

ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІМЕТАКРИЛАТНИХ ПРИСАДОК ДО ОЛИВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХНІХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

© Коваленко Т.П., Волошинець В.А., 2011

Синтезовано модифіковані поліметакрилатні присадки радикальною (ко)полімеризацією децилмет- та децилакрилату зі стиролом у бензолі та досліджено їх фізико-хімічні характеристики і експлуатаційні властивості оливи I-20A.

Ключові слова: полімеризація, децилакрилат, децилметакрилат, стирол, олива, поліметакрилатні присадки.

The modified polymethacrylic additives are synthesized by radical copolymerization of decylmeth- and decylacrylate with styrene in benzene and their physicochemical characteristics and operational properties of oil I-20A were studied.

Key words: polymerization, decylacrylate, decylmethacrylate, styrene, oil, polymethacrylic additives.

Постановка проблеми. У зв'язку зі зростанням вимог до експлуатаційних характеристик олив актуальним є розроблення і застосування присадок до олив, а також збільшення ефективності присадок їх модифікацією, яка пов'язана з введенням функціональних груп у макромолекули полімеру і, як наслідок, зміною їх конформації та сольватуючої здатності.

Найбільш простим і дешевим способом покращення експлуатаційних властивостей нафтових і синтетичних олив різного призначення є додавання до них спеціальних присадок [1]. Здебільшого цей шлях виявляється не лише найдоступнішим, але єдино можливим.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Останніми роками у Національному університеті “Львівська політехніка” одержано (мет)акрилові гребенеподібні полімери, модифікування яких здійснювали кополімеризацією децилметакрилату з тетраметиленсалцилатметакрилатом, що дало змогу створити на їхній основі ефективні добавки (присадки) до олив [2, 3]. Застосування модифікувальних мономерів складної будови, які не випускають у промисловості, пов'язане з технологічними ускладненнями та збільшує вартість одержаних з їхнім використанням полімерів. У зв'язку з цим виникає потреба у синтезі модифікованих гребенеподібних полімерів мономерами, які впливатимуть на характер внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій і, відповідно, на властивості полімерів, але ці мономерні повинні випускати в хімічній промисловості. Це дасть змогу розширити асортимент гребенеподібних полімерів, спростити технологію їхнього одержання та розширити галузі застосування.

Таким мономером може бути стирол (СТ), який є “жорстким” мономером, що має значний вплив на конформацію макромолекул і характер внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій. Цей мономер і був застосований для модифікації гребенеподібних метакрилових полімерів, що використовуються у нафтохімії [4].

Мета роботи. Синтезувати модифіковані поліметакрилатні присадки радикальною (ко)полімеризацією децилмет- та децилакрилату зі стиролом у бензолі та дослідити їхні фізико-хімічні характеристики і експлуатаційні властивості оливи I-20A.

Результати досліджень та їх обговорення. Для досліджень використовували синтезовані мономерні – децилакрилат (ДАК) [5] та децилметакрилат (ДМАК) [6], а також очищений вакуумною перегонкою стирол та інші речовини марки “ч”. Характеристики сполук наведені у табл. 1.

Фізико-хімічні характеристики вихідних речовин

Речовина	Молекулярна маса, г/моль	Показник заломлення, n_D^{20}	Густина, r_4^{20}
Стирол (Ст)	104,15	1,5462	0,906
Децилакрилат (ДАК)	212	1,4439	0,8781
Децилметакрилат (ДМАК)	226	1,4432	0,8822

Радикальну полімеризацію Д(М)АК або кополімеризацію Д(М)АК зі стиролом у бензолі проводили за температури 80 °С, в атмосфері аргону, з використанням ініціатора бензоїл пероксида (0,5 мас. % від маси мономерів), тривалість реакції 3–4 год. Концентрацію стиролу в комономерних сумішах вибирали, враховуючи рекомендації, наведені в науковій літературі [4]. Ступінь перетворення мономерів у полімер контролювали за бромним числом. Додатково одержані результати за ступенем перетворення перевіряли гравіметричним методом. Установлено, що процеси полімеризації відбуваються з високими ступенями перетворення [7].

Структура синтезованих кополімерів Д(М)АК із стиролом підтверджена даними ІЧ-спектроскопії [7]. Молекулярну масу (ко)полімерів визначали криоскопічним методом (табл. 2). Концентрація розчину полімеру становила 20 г/100 мл бензолу.

Таблиця 2

Молекулярна маса (ко)полімерів Д(М)АК-СТ

Молекулярна маса (ко)полімерів, г/моль	Співвідношення мономерів у вихідній мономерній суміші, мас. %				
	ДАК:СТ				
	100:0	90:10	80:20	70:30	60:40
	8864	10475	16461	23045	28815
	ДМАК:СТ				
	9602	11523	19205	28807	38409

Дослідження в'язкісно-температурних властивостей оливи І-20А здійснювали так:

- визначали залежність в'язкості від вмісту кополімеру в оливі;
- визначали залежність в'язкості від складу кополімеру.

На рис. 1 і 2 наведена залежність в'язкісно-температурних властивостей оливи І-20А від вмісту (ко)мономеру в полімері та від вмісту полімеру в оливі.

Як видно з рис. 1 і 2, характер зміни в'язкісно-температурних властивостей зразків загущених олив подібний – кінематична в'язкість за температур 50 та 100 °С закономірно зростає, а індекс в'язкості загущених олив зі збільшенням концентрації від 1 до 2 мас. % збільшується від 97 до 125 – 186 для (ко)полімерів ДАК:СТ, та до 134 – 198 для кополімерів ДМАК:СТ (табл. 3). Таку поведінку (ко)полімерів у розчині можна пояснити тим, що у розбавлених розчинах макромолекули меншою мірою залежать одна від одної у своїх теплових рухах та під впливом броунівських сил можуть приймати в розчині різноманітні форми. Подальше збільшення концентрації (ко)полімеру в оливі не призводить до істотного впливу на індекс в'язкості загущених олив. Цей факт можна пояснити тим, що під час збільшення концентрації (ко)полімеру в розчині міжмолекулярна взаємодія макромолекул збільшується, внаслідок чого їхні конформаційні форми об'єднуються. Тому за концентрацій до 2 мас. % в'язкість зразків загущених олив мало залежить від температури та індекс в'язкості такої оливи високий.

За умови 1 мас. % вмісту полімеру в оливі збільшення вмісту комономеру в полімері від 10 до 40 мас. % істотно не впливає на індекс в'язкості оливи (див. табл. 3). За умови подальшого збільшення вмісту полімеру в оливі, індекс в'язкості олив, загущених полімерами з вмістом комономеру більше ніж 10 мас. % збільшується, що, очевидно, пов'язано з посиленням взаємодії макромолекул полімерів між собою та наявністю полярних груп, не включених у внутрішньомолекулярну структуру. Це свідчить про

те, що структуроутворення модифікувальних полімерів відбувається не лише на молекулярному рівні, яке призводить до кількісних змін параметрів рухливості рідкої фази, але і до виявлення якісно нової внутрішньо- та міжмолекулярної взаємодії бічних ланцюгів різної природи з утворенням просторових флуктуаційних сіток у всьому об'ємі загущеної оливи.

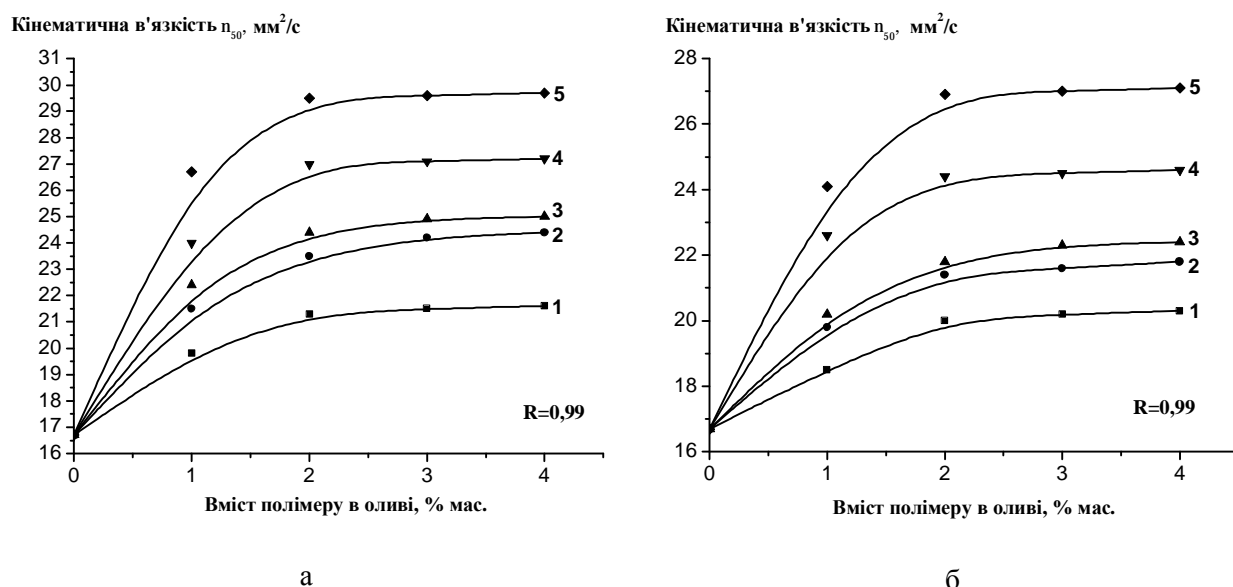


Рис. 1. Залежність кінематичної в'язкості за температури 50 °С від вмісту (ко)полімеру в оливі та складу кополімеру:
а – ДМАК:стирол; б – ДАК:стирол:
1 – 100:0; 2 – 90:10; 3 – 80:20; 4 – 70:30; 5 – 60:40

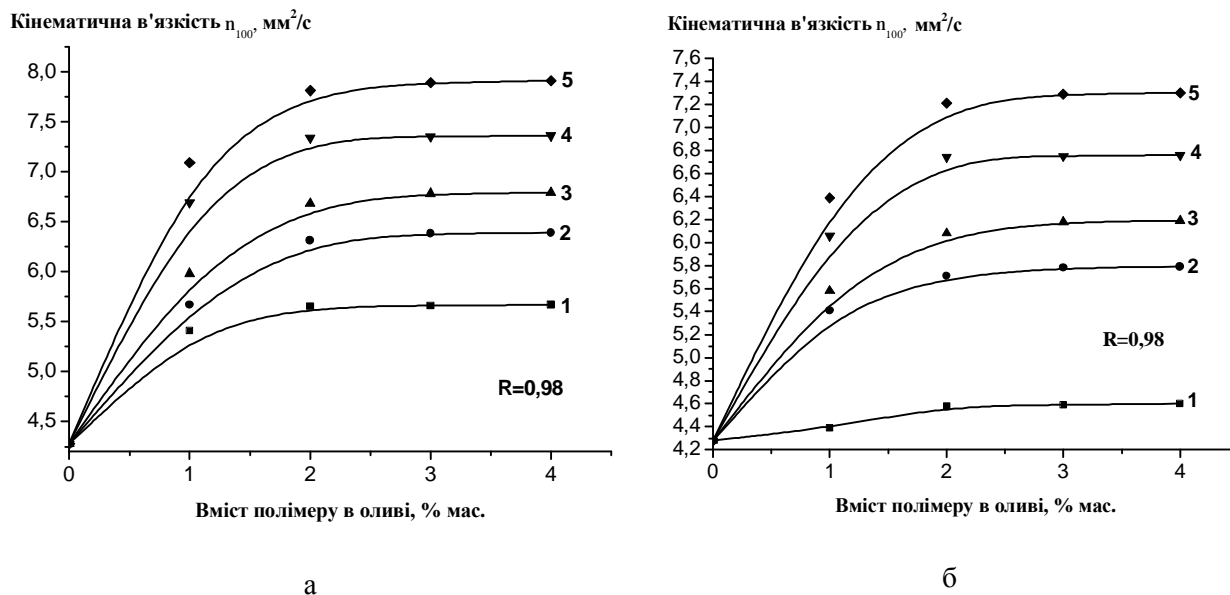


Рис. 2. Залежність кінематичної в'язкості за температури 100 °С від вмісту (ко)полімеру в оливі та складу кополімеру:
а – ДМАК:стирол; б – ДАК:стирол: 1 – 100:0; 2 – 90:10; 3 – 80:20; 4 – 70:30; 5 – 60:40

Подальші дослідження полімерів здійснювали за їхньої концентрації 2 мас. % в оливі, враховуючи те, що ця концентрація є оптимальною для використання полімерів як в'язкісних присадок до олив (див. табл. 3).

Експлуатаційні властивості оливи I-20A

Співвідношення мономерів у вихідній мономерній суміші, мас. %	Індекс в'язкості (ІВ) загущеної оливи I-20A				T _{заст.}
	Вміст (ко)полімерів у загущеній оливі I-20A, мас. %				
	1	2	3	4	2
Олива I-20A	97				-15
ДАК:стирол					
100:0	125	143	149	151	-16
90:10	128	150	157	158	-31
80:20	134	159	165	166	-35
70:30	137	167	174	176	-36
60:40	139	178	185	186	-36
ДМАК:стирол					
100:0	134	154	158	160	-20
90:10	139	165	169	170	-46
80:20	145	172	180	181	-51
70:30	148	184	187	189	-53
60:40	154	191	197	198	-55

Для оцінювання якості олив за умов низьких температур величина індекса в'язкості є недостатнім показником. Важливе значення має температура застигання, яка характеризує нижню межу працездатності олив пов'язаною із активною втратою рухомості.

Для загущеної оливи I-20A була визначена температура застигання (T_{заст.}) та виявлений депресорний ефект від використання модифікувальних полімерів (див. табл. 3).

З огляду літератури відомо [8], що арили мають високу загущувальну здатність та підвищують стійкість полімерів до деструкції, а також той факт, що естери одержані естерифікацією багатоатомних спиртів за термічною стабільністю переважають естери на основі двохосновних кислот. Одержані результати свідчать про те, що депресорний ефект проявляється вже під час введення гомополімерів ПДАК та ПДМАК, а максимальний ефект досягається у разі використання полімеру з вмістом 40 % мас. модифікувального (ко)мономеру. Звідси випливає, що зниження T_{заст.} пов'язане з наявністю ароматичних складових у макромолекулі полімеру.

Ефективність депресорної дії кополімерів Д(М)АК-СТ зумовлена сольватацією макромолекул ароматичними, циклічними та меншою мірою парафіновими вуглеводнями. Значне пониження температури застигання олив з кополімерами Д(М)АК-СТ зумовлено їхньою адсорбцією на парафінах та створенням захисних сольватних прошарків з ароматичних та циклічних вуглеводнів, сольватованих на ланках стиролу.

Висновки. Синтезовано радикальною полімеризацією гомополімери ПДАК і ПДМАК та кополімери децил(мет)акрилата зі стиролом з вмістом останнього до 40 % у бензолі та досліджено їхні фізико-хімічні властивості. Використання полімерів ДАК:СТ з вмістом 10 мас. % модифікувального комономеру для загущення малов'язких олив нафтенно-парафінової основи дає можливість одержувати товарну оливу з ІВ 150 та T_{заст.} = - 31 °С, а з використанням полімерів ДМАК:СТ – товарну оливу з ІВ 165 та T_{заст.} = - 46 °С.

1. Мойкин А.А. ПМА-Д110 – новая универсальная депрессорная присадка для моторных и трансмиссионных масел / А.А. Мойкин, Т.А. Валешня, О.А. Казанцев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – № 7. – С. 36–39. 2. Пат. № 5810 А України, МКИ С 10 М 119/08, 145/04. Спосіб отримання поліметакрилатної присадки до олив / О.М. Лазутіна, В.А. Волошинець, О.Д. Стахурський, О.О. Македонський. – № 20040807182; Заявл. 30.08.2004; Опубл. 15.03.2005, Бюл. № 3. – 2005. – 2 с. 3. Лазутіна О.М. Використання поліметакрилатів для регулювання властивостей нафтових систем / О.М. Лазутіна, В.А. Волошинець // П'ята Всеукраїнська конференція

студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії": тез. доп. – К.: Київ. нац. ун-т ім. Тараса Шевченка, 2006. – С. 296. 4. Ахмедов А.И., Левшина А.М. Синтез вязкостных присадок сополимеризацией децилметакрилата со стиролом // Химия и технология топлив и масел. – 1983. – № 11. – С. 13 – 14. 5. Коваленко Т.П., Красінська Н.В., Волошинець В.А. Розрахунок кінетичних параметрів естерифікації деканолу-1 акриловою кислотою // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2006. – № 553. – С. 65–69. 6. Лазутіна О.М., Волошинець В.А. Кінетичне дослідження естерифікації деканолу-1 метакриловою кислотою // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 2. – С. 104–106. 7. Коваленко Т.П. Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей (ко)полімерів децил(мет)акрилата зі стиролом / Т.П. Коваленко, В.А. Волошинець // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2008. – № 609: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 92–96. 8. Моторные и реактивные масла и жидкости / [под ред. К. К. Папок, Е. Г. Семенидо]. – М.: Химия, 1963. – 163 с.

УДК 541.11

Ю.В. Кос, В.В. Сергеев, Ю.Я. Ван-Чин-Сян, В.М. Дібрівний, А.В. Галанзовська
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра фізичної та колоїдної хімії

ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ІЗОБУТИЛМЕТАКРИЛАТУ В ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

© Кос Ю.В., Сергеев В.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Дібрівний В.М., Галанзовська А.В., 2011

Для бінарних розчинів ізобутилметакрилату в гексані та 1,2-дихлоретані досліджено температурні залежності тиску насиченої пари. На основі одержаних температурних залежностей розраховано коефіцієнти активності. Визначено значення густини та розраховані значення надлишкового мольного об'єму досліджених систем.

Ключові слова: бінарні розчини ізобутилметакрилату в гексані та 1,2-дихлоретані, температурні залежності тиску насиченої пари.

The temperature dependences for binary solutions isobutylmetakrylat in hexane and 1,2-dyhloretane of vapor saturated pressure was investigated. The coefficients of activity were calculated based on experimental data. The density for investigated system was measured and calculated excess volume of mixing.

Key words: binarni solutions of izobutylmetakrilatu in a hexane and 1,2-dikhloretani, temperature dependences of pressure of the saturated pair.

Постановка проблеми. Акрилові мономери знаходять широке застосування у сучасних промислових технологіях. Їх використовують під час виробництва лаків, емульсій та герметиків, органічного скла, коагулянтів, композитних мембран, мономерних клеїв, у стоматології, косметології, а також як складову оптичних волокон, носіїв інформації, широкоформатних екранів. Для підвищення якості готових виробів ставляться відповідні вимоги і до якості сировини. Визначення термодинамічних параметрів, що характеризують поведінку компонентів розчину, дозволяють оптимізувати їхнє очищення та підібрати оптимальний розчинник для відповідного технологічного процесу.