 4 ч. В указанных условиях степень превращения МОЭГ в МОЭГМ и МОЭГА составляет 97 - 99 %.

Таблица 7 – Сводные данные по синтезу МОЭГМ и МОЭГА

№ синтеза	Сырье					Условия	Результат
	МПЭГ мол. масса	Соотношение (М)АК : МПЭГ	Катализатор, (% мас.)	Ингибитор, (% масс от (М)АК)	Растворитель, (% мас. от (М)АК+МПЭГ)		
1	2000	4 : 1	2,5	ГХ (0,5)	толуол (50)	130 °С 4 ч	Конв. 51,2 %
2	2000	4 : 1	2,5	ГХ (0,5)	толуол (30)	130 °С 5 ч	Конв. 75,2 %, степень полимеризации 12,99 %
3	2000	4 : 1	2,5	ФТ (0,5)	толуол (10)	130 °С 4 ч	Конв. 72,9 %, степень полимеризации 9,49 %
4	2000	4 : 1	2,5	ФТ (0,5)	толуол (30)	130 °С 4 ч	Конв. 66,9 %, степень полимеризации 14,39 %
5	1000	4(МАК) : 1	2,5	ДФА (0,768)	циклогексан (10)	120 °С 4 ч	Конв. 84,3 %, степень полимеризации 7,47 %
6	1000	4(МАК) : 1	2,5	ФТ (0,9)	толуол (10)	120 °С 4 ч	Конв. 89,0 %, степень полимеризации 5,79 %
7	1000	4(МАК) : 1	2,5	ФТ (0,9)	толуол (10)	130 °С 4 ч	Конв. 98,7 %, степень полимеризации 8,53 %
8	1000	4(МАК) : 1	2,5	п-МФ (0,15) ФТ (0,15)	толуол (10)	130 °С 4 ч	Конв. 99 %, степень полимеризации 3,89 %
9	1000	3(МАК) : 1	2,5	п-МФ (0,15) ФТ (0,15)	толуол (10)	130 °С 4 ч	Конв. 92 %, степень полимеризации 2,5 %
10	1000	2(МАК) : 1	2,5	п-МФ (0,15) ФТ (0,15)	толуол (10)	130 °С 4 ч	Конв. 84,7 %, степень полимеризации 2,2 %
11	1000	4(АК) : 1	2,5	п-МФ (0,15) ФТ (0,15)	толуол (10)	130 °С 4 ч	АК заполимеризовалась в парах
12	1000	4(АК) : 1	2,5	п-МФ (0,15) ФТ (0,15)	толуол (10)	120 °С 4 ч	Конв. 97 %, степень полимеризации 2,5 %
13	750	4(АК) : 1	2,5	п-МФ (0,15) ФТ (0,15)	толуол (10)	120 °С 4 ч	Конв. 98 %, степень полимеризации 2,5 %
14	1000	10(МАК) : 1	2,5	п-МФ (0,15) ФТ (0,15)	толуол (10)	130 °С 4 ч	Конв. 99 %, степень полимеризации 1,5 %

Наряду с простотой реализации и высокими достигаемыми выходами целевых продуктов, недостатком предложенных условий этерификационного метода синтеза МОЭГМ и МОЭГА является наличие в полученной реакционной смеси (эфиризате) больших количеств непрореагировавшей (мет)акриловой кислоты, удаление которой приведет к высоким энергозатратам и расходу мономеров на побочные реакции. Однако во многих случаях олиго(этиленгликоль)метакрилаты применяются в составе сополимеров с (мет)акриловой кислотой или ее эфирами. В разделах 3.3.2 и 3.3.3 описаны разработанные в данной работе рецептуры получения водорастворимых и органорастворимых сополимеров МОЭГМ и МОЭГА, в которых может быть использована (мет)акриловая кислота, не прореагировавшая на стадии синтеза олиго(этиленгликоль)метакрилатов методом этерификации.

Одним из вариантов получения востребованных сополимеров МОЭГМ или МОЭГА и высших алкил(мет)акрилатов (они перспективны в качестве присадок для нефтепродуктов) является проведение второй ступени этерификации. На этой стадии (мет)акриловая кислота реагирует с высшими жирными спиртами (ВЖС) с использованием кислотного катализатора, остающегося в реакционной смеси после первой ступени этерификации.



где $\text{R}^2 = \text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{C}_{20}\text{H}_{41}$.

Для реализации данного варианта в полученный на первой ступени эфиризат необходимо загрузить расчетное количество ВЖС и толуола. Рецептуры и условия синтеза высших алкил(мет)акрилатов по реакции (P.5) хорошо известны [120, 121]. Проведенные эксперименты показали, что в стандартных условиях на второй стадии этерификации достигаются высокие конверсии (мет)акриловой кислоты (не менее 90-93 %), а полученные мономерные смеси могут быть использованы для последующего получения присадок для нефтепродуктов. Общая конверсия мономеров таких реакционных смесей на стадии полимеризации составляет не менее 94 % , а полученные продукты по эффективности не уступают присадкам, для синтеза которых использовались

промышленные мономеры – олиго(этиленгликоль)метакрилаты и высшие алкил(мет)акрилаты.

3.2 Исследование свойств олиго(этиленгликоль)метакрилатов в водных растворах

Основной товарной формой промышленных олиго(этиленгликоль)метакрилатов являются водные растворы, продукты на их основе часто синтезируются в водных средах, однако свойства ОЭГМ в водных растворах и их гидролитическая стабильность ранее практически не исследовались. ОЭГМ являются амфифильными мономерами, поскольку содержат гидрофобный метакрилоильный фрагмент и гидрофильную спиртовую часть молекулы, обеспечивающую растворимость в воде. Амфифильные характеристики олиго(этиленгликоль)метакрилатов также ранее не изучались, хотя именно эти свойства во многом определяют такие важные характеристики мономеров и полимеров на их основе, как растворимость в воде, в полярных или неполярных органических растворителях, распределение в двухфазных жидких средах. Кроме того, в последние годы было показано [122, 123], что благодаря амфифильности, полимеры на основе олиго(этиленгликоль)метакрилатов относятся к «умным», поскольку проявляют в водных растворах термочувствительные свойства (осуществляют обратимые конформационные и фазовые переходы при изменении температуры). Как было показано в разделе 1.3, термочувствительные полимеры имеют хорошие перспективы для широкого применения в медицине и технике [124, 125]. Поэтому амфифильные свойства олиго(этиленгликоль)метакрилатов вызывают повышенный интерес, а исследование свойств их водных растворов необходимо для целенаправленного синтеза новых «умных» полимеров на основе исследуемых мономеров.

3.2.1 Амфифильные свойства и способность к ассоциации олиго(этиленгликоль)метакрилатов

Одной из характерных особенностей амфифильных соединений является проявление ими поверхностно-активных свойств. На рисунках 17 и 18 показаны зависимости межфазного и поверхностного натяжения водных растворов исследуемых мономеров на границе вода-гексан и вода-воздух. Полученные результаты показали, что все исследуемые мономеры проявляют достаточно сильную межфазную активность – как на поверхности водных растворов, так и на границе между водой и гексаном. Это можно объяснить тем, что, хотя мономерные молекулы не относятся к классическим амфифильным ПАВ (содержащим, наряду с гидрофильными, ярко выраженные гидрофобные алкильные заместители С8 и выше), их, тем не менее можно рассматривать как амфифильные соединения, имеющие гидрофильные и относительно гидрофобные фрагменты.

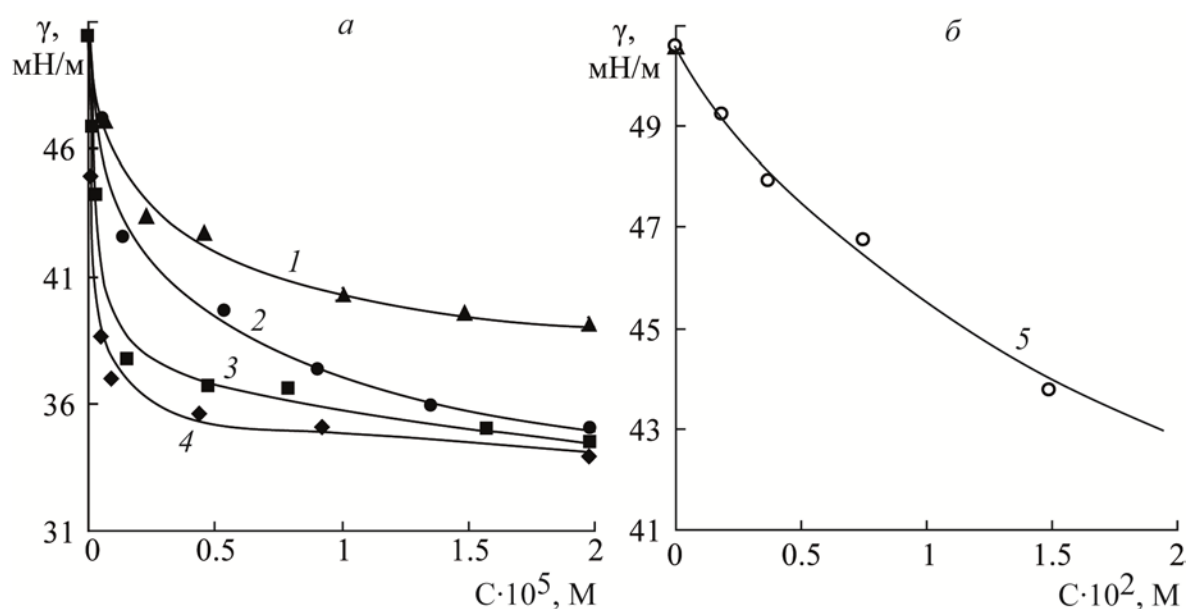


Рисунок 17 - Зависимость межфазного натяжения γ в системе вода-гексан от концентрации мономеров C в водной фазе, $T = 25^\circ\text{C}$: 1 – МОЭГМ-8, 2 – ОЭГМ-6, 3 – МОЭГМ-12, 4 – МОЭГМ-23, 5 – ЭГМ

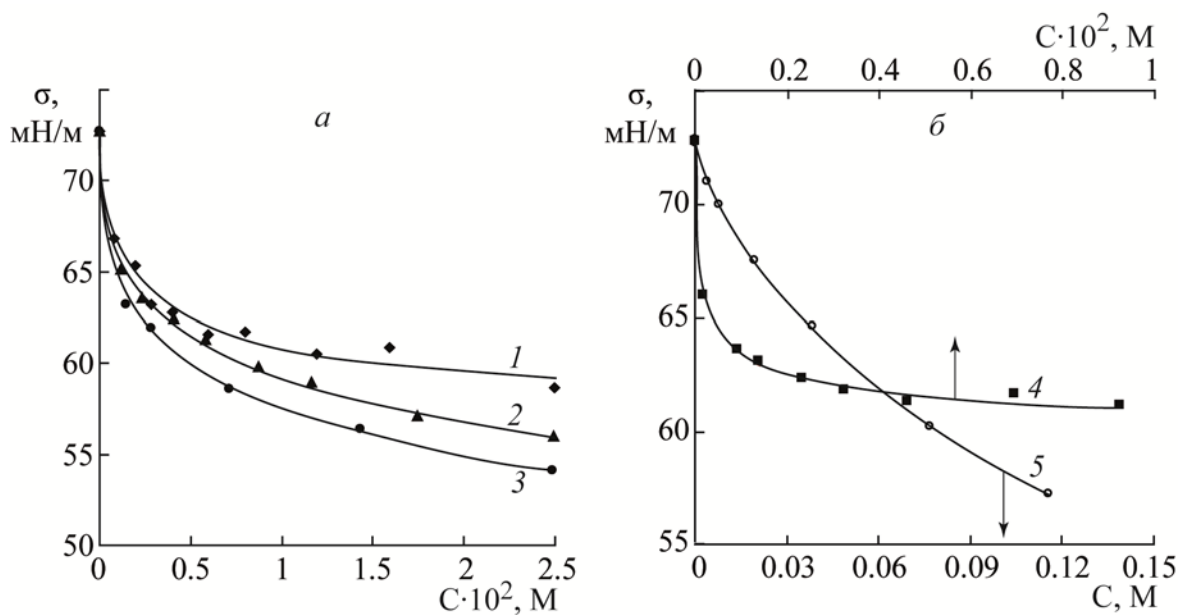


Рисунок 18 - Зависимость поверхностного натяжения σ водных растворов мономеров от концентрации C , $T = 25^\circ\text{C}$: 1 – МОЭГМ-12, 2 – МОЭГМ-8, 3 – ОЭГМ-6, 4 – МОЭГМ-23, 5 – ЭГМ

Представленные на рис. 17 и 18 экспериментальные данные позволяют классифицировать исследуемые нами мономеры как специфические ПАВ. Для оценки применимости к ним стандартных подходов к характеристике ПАВ мы провели расчет гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) мономеров по известной методике Дэвиса [126]. Полученные данные представлены в таблице 8.

Таблица 8 - Расчетные значения ГЛБ исследуемых мономеров

Мономер	Формула	ГЛБ
ЭГМ	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	10,21
ОЭГМ-6	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{H}$	11,86
МОЭГМ-8	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{CH}_3$	11,44
МОЭГМ-12	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{CH}_3$	12,76
МОЭГМ-23	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{23}\text{CH}_3$	16,39

Как и следовало ожидать, для ОЭГМ расчетные значения ГЛБ возрастают по мере увеличения степени оксиэтилирования. Это связано с тем, что мономеры имеют одинаковый гидрофобный метакрилоильный фрагмент, а степень

увеличения гидрофильных свойств полиэтиленгликолевого фрагмента определяется в основном количеством оксиэтильных групп. Для мономеров, отличающихся только показателем n , расчетные значения ГЛБ хорошо коррелируют с экспериментальными данными по степени снижения межфазного натяжения на границе вода-гексан - чем больше значение n , тем интенсивнее снижается натяжение при увеличении концентрации мономера.

В целом исследуемые мономеры составили следующий ряд в порядке снижения межфазной активности:



Для поверхностного натяжения водных растворов мономеров этот ряд существенно изменяется:



Таким образом, степень снижения натяжения не коррелирует с расчетными значениями ГЛБ, а порядок расположения оксиэтилированных метакрилатов в ряду меняется почти на обратный. Причем мономер с наибольшим содержанием оксиэтильных звеньев (МОЭГМ-23) при концентрациях до 0,002 М более заметно снижает натяжение по сравнению с другими ОЭГМ, однако дальнейшее повышение концентрации практически не изменяет натяжение раствора. В результате при концентрациях более 0,003 - 0,005 М поверхностное натяжение в растворах МОЭГМ-23 становится более высоким, чем в растворах мономеров с менее высоким значением n . При этом по мере снижения n от 23 до 6 поверхностная активность снижается, хотя активность всех метакрилатов с оксиэтильными фрагментами гораздо выше, чем у имеющего только одно этиленгликолевое звено ЭГМ (рис. 186).

Очевидно, что наблюдаемые отличия в поведении мономеров в двух системах связаны с природой гидрофобных фаз – гексана и воздуха. Хорошо известно [127], что соотношение гидрофильных и липофильных свойств классических ПАВ по-разному влияет на их поверхностную активность на границе воды с различными гидрофобными средами. Считается, в частности, что строение гидрофобного фрагмента определяет поверхностную активность ПАВ в

водных растворах и гораздо меньше влияет на их поведение на границе воды и углеводородного растворителя.

Несколько лет назад Охупкиным и соавторами [100] для оценки амфифильности органических веществ было предложено использовать данные по межфазному натяжению на границе вода-гексан в присутствии исследуемых веществ и данные по их распределению между фазами. Известны разные варианты экспериментальной оценки гидрофильно-гидрофобных свойств органических соединений. Были проведены попытки корреляции гидрофильно-липофильного баланса неионогенных веществ со многими их физическими свойствами, такими как диэлектрическая проницаемость, теплота гидратации, критическая концентрация мицеллообразования, температуры помутнения и т.д. [128]. Одним из широко применяемых вариантов является определение коэффициента распределения вещества в системах неполярный растворитель – вода, таких как октанол – вода [129], гептан – вода [130].

Согласно методу, предложенному в работе [100], для системы гексан-вода-амфифильное соединение определяются стандартная свободная энергия распределения исследуемых веществ между водной и органической фазами ($\Delta f_{\text{расп}}$) и стандартная свободная энергия адсорбции мономеров на границе фаз ($\Delta f_{\text{адс}}$). Для гидрофильных мономеров значения $\Delta f_{\text{расп}} > 0$, для гидрофобных $\Delta f_{\text{расп}} < 0$; для мономеров с высокой межфазной активностью $\Delta f_{\text{адс}} > 0$, для мономеров с низкой межфазной активностью $\Delta f_{\text{адс}} < 0$. Экспериментальное определение указанных параметров позволяет количественно сравнить распределение разных мономеров между гидрофильной и гидрофобной областями жидких систем, а также распределение мономеров между объемами фаз и границей их раздела. В работе [100] двумерная шкала амфифильности была применена для сравнительной оценки амфифильных свойств 4 виниловых мономеров: N-изопромилакриламида (ИПА), N-винилпирролидона, 1-винилимидазола и N-винилкапролактама. Выбор этих мономеров был связан с тем, что на их основе были получены амфифильные синтетические термочувствительные белковоподобные полимеры [131, 132]. Позднее предложенная двумерная шкала

амфифильности была успешно использована Охапкиным и соавторами для оценки свойств различных аминокислотных остатков белков [133]. Это показало универсальность метода для оценки амфифильности различных органических соединений, а также подтвердило перспективность предложенных подходов для понимания связи состава природных белков с их уникальными термочувствительными свойствами.

В данной работе была проведена сравнительная оценка амфифильных свойств олиго(этиленгликоль)метакрилатов с различной степенью оксиэтилирования. На основе изотерм межфазного натяжения были вычислены значения показателей α и $\Delta f_{\text{адс}}$ (табл. 9). Кроме того, в табл. 9 показаны коэффициенты распределения мономеров между водной и гексановой фазами (P), а также вычисленные на их основе значения $\Delta f_{\text{расп}}$. Методики расчета перечисленных показателей представлены в разд. 2.3.

Таблица 9 - Вычисленные значения промежуточных коэффициентов P, α и параметров $\Delta f_{\text{расп}}$, $\Delta f_{\text{адс}}$

Мономер	P	$\Delta f_{\text{расп}}$	α	$\Delta f_{\text{адс}}$
ЭГМ	32,75	3,49	$7,230 \cdot 10^2$	6,19
ОЭГМ-6	17,82	2,88	$415,037 \cdot 10^3$	12,54
МОЭГМ-8	65,03	4,17	$368,770 \cdot 10^3$	12,42
МОЭГМ -12	105,16	4,65	$914,107 \cdot 10^3$	13,33
МОЭГМ -23	125,48	4,83	$179,293 \cdot 10^4$	14,00

Полученные значения $\Delta f_{\text{расп}}$ и $\Delta f_{\text{адс}}$ оксиэтилированных метакриловых мономеров были нанесены на двумерную диаграмму (рис. 19). Эта диаграмма имеет 4 сектора: для гидрофильных межфазно активных соединений (I), гидрофильных межфазно неактивных веществ (II), гидрофобных межфазно активных соединений (III), гидрофобных межфазно неактивных соединений (IV).

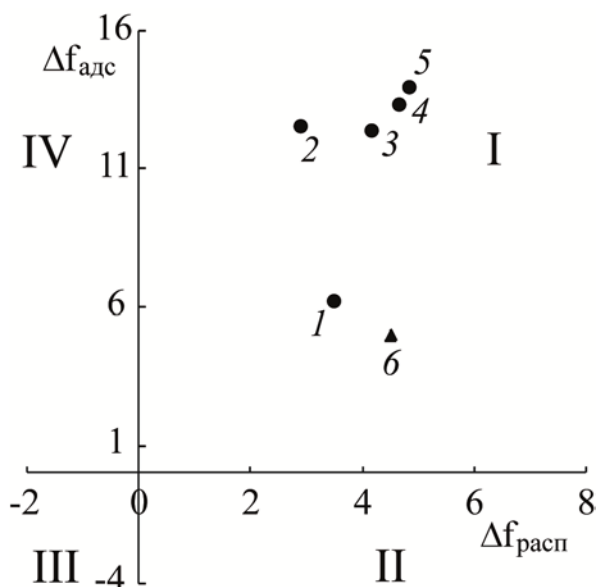


Рисунок 19 - Расположение ОЭГМ на диаграмме амфифильности: 1 – ЭГМ, 2 – ОЭГМ-6, 3 – МОЭГМ-8, 4 – МОЭГМ-12, 5 – МОЭГМ-23, 6 – ИПА (данные взяты из работы [100]).

Из полученных данных следует, что все исследуемые мономеры относятся к гидрофильным и поверхностно-активным (сектор I). По степени гидрофильности (значениям $\Delta f_{\text{расп}}$) мономеры выстраивают следующий ряд:

$$\text{МОЭГМ-23} > \text{МОЭГМ-12} > \text{МОЭГМ-8} > \text{ЭГМ} > \text{ОЭГМ-6}$$

Увеличение количества этиленоксидных звеньев в молекулах МОЭГМ, как и следовало ожидать, повышает гидрофильность молекул. При этом, концентрация всех олиго(этиленгликоль)метакрилатов в объеме водной фазы снижена за счет увеличения концентрации на границе раздела фаз. Монооксиэтилированный метакрилат на диаграмме располагается рядом с ИПА, данные для которого взяты нами из работы [100]. ИПА является неионогенным N-замещенным акриламидом, который наиболее широко используется для получения различных термочувствительных гомо- и сополимеров [134, 135]. ОЭГМ является гораздо более доступным мономером по сравнению с ИПА, поэтому термочувствительные полимеры на его основе могут иметь хорошие практические перспективы.

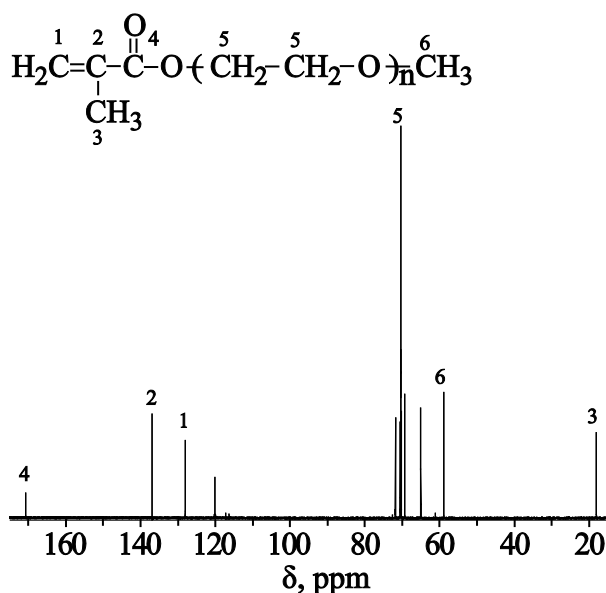


Рисунок 20 - ^{13}C ЯМР-спектр 5 %-ного раствора МОЭГМ-8 в D_2O

Поскольку исследуемые мономеры проявляют заметную поверхностную активность и содержат достаточно гидрофобный метакрилоильный фрагмент, то представляло интерес проверить, способны ли они образовывать ассоциативные структуры, подобные мицеллам классических ПАВ. Как показано в работе [136], метод ЯМР ^{13}C может быть использован для фиксирования ассоциации молекул классических ПАВ. В области значений ККМ в разбавленных водных растворах происходит скачкообразный сдвиг в область сильного поля (на 0,8 м.д.) сигналов атомов углерода карбонильной группы, входящей в состав полярного фрагмента молекулы, и скачкообразный сдвиг в область слабого поля (на 0,3 м.д.) сигнала углеродов концевой метильной группы гидрофобного углеводородного фрагмента молекулы. Нами были получены спектры ^{13}C для водных растворов МОЭГМ-8 в широком интервале концентраций. (пример спектра представлен на рис. 20). При повышении концентрации от 0,5 до 2 % мас. изменений в положении сигналов нет. При росте концентрации до 5 % мас. наблюдается монотонный сдвиг сигналов всех протонов в область слабого поля 0,03-0,05 м.д, Из этих данных следует, что, несмотря на наличие межфазной активности и формальное сходство вида изотерм межфазного натяжения олиго(этиленгликоль)метакрилатов и классических ПАВ, ЯМР-спектроскопия не зафиксировала скачкообразного изменения структуры водных растворов.

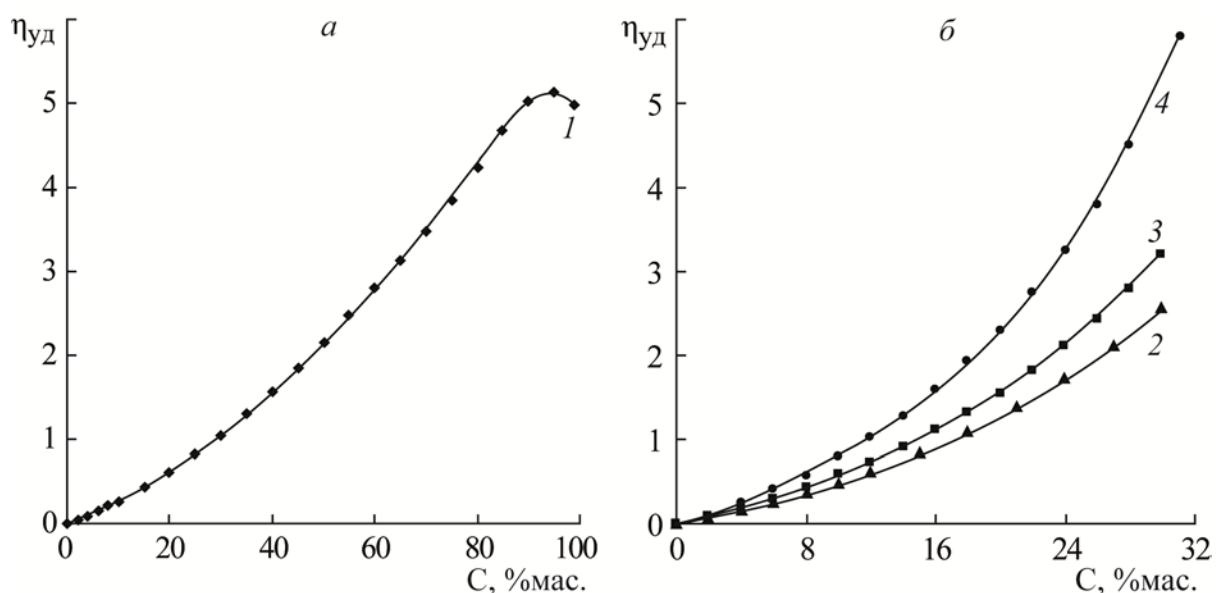


Рисунок 21 - Зависимость удельной вязкости $\eta_{уд}$ водных растворов ЭГМ (1), ОЭГМ-6 (2), МОЭГМ-12 (3) и МОЭГМ-23 (4) от концентрации C , $T = 25^{\circ}C$

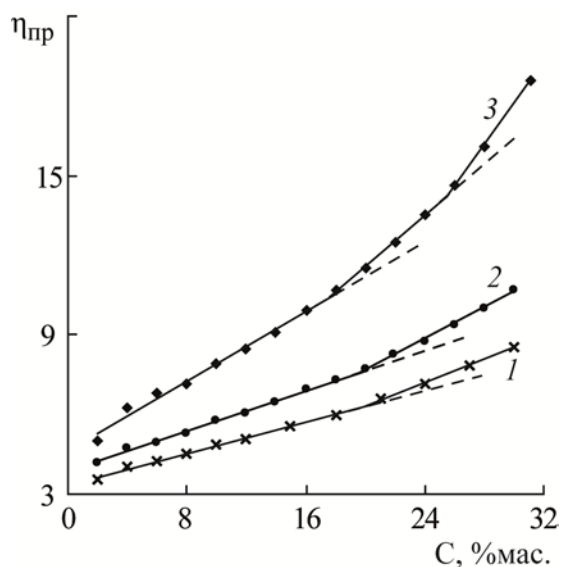


Рисунок 22 - Зависимость приведенной вязкости водных растворов ОЭГМ-6 (1), МОЭГМ-12 (2) и МОЭГМ-23 (3) от концентрации, $T = 25^{\circ}C$

На рисунках 21 и 22 представлены зависимости удельной и приведенной вязкости водных растворов исследуемых мономеров от концентрации. Зависимость удельной вязкости имеет нелинейный характер и увеличивается с ростом концентрации, что указывает на наличие специфического взаимодействия между компонентами системы. При этом при повышении концентрации происходит изменение структуры раствора, на что указывают переломы на зависимости приведенной вязкости от концентрации. Движущей силой этого

процесса, вероятнее всего, является образование развитой сети водородных связей.

На основе комплекса проведенных исследований можно сделать вывод, что поведение олиго(этиленгликоль)метакрилатов в водных растворах во многом схоже с поведением хорошо известных полиэтиленгликолей (ПЭГ), чьими метакриловыми производными являются ОЭГМ. Известно [137], что ПЭГ в кристаллическом состоянии имеет спиральную структуру, которая содержит семь звеньев, образующих два витка. ПЭГ с молекулярной массой до 7000000 при температуре до 100 °С смешивается с водой в любых соотношениях [138], причем в растворах нарушается спиральная структура, но сохраняется определенная упорядоченность [118]. Однако, по поводу характера взаимодействия молекул воды и оксиэтильных звеньев ПЭГ существуют разные мнения. Изучение водных растворов ПЭГ методами светорассеяния [139] и микрокалориметрии [140] выявило наличие кристаллоподобных агрегатов, в которых вода выполняет роль сшивающего агента между атомами кислорода ПЭГ, принадлежащих одной или различным макромолекулам. На основе исследований с использованием методов ЯМР- и ИК-спектроскопии, авторы [141] пришли к выводу, что среднее сегментарное окружение ПЭГ сильно зависит от концентрации воды, но практически не изменяется при увеличении концентрации растворов более 50 % масс. Авторы [142-144] утверждают, что ПЭГ с молекулярной массой выше 1500 по мере повышения концентрации воды в растворе сначала образует «моногидрат», где каждое оксиэтильное звено связано с одной молекулой воды, затем «дигидрат», и, наконец, «тригидрат», состав которого не изменяется даже при высоких степенях разбавления. По мнению авторов [145], вокруг одного звена ПЭГ могут расположиться до 6 молекул воды. В работе [146] на основании калориметрических исследований указывается число гидратации, равное 1. Авторы [147] на основе данных вискозиметрии показали, что с увеличением молекулярной массы ПЭГ число гидратации растет, и для образцов с молекулярной массой 35000 оно достигает 28. При этом молекула ПЭГ может образовывать два гидратных слоя воды, один слой соответствующем связыванию 1

молекулы воды эфирным кислородом, а второй имеет диффузионное строение. Отсюда следует, что ПЭГ оказывает структурирующее влияние на несколько слоев воды, и при определенных концентрациях полимера в растворе не должно оставаться «свободной» воды, не связанной с макромолекулами. Так, для ПЭГ с молекулярной массой 200 эта концентрация составляет 59,5%, а для ПЭГ с молекулярной массой 6000 – 48,1%. В связи с перечисленными закономерностями взаимодействия ПЭГ с молекулами воды, изотермы вязкости водных растворов ПЭГ на многих концентрационных участках представляют собой ломаные линии с точками перегиба, соответствующими изменению состава преобладающих ассоциатов.

С точки зрения формирования в водных растворах системы водородных связей, главным отличием олиго(этиленгликоль)метакрилатов от ПЭГ является возможность образования различных водородных связей с участием сложноэфирных групп. Поэтому для выявления основных отличий структуры водных растворов ПЭГ и оксиэтилированных метакрилатов была определена сравнительная вероятность образования разных типов водородных связей сложноэфирных групп по мере повышения мономерных концентраций. Для этого было использовано сочетание ИК-спектроскопии и компьютерного моделирования.

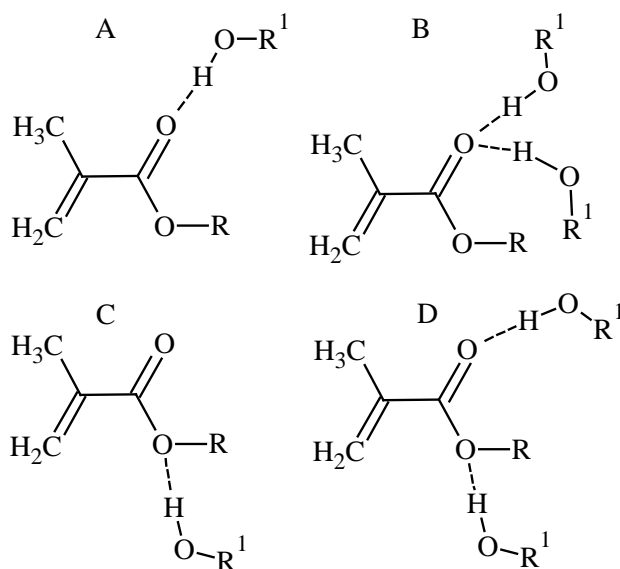


Рисунок 23 - Схематичное представление комплексов вода-мономер

Были исследованы различные комплексы, в которых эфирные группы образуют одну или две водородные связи (1-2 молекул воды или другого мономера). На рисунке 23 показаны типы этих комплексов (A-D). Для каждого комплекса были рассчитаны положение и относительная интенсивность сигнала карбонильной группы (см. табл. 10).

Таблица 10 – Положение сигналов различных комплексов в расчетных и экспериментальных спектрах

Тип комплекса	ЭГМ		МОЭГМ-8	
	Среднее положение карбонильного сигнала в спектре, см ⁻¹			
	расчетное	экспериментальное	расчетное	экспериментальное
Не связанный карбонил	1728	1722	1730	1718
A	1715	1706	1716	1705
B	1703	1683	1703	1683
C	1739	-	1739	-
D	-	-	1724	-

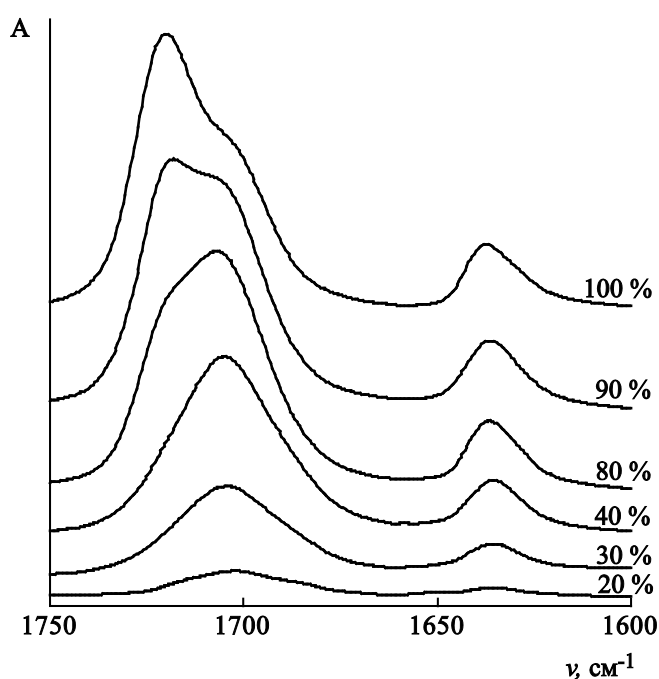


Рисунок 24 - Фрагменты ИК-спектров растворов ЭГМ в D₂O при разных мономерных концентрациях (25 °C).

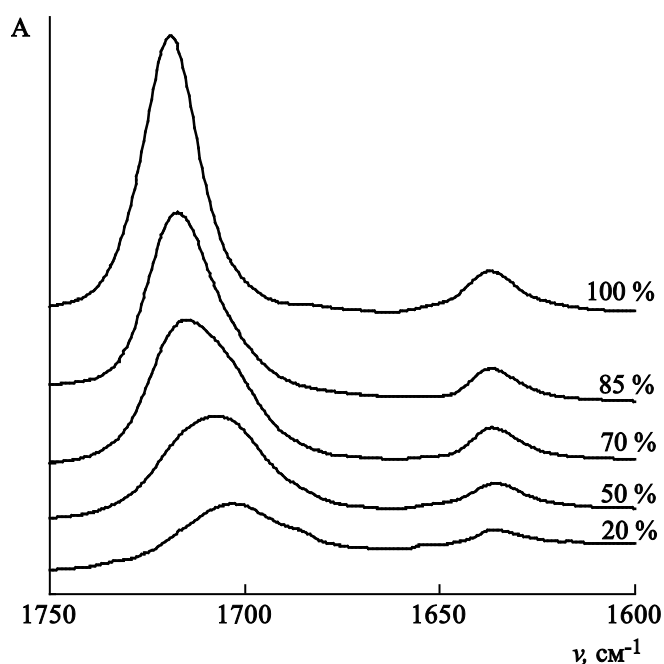


Рисунок 25 - Фрагменты ИК-спектров растворов МОЭГМ-8 в D₂O при разных мономерных концентрациях (25 °С).

Расчеты показали, что в соответствии с положением сигналов карбонильных групп все типы комплексов могут быть разделены на две группы: связанные одной или двумя водородными связями. В экспериментальных ИК-спектрах, записанных при различных концентрациях ЭГМ (см. рис. 24) в сигнале карбонильной группы могут быть выделены три основные полосы: 1722, 1706 и 1683 см⁻¹, соотношение их интенсивностей значительно варьируется. Аналогичные результаты были получены и для растворов МОЭГМ-8 (рис. 25).

Следует отметить, что перед записью спектров чистых мономеров они были предварительно осушены с использованием цеолитов. Данные компьютерного моделирования, а также совместный анализ спектров чистого ЭГМ и МОЭГМ-8 позволили сделать вывод, что полоса 1722 см⁻¹ соответствует несвязанному мономеру, потому что он был найден в спектрах как ЭГМ, так и МОЭГМ, при этом ЭГМ имел дополнительную полосу (1706 см⁻¹) обусловленную взаимодействием между гидроксильным водородом и карбонильной группой. После сравнения расчетных и экспериментальных спектров, полоса 1706 см⁻¹ была отнесена к комплексу типа А, а полоса 1683 см⁻¹ – к комплексу типа В.

В соответствии с рекомендациями [148], была проведена деконволюция экспериментальных сигналов карбонильной группы, чтобы получить позиции и относительные интенсивности для трех сигналов, отнесенных к несвязанному мономеру и комплексам с водородной связью. Пример деконволюции фрагмента спектра показан на рисунке 26. С использованием этого подхода для различных концентраций ЭГМ в воде, было рассчитано содержание каждого мономерного комплекса. При преобразовании относительных высот сигналов, полученных с помощью деконволюции в относительные концентрации были использованы усредненные значения рассчитанных относительных интенсивностей сигналов различных комплексов. Мольные доли комплексов ($f_{комп}$) рассчитывали по уравнению

$$f_{комп} = \frac{I_i^{экс} / I_i^{расч}}{\sum_{i=1}^3 (I_i^{экс} / I_i^{расч})}, \quad (22)$$

где $I_i^{экс}$ и $I_i^{расч}$ - экспериментальная и расчетная интенсивность i -того комплекса.

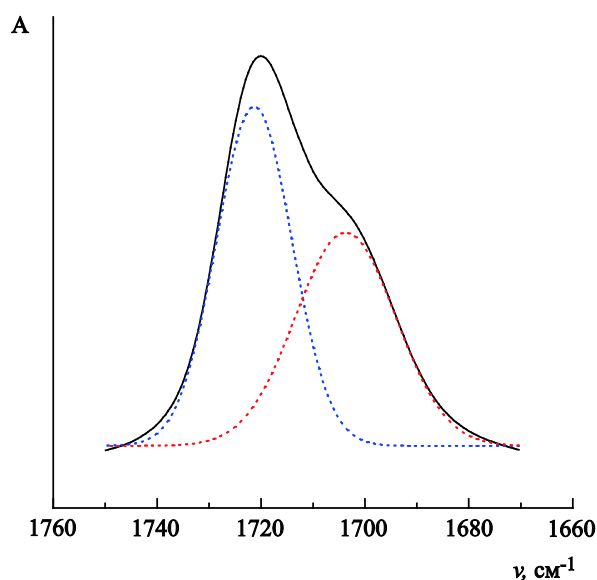


Рисунок 26 - Пример деконволюции фрагмента спектра раствора ЭГМ (90 % мас.)

Полученные результаты представлены на рисунке 27. При концентрации мономера 10 % мас. доля комплексов типа А равна 70 %, типа В – 30 %. При увеличении концентрации ЭГМ доля карбонильных групп с двумя водородными

связями быстро уменьшается, а содержание карбонильных групп с одной водородной связью проходит через максимум. При концентрации ЭГМ 50 - 60 % мас. комплексы типа В практически отсутствуют. При дальнейшем повышении концентрации доля не связанных карбонильных групп начинает увеличиваться и при 80 % ЭГМ резко возрастает.

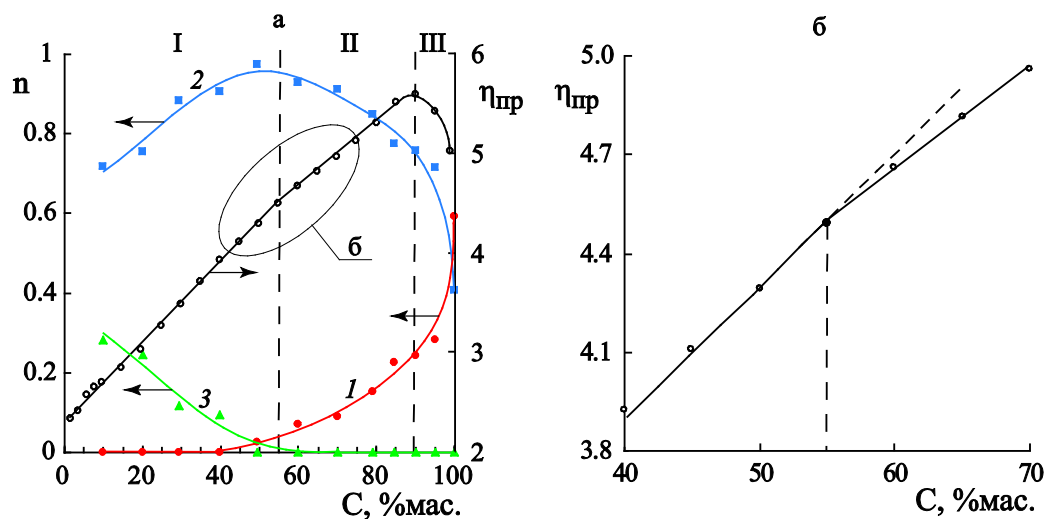


Рисунок 27 - Зависимость мольной доли различных комплексов водородных связей и приведенной вязкости водных растворов ЭГМ от концентрации, $T = 25^\circ \text{C}$. 1 – несвязанный мономер; 2 – комплекс типа А; 3 – комплекс типа В

Важно отметить четкую связь между данным ИК-спектроскопии и вискозиметрических измерений. В рис. 27 вместе с данными по содержанию различных типов карбониллов представлена изотерма приведенной вязкости растворов ЭГМ. В этой зависимости можно выделить три области. Область I соответствует линейному увеличению вязкости, при этом концентрация комплексов типа А равномерно увеличивается и концентрация комплексов типа В уменьшается. При концентрации ЭГМ 55 % изотерма имеет четкую точку перегиба (рис. 27б), после чего она почти линейна до концентрации 85 – 90 % (область II). В этой области происходит постепенное снижение доли комплексов типа А и увеличение доли несвязанных карбонильных групп. Наконец, в области III, когда концентрация мономера составляет более 90 %, вязкость резко падает. Это происходит одновременно с резким снижением доли комплексов типа А и

соответствующему резкому увеличению доли несвязанных карбонильных групп. Переход от области II в область III соответствует максимуму вязкости раствора, который достигается при мольном соотношении ЭГМ к воде 1 : 1. В этот момент, наверное, образуется самый структурированный раствор за счет участия карбонильных и гидроксильных групп в образовании водородных связей. В соответствии с данными ИК, при данной концентрации примерно 75 % карбонильных групп ЭГМ участвуют в образовании водородных связей.

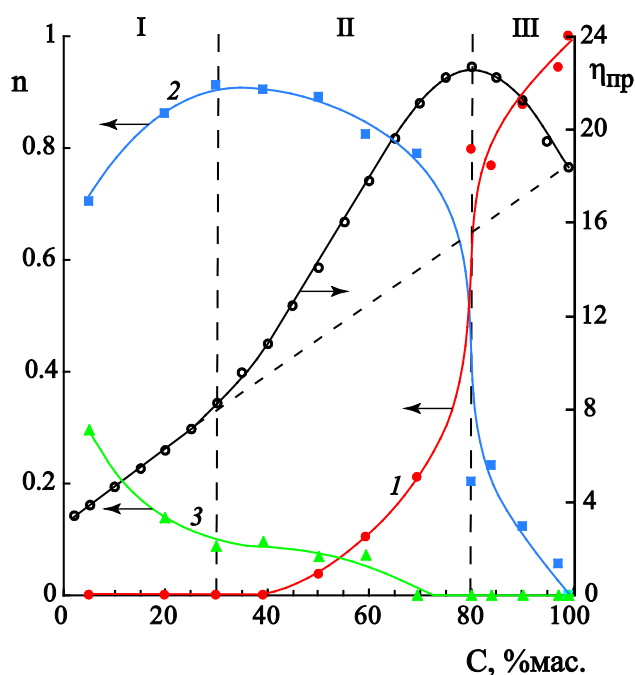


Рисунок 28 - Зависимость мольной доли различных комплексов водородных связей и приведенной вязкости водных растворов МОЭГМ-8 от концентрации, $T = 25^\circ C$: 1 – несвязанный мономер; 2 – комплекс типа А; 3 – комплекс типа В

Для МОЭГМ-8, были получены аналогичные данные о связи формирования комплексов водородных связей и видом изотермы вязкости (рис. 28). Максимальная приведенная вязкость достигается при соотношении МОЭГМ-8 к воде 1 : 5, при этом около половины из карбонильных групп участвует в образовании водородных связей. МОЭГМ-8 содержит 10 атомов кислорода, мольное отношение атомов кислорода к воде равно 2 : 1. Учитывая максимальную вязкость таких растворов можно предположить, что в этих условиях значительное

количество воды участвует в формировании трехмерной сшитой структурой (рис. 29).

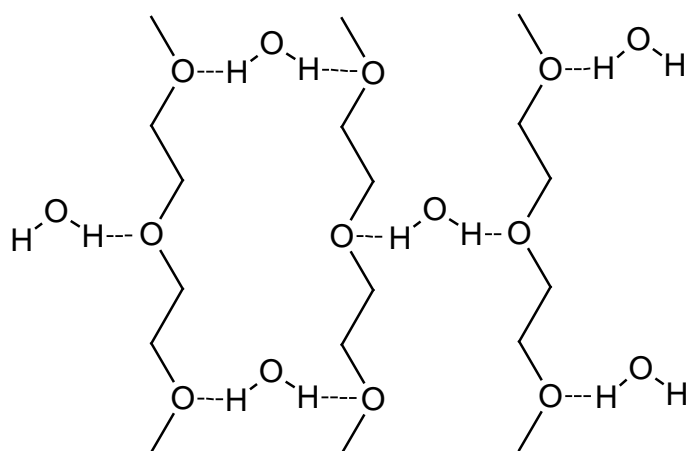


Рисунок 29 - Схематичное представление комплекса МОЭГМ-8 вода

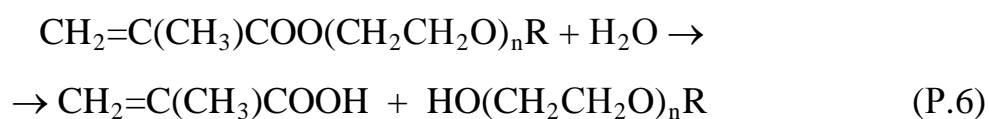
Для МОЭГМ-8, в области I мономерные молекулы сольватированы водой и изолированы друг от друга, в этой области вязкостно-концентрационная зависимость подчиняется закону аддитивности. В области II с увеличением концентрации происходит незначительное снижение доли карбонильных групп, связанных одной или двумя водородными связями, что приводит к возникновению связей между макромолекулами через водородные связи с водой. Таким образом, вязкость отклоняется в положительную сторону от аддитивного закона. В области III происходит резкое снижение числа мономеров, связанных водородными связями и, как следствие, наблюдается снижение вязкости.

В целом, можно констатировать, что оксиэтилированные метакрилаты в водных растворах образуют ассоциаты различного состава, что определяет их вязкостные свойства, поверхностную и межфазную активность.

3.2.2 Гидролиз олиго(этиленгликоль)метакрилатов, катализируемый кислотами

Во многих случаях синтез, хранение и (со)полимеризацию ОЭГМ проводят в водных растворах в присутствии кислот, которые могут использоваться при

синтезе ОЭГМ в качестве катализаторов, при полимеризации ОЭГМ в качестве регуляторов рН или в качестве сомономеров (например, акриловая или метакриловая кислота [27, 28], 2-акриламидо-2-метилпропансульфо кислота (АМПСК) [29]. Хорошо известно, что кислоты являются эффективными катализаторами гидролиза сложных эфиров, поэтому необходимо учитывать возможность гидролиза ОЭГМ в кислых водных средах. Эта реакция ранее не изучалась, поэтому были исследованы особенности катализируемого кислотами гидролиза ОЭГМ разного строения (уравнение Р.6).



В качестве катализаторов гидролиза использовались кислоты разной природы – неорганическая серная кислота ($\text{pK}_{a1} -2,80$, $\text{pK}_{a2} 1,92$) и две органические кислоты (мет)акрилового ряда - слабая метакриловая кислота ($\text{pK}_a 4,66$) и сильная сульфокислота – АМПСК ($\text{pK}_a 0,36$). Эти две мономерные кислоты использовались для моделирования гидролитической стабильности оксиэтилированных метакрилатов при сополимеризации с сильными или слабыми мономерными кислотами в водных растворах.

Концентрации оксиэтилированных метакрилатов в водных растворах варьировались в широких пределах (1 - 90 % мас.). Это связано с тем, что на практике оксиэтилированные метакрилаты в водных растворах применяются при разных мономерных концентрациях, поэтому данные по концентрационным эффектам при гидролизе оксиэтилированных метакрилатов могут иметь практическое значение.

Были проведены серии экспериментов по исследованию гидролиза оксиэтилированных метакрилатов при их различных начальных концентрациях (C_0) и постоянной начальной концентрации кислотных катализаторов. На рисунках 30 и 31 показаны примеры кинетических кривых гидролиза ОЭГМ при разных мономерных концентрациях и катализе сильной неорганической кислотой (серной кислотой) или сильной органической кислотой (АМПСК). Особенностью кислого гидролиза сложных эфиров является накопление в системе органических

карбоновых кислот (см. реакцию Р.6) и возможность их дополнительного каталитического действия. Однако, все кинетические кривые гидролиза при катализе сильными кислотами являются близкими к линейным, т.е. в этих случаях каталитический вклад слабых карбоновых кислот в протекание реакции гидролиза не является существенным.

Известно [35, 149, 150], что, несмотря на разные возможные маршруты протекания кислотного гидролиза сложных эфиров, кинетику реакции можно довольно точно описать уравнением второго порядка, соответствующим бимолекулярному механизму A_{AC2} :

$$v_0 = k_r \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{0, \text{ОЭГМ}} \cdot C_{0, \text{H}_2\text{O}}, \quad (23)$$

где v_0 – начальная скорость кислотного катализируемого гидролиза; k_r – константа скорости кислотного катализируемого гидролиза; $C_{\text{кат}}$ – концентрация кислотного катализатора; $C_{0, \text{ОЭГМ}}$ – концентрация эфира; $C_{0, \text{H}_2\text{O}}$ – концентрация воды.

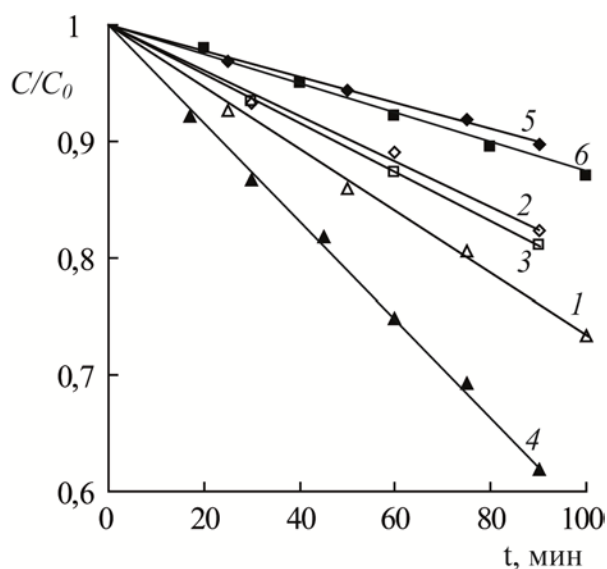


Рисунок 30 - Примеры кинетических кривых гидролиза ОЭГМ-6 (1, 2), МОЭГМ-8 (3, 4), МОЭГМ-12 (5, 6) при исходных мономерных концентрациях 20 % масс. (1, 3, 5), 80 % масс. (2, 4, 6). Катализатор - H_2SO_4 , $[\text{HAn}] = 0,4$ мг-экв/г, $T = 80$ °C

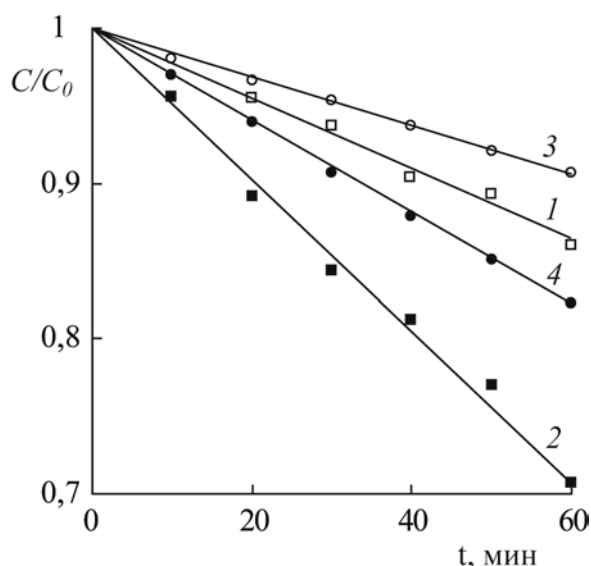


Рисунок 31 - Примеры кинетических кривых гидролиза МОЭГМ-23 (1, 2) и ЭГМ (3, 4) при исходных мономерных концентрациях 40 % мас. Катализаторы: H_2SO_4 (1, 3); АМПСК (2, 4), $[HAn] = 0,4$ мг-экв/г, $T = 80$ °C

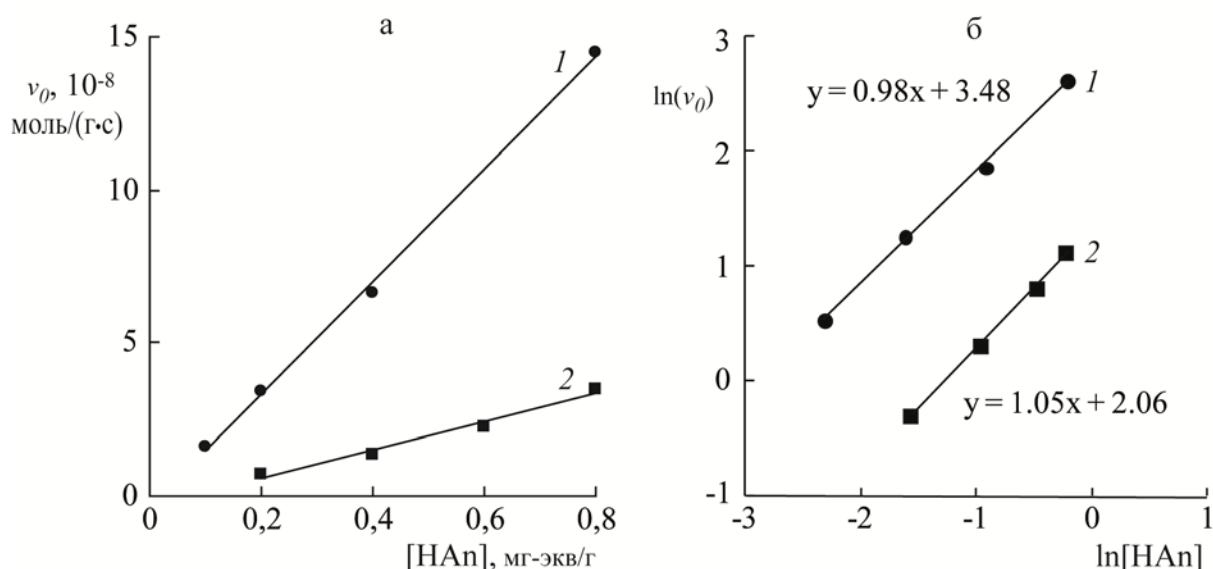


Рисунок 32 - Влияние концентрации H_2SO_4 на начальную скорость гидролиза ЭГМ (1) и МОЭГМ-23 (2) при исходной мономерной концентрации 50 % мас. $T = 80$ °C

Влияние строения сложных эфиров на кинетику их гидролиза обычно рассматривают для разбавленных водных растворов, чтобы исключить влияние предреакционных ассоциативных взаимодействий. В этих случаях изменением концентрации воды пренебрегают, и кинетическое уравнение принимает следующий вид:

$$v_0 = k_{эф} \cdot C_{кат} \cdot C_{0, ОЭГМ} , \quad (24),$$

где $k_{эф}$ – эффективная константа гидролиза.

Однако поставленной задачей было рассмотрение особенностей гидролиза оксиэтилированных метакрилатов в широком концентрационном интервале. Кроме того, исследуемые ОЭГМ имеют большие молекулярные массы, и даже при относительно небольших молярных концентрациях мономера содержание воды в системах резко снижается. В связи с этим было использовано кинетическое уравнение (24), учитывающее концентрацию воды. При определении начальных скоростей гидролиза применялись молярные размерности концентраций. Однако при показе зависимостей скоростей гидролиза от концентраций на части графиков для наглядности использованы массовые размерности концентраций, позволяющие показать содержание воды в исходных растворах.

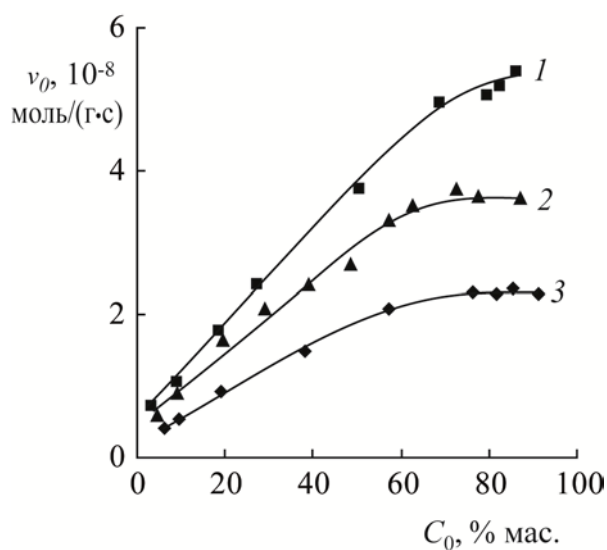


Рисунок 33 - Зависимость начальной скорости гидролиза от исходной концентрации ОЭГМ-6 (1), МОЭГМ-8 (2), МОЭГМ-12 (3) при катализе H_2SO_4 , $[HAn] = 0,4$ мг-экв/г, $T = 80$ °С

При анализе зависимости начальной скорости гидролиза от концентрации сильноокислотного катализатора не были обнаружены специфичные эффекты в концентрированных водных растворах оксиэтилированных метакрилатов. На рисунке 32 представлены зависимости начальной скорости гидролиза (v_0) ЭГМ и МОЭГМ-23 от концентрации серной кислоты при концентрациях

оксиэтилированных метакрилатов 50 % мас. Как видно из графика, скорость гидролиза линейно зависит от концентрации серной кислоты, при этом порядок реакции по катализатору составляет 0,98 для ЭГМ и 1,05 для МОЭГМ-23. Это соответствует стандартным кинетическим уравнениям кислотного гидролиза сложных эфиров, полученным для разбавленных водных растворов.

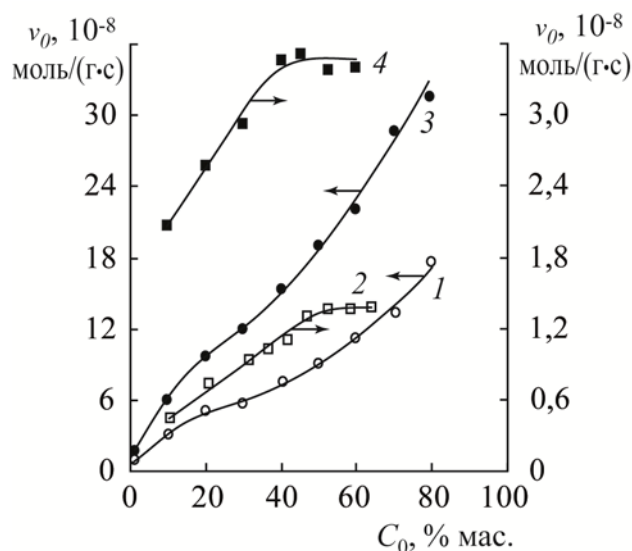


Рисунок 34 - Зависимость начальной скорости гидролиза от исходной концентрации ЭГМ (1, 3) и МОЭГМ-23 (2, 4) при катализе H_2SO_4 (1, 2) и АМПСК (3, 4). $[HAn] = 0,4$ мг-экв/г, $T = 80$ °С

Зависимости начальной скорости гидролиза от исходных концентраций оксиэтилированных метакрилатов представлены на рисунках 33 и 34. Можно отметить ряд особенностей. Во-первых, при наиболее низких мономерных концентрациях начальные скорости гидролиза мономеров с разным содержанием оксиэтильных звеньев мало различаются. Следовательно, реакционная способность оксиэтилированных метакрилатов в таких условиях практически не зависит от длины полиэтиленгликолевого фрагмента в спиртовой части молекулы. Во-вторых, был получен одинаковый вид зависимостей v_0 от мономерной концентрации для олиго(этиленгликоль)метакрилатов со значениями n от 6 до 23 — начальные скорости гидролиза сначала линейно растут, а при превышении определенных мономерных концентраций практически перестают увеличиваться.

Такие «лимитирующие» концентрации составляют от 40 % мас. (для $n=23$) до 80 % масс. (для $n=6$).

В то же время для ЭГМ зависимость v_0 от концентрации имеет S-образный характер (как при катализе серной кислотой, так и при катализе АМПСК). Для этого мономера можно выделить 3 концентрационных участка. Сначала при повышении исходных концентраций значения v_0 пропорционально увеличиваются. Затем достигается концентрационный интервал (20-35 % масс.), в котором наклон зависимости $v_0=f(C_0)$ снижается, но при дальнейшем повышении C_0 рост v_0 вновь становится таким же, как на первом концентрационном участке.

Третьей выявленной особенностью гидролиза оксиэтилированных метакрилатов является более высокая начальная скорость реакции при катализе сильной органической кислоты (АМПСК) по сравнению с катализом серной кислотой – см. рис. 34, кривые 1 и 2 (H_2SO_4), кривые 3 и 4 (АМПСК).

Для оценки влияния концентрации оксиэтилированных метакрилатов на кинетику их кислотного гидролиза мы провели анализ приведенных начальных скоростей гидролиза ($v_{пр0}$). Этот параметр представляет собой отношение начальной скорости гидролиза к произведению исходных концентраций реагентов и вычисляется по уравнению (25):

$$v_{пр0} = v_0 / (C_{0,H_2O} \cdot C_{0,ОЭГМ}). \quad (25)$$

С учетом уравнения (24), при постоянной концентрации катализатора и не изменяющейся константе скорости гидролиза приведенная скорость не должна зависеть от концентрации реагентов:

$$v_{пр0} = k_{эф} \cdot C_{кат} \quad (26)$$

Следовательно, постоянство начальной приведенной скорости при повышении исходных концентраций оксиэтилированных метакрилатов указывает на то, что в этих условиях соблюдается стандартное кинетическое уравнение гидролиза. Напротив, непостоянство начальной приведенной скорости при повышении исходных концентраций оксиэтилированных метакрилатов указывает на то, что происходит изменение каталитической активности кислотного катализатора или изменение реакционной способности сложноэфирных групп.

Поэтому анализ влияния концентраций реагентов на показатель $v_{пр0}$ может служить индикатором таких изменений в исследуемых системах.

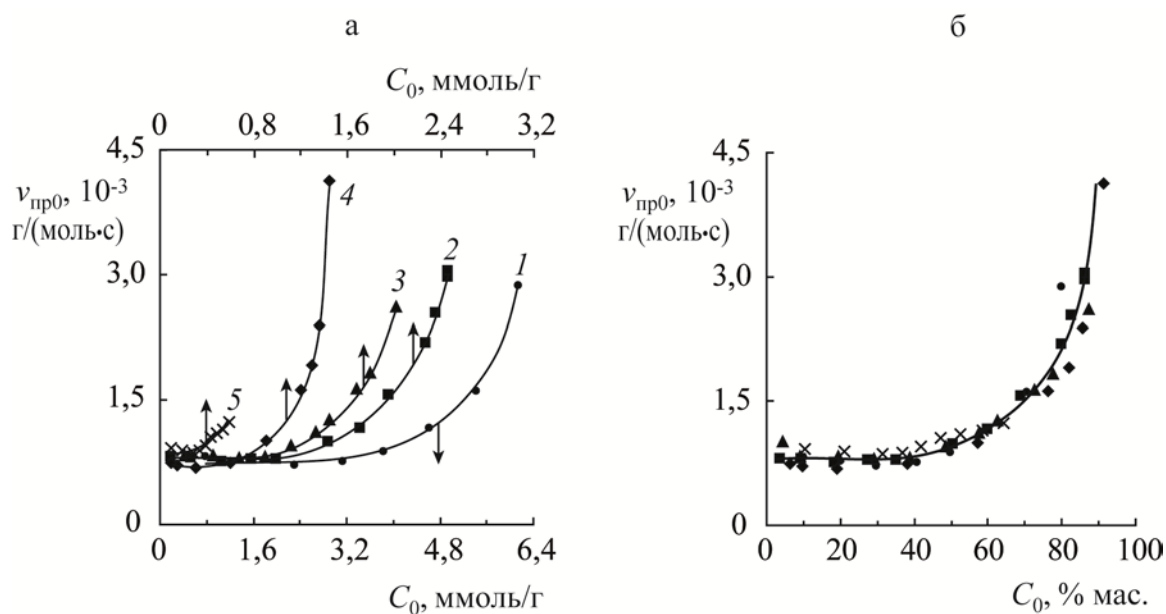


Рисунок 35 - Зависимость приведенной скорости гидролиза от начальной концентрации ЭГМ (1), ОЭГМ-6 (2), МОЭГМ-8 (3), МОЭГМ-12 (4), МОЭГМ-23 (5). Катализатор - H_2SO_4 , $[HAn] = 0,4$ мг-экв/г, $T = 80$ °С

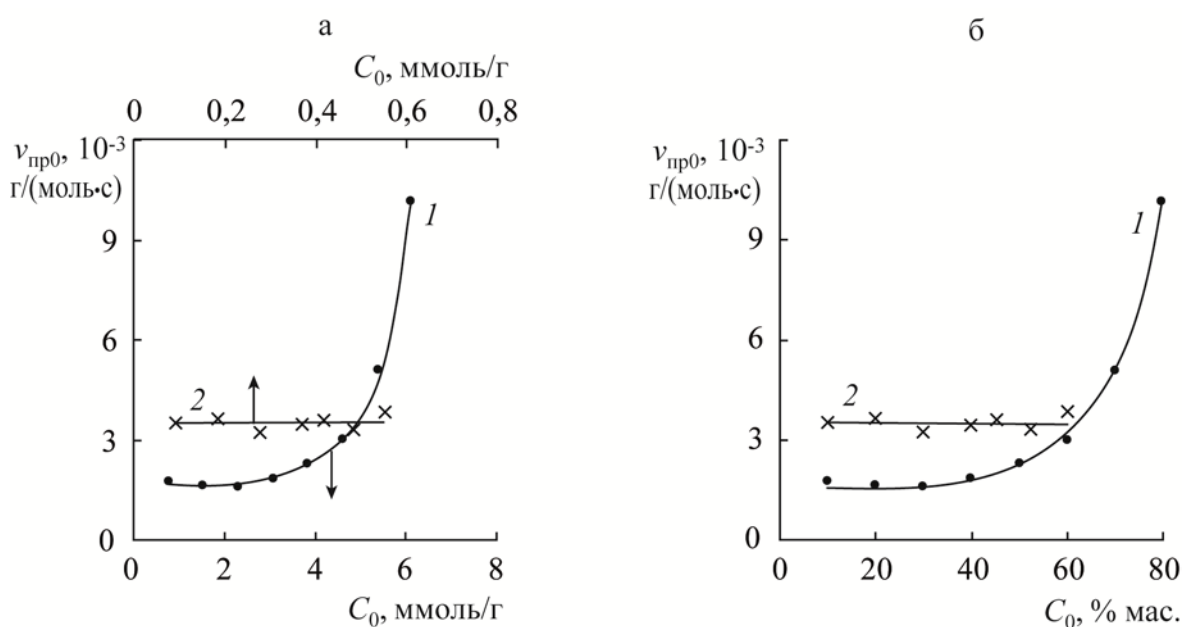


Рисунок 36 - Зависимость приведенной скорости гидролиза от начальной концентрации ЭГМ (1) и МОЭГМ-23 (2). Катализатор - АМПСК, $[HAn] = 0,4$ мг-экв/г, $T = 80$ °С

На рисунке 35а представлены зависимости приведенной начальной скорости гидролиза от мольной концентрации оксиэтилированных метакрилатов при катализе серной кислотой. Для всех мономеров с ростом мольной концентрации приведенная скорость гидролиза остается неизменной на начальном участке, но затем резко увеличивается. Протяженность этого начального участка возрастает по мере снижения степени оксиэтилирования метакрилатов.

Интересные данные получились при построении зависимости $v_{\text{пр0}}$ от массовой концентрации оксиэтилированных метакрилатов (рис. 35б). Приведенные начальные скорости гидролиза остаются постоянными при увеличении мономерных концентраций до 40% мас., т.е. в этих условиях кинетика реакции соответствует стандартному уравнению второго порядка. Однако при повышении мономерной концентрации более 40 % значения $v_{\text{пр0}}$ начинают все более резко возрастать. В результате на концентрационном участке 40 - 90 % мас. зависимость $v_{\text{пр0}} = f(C_0)$ имеет экспоненциальный вид. Важно отметить, что все оксиэтилированные метакриловые эфиры на рис. 35б с хорошей сходимостью дали общую зависимость.

При катализе гидролиза АМПСК (рис. 36) поведение ЭГМ было таким же, как при катализе серной кислотой. Однако мономер с высокой степенью оксиэтилирования (МОЭГМ-23) показал независимость приведенной скорости гидролиза от концентрации сложного эфира.

При объяснении полученных экспериментальных данных логичным является предположение о влиянии следующих факторов на концентрационные эффекты при гидролизе оксиэтилированных метакрилатов:

- структурные изменения при повышении концентрации оксиэтилированных сложных эфиров в воде, влияющие на реакционную способность или доступность сложноэфирных групп (см. разд. 3.2);

- изменение кислотности в концентрированных мономерных растворах, т.е. при фактическом переходе к водно-органическим средам с низким содержанием воды.

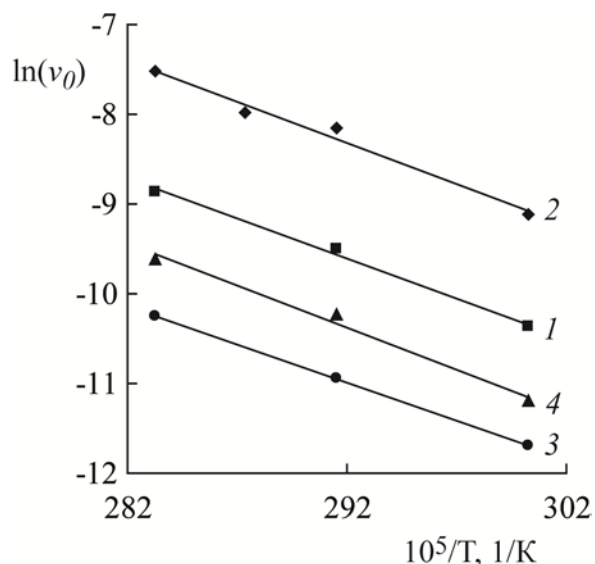


Рисунок 37 - Зависимость начальной скорости гидролиза ЭГМ (1, 2) и МОЭГМ-12 (3, 4) от температуры при исходных мономерных концентрациях 20 % масс. (1, 3) и 80 % масс. (2, 4). Катализатор - H_2SO_4 , $[HAn] = 0,4$ мг-экв/г

Как видно из рисунка 37, температурные зависимости при разных начальных концентрациях мономеров имеют одинаковый наклон. Это указывает на то, что механизм реакции гидролиза оксиэтилированных метакрилатов не меняется с повышением мономерной концентрации (т.е. с повышением степени структурирования растворов).

При повышении концентрации оксиэтилированных метакрилатов в водных растворах возможно изменение кислотности. В работе [151] было исследовано поведение сильных минеральных кислот в различных водно-органических растворах и показано, что значения рН зависят от природы органического компонента и могут увеличиваться при уменьшении количества свободной воды в системе. Была проверена возможность такого эффекта с использованием модельных растворов для исключения влияния гидролиза на измерения рН. Поэтому было исследовано поведение серной кислоты в водных растворах оксиэтилированных спиртов - этилцеллозольва ($CH_3CH_2OCH_2CH_2OH$) и метоксиолигоэтиленгликоля с молекулярной массой 750 ($CH_3O(CH_2CH_2O)_{17}H$). Эти соединения содержат соответственно 1 и 17 оксиэтильных звеньев и они были использованы их в качестве негидролизующихся аналогов ЭГМ и МОЭГМ.

Как видно из рис. 38, значение pH модельных растворов при повышении концентрации оксиэтилированных спиртов до 40 % масс. мало изменяется, но затем начинает возрастать и резко повышается при концентрации оксиэтилированного компонента более 60 % мас.

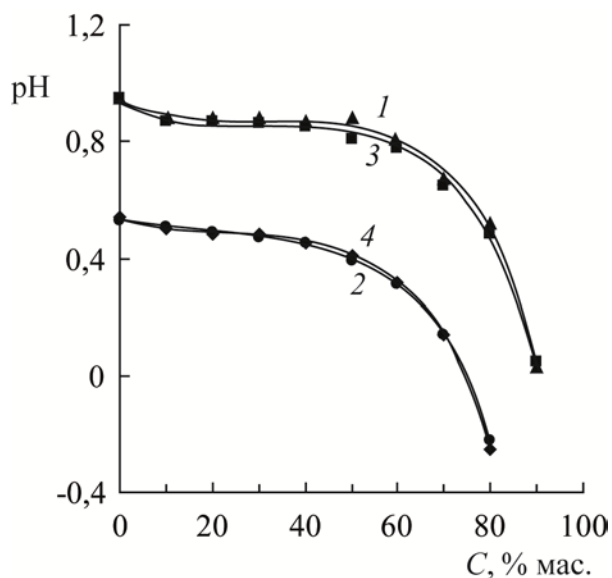


Рисунок 38 - Зависимость pH кислых водных растворов этилцеллозольва (1, 2) и МОЭГ-17 (3, 4) от содержания органического компонента при постоянной концентрации H₂SO₄ (1, 3) или АМПСК (2, 4). [HAn] = 0,4 мг-экв/г, T = 80 °C.

Эти данные дают основания считать, что аналогичное повышение кислотности происходит и в концентрированных кислых водных растворах оксиэтилированных метакрилатов. Результатом повышения кислотности должно быть соответствующее повышение скорости гидролиза сложных эфиров. Интересно отметить, что именно при концентрации сложных эфиров более 40 % масс. начинается все более резкий рост приведенной скорости гидролиза ОЭГМ (рис. 35б). Как было указано выше, при этих же концентрациях начинается изменение структуры водных растворов оксиэтилированных метакрилатов. Поэтому, вероятно, все рассматриваемые свойства растворов связаны с изменением их структуры.

В растворах АМПСК и оксиэтилированных спиртов зависимость pH от концентрации оксиэтилированных соединений имеет тот же характер, что и в растворах серной кислоты (рис. 38). Но при любых концентрациях органической

фазы растворы являются более кислыми, чем соответствующие растворы серной кислоты (при одинаковой эквивалентной концентрации). Это объясняет более высокую скорость гидролиза оксиэтилированных метакрилатов в присутствии АМПСК. В то же время АМПСК содержит много потенциальных центров образования водородных связей и способен активно участвовать в структурировании раствора. Возможно, с этим связано отсутствие концентрационных эффектов при гидролизе мономера с наиболее высокой степенью оксиэтилирования (МОЭГМ-23) в присутствии АМПСК.

Как и следовало ожидать, гидролиз оксиэтилированных метакрилатов в присутствии слабой кислоты (МАК) протекает значительно медленнее, чем в присутствии сильных кислот. Особенно низкая конверсия наблюдается в растворах ЭГМ – она составляет не более 6 % за 12 ч, в то время как для полиоксиэтилированных эфиров за то же время конверсия составляет от 10 до 50 % (рис. 39, 40). Другой особенностью использования МАК в качестве катализатора является эффект ускорения реакции по мере повышения конверсии.

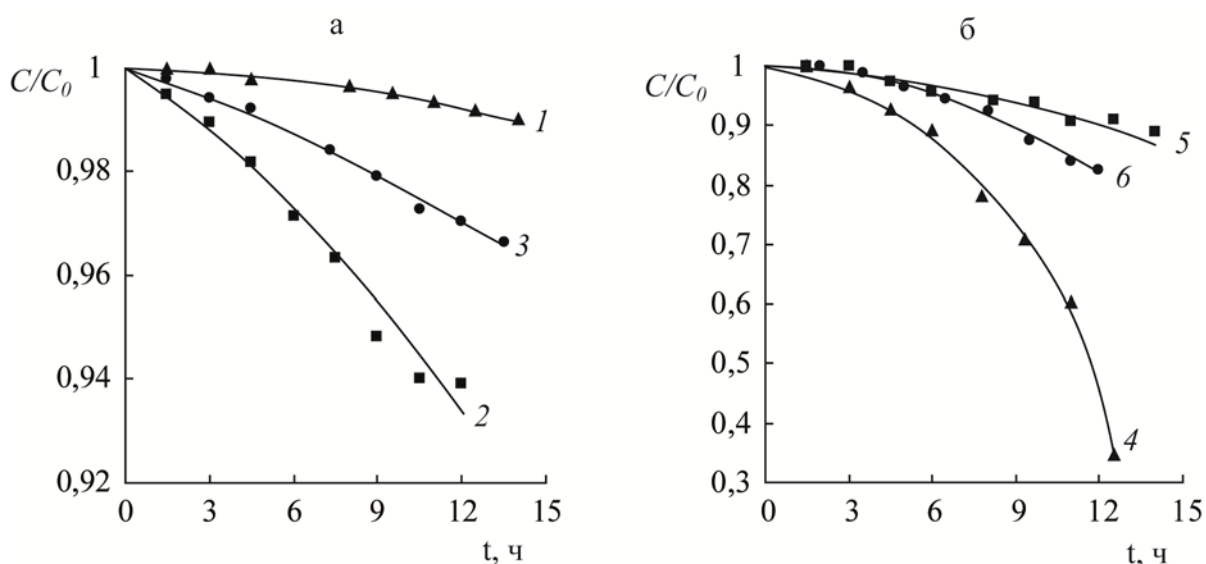


Рисунок 39 - Примеры кинетических кривых гидролиза ЭГМ (а) и МОЭГМ-23 (б). Катализатор МАК, $[HAn] = 0,4$ мг-экв/г, $T = 80^{\circ}C$, начальные концентрации мономеров, % мас.: 30 (4), 40 (1, 5), 50 (2, 6), 60 (3).

Расчеты показывают, что при концентрации используемых нами разных кислотных катализаторов гидролиза 0,4 мг-экв/г, в растворах МАК концентрации

протонов почти в 10 раз ниже, чем в растворах АМПСК или серной кислоты. Это не только объясняет резкое снижение скорости гидролиза оксиэтилированных метакрилатов в присутствии МАК, но и объясняет отсутствие эффекта самоускорения гидролиза в присутствии сильных кислот – слишком незначительный каталитический вклад МАК.

Зависимости скорости гидролиза от концентрации оксиэтилированных метакрилатов при использовании в качестве катализатора МАК также являются специфичными. С учетом очень низкой скорости и эффекта самоускорения реакции, в качестве сравниваемого критерия мы использовали конверсию за время реакции 12 ч. На рис. 40 показаны зависимости конверсии от начальных мономерных концентраций (C_0) при гидролизе ЭГМ и МОЭГМ-23. В обоих случаях зависимости проходят через явно выраженные максимумы. При гидролизе ЭГМ максимум соответствует значению C_0 около 50 %. При гидролизе МОЭГМ-23 максимум соответствует значению C_0 около 30 %. Следует отметить, что при отклонении C_0 от этих значений на 10-20 % скорости гидролиза ЭГМ и МОЭГМ-22 снижаются до очень низких значений.

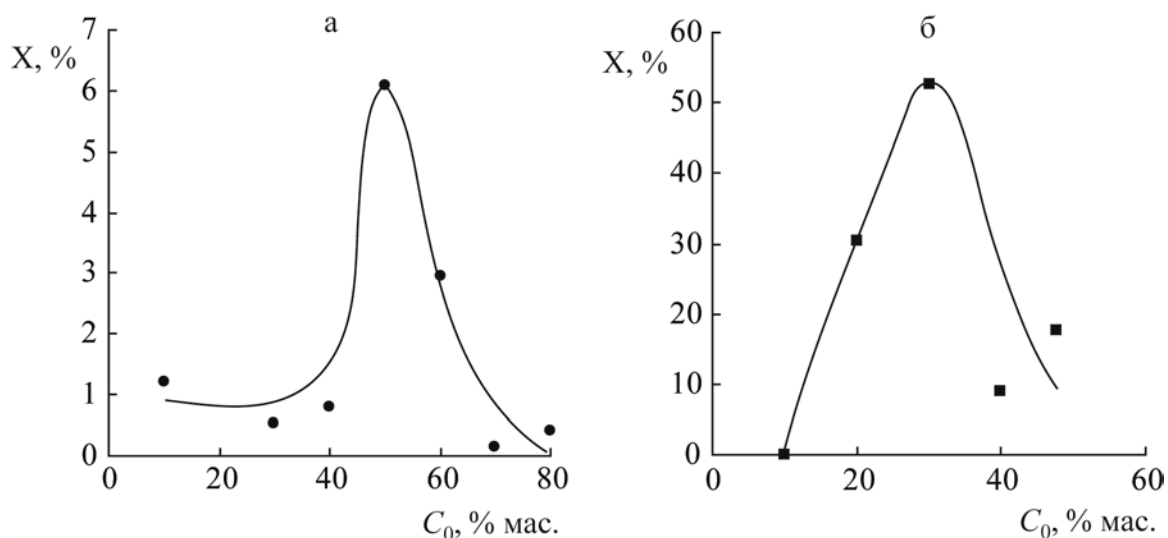


Рисунок 40 - Зависимость конверсии ЭГМ (а) и МОЭГМ-23 (б) в реакции гидролиза ($t=12$ часов) от начальной мономерной концентрации. Катализатор МАК, $[HAn]_0 = 0,4$ мг-экв/г, $T = 80$ °С.

Наличие узкого интервала «оптимальных» для гидролиза концентраций оксиэтилированных метакрилатов при использовании в качестве катализатора МАК, очевидно, связано с особенностями структурирования растворов в присутствии этой кислоты. Ранее для некоторых реакций с участием карбоксильных кислот и аминов в водных растворах нами были выявлены узкие концентрационные интервалы исходных концентраций реагентов, в которых происходит резкое повышение скорости реакции [152, 153]. Этот эффект связан с образованием ассоциатов реагентов, которые являются «благоприятными» для протекания реакции. Вероятно, подобный эффект происходит и при гидролизе оксиэтилированных эфиров в присутствии МАК.

3.2.3 Гидролиз олиго(этиленгликоль)метакрилатов, катализируемый основаниями

Основания являются эффективными катализаторами гидролиза сложных эфиров. Щелочи могут вводиться в рецептуры при использовании водорастворимых метакриловых эфиров для регулирования рН. Кроме того, оксиэтилированные метакрилаты в ряде случаев сополимеризуют в воде с аминсодержащими метакриловыми мономерами – N,N-диметиламиноэтилметакрилатом (ДМАЭМ) или N-(3-N,N-диметиламинопропил)метакриламидом [30, 31], т.е. при наличии в системе внешних аминогрупп. Поэтому актуальным является вопрос об устойчивости оксиэтилированных (мет)акрилатов по отношению к гидролизу в присутствии щелочей и аминов.

При гидролизе ОЭГМ за счет образования метакриловой кислоты происходит понижение рН среды, что влияет на скорость реакции. Поэтому кинетические закономерности гидролиза метакрилатов обычно изучают в присутствии буферных добавок. Кроме того, для исключения влияния дополнительных факторов, для исследований используются разбавленные растворы эфиров. Однако, при практическом использовании водных растворов

исследуемых оксиэтилированных метакрилатов буферные добавки применяются очень редко. Кроме того, по технико-экономическим соображениям на практике при получении и применении таких мономеров обычно используются их высокие концентрации в водных растворах (10 % и более). Поэтому нами были изучены особенности гидролиза водорастворимых метакриловых эфиров в широком концентрационном интервале в отсутствие буферных добавок.

При проведении щелочного гидролиза в присутствии гидроксида натрия гидролиз оксиэтилированных метакрилатов протекает очень быстро уже при комнатной температуре (табл. 11). Введение NaOH в разбавленные или концентрированные растворы ЭГМ уже через несколько минут приводит к быстрому снижению концентрации свободной щелочи. Конверсия ЭГМ на момент остановки гидролиза зависит от начального соотношения ЭГМ и щелочи. Фактически быстрому гидролизу подвергается количество ЭГМ, эквивалентное исходной концентрации свободной щелочи (см. табл. 11, № 1-5).

Аналогичная картина наблюдается для 50 %-ного водного раствора МОЭГМ-12, соответствующего мольной концентрации мономера 0,4 ммоль/г (табл. 11, № 6) – через 3 мин конверсия эфирных групп составила 89 %. Однако, как показывает пример № 7 из табл. 11, в более концентрированном растворе МОЭГМ-12 (1,3 ммоль/г или 82 % мас.) скорость щелочного гидролиза значительно снижается.

Полученные данные весьма важны в практическом плане. Они показывают, что введение сильных оснований в системы, содержащие оксиэтилированные метакрилаты, способно в течение весьма короткого времени привести к полному расходу указанных мономеров с образованием продуктов гидролиза даже при комнатной температуре, при повышении температуры щелоче-катализируемый гидролиз должен проходить еще быстрее.

При катализе гидролиза водорастворимых метакриловых эфиров более мягкими основаниями скорость реакции резко снижается. При этом для мономеров разного строения зафиксированы существенные различия во влиянии начальных концентраций на скорость реакции.

Таблица 11 - Влияние начальной концентрации мономеров (C_m , ммоль/г) и щелочи ($C_{щ}$, ммоль/г) на конверсию эфиров в реакциях (1) и (2) в присутствии NaOH при температуре 20 °С.

№	Мономер	C_m , ммоль/г	$C_{щ}$, ммоль/г	Время, мин*							
				3	5	10	20	30	40	50	70
1	ЭГМ	0.4	0.4	86.6 (86.6)	89.7 (89.7)	96.7 (96.7)	99.0 (99.0)	-	-	-	-
2	ЭГМ	2.5	0.4	15.8 (98.6)	-	15.9 (99.3)	15.9 (99.3)	15.9 (99.3)	-	-	-
3	ЭГМ	5.0	0.4	7.8 (97.6)	7.9 (98.8)	7.9 (98.8)	7.9 (98.8)	-	-	-	-
4	ЭГМ	0.4	0.2	43.3 (86.7)	-	49.5 (98.9)	49.5 (98.9)	49.9 (99.8)	49.9 (99.8)	-	-
5	ЭГМ	0.4	0.6	92.8 (61.9)	-	100 (66.7)	100 (66.7)	-	-	-	-
6	МОЭГМ-12	0.4	0.4	89.0 (89.0)	90.1 (90.1)	94.9 (94.9)	96.9 (96.9)	97.9 (97.9)	98.4 (98.4)	98.6 (98.6)	-
7	МОЭГМ-12	1.3	0.4	5.7 (18.4)	-	12.3 (39.9)	13.1 (42.8)	14.4 (46.7)	-	25.8 (83.7)	30.3 (98.4)

* Представлены данные по Конверсии эфиров (%) и степени нейтрализации щелочи (%) образующейся в результате гидролиза МАК по мере увеличения времени реакции

Ранее были описаны эффекты значительного торможения гидролиза сложных эфиров в водных растворах в присутствии ПАВ [154, 155], водорастворимых полимеров [156], гидротропов [157]. В отсутствие таких «внешних» добавок молекулы водорастворимых метакрилатов по мере повышения концентрации постепенно формируют структуры, понижающие скорость гидролиза. И только в сильно концентрированных растворах происходит устойчивое структурирование, приводящее к подавлению гидролиза.

Как было указано выше, в ряде случаев сополимеры оксиэтилированных метакрилатов с мономерными аминоэфирами и аминокрамидами получают в водных растворах при повышенных температурах (обычно около 80 °С). Поэтому был также рассмотрен гидролиз ОЭГМ, катализируемый внешним водорастворимым третичным амином. В качестве амина был использован N,N-

диметил-N-оксиэтиламин (ДМОА). Данный третичный амин хорошо растворяется в воде и является хорошей моделью промышленных аминосодержащих (мет)акриловых мономеров. Он не может гидролизываться в условиях экспериментов, поскольку не содержит способную к гидролизу сложноэфирную группу, а по значению рКа (9,3 [158]) достаточно близок к водорастворимым (мет)акриловым мономерам, содержащим третичные аминогруппы.

Замена сильного основания (NaOH) на гораздо более слабое основание (ДМОА) приводит к существенному снижению скорости гидролиза оксиэтилированных метакрилатов. На рис. 41 показаны кинетические кривые расхода олиго(этиленгликоль)метакрилатов различного строения в реакции гидролиза при катализе ДМОА и температуре 80 °С. Для примера выбраны кинетические кривые, соответствующие разным интервалам начальных концентраций каждого мономера.

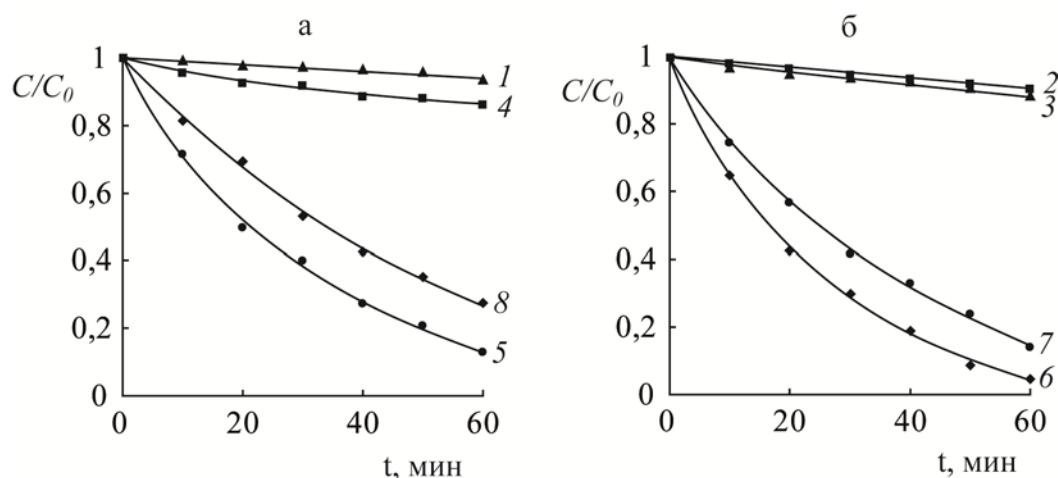


Рисунок 41 - Влияние начальной концентрации ОЭГМ-6 (1, 2), МОЭГМ-23 (3, 4), МОЭГМ-8 (5, 6), МОЭГМ-12 (7, 8) на их расход по реакции гидролиза. Катализатор – ДМОА, $C_{\text{ДМОА}} = 0,4$ ммоль/г, $T = 80$ °С. Исходные концентрации ОЭГМ % мас.: 3,5 (1), 4,3 (2), 6,3 (3), 10,0 (4), 40 (5-8).

Сводные данные по влиянию исходной концентрации оксиэтилированных метакрилатов разного строения на начальную скорость катализируемого амином гидролиза показаны на рис. 42. Из этих результатов можно сделать несколько выводов. Во-первых, по мере приближения концентраций мономеров к минимальным величинам начальные скорости гидролиза разных мономеров

стремятся к значениям около $4 \cdot 10^{-8}$ моль/(г·с). Это указывают на близкую «истинную» реакционную способность метакрилатов с различной степенью оксиэтилирования и концевой гидроксильной или метоксигруппой в спиртовой части молекулы. Во-вторых, при повышении мономерных концентрациях начальная скорость гидролиза разных оксиэтилированных метакрилатов начинает значительно различаться. Для мономеров со значениями n от 1 до 8 (ЭГМ, ОЭГМ-6, МОЭГМ-8) на зависимости $v_0 = f(C_0)$ имеется явно выраженный максимум, соответствующий концентрации мономеров 10-20 % мас. Для мономеров с более высокой степенью оксиэтилирования (МОЭГМ-12, МОЭГМ-23) на зависимости $v_0 = f(C_0)$ максимум отсутствует. В-третьих, при концентрациях более 20 % мас. начальная скорость гидролиза начинает интенсивно снижаться и при концентрациях около 80 % она вновь становится довольно близкой для мономеров разного строения.

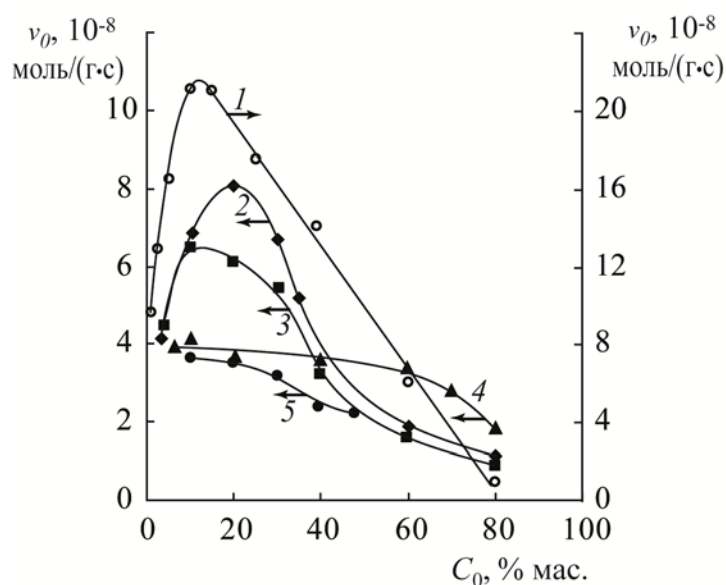


Рисунок 42 - Зависимость начальной скорости гидролиза ЭГМ (1), ОЭГМ-6 (2), МОЭГМ-8 (3), МОЭГМ-12 (4), МОЭГМ-23 (5) от исходной концентрации мономеров. Катализатор – ДМОА, $C_{\text{ДМОА}} = 0,4$ ммоль/г, $T = 80$ °С.

Известно, что при переходе от водных растворов к водно-органическим гомогенным растворам может существенно изменяться сила кислот и оснований, причиной является изменение диэлектрической проницаемости среды и

структуры растворов. В частности, сильное влияние может оказывать способность органических кислот или оснований участвовать в образовании водородных связей [159, 160].

Гидролиз практически полностью подавляется при высоких мономерных концентрациях, т.е. при формировании структурированных растворов, в которых практически все молекулы мономеров и воды связаны системой водородных связей. В образовании этих связей участвуют атомы кислорода карбонильной группы и оксиэтилированных фрагментов молекул ОЭГМ. Концентрации, при которых происходит полное структурирование растворов и достижение максимальной вязкости растворов, зависят от мольных соотношений воды и мономеров (с учетом количества атомов кислорода в оксиэтильных фрагментах данной мономерной молекулы) и составляют для мономеров разного строения 80 - 90 % мас. Именно при таких концентрациях скорость гидролиза и становится незначительной.

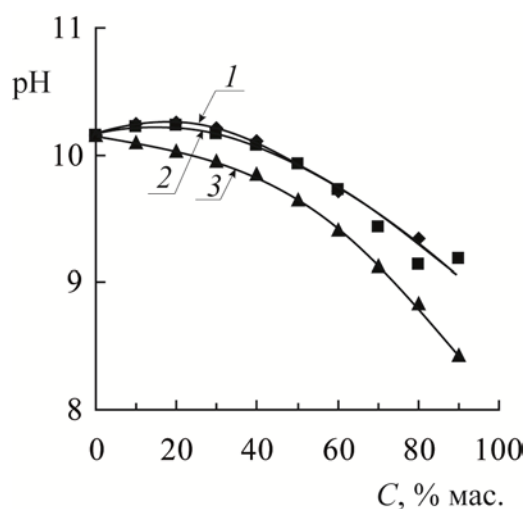


Рисунок 43 - Зависимость pH водных растворов от концентрации ПЭГ-13 (1), МОЭГ-17 (2), этилцеллозольва (3) при постоянной концентрации ДМОА (0,4 ммоль/г). T = 80 °C.

Связывание молекул воды в результате структурирования растворов при высоких концентрациях оксиэтилированных мономеров приводит к значительному снижению фактических концентраций гидроксил-ионов. На рис. 43 представлены зависимости pH водных растворов от концентрации соединений,

моделирующих молекулы оксиэтилированных метакрилатов, при постоянной концентрации ДМОА. Эта концентрация была такой же, как в опытах, результаты которых показаны на рис. 42. В качестве модельного соединения для ЭГМ был выбран этилцеллозоль, для остальных ОЭГМ – полиэтиленгликоль с молекулярной массой 600 (ПЭГ-13) и метоксиолигоэтиленгликоль с молекулярной массой 750 (МОЭГ-17). Указанные соединения, как и молекулы моделируемых мономеров, содержат оксиэтилированные фрагменты, но не имеют групп, способных к гидролизу.

На основе проведенных исследований предлагаются следующие рекомендации для минимизации потерь оксиэтилированных метакриловых мономеров в водных растворах и изменения состава растворов за счет реакции гидролиза:

- исключить даже кратковременное совместное присутствие олиго(этиленгликоль)метакрилатов и свободной щелочи, поскольку гидролиз в таких условиях протекает с очень высокой скоростью даже при 20 °С;

- начальная скорость гидролиза в высококонцентрированных растворах олиго(этиленгликоль)метакрилатов (60 % мас. и более) в присутствии свободных аминов значительно снижается при повышенных температурах. Поэтому режимы сополимеризации олиго(этиленгликоль)метакрилатов и аминоксодержащих мономеров необходимо подбирать так, чтобы исключить нагрев сомономеров при концентрациях олиго(этиленгликоль)метакрилатов менее 60 % масс при значениях рН более 7,0;

- скорость гидролиза олиго(этиленгликоль)метакрилатов при нагреве в присутствии свободных сильных органических или неорганических кислот, напротив, значительно возрастает при концентрациях мономеров более 50 % масс.

- полученная общая концентрационная зависимость приведенной скорости катализируемого свободной сильной кислотой гидролиза олиго(этиленгликоль)метакрилатов с разным значением n может быть использована для прогнозирования степени гидролиза мономеров при наличии

известных данных о скорости гидролиза мономера с другой степенью оксиэтилирования;

- при сополимеризации олиго(этиленгликоль)метакрилатов со свободными слабыми кислотами (широко используемой для синтеза поликарбоксилатных гиперпластификаторов для цементных композиций) скорость гидролиза резко повышается при концентрациях оксиэтилированных метакрилатов в интервале 40-70 % мас. (для ЭГМ) и 15-45 % мас. (для олиго(этиленгликоль)метакрилатов), что целесообразно учитывать при составлении режимов сополимеризации в соответствующих системах.

3.2.4 Исследование радикальной сополимеризации акриловой кислоты и метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилата

Несмотря на значительный практический интерес к сополимерам АК и метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов и большое количество работ, посвященных разработке рецептур их синтеза и исследованию свойств, в литературе практически не опубликованы данные по составам образующихся сополимеров и относительным активностям мономеров. Поэтому целью данной работы было определение относительных активностей мономеров при радикальной сополимеризации АК и МОЭГМ-23 в водных растворах.

Для определения относительных активностей АК и МОЭГМ-23 (r_1 и r_2 соответственно) была проведена серия экспериментов, в которых варьировалось начальное соотношение АК и МОЭГМ-23 в исходной мономерной смеси при постоянной общей концентрации мономеров в воде (35 % масс.) и определялась кинетика расхода каждого из мономеров на начальных участках. На рис. 44а представлен пример исходных кинетических данных по изменению содержания сомономеров в реакционной смеси, на рис. 44б – динамика изменения конверсии мономеров, которая позволяет вычислить средний состав сополимеров, образующихся при невысоких конверсиях.

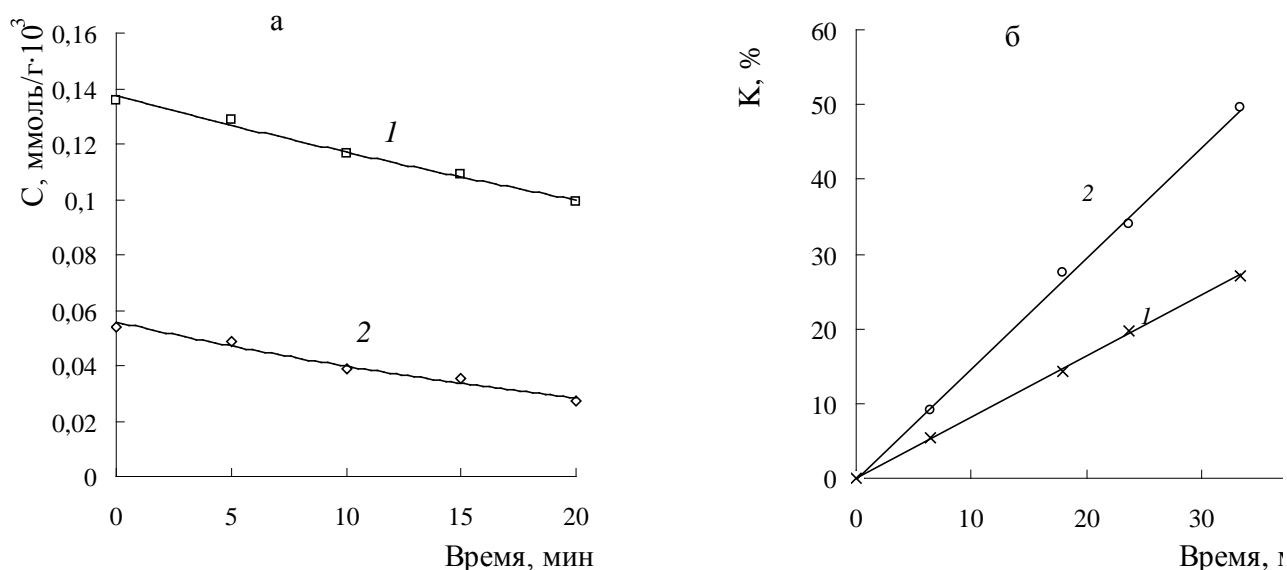


Рисунок 44 - Зависимость содержания мономеров (C) в реакционной смеси (а) и конверсии (K) мономеров (б) от времени при сополимеризации АК (1) и МОЭГМ-23 (2). $[AK]_0 : [MOЭГМ-23]_0 = 0,7 : 0,3$.

На основе полученных данных была построена диаграмма состава сополимера АК – МОЭГМ-23 (рис. 45), которая показывает, что при всех исходных соотношениях мономеров МОЭГМ-23 расходуетея гораздо активнее акриловой кислоты. Поэтому полимеры, образующиеся при начальных степенях превращения (общей конверсии менее 10%) во всех случаях обогащены звеньями оксиэтилированного метакрилата. Вид полученной диаграммы характерен для сополимеризационных систем с константами сополимеризации мономеров $r_1 < 1$ и $r_2 > 1$.

Составы исходных мономерных смесей и составы сополимеров, полученных при низких конверсиях (менее 10 %), а также параметры линеаризованных уравнений по методам Файнмена-Росса и Келена-Тюдоша представлены в таблице 12.

Для вычисления констант сополимеризации нами были использованы методы Майо-Льюиса, Файнмена-Росса и Келена-Тюдоша. В соответствии с графическим способом определения констант сополимеризации Майо-Льюиса [161, 162], уравнение состава сополимера приводится к виду:

$$r_2 = \frac{M_1}{M_2} \left(\frac{m_2}{m_1} - 1 \right) + r_1 \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \frac{m_2}{m_1}, \quad (28)$$

где M_1 и M_2 – мольные доли мономеров в исходной мономерной смеси; m_1 и m_2 – мольные доли элементарных звеньев мономеров в сополимере; r_1 и r_2 – константы сополимеризации.

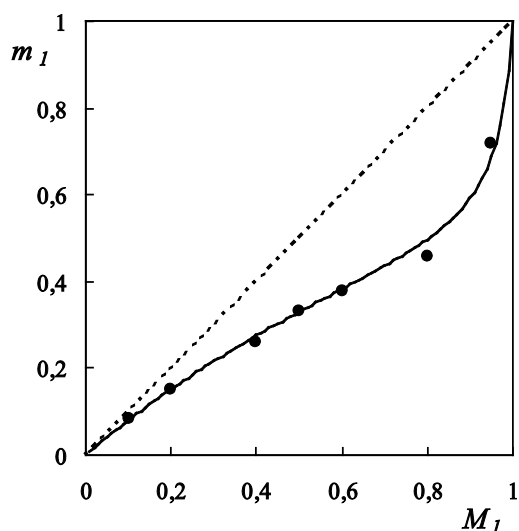


Рисунок 45 - Диаграмма состава сополимера АК – МОЭГМ-23. Точки – экспериментальные значения; сплошная линия – расчетные составы, определенные для констант $r_1 = 0,07$; $r_2 = 1,17$.

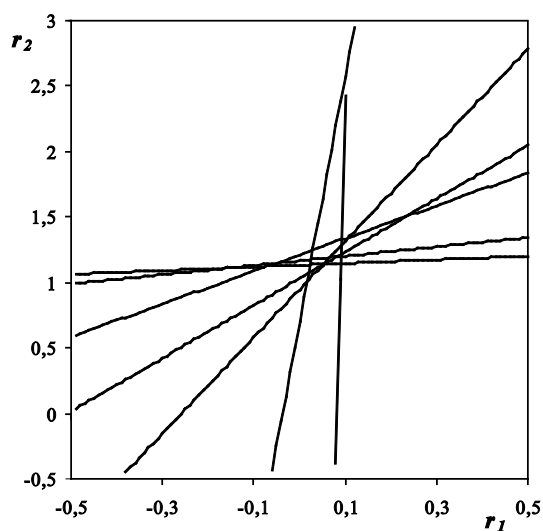


Рисунок 46 - Определение констант сополимеризации в координатах $r_2 - r_1$ (метод Майо-Льюиса).

На основе полученных экспериментальных данных и с использованием различных заданных значений r_1 , были построены прямые в координатах $r_2 - r_1$

(рис. 46). Усредненная точка пересечения прямых соответствует значениям констант сополимеризации сомономеров, которые составили $r_1 = 0,07$, $r_2 = 1,17$.

В соответствии с методом Файнмена-Росса [163, 164], дифференциальное уравнение сополимеризации в линеаризованной форме имеет вид:

$$\frac{f-1}{F} = -r_2 \frac{f}{F^2} + r_1, \quad (28)$$

где $f = m_1/m_2$, $F = M_1/M_2$.

При этом отрезок, отсекаемый на оси ординат построенной в координатах $\frac{f-1}{F} - \frac{f}{F^2}$ прямой, равен r_1 , в то время как тангенс угла наклона прямой соответствует значению $(-r_2)$.

По методу Келена-Тюдоша уравнение состава приводится к виду [165]:

$$\eta = r_1 \xi - \frac{r_2}{\alpha} (1 - \xi), \quad (29)$$

где

$$\eta = \frac{F(f-1)}{f} \div \left(\alpha + \frac{F^2}{f} \right)$$

$$\xi = \frac{F^2}{f} \div \left(\alpha + \frac{F^2}{f} \right)$$

$$\alpha = \sqrt{\left(\frac{F^2}{f} \right)_{\min}} \sqrt{\left(\frac{F^2}{f} \right)_{\max}}$$

Далее строится график в координатах η от ξ . Значение r_1 равно величине η при $\xi = 1$, а r_2 определяется как произведение $-\alpha$ на величину η при $\xi = 0$.

В таблице 12 представлены данные по составам исходных мономерных смесей, составам сополимеров, полученных при низких конверсиях (менее 10 %), и соответствующие этим составам вычисленные параметры линеаризованных уравнений (27) и (28).

Значения констант сополимеризации для системы АК – МОЭГМ-23, рассчитанные тремя разными методами, представлены в таблице 13. Поскольку произведение $r_1 \cdot r_2$ меньше единицы, $r_1 < 1$, а $r_2 > 1$, то можно сделать вывод, что

при сополимеризации АК и МОЭГМ-23 в водных растворах происходит образование статистического сополимера с тенденцией к случайному распределению звеньев вдоль макромолекулярной цепи [165].

Таблица 12 - Составы мономерной смеси и сополимера, а также параметры линеаризованных уравнений состава.

M_1	M_2	m_1	m_2	F	f	$(f-1)/F$	f/F^2	η	ξ
0.10	0.90	0.08	0.92	0.11	0.09	-8.20	7.24	-0,249	0,030
0.20	0.80	0.15	0.85	0.25	0.18	-3.29	2.82	-0,245	0,074
0.40	0.60	0.26	0.74	0.67	0.36	-0.97	0.80	-0,214	0,221
0.50	0.50	0.33	0.67	1.00	0.49	-0.51	0.49	-0,160	0,315
0.60	0.40	0.38	0.62	1.50	0.61	-0.26	0.27	-0,117	0,454
0.80	0.20	0.46	0.54	4.00	0.85	-0.04	0.05	-0,03	0,810
0.95	0.05	0.72	0.28	19.00	2.57	0.08	0.01	0,080	0,969

Таблица 13 - Значения констант сополимеризации АК и МОЭГМ-23, определенных тремя разными методами.

Метод определения	r_1	r_2
Метод Майо-Льюиса	0,07	1,17
Метод Файнмена-Росса	0,02	1,14
Метод Келена-Тьюдоша	0,06	1,20

Можно отметить, что значения констант сополимеризации, определенные разными методами, оказались достаточно близки. Но лучшее соответствие экспериментальным данным по составу сополимеров имеют константы, рассчитанные по методу Майо-Льюиса. Близкое расположение экспериментальных полимерных составов с расчетными, вычисленными с использованием констант сополимеризации $r_1 = 0,07$; $r_2 = 1,17$, показано на рис. 45. Поэтому данные значения рекомендуются для расчета составов сополимеров АК и МОЭГМ-23, которые будут образовываться в водных растворах.

3.3 Синтез и свойства продуктов на основе олиго(этиленгликоль)метакрилатов для промышленного применения

3.3.1 Использование олиго(этиленгликоль)метакрилатов для получения суперпластификаторов для бетонов

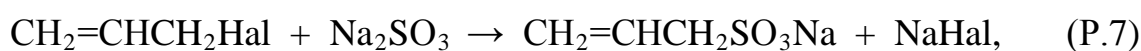
В последние 10-15 лет при производстве бетонов все большее применение находят цементные композиции, содержащие высокоэффективные поликарбоксилатные пластификаторы. Такие пластификаторы во многих зарубежных странах называют гиперпластификаторами (чтобы отличить их от ранее применявшихся суперпластификаторов на основе сульфированных нафталинов). Основными достоинствами поликарбоксилатных гиперпластификаторов, в большинстве случаев синтезируемых на основе метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов и (мет)акриловой кислоты, являются [86, 87, 166]:

- высокий редуцирующий эффект;
- способность увеличивать время сохранения подвижности цементных смесей;
- требуемые пластифицирующие свойства при низких водоцементных соотношениях;
- способность оптимизировать динамику набора прочности бетонных изделий и конструкций;
- гораздо меньшие по сравнению с традиционными суперпластификаторами рабочие дозировки.

Введение в поликарбоксилатные гиперпластификаторы звеньев солей сульфокислот позволяет дополнительно повысить их диспергирующую способность [167, 168]. В данной работе была поставлена задача разработки рецептур и технологии получения на основе олиго(этиленгликоль)метакрилатов карбокси- и карбоксисульфосодержащих гиперпластификаторов для цементных композиций.

3.3.1.1 Применение олиго(этиленгликоль)метакрилатов для синтеза аллилсульфоната натрия

Одним из наиболее доступных мономеров с сульфонатной группой, применяемых в радикальной полимеризации, является аллилсульфонат натрия (АСН), который ранее было предложено использовать для синтеза карбоксисульфосодержащих полимерных гиперпластификаторов для бетонных смесей [167, 169]. АСН традиционно получают взаимодействием аллилбромида [170] или аллилхлорида (АХ) [171] с сульфитом натрия (СН).



где Hal= Cl (АХ), Br.

Реакцию проводят при интенсивном перемешивании гетерогенной смеси аллилгалогенидов, практически нерастворимых в воде, и водного раствора СН. Образующийся целевой продукт хорошо растворяется в воде и полностью переходит в водную фазу. С точки зрения перспектив применения АСН для производства крупнотоннажных полимеров, применение в реакции (P.7) более доступного и дешевого АХ имеет явные преимущества. Однако АХ значительно уступает аллилбромиду по активности, а использование более жестких условий процесса и повышение времени синтеза ограничиваются легким протеканием побочных реакций гидролиза и полимеризации АХ. Кроме того, при выборе условий необходимо учитывать низкую температуру кипения азеотропа АХ и воды (43 °С).

Согласно [171], при температуре 35-40 °С степень конверсии СН в реакции (1) составляет около 90%, повышение температуры до 40-45 °С приводит к образованию большого количества смолообразных продуктов. За счет смешивания реагентов при температуре 30-35 °С и последующего выдерживания смеси при 40-45 °С (1 ч) удастся уменьшить количество побочных осмолы и достичь выхода АСН 90-93%. В работе [172] использование более высоких температур и повышенного давления дало увеличение степени гидролиза АХ. Наилучшие результаты были достигнуты при проведении реакции (P.5) с

использованием каталитической системы ПАВ - хлорид меди (II) [173]. Процесс проводят в бескислородной среде, введение низкомолекулярных или полимерных ПАВ (предложены полиоксиэтилированные алкилфенолы и стиромаль – сополимер стирола и малеиновой кислоты) способствует эффективному увеличению поверхности раздела фаз и более интенсивному контакту реагентов. За счет этого повышается скорость основной реакции, побочные реакции полимеризации и гидролиза АХ не успевают протекать в заметной степени и выход АСН приближается к количественному. В работе [174] для интенсификации взаимодействия в воде СН и металлилхлорида (при соотношении 1,0:1,1) с получением металлилсульфоната натрия (производного АСН, содержащего метильный заместитель в β -положении) предложено использовать мицеллярный катализ ПАВ. В качестве таких добавок были успешно применены известные ПАВ - стиромаль, полиоксиэтилированные алкилфенолы (ОП-7, ОП-10), метилцеллюлоза.

В связи с проявлением олиго(этиленгликоль)метакрилатами сильных поверхностно-активных свойств (см. 3.2), была проверена возможность синтеза АСН из АХ и СН с высоким выходом при использовании мицеллярного катализа указанными мономерами или гиперпластификаторов на их основе (которым звенья ОЭГМ также должны придавать ПАВ-свойства). Такие варианты позволят использовать полученные водные растворы АСН без дополнительной очистки от катализатора для получения карбоксисульфосодержащих полимерных гиперпластификаторов для бетонных композиций.

Была проведена серия экспериментов по синтезу АСН с использованием добавок олиго(этиленгликоль)метакрилатов и промышленных ПАВ. В табл. 14 приведены структурные формулы использованных для сравнения промышленных ПАВ, представляющих собой различные оксиэтилированные соединения. Как видно из таблицы 14, при концентрации катализаторов в водной фазе 0,03 % мас. и температуре 40 °С мономеры МОЭГМ-23 и МОЭГМ-45, а также «Неонол АФ 9-12» показали высокую эффективность – выход АСН за время 4 ч составил 92,6-93,5 %. Остальные ПАВ дали заметно худшие результаты. В связи с этим, именно

для указанных трех добавок было исследовано влияние их концентраций на выход АСН (рис. 47).

Таблица 14 - Структурные формулы использованных ПАВ и достигнутые выходы АСН (40 °С, 4 ч, концентрация катализатора в водной фазе 0,03 % мас.)

Марка ПАВ	Структурная формула	Выход, %
МОЭГМ-23	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{23}\text{CH}_3$	93,0
МОЭГМ-45	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{45}\text{CH}_3$	93,5
«Disponil AES 60 IS»	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{SO}_3\text{Na}$	81,8
«Неонол АФ 9-12»	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}\text{H}$	92,6
«Ситол»	$\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{H}$	85,7

Концентрационные зависимости выявили наибольшую эффективность ПАВ марки «Неонол АФ 9-12» и МОЭГМ-45. Для этих добавок зависимости проходят через максимумы, соответствующие выходам АСН 99 %. При использовании МОЭГМ-23 наибольший выход АСН в заданных условиях составил 96 %, причем на концентрационной зависимости в проверенном интервале концентраций (до 0,1 % мас.) максимум отсутствовал (рис. 47, кр. 2). При анализе этих данных необходимо иметь в виду, что они фиксируют конверсию на определенный момент времени и характеризуют фактически скорость реакции, связанную с эффективностью мицеллярного катализа разными поверхностно-активными веществами. Не случайно полученный вид концентрационных зависимостей для наиболее активных добавок соответствует многочисленным описанным в литературе экстремальным зависимостям скорости различных гетерогенных жидкофазных реакций от концентрации ПАВ [175-177]. Это связывают с тем, что при использовании мицеллярного катализа по мере увеличения концентрации ПАВ сначала увеличивается доля реагентов, перешедших в мицеллярную фазу, что повышает скорость их взаимодействия. При больших концентрациях ПАВ, когда основная часть реагентов уже находится в мицеллярной фазе, начинает

сказываться фактор снижения концентрации реагентов в этой фазе, приводящий к понижению скорости.

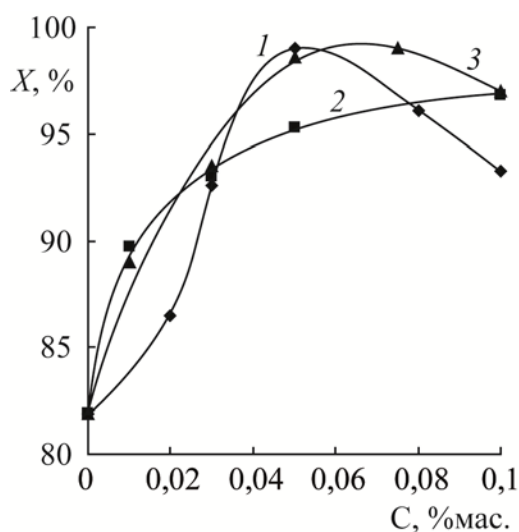


Рисунок 47 - Зависимость выхода АСН X от концентрации ПАВ в водной фазе: «Неонол АФ 9-12» (1), МОЭГМ-23 (2), МОЭГМ-45 (3). Температура 40 °С, время синтеза 4 ч.

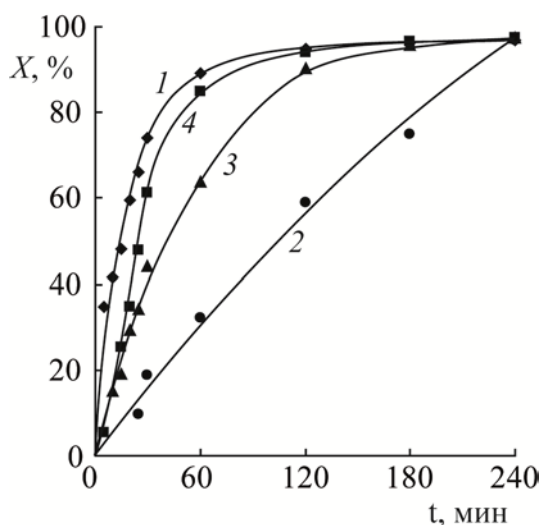


Рисунок 48 - Зависимость выхода АСН от времени в присутствии МОЭГМ-45 (0,1 % мас. в водной фазе). Температура: 40 °С (1, 4), 30 °С (2), 20 °С (3). АХ : СН= 1.0 : 1.0 (4), 1.0 : 1.1 (1-3).

Важно подчеркнуть, что при получении АСН в присутствии выбранных мономерных ПАВ не протекают побочные реакции с участием АХ (смолообразование и гидролиз в аллиловый спирт). Поэтому близкие к количественным выходы АСН получены при различных условиях проведения синтеза, изменяется только время их достижения. Это наглядно иллюстрируется

рисунком 48, на котором представлены данные, полученные при варьировании температуры и соотношения реагентов. В присутствии МОЭГМ-45 выход около 97 % достигнут при снижении температуры с 40 °С до 30 или 20 °С, а также при изменении соотношения АХ : СН от 1.0 : 1.1 до эквимольного. Однако во всех этих случаях происходило снижение скорости реакции (Р.7).

В целом, из результатов, представленных на рис. 47 и 48, следует, что МОЭГМ могут быть использованы в качестве эффективных ПАВ для реакции (Р.7). При этом МОЭГМ-45, имеющий более высокую степень оксиэтилирования, по эффективности действия превосходит МОЭГМ-23.

Кроме оксиэтилированных метакрилатов, в качестве ПАВ для реакции (Р.7) могут быть использованы и полимерные гиперпластификаторы, содержащие звенья МПЭГМА. В частности, терполимеры на основе АСН, акрилата натрия и МОЭГМ содержат гидрофобную основную макромолекулярную цепь и гидрофильные боковые полиоксиэтильные, карбоксилатные и сульфонатные звенья. Это давало основания предположить, что они, как и МОЭГМ, обладают достаточно выраженными поверхностно-активными свойствами. Мы синтезировали такой сополимер на основе МОЭГМ-23, поскольку он применяется для получения гиперпластификаторов значительно шире, чем МОЭГМ-45.

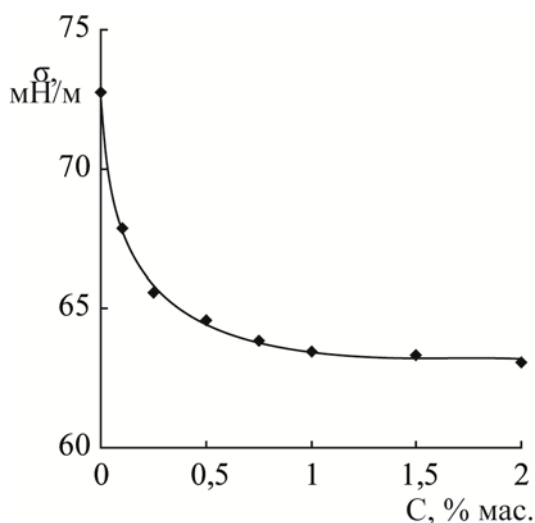


Рисунок 48 - Зависимость поверхностного натяжения водных растворов СПЛ АКН/МОЭГМ-23/АСН от концентрации при температуре 20 °С.

На рис. 48 представлена изотерма поверхностного натяжения для водных растворов СПЛ АКН/МОЭГМ-23/АСН, которая показывает, что полимер действительно проявляет поверхностно-активные свойства, хотя и более слабые по сравнению с мономерными ОЭГМ.

Указанный полимер был использован при мицеллярном катализе реакции (Р.7) (рис. 49). Как и при использовании «Неонол АФ 9-12» и МОЭГМ-45, зависимость выхода АСН от концентрации полимера проходит через максимум. Однако положение этого максимума смещено в сторону увеличения концентрации – до 1,2 % мас., что в 15 раз превышает оптимальное количество МОЭГМ-45 при аналогичных условиях.

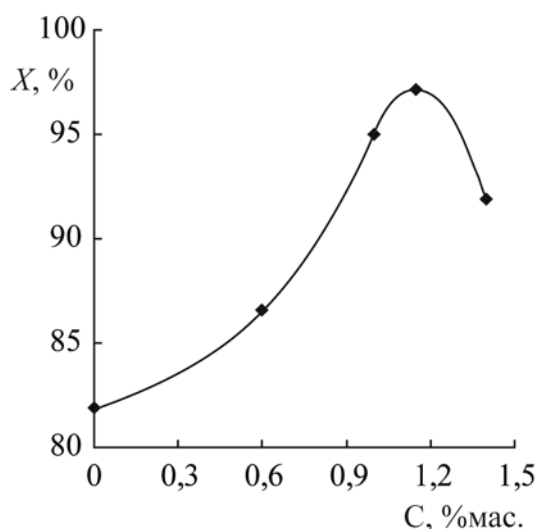


Рисунок 49 - Зависимость выхода АСН от исходного содержания СПЛ АКН/МОЭГМ-23/АСН в водной фазе (40 °С, время синтеза 4 ч).

Следует отметить, что, в случае использования синтезированного по реакции (1) АСН для получения карбоксисульфосодержащих полимерных гиперпластификаторов, введение такого количества продуктового полимера в исходную мономерную смесь является вполне допустимым, поскольку он имеет невысокую молекулярную массу и незначительно повышает вязкость мономерных растворов. Поэтому вариант использования полимеров на основе МОЭГМ для повышения выхода АСН при проведении реакции (Р.7) также может иметь практические перспективы.

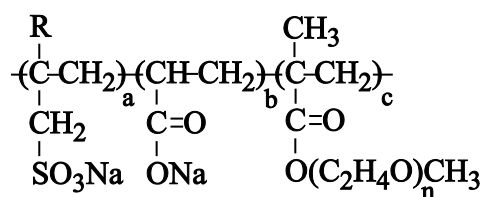
3.3.1.2 Синтез и испытания гиперпластификаторов для бетонов на основе олиго(этиленгликоль)метакрилатов

Как было указано выше, активными компонентами большинства гиперпластификаторов являются сополимеры (мет)акриловой кислоты с олиго(этиленгликоль)метакрилатами, в которые могут вводиться сульфосодержащие звенья. Это позволяет увеличить диспергирующую способность добавки и замедлить гидратацию цемента, за счет чего еще более увеличивается время сохранения подвижности цементных смесей.

Получение сульфосодержащих карбоксилатных гиперпластификаторов основано на радикальной терполимеризации в водных растворах МОЭГМ, (мет)акриловой кислоты и сульфосодержащих мономеров, в качестве которых используются 2-акриламидо-2-метилпропансульфо кислота [178], метилметилсульфонат натрия (МАСН) или аллилсульфонат натрия (АСН) [94, 179, 180]. Однако, несмотря на многочисленные данные по эффективности сульфосодержащих добавок, влияние их состава и других характеристик на пластифицирующую способность ранее не изучалось.

В данной работе было проведено сравнительное исследование пластифицирующей способности в стандартных цементных составах полимеров на основе МОЭГМ, отличающихся содержанием карбоксильных и сульфосодержащих звеньев, а также значениями характеристической вязкости. При выборе среднего числа оксиэтильных звеньев в молекуле МОЭГМ, содержания звеньев этого мономера в синтезируемых полимерах и рецептуры полимеризации за основу были взяты рекомендации работ [181-183].

По стандартным методикам, описанным в разделе 2, были синтезированы полимеры следующего строения:



где R= H, CH₃; a : b : c = (0–10) : (60–85) : (10–40); n = 23.

Составы, значения характеристических вязкостей и данные по показателям пластифицирующей эффективности синтезированных сополимеров МОЭГМ и АК представлены в табл.15.

Таблица 15 - Состав, характеристическая вязкость и пластифицирующая способность сополимеров АК–МОЭГМ-23

Состав сополимера, % (мол.)		[η], дл/г	Пластифицирующая способность	
МОЭГМ-23	АК		Д, мм	ОМК, мм
40	60	0,20	128	57
35	65	0,17	93	53
30	70	0,22	105	55
20	80	0,23	163	58
15	85	0,27	123	58

Примечание. Концентрация полимера составляла 0,2% от массы цемента.

Концентрация полимеров при их испытаниях в данной серии экспериментов составляла 0,2% (мас.), что соответствует стандартно применяемому на практике интервалу дозировок гиперпластификаторов (0,2– 0,4% (мас.)). Содержание оксиэтилированных мономерных звеньев в полимерах варьировалось от 15 до 40 % (мол.). По мере повышения содержания АК при постоянных концентрациях инициатора и ТГК наблюдалась тенденция к повышению характеристической вязкости полимеров. При доле звеньев МОЭГМ менее 15% (мол.) полимеры теряли растворимость или сохраняли растворимость (при значительном увеличении концентрации ТГК), но имели повышенную молекулярную массу, что негативно сказывалось на их пластифицирующей способности.

Поэтому для оценки влияния содержания карбоксилатных звеньев в нейтрализованных сополимерах МОЭГМ–АК на пластифицирующую способность были выбраны образцы № 1 – 4 с незначительно отличающимися характеристическими вязкостями (0,17 – 0,23 дл/г). Из рис. 50 (кривая 1) видно, что зависимость показателя Д от содержания анионных звеньев проходит через минимум. Причем аналогичный характер зависимости сохраняет при снижении концентрации полимера с 0,20 до 0,15% (мас.) (см. рис.50, кривая 2), а также при использовании другого критерия пластифицирующей способности – показателя

ОМК (см. табл.15). Из синтезированных двойных сополимеров МОЭГМ–АК наибольшую эффективность проявил продукт, содержащий 80% (мол.) звеньев АК.

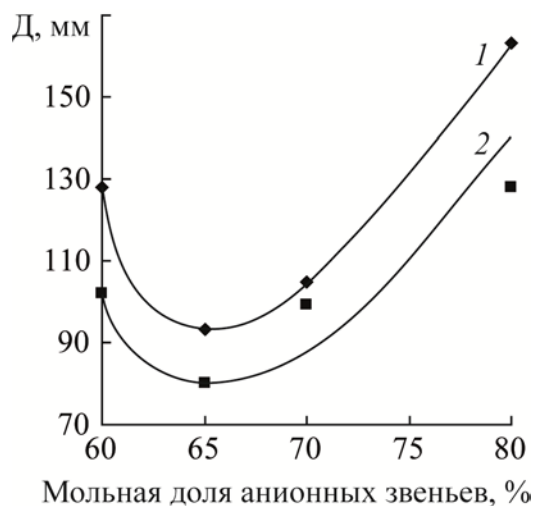


Рисунок 50 - Зависимость диаметра расплыва D цементного теста от мольной доли анионных звеньев в сополимерах МОЭГМ–АК при концентрации полимера 0,20 (1) и 0,15% (мас.) (2)

При синтезе тройных полимеров АК–МОЭГМ–АСН целенаправленно варьировали содержание звеньев всех трех мономеров и молекулярные массы полимеров (за счет изменения содержания ТГК) (табл. 16). При использовании в качестве сульфомономера МАСН для получения низкомолекулярных водорастворимых полимеров не требовалось введения регулятора молекулярной массы (опыт 12С). Это соответствует данным о высокой константе передачи цепи для данного мономера [184]. Было отмечено, что введение 8 – 10% (мол.) сульфосодержащих звеньев в терполимеры повышает время, требуемое для застывания цементного теста, в 2,4 – 2,8 раз по сравнению с контрольными опытами без использования полимера. По сравнению с применением сополимеров МОЭГМ–АК это время также заметно увеличивается, степень увеличения зависит от характеристик полимеров. Это подтверждает литературные данные о высокой способности сульфосодержащих гиперпластификаторов продлевать сроки сохранения подвижности цементных растворов, что важно при использовании новых технологий ускоренного строительства.

Таблица 16. Состав, характеристическая вязкость и пластифицирующая способность терполимеров АК–МОЭГМ–АСН

Номер образца	Состав сополимера, % (мол.)			[ТГК], % (мас.)	[η], дл/г	Д, мм	ОМК, мм
	МПЭГМА	АК	АСН				
1С	30	66	4	0,50	0,36	43	29
2С	30	66	4	0,65	0,25	65	40
3С	30	66	4	0,80	0,17	107	53
4С	30	66	4	1,00	0,15	105	53
5С	29	63	8	0,80	0,22	142	58
6С	29	63	8	0,75	0,28	135	57
7С	30	60	10	0,80	0,20	145	58
8С	30	60	10	1,00	0,15	158	58
9С*	30	60	10		0,31	99	51
10С	20	70	10	0,80	0,17	155	58
11С	10	80	10	0,80	0,18	153	58
12С**	29	61	10		0,14	161	58

* При полимеризации использовали окислительно-восстановительную иницирующую систему персульфат аммония (3,5% (мас.)) – сульфит натрия (2% (мас.)).

** В качестве сульфомономера использовали МАСН.

Примечание. Концентрация полимера составляла 0,2% от массы цемента.

Анализ результатов, представленных в табл.15 и 16, позволяет сделать ряд выводов. Для терполимеров с 10 %-ным содержанием сульфозвеньев при близких значениях характеристической вязкости примерно одинаковая пластифицирующая способность достигается при содержании звеньев МОЭГМ 10, 20 и 30% (мол.) (опыты 11С, 10С и 8С). Показатели Д и ОК при этом близки к лучшим результатам, достигнутым для двойных сополимеров при оптимальном содержании МОЭГМ (20%). Таким образом, использование АСН позволяет добиваться высокой пластифицирующей способности в более широком интервале полимерного состава, что важно при регулировании комплекса свойств пластификаторов.

На рис.51 на примере сульфосодержащих полимеров показано влияние характеристической вязкости на пластифицирующую способность. В интервале значений [η] от 0,15 до 0,35 дл/г зависимости оказались линейными, причем с

ростом молекулярной массы значения D заметно снижаются, что важно учитывать при сравнительной оценке свойств гиперпластификаторов и подборе рецептур их синтеза. Кроме того, из рис. 51 следует, что при одинаковых значениях $[\eta]$ введение 4% (мол.) звеньев АСН не приводит к улучшению пластифицирующей способности, а увеличение их содержания до 8% (мол.) значительно повышает показатель D . Дополнительное введение еще 2% сульфозвеньев не обеспечивает дополнительного роста пластифицирующего эффекта.

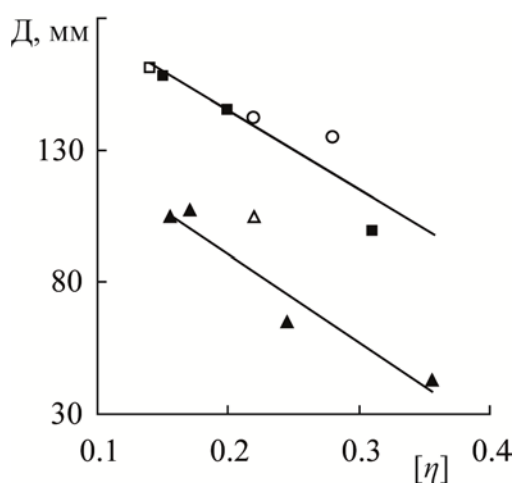


Рисунок 51 - Зависимость диаметра расплыва D цементного теста от характеристической вязкости полимеров $[\eta]$. Состав полимеров, % (мол.): МОЭГМ – 30; АСН: Δ – 0, \blacktriangle – 4, \circ – 8, \blacksquare – 10; МАСН: \square – 10; АК – остальное

Еще одним важным обстоятельством является выявленное влияние состава полимеров на зависимости показателей D и ОМК от дозы введенных пластификаторов.

На рис.52 представлены данные для трех полимеров, проявивших одинаковую высокую пластифицирующую способность при стандартной концентрации полимеров (0,2 % мас.). Однако оказалось, что при меньших загрузках их эффективность значительно различается. Для двойного сополимера МОЭГМ–АК и тройного сульфополимера МОЭГМ–АК–МАСН показатель ОМК практически линейно увеличивается по мере увеличения концентрации ввода пластификатора в цементную композицию (см. рис.52, кривые 1 и 3). В то же

время для терполимера МОЭГМ–АК–АСН такой характер зависимости наблюдается при повышении концентрации до 0,15 % мас. При этой концентрации достигается наибольший пластифицирующий эффект, сохраняющийся при повышении концентрации до 0,2% мас.

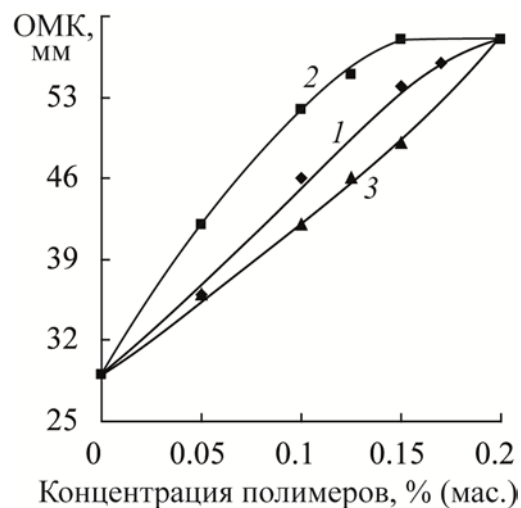


Рисунок 52 - Зависимость показателя ОМК от концентрации полимеров, имеющих следующие характеристики: 1 – АК:МОЭГМ = 70:30, $[\eta] = 0,22$ дл/г; 2 – АК:МОЭГМ:АСН = 60:30:10, $[\eta] = 0,15$ дл/г; 3 – АК:МОЭГМ:МАСН = 60:30:10, $[\eta] = 0,14$ дл/г

Таким образом, в результате проведенных работ показано, что использование АСН при синтезе сульфосодержащих терполимеров позволяет добиться высокой пластифицирующей способности при меньшей концентрации полимера; предложены составы эффективных карбоксисульфосодержащих гиперпластификаторов.

3.3.2 Использование олиго(этиленгликоль)метакрилатов для получения присадок для нефтепродуктов

Основным методом снижения температуры застывания нефтяных масляных фракций является их депарафинизация. Наибольшее применение имеет растворная депарафинизация, в ходе которой происходит низкотемпературная кристаллизация высших n-парафинов [185]. Этот способ представляет собой

экстрактивную кристаллизацию, основанную на разной растворимости высших *n*-парафинов и других углеводородных компонентов масел в специально подобранных растворителях (чаще всего, в смесях метилэтилкетона с толуолом) при отрицательных температурах.

Одним из способов повышения эффективности данного процесса является введение специальных присадок (модификаторов структуры кристаллов). Участвуя в процессе кристаллизации *n*-парафинов, такие добавки изменяют структуру и размеры кристаллов, что значительно увеличивает скорость фильтрации, повышает выход депарафинированного масла и уменьшает содержание масла в выпадающем в осадок (гаче), что приводит к сокращению энергозатрат. Наиболее часто в качестве присадок такого типа предлагаются полиалкилакрилаты и полиалкилметакрилаты (с алкильными группами C_{12} и выше). За рубежом широко используется, в частности, присадка марки «Viscoplex 9-303» (фирма «Evonic»), которая является раствором высших полиалкилметакрилатов в нейтральном масле селективной очистки.

В данной работе были синтезированы и протестированы на лабораторной установке депарафинизации масел образцы сополимеров МОЭГМ-12, МОЭГА-17, МОЭГМ-23 с высшими алкилакрилатами (АА) и алкилметакрилатами (АМА). Для сравнения был синтезирован и испытан полиалкилакрилат (ПАА С 16-20). Для обеспечения растворимости присадок в маслах алкил(мет)акрилаты содержали алкильные группы C_{16-20} , а содержание олиго(этиленгликоль)метакрилатов не превышало 25 % мол. Для синтеза полимеров применялась стандартная методика радикальной полимеризации, описанная в разд. 2. Исходные мономерные смеси были получены как смешиванием отдельных фракций олиго(этиленгликоль)метакрилатов и высших алкил(мет)акрилатов, так и последовательным синтезом этих мономеров методом двухступенчатой этерификации (см. разд. 3.1).

Тестовые испытания эффективности синтезированных образцов присадок проводились на рафинате вязкой масляной фракции производства ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» (ВФА) и рафинате средневязкой

масляной фракции производства ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» (СВФЛ). Обе масляные фракции являются рафинатами, т.к. прошли стадию селективной очистки растворителями, их исходные характеристики показаны в табл. 17.

Таблица 17 - Показатели качества исходных масляных рафинатов селективной очистки

Показатели	ВФА	СВФЛ
Вязкость кинематическая при 40 °С, мм ² /с	85,02	24,19
Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с	8,76	4,72
Индекс вязкости	66,1	114,2
Температура плавления, °С	+34	+31

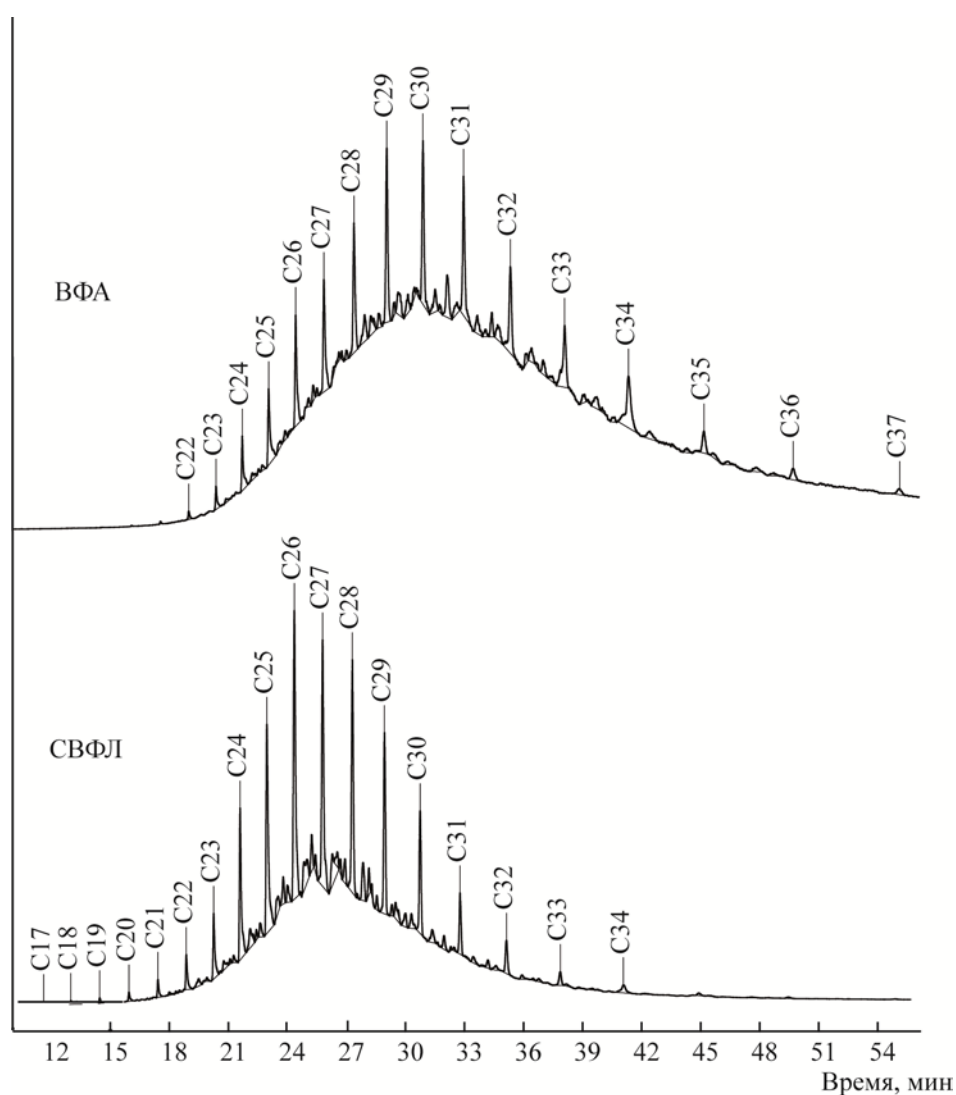


Рисунок 53 - Хроматограммы (ГЖХ) исходных масляных рафинатов

На рис. 53 представлены хроматограммы исходных масляных фракций, на которых обозначены близко расположенные сигналы *n*- и изопарафинов, содержащих соответствующее количество атомов углерода. Рафинат ВФА содержит более тяжелые парафины по сравнению с рафинатом СВФЛ, поэтому он имеет более высокие значения кинематической вязкости и повышенную температуру застывания.

В таблице 18 представлены данные по эффективности испытанных присадок при депарафинизации ВФА и СВФЛ (концентрация присадок во всех опытах составляла 0,1 % масс.). Из этих данных следует, что сополимеры МОЭГМ и алкил(мет)акрилатов по эффективности действия в указанных рафинатах превосходят зарубежную присадку «Viscoplex 9-303» и полиалкилакрилат, не содержащий звеньев оксиэтилированных метакрилатов. Введение присадок повышает выход депарафинированных масел не более, чем на 2 % в первом случае и на 5,3 % (СВФЛ) или на 3,0 % (ВФА) во втором случае. В то же время при введении сополимеров МОЭГМ и МОЭГА увеличение этого показателя достигает 7,1 % (СВФЛ) и 4,6 % (ВФА). Остаточное содержание масел в отделенных фильтрацией выпавших парафиновых лепешках (гачах), напротив, резко снижается (в основном, в 2 раза). Соответственно, происходит повышение температуры плавления гачей (на 3-4 °С). Все использованные присадки значительно ускоряют процесс фильтрации выпавших парафиновых лепешек (в 1,5-4,1 раза).

Газохроматографический анализ продуктовых депарафинированных масел, полученных как без введения присадок, так и при их добавке, показал практически полное отсутствие сигналов высших нормальных парафинов при близком составе изопарафинов. Кроме того, температуры застывания и индексы вязкости масел, полученных в результате депарафинизации, мало зависят от введения присадок. Из этих данных следует, что углеводородный состав депарафинированных масел в результате введения присадок практически не изменяется. Следовательно, повышение выхода масел при введении присадок

достигается не за счет дополнительной кристаллизации изопарафинов, а лишь за счет снижения содержания масел в отделяемых парафиновых лепешках.

Таблица 18 - Влияние введения присадок на показатели депарафинизации масляных рафинатов СВФЛ и ВФА (условия испытаний описаны в разд. 2).

Присадка	ОСФ*	Выход масла, %	ИВ масла	Тз масла, °С	Тпл гача, °С	Содержание масла в гаче, %
рафинат СВФЛ						
Без присадки	1,0	72,4	99,6	-15	47,7	37,2
«Viscoplex 9-303», Mw=264000	2,9	75,8	101,2	-17	48,2	29,2
ПАА С16-20, Mw=101000	5,1	77,7	98,5	-16	51,4	15,4
СПЛ АА16-20:МОЭГА-17 (80:20), Mw=12000	4,1	79,5	103,1	-17	50,6	16,7
СПЛ АМА16-20:МОЭГМА-23 (90:10), Mw=10000	3,4	78,8	100,0	-17	50,7	22,1
рафинат ВФА						
Без присадки	1,0	87,8	62,5	-12	50,8	44,5
Viscoplex 9-303, Mw=264000	3,1	89,7	59,3	-11	52,3	35,7
ПАА С16-20, Mw=104000	3,7	90,8	59,9	-10	53,4	27,0
СПЛ АА С ₁₆₋₂₀ : МОЭГМА-12 (90:10), Mw=44000	3,4	92,0	62,3	-10	53,8	22,0
СПЛ АА16-20:МОЭГА-17 (80:20), Mw=12000	2,3	91,0	56,9	-14	53,5	21,5
СПЛ АМА16-20:МОЭГМА-23 (90:10), Mw=10000	1,9	89,5	55,1	-15	53,5	21,2
СПЛ АА С ₁₆₋₂₀ : МОЭГМА-23 (90:10), Mw=23000	1,5	91,7	62,2	-11	54,1	18,3
СПЛ АА С ₁₆₋₂₀ : МОЭГМА-23 (95:5), Mw=30000	2,6	92,4	60,8	-13	54,0	-

* Относительная скорость фильтрации

Сравнение данных, полученных при использовании СВФЛ и ВФА показывает, что присадки проявляют более высокую эффективность при депарафинизации масла, имеющего повышенное содержание более

высокомолекулярных парафинов. Не отмечено заметного влияния значения n в звеньях МОЭГМ синтезированных присадок, изменения содержания этих звеньев (в пределах 5-25 % мол.), замены в сополимерах звеньев алкилакрилата C_{16-20} на алкилметакрилат C_{16-20} , варьирования молекулярной массы присадок (при значениях M_w не менее 10000 и не более 100000).

Таким образом, показана высокая эффективность синтезированных сополимеров МОЭГМ и алкил(мет)акрилатов C_{16-20} в процессе депарафинизации нефтяных масляных рафинатов. Введение небольших количеств таких полимеров позволяет значительно повысить выход целевого продукта (депарафинированного масла) без ухудшения его качества, увеличить производительность процесса (за счет резкого повышения скорости фильтрации), снизить энергетические затраты на отпарку остаточных масел из отделенной парафиновой лепешки.

Следует отметить, что синтезированные сополимеры МОЭГМ и высших алкил(мет)акрилатов имеют хорошие перспективы применения и в других процессах, связанных с добычей и переработкой нефтей. Например, повышенная полярность олигоэтиленгликолевых звеньев в составе сополимеров высших алкил(мет)акрилатов, может повысить эффективность действия таких полимеров, в качестве депрессоров и ингибиторов асфальтосмолопарафиновых отложений при трубопроводной перекачке водонефтяных эмульсий.

3.4 Технологическая схема производства олиго(этиленгликоль)метакрилатов и продуктов на их основе

На основе проведенных исследований разработана принципиальная комплексная технологическая схема, позволяющая производить метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилаты с заданным содержанием оксиэтильных фрагментов, а также и конечные продукты на их основе – водорастворимые гиперпластификаторы для цементных композиций и органорастворимые присадки для нефтепродуктов. В предлагаемой схеме

(мет)акриловая кислота, непрореагировавшая на стадии синтеза указанных оксиэтилированных (мет)акрилатов, используется в качестве сомомера при получении гиперпластификаторов или перерабатывается в высшие алкил(мет)акрилаты на второй ступени этерификации (при варианте синтеза присадок для нефтепродуктов).

Синтез МОЭГМ методом этерификации (мет)акриловой кислоты проводят в реакторе Р-1, снабженном мешалкой, рубашкой, устройством для подачи воздуха, штуцерами для загрузки компонентов. Расчетное количество метоксиолигоэтиленгликоля (МОЭГ), толуола, ингибиторов и катализатора загружают в реактор. Начинают подачу греющего пара в рубашку и включают электродвигатель мешалки. Содержимое реактора нагревают до 60 °С и перемешивается в течение 30 минут. После этого в реактор заливают расчетное количество (мет)акриловой кислоты. Через 15 минут перемешивания включают подачу воздуха в реактор через распределительное устройство и начинают подъем температуры реакционной массы до 130 °С. При достижении температуры реакции начинает выделяться вода, образующаяся по реакции этерификации. Паровоздушная смесь (воздуха, паров воды и толуола) из реактора Р-1 поступает в конденсатор К-1, в межтрубное пространство которого подается охлаждающая вода. Конденсат из К-1 поступает в сепаратор С-1, где происходит разделение водной и органической фазы. Органическая фаза возвращается в реактор, водная идет на очистку. По завершению процесса этерификации в рубашку реактора Р-1 подается охлаждающая вода. Содержимое реактора охлаждают до 60 °С и проводят нейтрализацию катализатора водным раствором щелочи. После окончания нейтрализации эфиризатор сливают в промежуточную емкость Е-1, откуда он поступает на стадии синтеза АСН и полимеризации. В таблице 19 представлен материальный баланс первой стадии этерификации (синтез МОЭГМ или МОЭГА).

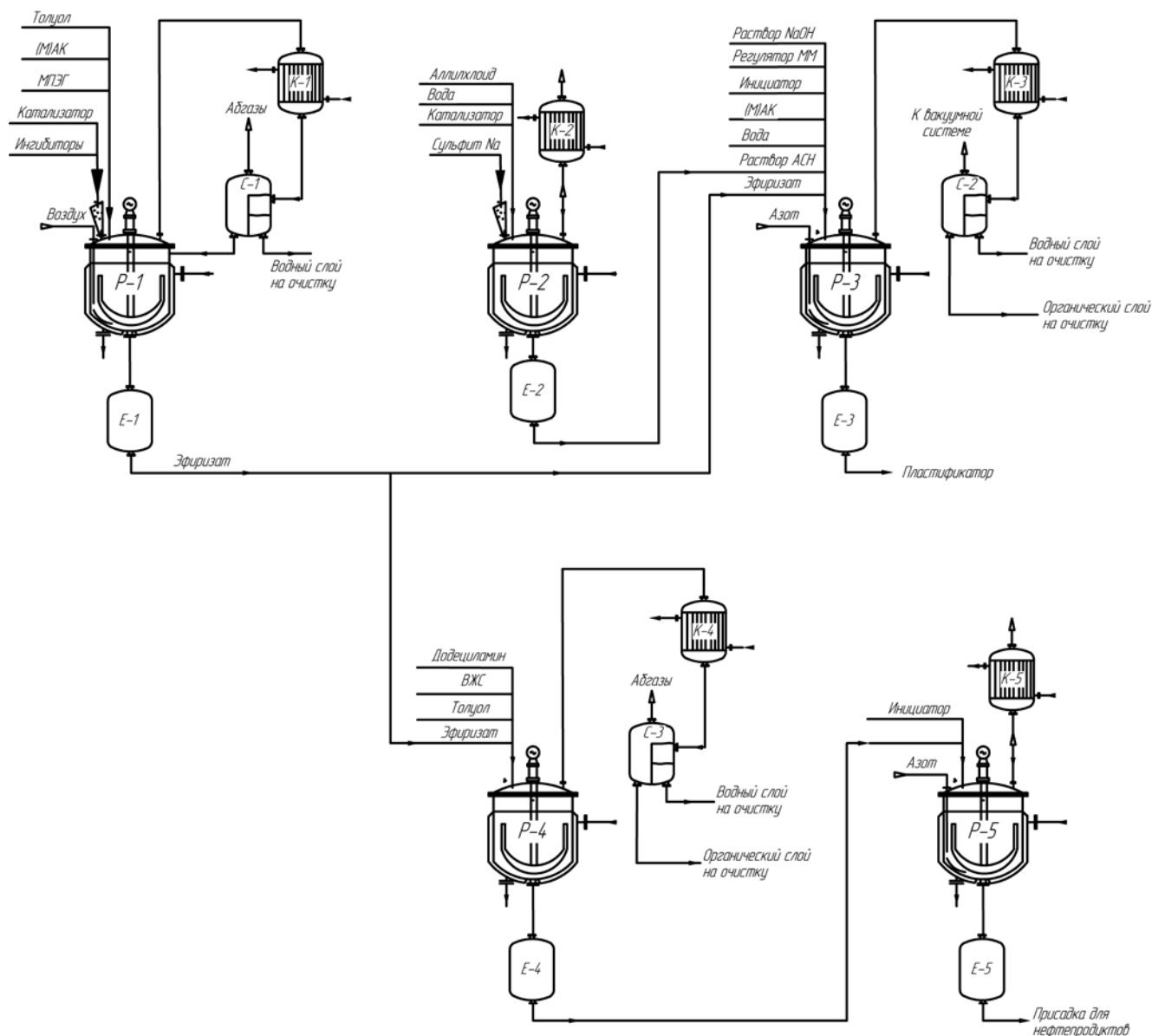


Рисунок 54 - Принципиальная технологическая схема комплексной установки получения гиперпластификаторов и присадок для низкотемпературной сольвентной депарафинизации .

Синтез аллилсульфоната натрия проводят в реакторе P-2, снабженном мешалкой и рубашкой. В реактор через загрузочный люк загружают сульфит натрия. После окончания загрузки сульфита натрия в реактор дозируют расчетное количество воды и включают перемешивание. В рубашку реактора подают греющую воду. При температуре 40 °С содержимое реактора перемешивают до полного растворения сульфита натрия. После гомогенизации раствора в реактор загружают эфиризат и аллилхлорид. Синтез проводят при интенсивном перемешивании и температуре 40 °С. Пары аллилхлорида и воды конденсируются

в рассольном конденсаторе К-2 и возвращаются в реактор. По окончании синтеза содержимое реактора сливают в промежуточную емкость Е-2. Материальный баланс стадии синтеза АСН представлен в таблице 20.

Таблица 19 - Материальный баланс стадии этерификации МОЭГ

Приход				Расход			
№	Наименование	г/кг	% масс,	№	Наименование	г/кг	% масс,
1	Исходные в-ва	1431,00	1000,00	1	Эфиризат	1440,03	100,00
1.1	МОЭГ-23	945,78	66,09	1.1	МОЭГМ-23	1000,00	69,44
1.2	МАК	325,35	22,74	1.2	МАК	244,03	16,94
1.3	Толуол	127,11	8,88	1.3	Толуол	127,11	8,82
1.4	п-ТСК	31,78	2,22	1.4	Натриевая соль п-ТСК	35,84	2,49
1.5	ГХ	0,49	0,03	1.5	МОЭГ-23	9,46	0,66
1.6	ФТ	0,49	0,03	1.6	ГХ	0,49	0,03
2	Раствор щелочи	25,87	100,00	1.7	ФТ	0,49	0,03
2.1	NaOH	7,77	30,00	1.8	Метакрилат натрия	1,01	0,07
2.2	Вода	18,10	70,00	1.9	Вода	21,60	1,49
				2	Реакционная вода	16,84	100,00
ИТОГО		1456,87		ИТОГО		1456,87	

Таблица 20 - Материальный баланс стадии синтеза АСН

Приход				Расход			
№	Наименование	г/кг	% масс,	№	Наименование	г/кг	% масс,
1	Аллилхлорид	548,81	9,67	1	АСН	1000,00	17,62
2	Сульфит натрия	994,31	17,52	2	Аллилхлорид	17,56	0,31
3	Вода	4123,62	72,67	3	Сульфит натрия	119,31	2,10
4	Эфиризат	7,38	100,00	4	Хлорид натрия	406,25	7,16
4.1	МОЭГМ-23	5,12	69,38	5	Вода	4123,62	72,67
1.2	МАК	1,25	16,94	6	МОЭГМ-23	5,12	0,09
1.3	Толуол	0,65	8,82	7	МАК	1,25	0,02
1.4	Вода	0,11	1,49	8	Толуол	0,65	0,01
1.5	Примеси	0,84	11,38	9	Вода	0,11	0,00
				10	Примеси	0,84	0,01
ИТОГО		5674,12		ИТОГО		5674,12	

Стадию полимеризации проводят в реакторе Р-3. Реактор снабжен мешалкой, рубашкой и устройством для подачи газа. Для проведения процесса полимеризации в реактор последовательно загружают воду, эфирилат, раствор АСН, дополнительное количество (М)АК и регулятор молекулярной массы. После окончания загрузки всех компонентов включают перемешивание. В течение 1 часа через исходную смесь пропускают азот. После окончания продувки в рубашку реактора подают греющую воду. Содержимое реактора нагревают до 70 °С. При достижении необходимой температуры, в реактор начинают дозировать первую порцию раствора инициатора. Через час после загрузки последней порции температуру в реакторе поднимают до 80 °С и снижают давление в реакторе. Под пониженным давлением проводят отгонку остаточного толуола в виде азеотропа с водой. Пары поступают в рассольный конденсатор К-3, в сепараторе С-2 происходит разделение органической и водной фазы. После завершения отгонки выравнивают давление в реакторе. В рубашку реактора подают охлаждающую воду. При температуре 40 °С проводят нейтрализацию реакционной массы раствором щелочи. Материальный баланс стадии полимеризации представлен в таблице 21.

Вторая ступень этерификации (мет)акриловой кислоты, взятой в 4- и более кратном избытке на первой стадии, проводится в реакторе Р-4. В реактор загружают реакционную массу, полученную после первой стадии этерификации, расчетное количество ВЖС и толуола. Содержимое реактора перемешивают при 70 °С до гомогенизации раствора. После этого температуру в реакторе поднимают до 125-130 °С и проводят этерификацию. По окончании процесса реакционную массу охлаждают до 60-70 °С и проводят нейтрализацию остаточных кислотных групп додециламином. Полученную массу отправляют на стадию полимеризации в реактор Р-5.

Таблица 21 - Материальный баланс стадии полимеризации

Приход				Расход			
№	Наименование	г/кг	% масс,	№	Наименование	г/кг	% масс,
1	Эфиризат	972,22	100,00	1	Раствор полимера	2991,28	100,00
1.1	МОЭГМ-23	675,14	69,44	1.1	Полимер	1000,00	33,43
1.2	МАК	164,75	16,94	1.2	Вода	1923,80	64,31
1.3	Толуол	85,82	8,82	1.3	МОЭГМ-23	3,38	0,11
1.4	Натриевая соль п-ТСК	24,20	2,49	1.4	Метакрилат натрия	1,19	0,04
1.5	МОЭГ-23	6,39	0,66	1.5	Натриевая соль п-ТСК	24,20	0,81
1.6	ГХ	0,33	0,03	1.6	МОЭГ-23	6,39	0,21
1.7	ФТ	0,33	0,03	1.7	АСН	0,23	0,01
1.8	Метакрилат натрия	0,68	0,07	1.8	Хлорид натрия	18,48	0,62
1.9	Вода	14,58	1,49	1.9	Примеси	13,42	0,45
2	Раствор АСН	258,06	100,00	2	Отгон	100,05	100,00
2.1	АСН	45,48	17,62	2.1	Толуол	85,85	85,81
2.2	Аллилхлорид	0,80	0,31	2.2	Аллилхлорид	0,80	0,80
2.3	Сульфит натрия	5,43	2,10	2.3	Вода	13,40	13,39
2.4	Хлорид натрия	18,48	7,16				
2.5	Вода	187,54	72,67				
2.6	МОЭГМ-23	0,23	0,09				
2.7	МАК	0,06	0,02				
2.8	Толуол	0,03	0,01				
2.9	Вода	0,01	0,00				
2.10	Примеси	0,04	0,01				
3	Вода	1308,44	100,00				
4	МАК	24,90	100,00				
5	Тиогликолевая кислота	7,29	100,00				
6	Раствор инициатора	226,3	100,00				
6.1	Персульфат аммония	45,26	20,00				
6.2	Вода	181,04	80,00				
7	Раствор щелочи	294,12	100,00				
7.1	NaOH	88,23	30,00				
7.2	Вода	205,89	70,00				
ИТОГО		3091,33		ИТОГО		3091,32	

Основные результаты работы и выводы

- определены зависимости констант скорости и равновесия этерификации (мет)акриловой кислоты метоксиолигоэтиленгликолями в толуоле при катализе серной кислотой, п-толуолсульфокислотой и алкилбензолсульфокислотой C12-C14; определены условия синтеза метокси(олигоэтиленгликоль)(мет)акрилатов с выходами 97-99 %;

- определены количественные характеристики амфифильных свойств олиго(этиленгликоль)метакрилатов разного строения и показана взаимосвязь вида изотермы вязкости с соотношением ассоциативных форм мономеров в водных растворах;

- показано, что в присутствии щелочи при 20 °С происходит быстрый гидролиз олиго(этиленгликоль)метакрилатов, определено и объяснено влияние строения и начальных концентраций этих мономеров на скорость их гидролиза в присутствии аминов, сильных и слабых кислот при 80 °С; на основе этого разработаны рекомендации по минимизации гидролиза олиго(этиленгликоль)метакрилатов при их применении в водных растворах;

- разработан синтез аллилсульфоната натрия из аллилхлорида и водного раствора сульфита натрия в мягких условиях с выходом не менее 97 % при использовании мицеллярного катализа МОЭГМ-23 и его полимеров;

- разработаны рецептуры получения эффективных гиперпластификаторов для цементных композиций на основе (мет)акриловой кислоты, МОЭГМ и аллилсульфоната натрия;

- разработаны рецептуры получения новых присадок на основе МОЭГМ и высших алкилакрилатов C16-C20, повышающих на 4,6-7,1 % выход масел и снижающих в 1,5-4,1 раза время фильтрации выпавших кристаллов при низкотемпературной сольвентной депарафинизации средневязких и вязких масляных фракций;

- разработана принципиальная комплексная технологическая схема производства метокси(олигоэтиленгликоль)(мет)акрилатов и продуктов на их

основе - гиперпластификаторов для цементных композиций и присадок для низкотемпературной депарафинизации нефтяных вакуумных дистиллятов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Method for production of esterified product: Пат. 6265495 США, (2001).
2. Method for producing alkylpolyalkylene glycol esters of monoethylenically unsaturated carboxylic acids: Пат. 20040054218 США, (2004).
3. Production of acrylic and methacrylic esters of polyoxyalkylene compounds: Пат. 3041371 США, (1962).
4. Cement admixture and cement composition: Пат. 6166112 США, (2000).
5. Process for the preparation of water-soluble polymers containing polyalkylene glycol ether side chains: Пат. 6756471 США, (2004).
6. Method for producing water soluble polymer of esters from ethylenically unsaturated carboxylic acids and polyalkylene glycols: Пат. 6855762 США, (2005).
7. (Meth) acrylic acid (salt) polymer and its production process: Пат. 6900275 США, (2005).
8. Method of producing polyetherester monomer and cement dispersants: Пат. 6433114 США, (2002).
9. Process for the production of (meth)acrylic polymers: Пат. 6673885 США, (2004).
10. Radio-hardenable acrylic polyesters: Пат. 4206025 США, (1980).
11. Process for the improved production of (meth)acrylic acid esters of polyhydric alcohols (ii): Пат. 5198574 США, (1993).
12. Method for the esterification of alcohols with olefinically unsaturated carboxylic acids: Пат. 7767769 США, (2010).
13. Method for producing higher (meth)acrylic acid esters: Пат. 6818791 США, (2004).
14. Kumar V., Kalonia D.S. Removal of peroxides in polyethylene glycols by vacuum drying: Implications in the stability of biotech and pharmaceutical formulations // AAPS PharmSciTech. 2006. Vol. 7. N 3. P. E47-E53.
15. Han S., Kim C., Kwon D. Thermal/oxidative degradation and stabilization of polyethylene glycol // Polymer. 1997. Vol. 38. N 2. P. 317-323.

16. Korytkowska A., Barszczewska-Rybarek I., Gibas M. Side-reactions in the transesterification of oligoethylene glycols by methacrylates // *Designed Monomers and Polymers*. 2001. Vol. 4. N 1. P. 27-37.
17. Hafnium-catalyzed transesterification: Пат. 5037978 США, (1991).
18. Process for the preparation of polyglycol(meth)acrylates: Пат. 6040473 США, (2000).
19. Procédé de synthèse de (meth)acrylates d'alcoхypolyalkylene glycols par transesterification: Пат. 2009071786 WO, (2009).
20. Process for preparing (meth)acrylic esters of alcohols comprising polyalkoxy groups: Пат. 20100274042 США, (2010).
21. Process for manufacture of (meth)acrylic ester(s) of polyalkoxylated alcohol(s) with a hydrophobic chain: Пат. 2739850 Франция, (1997).
22. Method for producing polyalkylene glycoldi(meth)acrylates: Пат. 8716516 США, (2014).
23. Method for producing (poly-C2-C4 alkylene glycol)-mono(meth)acrylic esters: Пат. 7629411 США, (2009).
24. Process for preparing alкохypolyoxyalkylene (meth) acrylates: Пат. 7828271 США, (2010).
25. Lei J.-H., Li H., Zhang A.-F., Du X.-D., Lu Q. Separation of Monoester and Diester in the Esterification Product of Polyethylene Glycol and Acrylic Acid by the Weibull Method // *Journal of Surfactants and Detergents*. 2012. Vol. 15. N 1. P. 117-121.
26. Chen B. Synthesis of a macromer, MPEGAA, used to prepare an AMPS-modified polyacrylic acid superplasticizer // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2013. Vol. 28. N 6. P. 1186-1190.
27. Kabiri K., Hesarian S., Zohuriaan-Mehr M.-J., et al. Effect of long-chain monoacrylate on the residual monomer content, swelling and thermomechanical properties of SAP hydrogels // *J Polym Res*. 2011. Vol. 18. N 6. P. 1863-1870.

28. Zhang Y., Wang L., Li X., He P. Salt-resistant superabsorbents from inverse-suspension polymerization of PEG methacrylate, acryamide and partially neutralized acrylic acid // *J Polym Res.* 2011. Vol. 18. N 2. P. 157-161.
29. Büyükyagcı A., Tuzcu G., Aras L. Synthesis of copolymers of methoxy polyethylene glycol acrylate and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid: Its characterization and application as superplasticizer in concrete // *Cement and Concrete Research.* 2009. Vol. 39. N 7. P. 629-635.
30. París R., Quijada-Garrido I. Temperature- and pH-responsive behaviour of poly(2-(2-methoxyethoxy)ethylmethacrylate-co-N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) hydrogels // *Eur. Polym. J.* 2010. Vol. 46. N 11. P. 2156-2163.
31. Güven G., Tuncel A., Pişkin E. Monosized cationic nanoparticles prepared by emulsifier-free emulsion polymerization // *Colloid. Polym. Sci.* 2004. Vol. 282. N 7. P. 708-715.
32. Ingold C. *Structure and mechanism in organic chemistry.* : Cornell University Press, 1969.
33. Kirby A.J. Chapter 2 Hydrolysis and Formation of Esters of Organic Acids. In: Bamford CH, Tipper CFH, editors. *Comprehensive Chemical Kinetics*: Elsevier; 1972. p. 57-207.
34. Larson R.A., Weber E.J. *Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry.* : Taylor & Francis, 1994.
35. Hori K., Ikenaga Y., Arata K., et al. Theoretical study on the reaction mechanism for the hydrolysis of esters and amides under acidic conditions // *Tetrahedron.* 2007. Vol. 63. N 5. P. 1264-1269.
36. Pliego J.R., Riveros J.M. Free Energy Profile of the Reaction between the Hydroxide Ion and Ethyl Acetate in Aqueous and Dimethyl Sulfoxide Solutions: A Theoretical Analysis of the Changes Induced by the Solvent on the Different Reaction Pathways // *The Journal of Physical Chemistry A.* 2004. Vol. 108. N 13. P. 2520-2526.
37. Martin R.B. Mechanisms of Acid Hydrolysis of Carboxylic Acid Esters and Amides // *Journal of the American Chemical Society.* 1962. Vol. 84. N 21. P. 4130-4136.

38. Newman M.S. Steric Effects in Organic Chemistry. - New York : John Wiley & Sons, 1956. - 710.
39. Tommila E., Hinshelwood C.N. 333. The activation energy of organic reactions. Part IV. Transmission of substituent influences in ester hydrolysis // Journal of the Chemical Society (Resumed). 1938. Vol. N 0. P. 1801-1810.
40. Mabey W., Mill T. Critical review of hydrolysis of organic compounds in water under environmental conditions // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1978. Vol. 7. N 2. P. 383-415.
41. Hammett L.P. Some Relations between Reaction Rates and Equilibrium Constants // Chemical Reviews. 1935. Vol. 17. N 1. P. 125-136.
42. Taft R.W., Newman M.S., Verhoek F.H. The Kinetics of the Base-catalyzed Methanolysis of Ortho, Meta and Para Substituted 1-Menthyl Benzoates^{1,2} // Journal of the American Chemical Society. 1950. Vol. 72. N 10. P. 4511-4519.
43. Freidig A.P., Verhaar H.J.M., Hermens J.L.M. Quantitative structure-property relationships for the chemical reactivity of acrylates and methacrylates // Environ. Toxicol. Chem. 1999. Vol. 18. N 6. P. 1133-1139.
44. Collette T.W. Ester hydrolysis rate constant prediction from infrared interferograms // Environmental Science & Technology. 1990. Vol. 24. N 11. P. 1671-1676.
45. Fujisawa S., Kadoma Y. Relationships Between Base-Catalyzed Hydrolysis Rates or Glutathione Reactivity for Acrylates and Methacrylates and Their NMR Spectra or Heat of Formation // Int. J. Mol. Sci. 2012. Vol. 13. N 5. P. 5789-5800.
46. Chaudry U.A., Popelier P.L.A. Ester Hydrolysis Rate Constant Prediction from Quantum Topological Molecular Similarity Descriptors // The Journal of Physical Chemistry A. 2003. Vol. 107. N 22. P. 4578-4582.
47. Zhang H., Qu X., Ando H. A simple method for reaction rate prediction of ester hydrolysis // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. 2005. Vol. 725. N 1-3. P. 31-37.

48. Nolan G.J., Amis E.S. The rates of the alkaline hydrolyses of ethyl α -haloacetates in pure and mixed solvents // *The Journal of Physical Chemistry*. 1961. Vol. 65. N 9. P. 1556-1560.

49. Tommila E., ML S. Influence of solvent reaction velocity. 34. Alkaline hydrolysis of ethyl benzoates in dioxane-water and ethanol-water mixture // *Suomen kemistilehti*. 1967. Vol. 40. N 10. P. 212-&.

50. Roberts D.D. Solvent Effects in Quantitative Structure—Reactivity Correlations of Esters // *The Journal of Organic Chemistry*. 1964. Vol. 29. N 9. P. 2714-2717.

51. Hæffner F., Hu C.-H., Brinck T., Norin T. The catalytic effect of water in basic hydrolysis of methyl acetate: a theoretical study // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 1999. Vol. 459. N 1–3. P. 85-93.

52. Gold V., Oakenfull D.G., Riley T. The acetate-catalysed hydrolysis of aryl acetates // *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*. 1968. Vol. N 0. P. 515-519.

53. Mallik K., Das M. Alkaline hydrolysis of acrylic and methacrylic esters in 60% aqueous ethanol // *Naturwissenschaften*. 1964. Vol. 51. N 2. P. 37-37.

54. Sharma R.C., Sharma M.M. Kinetics of Alkaline Hydrolysis of Esters. II. Unsaturated Esters and Oxalic Esters // *B. Chem. Soc. Jpn*. 1970. Vol. 43. N 3. P. 642-645.

55. Казанцев О.А., Зильберман Ъ.Е.Н., Салов В.Н., Краснов В.Л. // *Журнал прикладной химии*. 1987. Т. 60. № 9. С. 2142-2145.

56. Kazantsev O.A., Shirshin K.V., Danov S.M., Kazakov S.A. Hydrolytic stability of N,N-dimethylaminoethyl acrylate // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 1998. Vol. 71. N 2. P. 317-320.

57. Kuznetsova N.A., Kazantsev O.A., Shirshin K.V., Khokhlova T.A., Malyshev A.P. Hydrolysis of N,N-Dimethylaminoethyl Methacrylate and Its Salts in Concentrated Aqueous Solutions // *Russ J Appl Chem*. 2003. Vol. 76. N 7. P. 1117-1120.

58. McCarthy T.J., Witz G. Structure-activity relationships in the hydrolysis of acrylate and methacrylate esters by carboxylesterase in vitro // *Toxicology*. 1997. Vol. 116. N 1–3. P. 153-158.
59. Kazantsev O.A., Shirshin K.V., Sivokhin A.P., et al. Hydrolysis of 2-Hydroxyethyl Methacrylate in Concentrated Aqueous Solutions // *Russ J Appl Chem*. 2003. Vol. 76. N 8. P. 1296-1298.
60. Neugebauer D. Graft copolymers with poly(ethylene oxide) segments // *Polymer International*. 2007. Vol. 56. N 12. P. 1469-1498.
61. Lutz J.-F. Polymerization of oligo(ethylene glycol) (meth)acrylates: Toward new generations of smart biocompatible materials // *Polym. Sci. Ser. A+*. 2008. Vol. 46. N 11. P. 3459-3470.
62. Becer C.R., Hahn S., Fijten M.W.M., Thijs H.M.L., Hoogenboom R., Schubert U.S. Libraries of methacrylic acid and oligo(ethylene glycol) methacrylate copolymers with LCST behavior // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2008. Vol. 46. N 21. P. 7138-7147.
63. Lutz J.-F., Hoth A., Schade K. Design of Oligo(ethylene glycol)-Based Thermoresponsive Polymers: an Optimization Study // *Designed Monomers and Polymers*. 2009. Vol. 12. N 4. P. 343-353.
64. Lutz J.-F. Thermo-Switchable Materials Prepared Using the OEGMA-Platform // *Adv. Mater*. 2011. Vol. 23. N 19. P. 2237-2243.
65. Lutz J.-F., Weichenhan K., Akdemir Ö., Hoth A. About the Phase Transitions in Aqueous Solutions of Thermoresponsive Copolymers and Hydrogels Based on 2-(2-methoxyethoxy)ethyl Methacrylate and Oligo(ethylene glycol) Methacrylate // *Macromolecules*. 2007. Vol. 40. N 7. P. 2503-2508.
66. Cai T., Marquez M., Hu Z. Monodisperse Thermoresponsive Microgels of Poly(ethylene glycol) Analogue-Based Biopolymers // *Langmuir*. 2007. Vol. 23. N 17. P. 8663-8666.
67. Chi C., Cai T., Hu Z. Oligo(ethylene glycol)-Based Thermoresponsive Core-Shell Microgels // *Langmuir*. 2009. Vol. 25. N 6. P. 3814-3819.

68. Cai T., Wang G., Thompson S., Marquez M., Hu Z. Photonic Hydrogels with Poly(ethylene glycol) Derivative Colloidal Spheres as Building Blocks // *Macromolecules*. 2008. Vol. 41. N 24. P. 9508-9512.
69. Zhou T., Wu W., Zhou S. Engineering oligo(ethylene glycol)-based thermosensitive microgels for drug delivery applications // *Polymer*. 2010. Vol. 51. N 17. P. 3926-3933.
70. Hyun J., Ma H., Zhang Z., Beebe Jr T.P., Chilkoti A. Universal Route to Cell Micropatterning Using an Amphiphilic Comb Polymer // *Advanced Materials*. 2003. Vol. 15. N 7-8. P. 576-579.
71. Ma H., Hyun J., Stiller P., Chilkoti A. "Non-Fouling" Oligo(ethylene glycol)-Functionalized Polymer Brushes Synthesized by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization // *Advanced Materials*. 2004. Vol. 16. N 4. P. 338-341.
72. Tugulu S., Klok H.-A. Stability and Nonfouling Properties of Poly(poly(ethylene glycol) methacrylate) Brushes under Cell Culture Conditions // *Biomacromolecules*. 2008. Vol. 9. N 3. P. 906-912.
73. Hucknall A., Rangarajan S., Chilkoti A. In Pursuit of Zero: Polymer Brushes that Resist the Adsorption of Proteins // *Advanced Materials*. 2009. Vol. 21. N 23. P. 2441-2446.
74. Raynor J.E., Capadona J.R., Collard D.M., Petrie T.A., García A.J. Polymer brushes and self-assembled monolayers: Versatile platforms to control cell adhesion to biomaterials (Review) // *Biointerphases*. 2009. Vol. 4. N 2. P. FA3-FA16.
75. Trmcic-Cvitas J., Hasan E., Ramstedt M., et al. Biofunctionalized Protein Resistant Oligo(ethylene glycol)-Derived Polymer Brushes as Selective Immobilization and Sensing Platforms // *Biomacromolecules*. 2009. Vol. 10. N 10. P. 2885-2894.
76. Lin L., Wang Y., Huang X.-D., Xu Z.-K., Yao K. Modification of hydrophobic acrylic intraocular lens with poly(ethylene glycol) by atmospheric pressure glow discharge: A facile approach // *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 256. N 24. P. 7354-7364.
77. Gonçalves S., Leirós A., van Kooten T., Dourado F., Rodrigues L.R. Physicochemical and biological evaluation of poly(ethylene glycol) methacrylate

grafted onto poly(dimethyl siloxane) surfaces for prosthetic devices // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2013. Vol. 109. N. P. 228-235.

78. Jonas A.M., Glinel K., Oren R., Nysten B., Huck W.T.S. Thermo-Responsive Polymer Brushes with Tunable Collapse Temperatures in the Physiological Range // *Macromolecules*. 2007. Vol. 40. N 13. P. 4403-4405.

79. Gao X., Kučerka N., Nieh M.-P., et al. Chain Conformation of a New Class of PEG-Based Thermoresponsive Polymer Brushes Grafted on Silicon as Determined by Neutron Reflectometry // *Langmuir*. 2009. Vol. 25. N 17. P. 10271-10278.

80. Synytska A., Svetushkina E., Puretskiy N., et al. Biocompatible polymeric materials with switchable adhesion properties // *Soft Matter*. 2010. Vol. 6. N 23. P. 5907-5914.

81. Wischerhoff E., Badi N., Lutz J.-F., Laschewsky A. Smart bioactive surfaces // *Soft Matter*. 2010. Vol. 6. N 4. P. 705-713.

82. Uhlig K., Wischerhoff E., Lutz J.-F., et al. Monitoring cell detachment on PEG-based thermoresponsive surfaces using TIRF microscopy // *Soft Matter*. 2010. Vol. 6. N 17. P. 4262-4267.

83. Tan I., Zarafshani Z., Lutz J.-F., Titirici M.-M. PEGylated Chromatography: Efficient Bioseparation on Silica Monoliths Grafted with Smart Biocompatible Polymers // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2009. Vol. 1. N 9. P. 1869-1872.

84. Glinel K., Jonas A.M., Jouenne T., Leprince J., Galas L., Huck W.T.S. Antibacterial and Antifouling Polymer Brushes Incorporating Antimicrobial Peptide // *Bioconjugate Chemistry*. 2009. Vol. 20. N 1. P. 71-77.

85. Laloyaux X., Fautré E., Blin T., et al. Temperature-Responsive Polymer Brushes Switching from Bactericidal to Cell-Repellent // *Advanced Materials*. 2010. Vol. 22. N 44. P. 5024-5028.

86. Sakai E., Ishida A., Ohta A. New Trends in the Development of Chemical Admixtures in Japan // *J. Adv. Concr. Technol.* 2006. Vol. 4. N 2. P. 211-223.

87. Papayianni I., Tsohos G., Oikonomou N., Mavria P. Influence of superplasticizer type and mix design parameters on the performance of them in concrete mixtures // *Cement Concrete Comp.* 2005. Vol. 27. N 2. P. 217-222.

88. High early strength superplasticizer: Пат. 20070151486 США, (2007).
89. Zero slump - loss superplasticizer: Пат. 5362324 США, (1994).
90. Process for preparing comb-branched polymers: Пат. 6214958 США, (2001).
91. Cement dispersion agents: Пат. 5290869 (1994).
92. Emulsified comb polymer and defoaming agent composition and method of making same: Пат. 6139623 США, (2000).
93. Derivatized polycarboxylate dispersants: Пат. 6310143 США, (2001).
94. Cement dispersants and method of producing concrete by using same: Пат. 6176921 США, (2001).
95. Tang B., Yang Z., Zhang S. Poly(polyethylene glycol methyl ether methacrylate) as novel solid-solid phase change material for thermal energy storage // Journal of Applied Polymer Science. 2012. Vol. 125. N 2. P. 1377-1381.
96. Oil soluble polymers containing polyalkylene glycol side-chains: Пат. 2892820 США, (1959).
97. (Meth)acrylate polymers for improving the viscosity index: Пат. 9200233 США, (2015).
98. Motor oil with high dispersivity and good wear protection characteristics: Пат. 6475964 США, (2002).
99. Viscosity index improver having detergent properties: Пат. 5188770 США, (1993).
100. Okhapkin I., Makhaeva E., Khokhlov A. Two-dimensional classification of amphiphilic monomers based on interfacial and partitioning properties. 1. Monomers of synthetic water-soluble polymers // Colloid Polym Sci. 2005. Vol. 284. N 2. P. 117-123.
101. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. Gaussian 03, Revision B.03. In. Pittsburgh PA: Gaussian Inc.; 2003.
102. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37. N 2. P. 785-789.
103. Adamo C., Barone V. Toward reliable adiabatic connection models free from adjustable parameters // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 274. N 1-3. P. 242-250.

104. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107. N 20. P. 8554-8560.
105. Miertuš S., Tomasi J. Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes // Chem. Phys. 1982. Vol. 65. N 2. P. 239-245.
106. Barone V., Cossi M., Tomasi J. A new definition of cavities for the computation of solvation free energies by the polarizable continuum model // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107. N 8. P. 3210-3221.
107. Parthasarathi R., Subramanian V., Sathyamurthy N. Hydrogen Bonding in Phenol, Water, and Phenol–Water Clusters // J. Phys. Chem. A. 2005. Vol. 109. N 5. P. 843-850.
108. Reed A.E., Weinhold F. Natural bond orbital analysis of near ~~Hartree~~ water dimer // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 78. N 6. P. 4066-4073.
109. Reed A.E., Weinstock R.B., Weinhold F. Natural population analysis // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 83. N 2. P. 735-746.
110. Glendening E.D., Landis C.R., Weinhold F. Natural bond orbital methods // WIREs Comput. Mol. Sci. 2012. Vol. 2. N 1. P. 1-42.
111. Gross K.C., Seybold P.G. Substituent effects on the physical properties and pKa of aniline // Int. J. Quant. Chem. 2000. Vol. 80. N 4-5. P. 1107-1115.
112. Bader R.F.W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. - Oxford, UK : Oxford University Press, 1990. - 458.
113. Stefanov B.B., Cioslowski J. An efficient approach to calculation of zero-flux atomic surfaces and generation of atomic integration data // J. Comput. Chem. 1995. Vol. 16. N 11. P. 1394-1404.
114. Carroll M.T., Chang C., Bader R.F.W. Prediction of the structures of hydrogen-bonded complexes using the laplacian of the charge density // Mol. Phys. 1988. Vol. 63. N 3. P. 387-405.

115. Carroll M.T., Bader R.F.W. An analysis of the hydrogen bond in BASE-HF complexes using the theory of atoms in molecules // *Mol. Phys.* 1988. Vol. 65. N 3. P. 695-722.

116. Cheeseman J.R., Carroll M.T., Bader R.F.W. The mechanics of hydrogen bond formation in conjugated systems // *Chem. Phys. Lett.* 1988. Vol. 143. N 5. P. 450-458.

117. Shanmugam S., Viswanathan B., Varadarajan T.K. Esterification by solid acid catalysts—a comparison // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2004. Vol. 223. N 1–2. P. 143-147.

118. Koenig J.L., Angood A.C. Raman spectra of poly(ethylene glycols) in solution // *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics.* 1970. Vol. 8. N 10. P. 1787-1796.

119. Papisov I.M., Kabanov V.A., Osada Y., Leskano Brito M., Reimont J., Gvozdetskii A.N. The polymerization of acrylic and methacrylic acids in the presence of poly(ethylene glycols) // *Polymer Science U.S.S.R.* 1972. Vol. 14. N 11. P. 2871-2883.

120. Preparation of (meth)acrylic esters: Пат. 6897336 США, (2005).

121. Кукуй Н.М., Потоловский Л.А., Фуфаев А.А. Этерификация метакриловой кислоты н-додециловым спиртом в присутствии сульфосоединений // *Химия и технология топлив и масел.* 1981. № 8. С. 51-52.

122. Becer C.R., Hahn S., Fijten M.W.M., Thijs H.M.L., Hoogenboom R., Schubert U.S. Libraries of methacrylic acid and oligo(ethylene glycol) methacrylate copolymers with LCST behavior // *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 2008. Vol. 46. N 21. P. 7138-7147.

123. París R., Quijada-Garrido I. Swelling behaviour of thermo-sensitive hydrogels based on oligo(ethylene glycol) methacrylates // *European Polymer Journal.* 2009. Vol. 45. N 12. P. 3418-3425.

124. Kuckling D., Doering A., Krahl F., Arndt K.F. 8.15 - Stimuli-Responsive Polymer Systems A2 - Matyjaszewski, Krzysztof. In: Möller M, editor. *Polymer Science: A Comprehensive Reference.* Amsterdam: Elsevier; 2012. p. 377-413.

125. Liu R., Fraylich M., Saunders B.R. Thermoresponsive copolymers: from fundamental studies to applications // *Colloid Polym Sci.* 2009. Vol. 287. N 6. P. 627-643.

126. Becher P. Hydrophile-Lipophile Balance: History and Recent Developments Langmuir Lecture – 1983 // *J. Disper. Sci. Technol.* 1984. Vol. 5. N 1. P. 81-96.

127. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение, 2 изд. - Ленинград : Химия, 1981.

128. Schott H. Hydrophilic Oil -Lip
-W a
Journal of Pharmaceutical Sciences. 1995. Vol. 84. N 10. P. 1215-1222.

129. Sangster J. Octanol s Water Partition Coefficient
Compounds // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1989. Vol. 18. N 3. P. 1111-1229.

130. James A.D., Wates J.M., Wyn-Jones E. Determination of the Hydrophilicities of Nitrogen-Based Surfactants by Measurement of Partition Coefficients between Heptane and Water // *Journal of Colloid and Interface Science.* 1993. Vol. 160. N 1. P. 158-165.

131. Lozinsky V.I. Approaches to Chemical Synthesis of Protein-Like Copolymers. In: Khokhlov AR, editor. *Conformation-Dependent Design of Sequences in Copolymers II.* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2006. p. 87-127.

132. Lozinsky V.I., Simenel I.A., Semenova M.G., et al. Behavior of protein-like N-vinylcaprolactam and N-vinylimidazole copolymers in aqueous solutions // *Polymer Science Series A.* 2006. Vol. 48. N 4. P. 435-443.

133. Okhapkin I.M., Askadskii A.A., Markov V.A., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. Two-dimensional classification of amphiphilic monomers based on interfacial and partitioning properties. 2. Amino acids and amino acid residues // *Colloid Polym Sci.* 2006. Vol. 284. N 6. P. 575-585.

134. Rzaev Z.M.O., Dinçer S., Pişkin E. Functional copolymers of N-isopropylacrylamide for bioengineering applications // Progress in Polymer Science. 2007. Vol. 32. N 5. P. 534-595.
135. Tauer K., Gau D., Schulze S., Völkel A., Dimova R. Thermal property changes of poly(N-isopropylacrylamide) microgel particles and block copolymers // Colloid Polym Sci. 2009. Vol. 287. N 3. P. 299-312.
136. Namani T., Walde P. From Decanoate Micelles to Decanoic Acid/Dodecylbenzenesulfonate Vesicles // Langmuir. 2005. Vol. 21. N 14. P. 6210-6219.
137. Tadokoro H., Chatani Y., Yoshihara T., Tahara S., Murahashi S. Structural studies on polyethers, $[-(\text{CH}_2)_m\text{-O-}]_n$. II. Molecular structure of polyethylene oxide // Die Makromolekulare Chemie. 1964. Vol. 73. N 1. P. 109-127.
138. Harris J.M. Poly(Ethylene Glycol) Chemistry: Biotechnical and Biomedical Applications. : Springer, 1992.
139. Polik W.F., Burchard W. Static light scattering from aqueous poly(ethylene oxide) solutions in the temperature range 20-90°C // Macromolecules. 1983. Vol. 16. N 6. P. 978-982.
140. Daoust H., St-Cyr D. Microcalorimetric study of poly(ethylene oxide) in water and in water-ethanol mixed solvent // Macromolecules. 1984. Vol. 17. N 4. P. 596-601.
141. Liu K.-J., Parsons J.L. Solvent Effects on the Preferred Conformation of Poly(ethylene glycols) // Macromolecules. 1969. Vol. 2. N 5. P. 529-533.
142. Graham N.B., Nwachuku N.E., Walsh D.J. Interaction of poly(ethylene oxide) with solvents: 1. Preparation and swelling of a crosslinked poly(ethylene oxide) hydrogel // Polymer. 1982. Vol. 23. N 9. P. 1345-1349.
143. Graham N.B., Zulfiqar M. Interaction of poly(ethylene oxide) with solvents: 3. Synthesis and swelling in water of crosslinked poly(ethylene glycol) urethane networks // Polymer. 1989. Vol. 30. N 11. P. 2130-2135.

144. Graham N.B., Zulfiqar M., Nwachuku N.E., Rashid A. Interaction of poly(ethylene oxide) with solvents: 4. Interaction of water with poly(ethylene oxide) crosslinked hydrogels // *Polymer*. 1990. Vol. 31. N 5. P. 909-916.
145. Bieze T.W.N., Barnes A.C., Huige C.J.M., Enderby J.E., Leyte J.C. Distribution of Water around Poly(ethylene oxide): A Neutron Diffraction Study // *The Journal of Physical Chemistry*. 1994. Vol. 98. N 26. P. 6568-6576.
146. Hey M.J., Ilett S.M. Poly(ethylene oxide) hydration studied by differential scanning calorimetry // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1991. Vol. 87. N 22. P. 3671-3675.
147. Kirincic S., Klofutar C. Viscosity of aqueous solutions of polyethyleneglycols at 298.15 K // *Fluid Phase Equilibria*. 1999. Vol. 115. N. P. 311-325.
148. Asada M., Mitsugi T., Fujii K., Kanzaki R., Umebayashi Y., Ishiguro S.-i. Vibrational spectroscopy and molecular orbital calculations of N,N-dimethylacrylamide and N,N-dimethylpropionamide – Conformational equilibrium in the liquid state – // *J. Mol. Liq.* 2007. Vol. 136. N 1–2. P. 138-146.
149. Long F.A., Paul M.A. Application Of The H₀ Acidity Function To Kinetics And Mechanisms Of Acid Catalysis // *Chemical Reviews*. 1957. Vol. 57. N 5. P. 935-1010.
150. Euranto E.K. Esterification and ester hydrolysis. In: *Carboxylic Acids and Esters* (1969): John Wiley & Sons, Ltd.; 2010. p. 505-588.
151. Boyer J.P.H., Corriu R.J.P., Perz R.J.M., Reye C.G. Acidity in aqueous mixed solvent systems—III : Influence of the organic solvent molecular structure on the acidity of aquo-organic mixtures (acidity function, water structure, hydrophilic and hydrophobic effects) // *Tetrahedron*. 1975. Vol. 31. N 17. P. 2075-2079.
152. Kazantsev O.A., Baruta D.S., Shirshin K.V., Sivokhin A.P., Kamorin D.M. Concentration effects in the nucleophilic reactions of tertiary amines in aqueous solutions: Alkylation of amines with chloroacetic acid // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2011. Vol. 85. N 3. P. 413-418.

153. Kazantsev O.A., Baruta D.S., Kamorin D.M., Shirshin K.V., Shirshin K.K., Kolosov E.S. Kinetics of synthesis of monomeric betaines in aqueous solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2016. Vol. 90. N 5. P. 943-948.

154. Zeng X., Chen Y. Chemical reactions in surfactant aggregates // J. Disper. Sci. Technol. 2000. Vol. 21. N 4. P. 449-467.

155. Asai S., Nakamura H., Yamada M. Micellar-catalyzed alkaline hydrolysis of n-butyl acetate by cetyltrimethylammonium bromide // Chem. Eng. J. 1997. Vol. 67. N 1. P. 19-25.

156. Jager J., Engberts J.B.F.N. Inhibition of water-catalyzed ester hydrolysis in hydrophobic microdomains of poly(methacrylic acid) hypercoils // J. Am. Chem. Soc. 1984. Vol. 106. N 11. P. 3331-3334.

157. Buurma N.J., Blandamer M.J., Engberts J.B.F.N. Association of Hydrotropes in Aqueous Solution Studied by Reaction Kinetics // Adv. Synth. Catal. 2002. Vol. 344. N 3-4. P. 413-420.

158. van de Wetering P., Zuidam N.J., van Steenberg M.J., van der Houwen O.A.G.J., Underberg W.J.M., Hennink W.E. A Mechanistic Study of the Hydrolytic Stability of Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) // Macromolecules. 1998. Vol. 31. N 23. P. 8063-8068.

159. Sarmini K., Kenndler E. Ionization constants of weak acids and bases in organic solvents // J. Biochem. Biophys. Meth. 1999. Vol. 38. N 2. P. 123-137.

160. Cox B.G. Acids and Bases: Solvent Effects on Acid-Base Strength. : OUP Oxford, 2013.

161. Mayo F.R., Lewis F.M. Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate // Journal of the American Chemical Society. 1944. Vol. 66. N 9. P. 1594-1601.

162. Зильберман Е.Н., Наволокина Р.А. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений: Учеб. пособие. : М.: Высш. шк., 1984. С 224.

163. Fineman M., Ross S.D. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization // Journal of Polymer Science. 1950. Vol. 5. N 2. P. 259-262.

164. Kelen T., Tüds F. Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method // Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry. 1975. Vol. 9. N 1. P. 1-27.

165. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учеб. для вузов. - М.: Издательский центр "Академия" : Издательство Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, 2003. 368.

166. Chandra S., Björnström J. Influence of superplasticizer type and dosage on the slump loss of Portland cement mortars—Part II // Cement and Concrete Research. 2002. Vol. 32. N 10. P. 1613-1619.

167. Yamada K., Takahashi T., Hanehara S., Matsuhisa M. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer // Cement and Concrete Research. 2000. Vol. 30. N 2. P. 197-207.

168. Hydraulic cement additives and hydraulic cement compositions containing same: Пат. 4960465 США, (1990).

169. Qiu X., Peng X., Yi C., Deng Y. Effect of Side Chains and Sulfonic Groups on the Performance of Polycarboxylate-Type Superplasticizers in Concentrated Cement Suspensions // Journal of Dispersion Science and Technology. 2011. Vol. 32. N 2. P. 203-212.

170. Остапкевич Н.А., Найдис Ф.Б., Кульбицкий Г.Н., Кулаева Л.В. Электрохимический способ получения 2,3-дибромпропансульфоната натрия в производстве унитиола // Химико-фармацевтический журнал. 1973. Т. 7. № 10. С. 27-28.

171. Колганова Д.Н., Сухова Т.Ф., Сазонова В.М. Способ получения аллилсульфоната натрия // Химико-фармацевтический журнал. 1989. Т. 23. № 9. С. 1129.

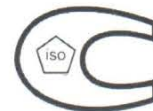
172. Preparation of sodium allyl and methallyl sulfonate: Пат. 4171324 США, (1979).

173. Способ получения аллилсульфоната натрия: А.с. 859357 СССР, (1981).

174. Валитов Р.Б., Денисов Е.Н., Прусенко Б.Е., Морозов Ю.Д. Получение металилсульфоната натрия // Химическая промышленность. 1978. № 3. С. 179-180.
175. Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К. Физико-химические основы мицеллярного катализа // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 10. С. 1729-1756.
176. Захарова Л.Я., Шагидуллина Р.А., Валеева Ф.Г., Жильцова Е.П., Кудрявцева Л.А. Кинетика реакций нуклеофильного замещения в организованных средах // Журнал физической химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 2002-2005.
177. Шагидуллина Р.А., Захарова Л.Я., Валеева Ф.Г., Кудрявцева Л.А. Реакционная способность эфиров фосфоновой кислоты в водных мицеллярных растворах катионных ПАВ // Известия Академии наук. Серия химическая. 2001. Т. 50. № 7. С. 1125-1129.
178. Water-soluble copolymers containing sulpho groups, process for their preparation and their use: Пат. 8158699 США, (2012).
179. Cement dispersion agents comprising water soluble vinyl copolymer: Пат. 4962173 США, (1990).
180. Cement dispersants: Пат. 6140440 США, (2000).
181. Ultra high-strength hydraulic cement compositions: Пат. 5466289 США, (1995).
182. Cement and cement composition having improved rheological properties: Пат. 5393343 США, (1995).
183. High early strength superplasticizer: Пат. 20070151486 США, (2007).
184. Method of providing fluidizing property to hydraulic cement compositions using cement dispersion agents comprising water soluble vinyl copolymer: Пат. 5087648 США, (1992).
185. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. - Уфа : Гилем, 2002. - 298-321.



ФГУП «НИИ полимеров»



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛИМЕРОВ ИМЕНИ АКАДЕМИКА В.А.КАРГИНА С ОПЫТНЫМ ЗАВОДОМ»

606000, РОССИЯ, г. Дзержинск
Нижегородской области
Тел.: (8313)24-25-25, 24-25-00
Факс: (8313)24-25-26, 24-25-27
E-MAIL: niip@kis.ru
http://www.nicp.ru

Директору ДПИ НГТУ
им Р.Е. Алексева
проф. Кулепову В.Ф.

04.08.2016 № 99-1/1665/1

На № _____ от _____

606026, г. Дзержинск,
ул. Гайдара, д.49

Г
Г

Уважаемый Виктор Федорович!

Сообщаю Вам, что образцы сополимеров акриловой кислоты, аллилсульфоната натрия и метоксиолигоэтиленгликольметакрилатов, разработанных на кафедре «Химическая технология» Дзержинского политехнического института Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е.Алексева, были испытаны в качестве суперпластифицирующих добавок в цементные композиции и проявили высокую эффективность.

Предлагаю рассмотреть вопрос об условиях проведения совместных работ ФГУП НИИ полимеров им. В.А. Каргина и ДПИ НГТУ им. Р.Е. Алексева по организации опытно-промышленных испытаний комплексной технологии получения метоксиолигоэтиленгликольметакрилатов, аллилсульфоната натрия и разработанных на их основе суперпластификаторов для цементных композиций на производственных площадях опытного завода нашего института.

Генеральный директор
ФГУП «НИИ полимеров»



В.П. Луконин



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ

КВАЛИТЕТ

Юридический адрес: 121601, г.Москва, ул. Филевский бульвар, д. 39, офис 2
Почтовый адрес: 140000, М.О., г. Люберцы, Котельнический проезд, д. 4
Тел (495) 679-86-27, Факс: (495) 679-86-31, E-mail: quality2004@mail.ru
ОГРН 1027739383650 ИНН 7709048728 ОКПО 40065452

Исх. 848 от 23.09.2016 г.

Директору ДПИ НГТУ
им. Р.Е. Алексеева
проф. Кулепову В.Ф.

606026, г.Дзержинск,
ул. Гайдара, д.49

Сообщаю Вам, что ООО «НПП Квалитет» в 2016 г., как ведущий производитель в России многих присадок для нефтяных масел, заинтересован в промышленном внедрении новых реагентов для повышения эффективности низкотемпературной растворной депарафинизации масляных фракций. Проведенные в 2016 г. лабораторные испытания показали, что добавки разработанных на кафедре «Химическая технология» ДПИ НГТУ им. Р.Е. Алексеева сополимеров высших алкил(мет)акрилатов и метоксиолигоэтиленгликоль(мет)акрилатов повышают выход масел и ускоряют процесс фильтрации парафиновых кристаллов при низкотемпературной депарафинизации вязких и средневязких масляных погонов в смешанном растворителе толуол – метилэтилкетон.

В настоящее время наше предприятие рассматривает вопрос об организации опытно-промышленных испытаний разработанной на кафедре «Химическая технология» комплексной технологии получения метоксиолигоэтиленгликоль(мет)акрилатов, высших алкил(мет)акрилатов и полимеров на их основе.

С уважением,

Директор



А.В. Дементьев