

высокотемпературного распада нефти. – Баку: Азейб. ГОс. Изд-во, 1968. – 424 с. 3. Соколов В.З. Инден-кумароновые смолы. – М.: Металлургия, 1978. – 215 с. 4. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. – М.: Химия, 1973. – 373 с. 5. Ерусалимский Б.Л., Любецкий С.Г. Процессы ионной полимеризации. – Л.: Химия, 1974. – 256 с. 6. Пат. 4156762, 1979, США. 7. Химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – 4 Т. – 671 с. 8. Пат. 53-27631, 1978, Япония.

УДК 541.183

Ю.В. Ройтер, В.Я. Самарик, С.М. Варваренко, Н.Г. Носова, С.А. Воронов
 Національний університет "Львівська політехніка",
 кафедра органічної хімії

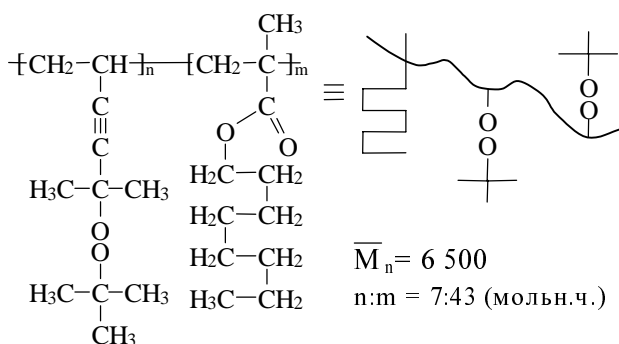
КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ СИНТЕЗУ ПРИЩЕПЛЕНОГО ПЕРОКСИДНОГО ПРЕКОМПАТИБІЛІЗАТОРА

© Ройтер Ю.В., Самарик В.Я., Варваренко С.М., Носова Н.Г., Воронов С.А., 2002

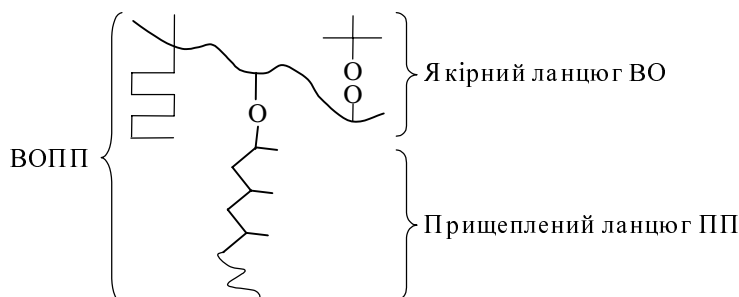
Розглядається кінетична модель прищеплення поліпропіленового ланцюга до пероксидного кополімеру при отриманні прекомпатибілізатора для компатибілізації сумішей поліпропілену з іншими полімерами. Оптимізацією експериментальних даних встановлено значення констант при різних температурах.

Kinetic simulation of polypropylene grafting to peroxide copolymer at precompatibilizer obtaining for compatibilization of polypropylene/other polymer blends is considered. Values of different temperature constants have been determined fitting experimental data.

Раніше було представлено успішне застосування міжфазно-активного поліпропілен-прищепленого пероксидного кополімеру [4] для компатибілізації ряду полімерних сумішей [1 – 3], кінетичні особливості синтезу якого вперше подані в цій статті. Основні сполуки, які використовувалися при цьому – поліпропілен (ПП, Aldrich, $\bar{M}_n \approx 3700$) та статистичний пероксидний кополімер 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну з октилметакрилатом (ВО):



У результаті проведення прищеплення ПП до ВО у розплаві утворюється міжфазно-активний пероксидний прекомпатибілізатор ВОПП:



В загальному, прищеплення ПП до ВО може бути описаний сукупністю таких основних реакцій при розгляді процесу з погляду полімерних молекул:

а) розпад пероксидних груп ВО з генерацією високомолекулярного радикала (ВМР) та низькомолекулярного радикала (НМР):



б) передача кінетичного ланцюга (з врахуванням індукованого розпаду пероксидних груп ВО) з утворенням низькомолекулярного продукту (НМП), ВМР та макрорадикала поліпропілену (ППР):



в) рекомбінація макрорадикалів, де основними процесами є утворення зшитого ВО (ВОЗ) та утворення цільового міжфазно-активного пероксидного прекомпатибілізатору ВОПП:



Експериментальні результати для цього процесу були отримані в результаті проведення повнофакторного ортогонального експерименту другого порядку з трьома змінними параметрами: часом (τ , хв), температурою (T , $^{\circ}\text{C}$) та початковою концентрацією ВО ($C_{\text{ВО}}$, %(мас.)). Зразки отримували сплавленням ПП з ВО при інтенсивному перемішуванні та наступним видаленням непрореагованого ВО екстракцією ацетоном в апараті Сокслета. Вміст ВО, який увійшов в склад зразків, визначали за допомогою кількісної ІЧ-спектроскопії з Фур'є накопиченням за смугою поглинання груп $\text{C}=\text{O}$ ланок октилметакрилату при 1732 cm^{-1} . Обробка відгуку кількості прореагованого ВО ($X_{\text{ВО}}$, % від початкової кількості ВО), який увійшов в склад на ВОПП та ВОЗ, дозволила отримати таке рівняння:

$$X_{\text{ВО}} = -68.49 + 8.242 \cdot \tau + 0.5487 \cdot T - 0.3639 \cdot \tau^2, \quad (6)$$

яке при накладанні умов незмінності концентрації ПП, відсутності зміни густини сплаву в ході процесу та переведенні концентрації ВО в мольну, а часу в секунди, дає змогу отримати експериментальну швидкість витрати ВО в системі для наступного визначення кінетичних констант процесу.

При кінетичному описанні системи реакцій (1) – (5), за умови квазістаціонарності концентрації вільних радикалів, та враховуючи ефективність виходу первинних радикалів термолізу (f), отримуємо рівняння швидкості накопичення ВОЗ:

$$\frac{d[\text{ВОЗ}]}{d\tau} = 2 \cdot \frac{k_r f \cdot k_{p2} \cdot [\text{ВО}]^2}{k_{p1} \cdot [\text{ПП}] + k_{p2} \cdot [\text{ВО}]}, \quad (7)$$

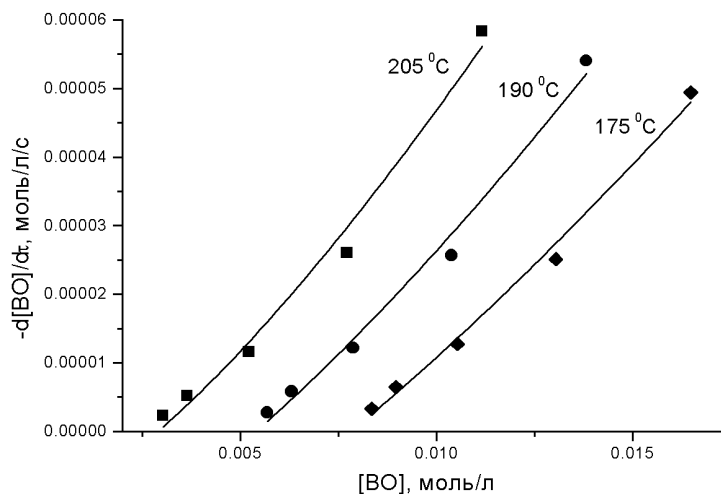
та швидкості накопичення цільового продукту ВОПП:

$$\frac{d[\text{ВОПП}]}{d\tau} = \frac{k_r f \cdot [\text{ВО}] \cdot k_{p1} \cdot [\text{ПП}]}{k_{p1} \cdot [\text{ПП}] + k_{p2} \cdot [\text{ВО}]} \quad (8)$$

Загальну швидкість витрати ВО слід описувати як суму швидкості накопичення ВОПП та подвійної швидкості накопичення ВОЗ із застосуванням корегуючого лінійного члена (a_0), який враховує неточність початку плавлення полімерних зразків і виведення їх на точну температуру.

$$\frac{d[\text{ВО}]}{d\tau} = - \left(a_0 + 4 \cdot \frac{k_r f \cdot k_{p2} \cdot [\text{ВО}]^2}{k_{p1} \cdot [\text{ПП}] + k_{p2} \cdot [\text{ВО}]} + \frac{k_r f \cdot [\text{ВО}] \cdot k_{p1} \cdot [\text{ПП}]}{k_{p1} \cdot [\text{ПП}] + k_{p2} \cdot [\text{ВО}]} \right) \quad (9)$$

Як можна побачити, константи рекомбінації скоротилися при виведенні рівнянь (7) та (8), що є вигідним для даного випадку, оскільки процеси рекомбінації не є лімітуючими. Оптимізація експериментальних залежностей швидкості витрати ВО від поточної концентрації ВО для різних температур (див. рисунок) за допомогою рівняння (9) дає змогу отримати значення окремих констант (див. таблицю). Слід зауважити, що отримані константи розпаду відповідають реальним незалежно отриманим лише за порядком, що може бути спричиненим різною ефективністю ініціювання описаних радикальних процесів при різних температурах.



Результат оптимізації експериментальних значень швидкості процесу витрати ВО (символи) за допомогою рівняння (9) (лінії) для різних температур

**Оптимізовані за експериментом значення параметрів кінетичного рівняння
витрати ВО при отриманні міжфазно-активного
прекомпатибілізатору ВОПП**

Параметр	Температура		
	175 °С	190 °С	205 °С
a_0 , моль/(л·с)	-0.00003	-0.00002	-0.00001
k_{p1} , с ⁻¹	0.101	0.286	0.697
k_{p2} , с ⁻¹	0.459	1.681	5.810
$k_t \times 10^3$, с ⁻¹	2.63	2.93	3.19

Отже, показано, що подана сукупність реакцій містить всі основні процеси, які відбуваються під час прищеплення ПП до ВО, а їх кінетичний опис дозволяє адекватно обробити експериментальний матеріал. Отримані константи можуть бути застосовані для регулювання та оптимізації умов отримання міжфазно-активного пероксидного прекомпатибілізатору ВОПП.

1. Roiter Yu., Samaryk V., Nosova N. et al. Radical Processes for the Creation of Compatibilizing Layers in Polyolefin Blends // *Macromol. Symp.* – 2001. – № 164. – P. 377 – 387.
2. Voronov S., Boehme F., Pionteck J. et al. Polymer peroxide compatibilizer for reactive blending of carbon-chain polymers // *Theses of EuroPolymer Foundation Congress.* – Eindhoven. – 2001. – PL. 3 – 5.
3. Ройтер Ю.В., Носова Н.Г., Воронов С.А. та ін. Реакційне змішування поліетилену з поліпропіленом з використанням пероксидовмісного компатибілізатору // *Вісн. НУ “ЛП”.* – 2000. – № 395. – С.82 – 85.
4. Воронов С.А., Самарик В.Я., Варваренко С.М. та ін. Створення міжфазно-активних пероксидовмісних графт-кополімерів для компатибілізації сумішей поліолефінів // *Доп. НАН України.* – 2001. – № 5. – С.132 – 135.

УДК 665.63.013:669.017:620.193

П.І. Топільницький, В.З. Лепак

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

ХІМІЧНІ РЕАГЕНТИ ДЛЯ АНТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ

© Топільницький П.І., Лепак В.З., 2002

Досліджено захисні властивості похідних імідазолінів для встановлення можливості їх застосування як хімічних реагентів для запобігання корозії металу в нафтовій промисловості.

The protection ability of imidazoline derivatives with the purpose of establishment of possibility of their applying as chemical reagents for the corrosion prevention in petroleum industry were investigated.

Значні втрати від корозії при переробці нафти внаслідок простоїв, затрат на ремонт і відновлення пошкодженого обладнання, вартість недовиробленої продукції у зв'язку з зупинками установок, втрат нафтопродуктів через порушення герметичності обладнання зумовлені не лише великими обсягами виробництва і великою металомісткістю обладнання, а