

На правах рукописи



ПУЗИН ПАВЕЛ ЮРЬЕВИЧ

**НОВЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ РЕАГЕНТЫ И ИХ
ПРИМЕНЕНИЕ В БОРЬБЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ АСФАЛЬТО-
СМОЛИСТЫХ И ПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В
НЕФТЕПРОВОДАХ**

02.00.13 “Нефтехимия”

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа - 2016

Работа выполнена на кафедре «Транспорт и хранение нефти и газа»
ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Научный руководитель: **Мастобаев Борис Николаевич**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Беляева Альбина Сагитовна**
доктор технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Башкирский государственный аграрный университет», исполняющая обязанности заведующего кафедрой информатики и информационных технологий

Мингалеев Вадим Закирович
доктор химических наук,
ФГБУН «Уфимский институт химии РАН»,
старший научный сотрудник лаборатории стереорегулярных полимеров

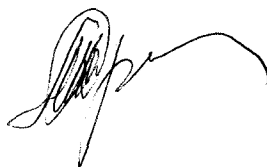
Ведущая организация: ГУП «Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан» (г. Уфа)

Защита диссертации состоится «3» февраля 2017 года в 16⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.289.01 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 201__ года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Алик Михайлович Сыркин

Введение

Актуальность работы. Борьба с отложением парафинов, смол и асфальтенов (АСПО) является важной проблемой нефтехимии, нефтедобычи, сбора и транспортировки нефти и нефтепродуктов. Формирование АСПО не только снижает пропускную способность трубопроводов, но и приводит к росту стабильности водонефтяных эмульсий, что, в свою очередь, требует применения более высоких температур или специальных деэмульгаторов.

Для удаления АСПО используют различные способы, среди которых распространены механические (воздействие щетками скребков), физические (разрушение ультразвуковым воздействием), биологические (ликвидация отложений с помощью аэробных и анаэробных бактерий). Более эффективным является их сочетание с химическими методами, к которым, чаще всего, относят обработку оборудования растворителями и техническими моющими средствами. Это позволяет существенно интенсифицировать процессы очистки.

Химические методы базируются на добавлении веществ, уменьшающих, а иногда и полностью предотвращающих образование отложений. В качестве таковых значительный интерес представляют полимерные материалы, в структуре которых можно сочетать как неполярные последовательности звеньев, так и полярные, способные к дальнейшей модификации.

Поэтому поиск новых (со)полимерных материалов, способных выступать в качестве ингибиторов процессов образования АСПО, представляется важным и актуальным. К тому же, они могут быть получены на основе продуктов, выпускаемых предприятиями нефтяной и химической промышленности.

Целью работы является поиск новых полимерных реагентов для ингибирования процесса формирования АСПО на основе модифицированных (со)полимеров, установление роли молекулярных масс и структуры (со)полимеров в этом процессе.

Для достижения цели работы планировалось осуществить исследование:

– закономерностей получения базового для последующей модификации полимера – полиметилметакрилата – в режиме комплексно-радикальной полимеризации с использованием иницирующих систем;

– процесса комплексно-радикальной сополимеризации метилметакрилата и стирола с малеиновым ангидридом для получения сополимера, обогащённого способными к модификации функциональными группами, используя для этого новые металлоценовые иницирующие системы;

- модификации полученных высокомолекулярных соединений по реакции переамидирования органическими аминами различного строения;
- эффективности полученных модифицированных полимеров как ингибиторов формирования АСПО.

Научная новизна. Впервые обнаружено, что синтез полиметилметакрилата, а также сополимеров метилметакрилата с малеиновым ангидридом в присутствии 1,3,5-третиана протекает в регулируемом режиме по механизму «живых цепей». Впервые показано, что, меняя концентрацию третиана, можно получить сополимеры различного состава.

Впервые исследовано влияние металлоценов: ферроцена, титано-, цирконо- и гафноцендихлоридов, – на радикальную сополимеризацию малеинового ангидрида со стиролом или метилметакрилатом. Показано, что процесс протекает по комплексно-радикальному механизму, в основе которого лежит формирование комплексов с переносом заряда между малеиновым ангидридом и металлоценами, строение которых определяется атомом металла.

Впервые прослежена связь молекулярной массы и микроструктуры полученных (со)полимеров со скоростью процесса их переамидирования аминами первичного и вторичного строения.

Обнаружено, что полученные модифицированные (со)полимеры являются эффективными ингибиторами процесса образования АСПО, причем прослежена связь строения полимера со степенью ингибирования.

Практическая значимость. Впервые показано, что, используя иницирующие системы с участием 1,3,5-третиана, можно регулировать как параметры синтеза (со)полимеров, так и их состав и микроструктуру.

Впервые обнаружено влияние металлоценовых соединений железа, титана, циркония и гафния на состав сополимеров стирола, метилметакрилата и малеинового ангидрида, позволяющее получать полимеры, различающиеся по полярности, составу и микроструктуре.

Синтезирован ряд модифицированных органическими аминами полимеров, которые являются эффективными ингибиторами формирования асфальтосмолистых и парафиновых отложений.

Апробация работы. Основные положения работы были отражены в докладах на 62 научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Уфа, УГНТУ, 2011г.); Всероссийской молодежной конференции «Инновации в химии-2012» (Казань, КНИТУ, 2012г.); 63 научно-

технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Уфа, УГНТУ, 2012г.); Международной научно-технической конференции памяти В.Х. Хамаева (Уфа, УГНТУ, 2012г.); научно-практической конференции “Нефтегазопереработка-2012” (Москва, 2012г.); 65 научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Уфа, УГНТУ, 2014г.); Всероссийской научно-практической конференции (Уфа, май 2015г.); Международной научно-практической конференции молодых ученых (Уфа, 2015г.).

Публикации и личный вклад автора. Основные результаты работы изложены в 12 печатных трудах, в том числе 9 тезисов-докладов и 3 статей в научных журналах из перечня ВАК.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, 3 разделов, 7 выводов, списка литературы, включающего 101 наименование. Изложена на 144 страницах машинописного текста, включая 66 рисунков, 21 таблицы.

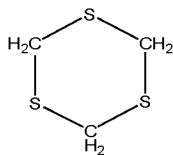
Основное содержание работы

Развитие методов регулирования радикальной полимеризации привело к внедрению приемов комплексно-радикальной полимеризации в научно-исследовательскую и производственную практику. Широкое изучение каталитических иницирующих систем показало, что в данном случае появляется возможность регулирования не только протекания самого процесса полимерного синтеза, но и свойств получаемого полимера, и, что особенно важно, его микроструктуры, играющей важнейшую роль в осуществлении реакций модификации макромолекул.

Получение полиметилметакрилата регулярной структуры

В качестве веществ, переводящих радикальную полимеризацию в режим комплексно-радикального процесса, активно изучаются, во-первых, различные гетероорганические соединения азота, серы, фосфора, бора и других элементов. Во-вторых, металлоорганические соединения различного строения, особенно металлоценовые. Оба эти направления ведут к регулированию как процесса полимерного синтеза, так и молекулярной массы, полидисперсности и некоторых важных физико-химических свойств полимера, например, термостабильности.

Мы провели изучение влияния 1,3,5-тритиана и металлоценнов на процесс радикальной полимеризации. 1,3,5-Тритиан (тритиоформальдегид, триметилен-1,3,5-трисульфид) имеет следующую структуру:



В его молекуле содержатся геминальные метиленовые группы, способные к превращениям при формировании иницирующих систем.

При изучении полимеризации метилметакрилата (ММА) при температуре 50°C, инициированной пероксидом бензоила (ПБ), в присутствии 1,3,5-тритиана (ТТ) обнаружено, что начальная скорость процесса W_0 практически не зависит от концентрации добавки. При повышении температуры процесса до 60–75°C зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации тритиана проходит через максимум (табл. 1), который приходится на соотношение $[ТТ]_0:[ПБ]_0=1:1$. При дальнейшем повышении количества тритиана W_0 снижается.

Таблица 1 - Зависимость скорости полимеризации ММА от концентрации 1,3,5-тритиана и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров. Инициатор $[ПБ]=1 \times 10^{-3}$ моль/л

Температура, °C	[тритиан] $\times 10^3$, моль/л	$W_0 \times 10^3$, моль/(л×мин)	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
50 °C	0	1,7	2950	1430	2,0
	0,5	1,7	2920	1450	2,0
	1,0	1,7	2960	1470	2,0
	2,0	1,7	2940	1450	2,0
60 °C	0	3,9	2010	1000	2,0
	0,25	4,4	1890	940	2,0
	0,5	4,2	1590	790	2,0
	1,0	4,2	1600	790	2,0
	2,0	3,6	1580	780	2,0
75 °C	0	12,1	1160	580	2,0
	0,25	13,8	980	580	1,7
	0,5	13,0	960	570	1,7
	1,0	11,6	900	560	1,6
	2,0	11,6	880	550	1,6

Аналогично зависит от температуры и среднечисленная молекулярная масса полимера (табл. 1): при температуре 50°C с увеличением концентрации

третиана она меняется незначительно; при температурах 60 и 75°C она заметно понижается. Важно, что полидисперсность полиметилметакрилата, синтезированного в присутствии трисульфида при 75°C, в отличие от температур синтеза 50 и 60°C, снижается.

При изучении полимеризации ММА, инициированной азо-ди-изобутиронитролом (АИБН) – наиболее инертным к присутствию многих веществ-добавок инициатором, – оказалось, что в присутствии третиана существенно увеличивается скорость полимеризации ММА на всём протяжении процесса (рис. 1). При этом молекулярно-массовые характеристики ПММА меняются весьма своеобразно (табл. 2): среднемассовая молекулярная масса M_w увеличивается с увеличением содержания третиана в полимеризующейся смеси; аналогично растёт и среднечисленная масса M_N , но при этом полидисперсность полимера заметно снижается. Можно видеть, что наименьшая полидисперсность наблюдается у полимера, полученного при эквимольном соотношении АИБН и ТТ (1:1). При этом среднечисленная молекулярная масса полимера, полученного при 50°C, падает, а при 60 и 75°C – растёт. К тому же, при температуре синтеза 75°C полидисперсность полимера снижается, что свидетельствует о взаимодействии добавки с радикалом роста.

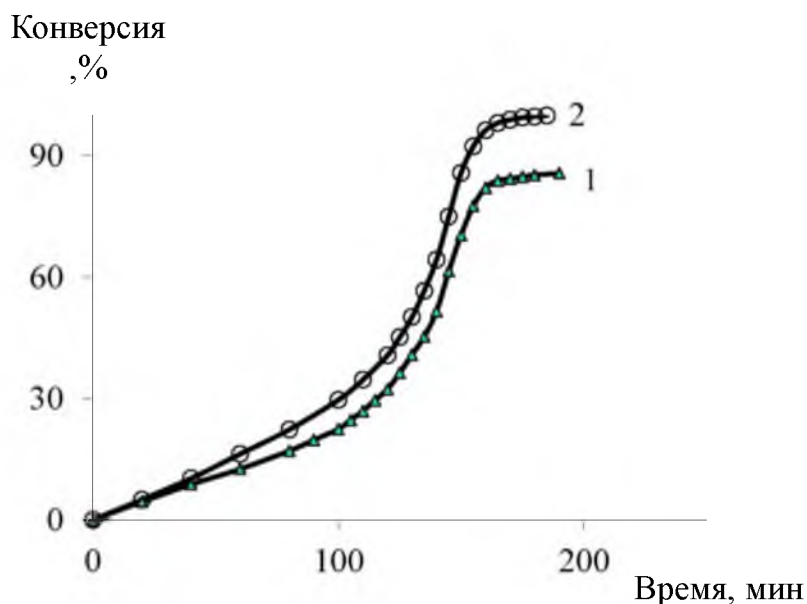


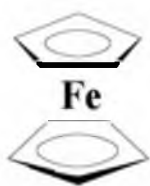
Рисунок 1 - Кинетические зависимости полимеризации ММА при 75°C, инициированной 1×10^{-3} моль/л АИБН (1) и в присутствии третиана: 2×10^{-3} моль/л (2).

Таблица 2 – Молекулярно-массовые характеристики ПММА.
Концентрация инициатора АИБН 1×10^{-3} моль/л

Температура синтеза, °С	$[TT] \times 10^3$, моль/л	$M_w \times 10^{-5}$	$M_n \times 10^{-5}$	M_w/M_n
50	0	26,7	13,2	2,0
	0,5	25,3	12,7	2,0
	1,0	25,6	12,7	2,0
	2,0	24,4	11,9	2,0
60	0	15,4	7,8	2,0
	0,25	18,4	9,3	2,0
	0,5	18,2	8,9	2,0
	1,0	17,6	8,8	2,0
	2,0	16,4	8,4	2,0
75	0	7,5	4,8	2,0
	0,25	7,6	5,1	1,8
	0,5	8,8	5,2	2,0
	1,0	7,2	5,5	1,6
	2,0	9,6	6,3	1,8

Сополимеризация стирола с малеиновым ангидридом, инициированная пероксидом бензоила в присутствии металлоценов

Учитывая значительную ценность сополимеров малеинового ангидрида, а также его способность вступать в процессы комплексообразования, мы провели исследование его сополимеризации со стиролом в присутствии металлоценовых соединений:



Ферроцен (ФЦ)



$M = \text{Ti (ТЦ); Zr (ЦЦ); Hf (ГЦ)}$
Металлоцендихлориды

Процесс сополимеризации изучали при температуре 60°C ; в качестве инициатора использовали пероксид бензоила, взаимодействие которого с металлоценовыми соединениями активно изучается в последнее время.

Оказалось, что в присутствии металлоценов (МЦ) выход сополимера существенно возрастает (рис. 2), причём наибольший он в присутствии

титаноцендихлорида, несколько ниже – в присутствии цирконоцендихлорида, и наименьший из исследованных трёх соединений – в присутствии ферроцена.

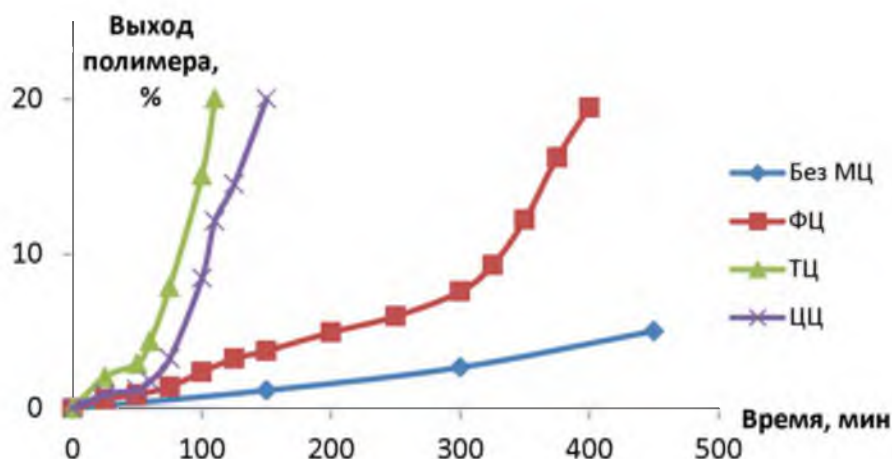


Рисунок 2 - Выход сополимера стирол – малеиновый ангидрид во времени в присутствии металлоценов. $T = 60^{\circ}\text{C}$; инициатор пероксид бензоила, 2×10^{-3} моль/л; состав мономерной смеси 1:1 (мольн. доли); соотношение пероксид:металлоцен = 1:1 (мольн.).

Состав и строение полученных сополимеров

Идентификацию полученных сополимеров проводили путём сравнения их ИК-спектров с имеющимися в литературных источниках и электронных базах данных ЛФХМА, ZAIR, NaveItAll.

Сополимеры стирола с малеиновым ангидридом

На рис. 3 представлен спектр сополимера стирола с малеиновым ангидридом (МА), синтезированного в присутствии ферроцена (представлены, прежде всего, области поглощения функциональных групп и «отпечатков пальцев»).

Из рисунка видно, что полученный в присутствии ферроцена сополимер является стиромалем; сравнение со спектром мономерного стирола показало, что в образцах он отсутствует.

Спектры сополимеров, полученных в присутствии других металлоценов, аналогичны. Важно отметить, что практически все характеристические полосы поглощения эталона стиромалея присутствуют в полученных нами сополимерах.

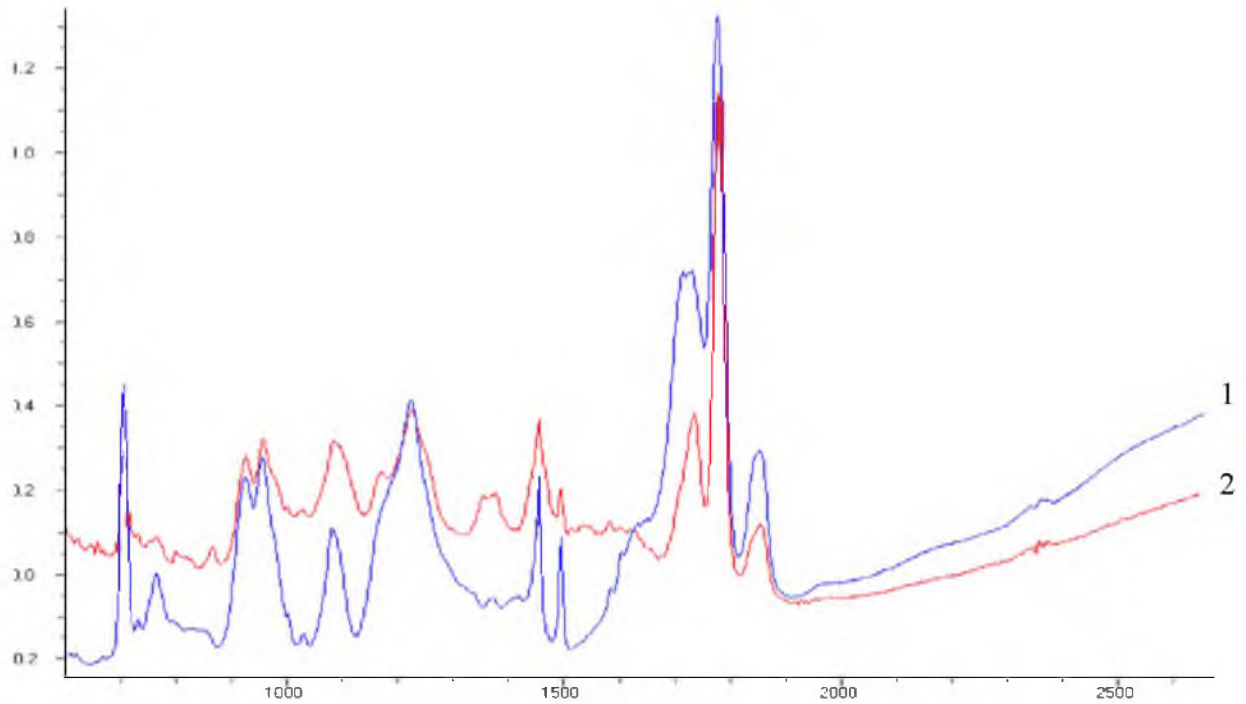


Рисунок 3 - ИК спектры стиромалья (1), выпускаемого в промышленности, и сополимера, полученного в присутствии ферроцена (2)

Присутствие в спектрах сополимеров полос поглощения разных функциональных групп позволяет оценить относительное соотношение звеньев малеинового ангидрида (полоса поглощения ангидридной группы - 1785 см^{-1}) и стирола (полоса поглощения связей $\text{C}=\text{C}$ фенильной группы - 1450 см^{-1}) в сополимере по относительной интенсивности полос поглощения. Результаты расчёта приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Данные по составу сополимеров

Стиромаль	Полоса поглощения ν , мм		Соотношение интенсивностей полос поглощения
	1785 см^{-1}	1450 см^{-1}	
Эталон	56	12	4,7:1
Получен в присутствии ферроцена	77	18	4,3:1
Получен в присутствии титаноцентдихлорида	108	15	7,2:1
Получен в присутствии цирконоцентдихлорида	77	14	5,5:1

Из представленных данных видно, что в присутствии металлоценов титана и циркония содержание ангидридных элементарных звеньев в сополимере заметно выше, чем в эталонном образце, а ферроцен несколько снижает их

содержание. Это связано, видимо, с тем, что ФЦ сильно влияет на скорость полимеризации виниловых мономеров, в том числе стирола. Поэтому в присутствии ферроцена возможно дополнительное обогащение растущей полимерной цепи звеньями стирола.

Сополимеры стирола с метилметакрилатом.

ИК спектр сополимера стирола с менее полярным мономером — метилметакрилатом (ММА), — представлен на рис. 4. Видно, что в спектре присутствуют характеристические полосы поглощения сложноэфирной группы ММА при $\nu_{\text{макс}} = 1730 \text{ см}^{-1}$, а также полосы при 1454 и 1494 см^{-1} , связанные с поглощением связей С=С ароматического кольца. Опираясь на интенсивность этих полос, был определен состав сополимеров, полученных в присутствии металлоценов. Соответствующие данные приведены в табл. 4.

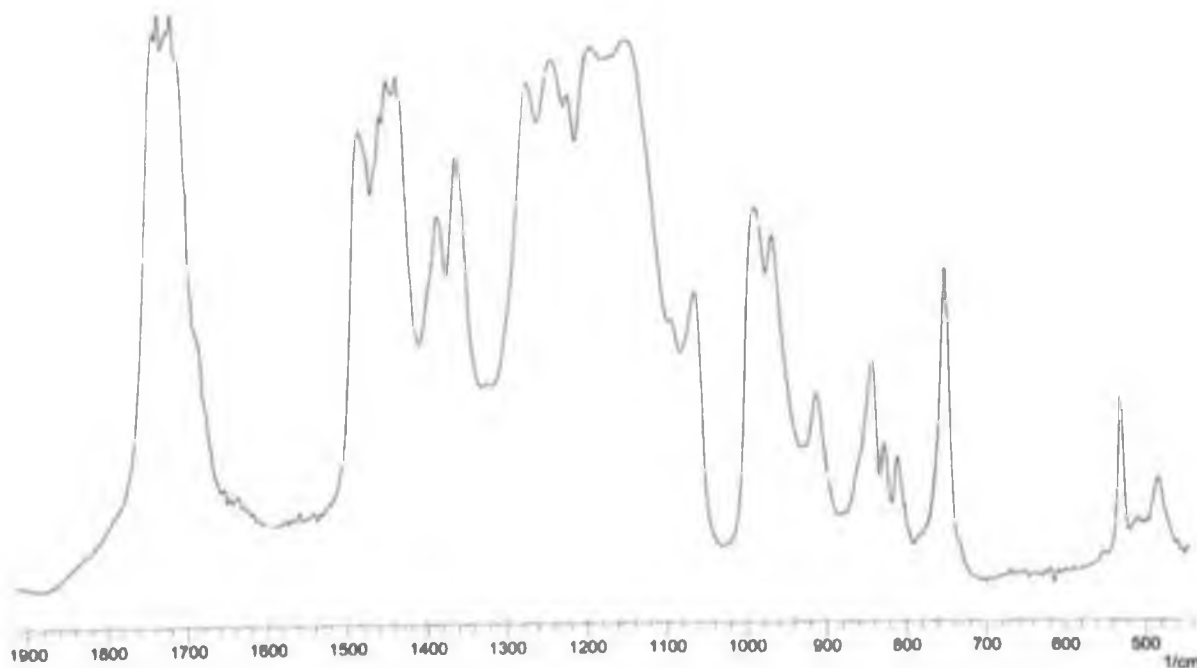


Рисунок 4 - ИК спектр сополимера стирол – метилметакрилат, полученного в присутствии системы "ПБ-ферроцен" состава 1:1 (мольн.) при 60°C. Пленка из раствора в CH_2Cl_2 на KBr

Видно, что в присутствии металлоценов происходит существенное обогащение сополимера звеньями метилметакрилата. При этом, если в присутствии ферроцена сополимер обогащается звеньями ММА почти двукратно, то более существенный рост этого содержания наблюдается в случае металлоцендихлоридов титана, циркония и, особенно, гафния.

Таблица 4 – Данные по составу сополимеров стирола и метилметакрилата, полученных в присутствии 1×10^{-2} моль/л металлоценов. Инициатор 1×10^{-2} моль/л пероксида бензоила; $T = 60^\circ\text{C}$

Металлоцен	Высота полосы поглощения ν , мм		Соотношение интенсивностей полос поглощения
	1730 см^{-1}	1454 см^{-1}	
Без металлоценов	54	47	1,15:1
Ферроцен	62	28	2,2:1
Титаноцендихлорид	88	35	2,5:1
Цирконоцендихлорид	84	31	2,7:1
Гафноцендихлорид	68	22	3,1:1

Нужно отметить, что стирол M_1 и метилметакрилат M_2 имеют практически одинаковые значения констант сополимеризации: $r_1 = 0,52$ и $r_2 = 0,46$ (60°C). Это значит, что сополимер имеет строение, близкое к чередующемуся. В присутствии металлоценов этот порядок нарушается, сополимер обогащается звеньями более полярного сомономера. Значит, активность последнего в сополимеризации растет.

Причиной такого роста может являться, прежде всего, взаимодействие мономера с металлоценом, влияющее на распределение заряда двойной связи.

Таким образом, металлоценовые иницирующие системы могут быть использованы для проведения процессов сополимеризации. В их присутствии обеспечивается высокая скорость процесса, а сополимер обогащается элементарными звеньями более полярного мономера.

Модификация полученных (со)полимеров

Анализ литературных данных по химическим реагентам, применяемым для борьбы с образованием АСПО, показывает, что наиболее перспективными представляются реагенты комбинированного действия, сочетающие свойства как растворителя и/или эмульгатора, так и ингибитора формирования отложений. В качестве таких объектов интерес вызывают сополимерные материалы, в структуре которых можно сочетать как неполярные последовательности звеньев, так и полярные, способные к дальнейшей модификации.

Мы провели модификацию полученных сополимеров с целью получения реагентов, способных препятствовать образованию АСПО.

Модификация полиметилметакрилата органическими аминами

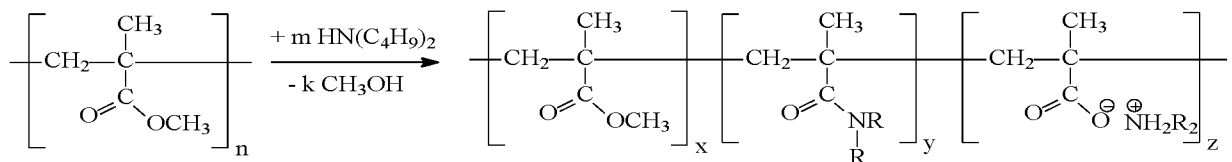
Для модификации использовали образцы синтезированного в присутствии иницирующих систем с участием 1,3,5-третиана полиметилметакрилата. Их характеристики представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Характеристики образцов ПММА, использованных для модификации

№	Условия синтеза			Молекулярная масса $M_w \times 10^{-3}$	Полидисперсность M_w/M_n	Микроструктура, %, синдио/гетеро/изо
	T, °C	[Инициатор] _о , $\times 10^3$, моль/л	[Третиан] _о , $\times 10^3$, моль/л			
1	60	ПБ, 1,0	0	2010	2,0	56/ 42/ 2
2	60	ПБ, 1,0	2,0	780	2,0	59/ 36/ 5
3	75	ПБ, 1,0	0	1160	2,0	53/ 44/ 3
4	75	ПБ, 1,0	2,0	880	1,6	59/ 36/ 5
5	60	АИБН, 1,0	0	1540	2,0	56/ 42/ 2
6	60	АИБН, 1,0	2,0	1640	2,0	60/ 35/ 5
7	75	АИБН, 1,0	0	750	2,0	54/ 44/ 2
8	75	АИБН, 1,0	1,0	550	1,6	60/ 35/ 5

Модификация полиметилметакрилата дибутиламином

Переамидирование ПММА проводили по известному методу аммонолиза. Схему реакции можно представить следующим образом:



где $m = y+z$; $k = n-x$.

За ходом модификации можно проследить по изменению содержания дибутиламина в реакционной смеси. Полученные для исследованных образцов кинетические зависимости представлены на рис. 5.

Видно, что скорость модификации зависит от молекулярной массы полимера: у образцов с меньшей молекулярной массой она выше. Наблюдаемые особенности протекания процесса могут быть связаны со спецификой протекания полимераналогичных реакций: модификация не может одновременно затрагивать все элементарные звенья макромолекулы, причем часть из них остается недоступной для реагента вследствие того, что молекула полимера в растворе находится в форме «статистического клубка». Из-за этого часть звеньев, находящихся внутри, не вступает в реакцию.

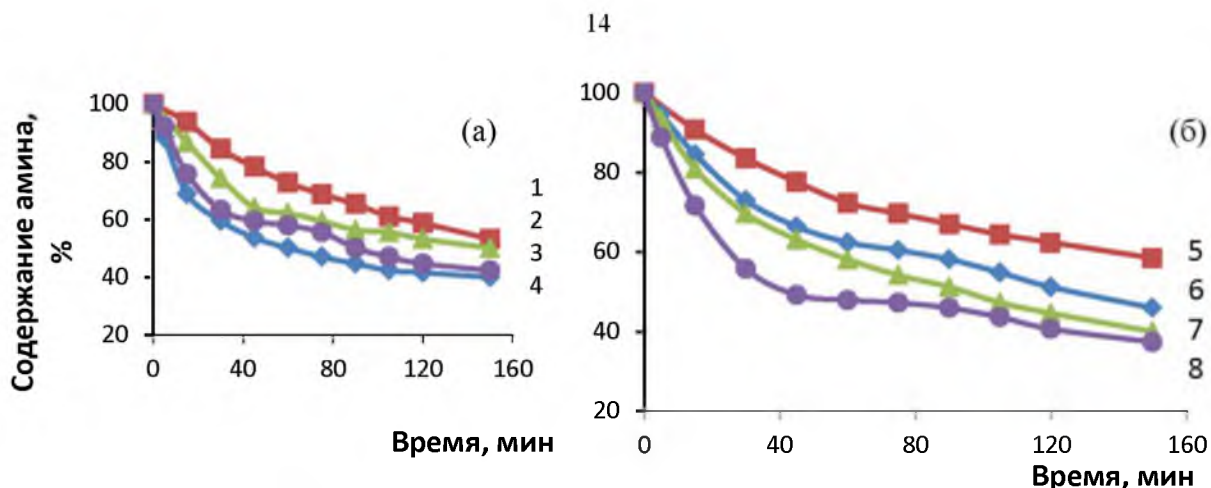


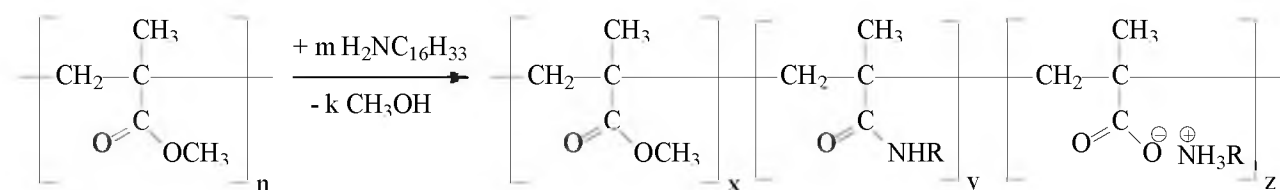
Рисунок 5 - Кинетические зависимости изменения содержания дибутиламина в реакционной смеси при модификации ПММА, полученного в присутствии системы ПБ – третиан (а) и системы АИБН – третиан (б) (номера кривых соответствуют номерам образцов, представленных в табл. 5).

Нужно отметить, что в случае полимеров, полученных с использованием азо-ди-изобутиронитрила в качестве инициатора, полимер с большей молекулярной массой (образец 6, табл. 5) быстрее подвергается модификации, чем полимер с меньшей молекулярной массой (образец 5). Это может быть связано с различиями в микроструктуре полимеров.

Модификация полиметилметакрилата гексадециламином

Наряду с N,N-ди(н-бутил)амином вторичного строения, мы провели исследование процесса переамидирования образцов ПММА гексадециламином, представляющим собой первичный амин.

Схему процесса можно представить следующим образом:



По содержанию амина, не вступившего в реакцию, можно построить кинетические зависимости процесса (рис. 6 а,б).

Видно, что закономерности, отмеченные ранее для переамидирования дибутиламином, сохраняются и в случае цетиламина: процесс протекает тем быстрее, чем меньше молекулярная масса полимерного образца; полимеры с повышенным содержанием изо-тактических последовательностей модифицируются быстрее и глубже.

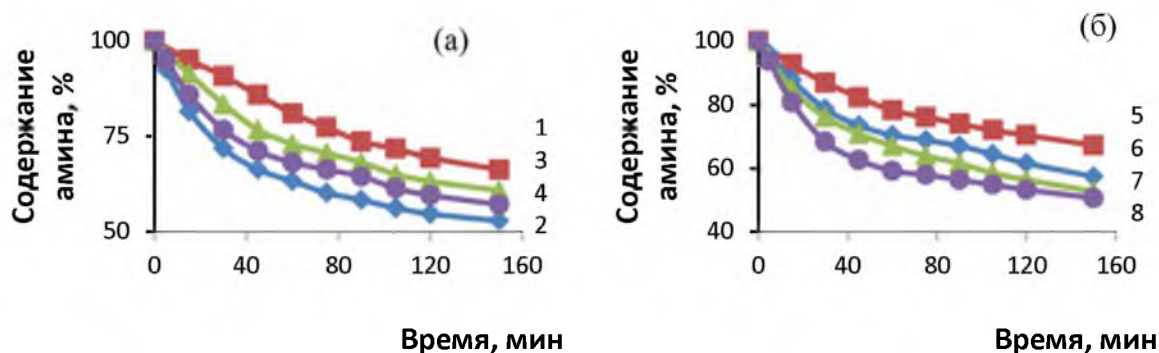
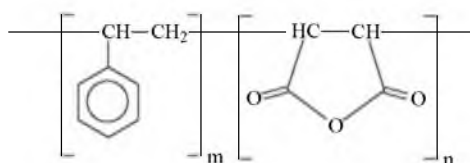


Рисунок 6 - Кинетические зависимости изменения содержания гексадециламина в реакционной смеси при модификации ПММА, полученного в присутствии системы ПБ – третиан (а) и системы АИБН – третиан (б) (номера кривых соответствуют номерам образцов, представленных в табл. 5).

Модификация сополимеров стирола

Сополи(стирол – малеиновый ангидрид)

Самым распространенным и изученным сополимером, имеющим промышленное значение, является сополи(стирол – малеиновый ангидрид) – стиромаль (СТМА):



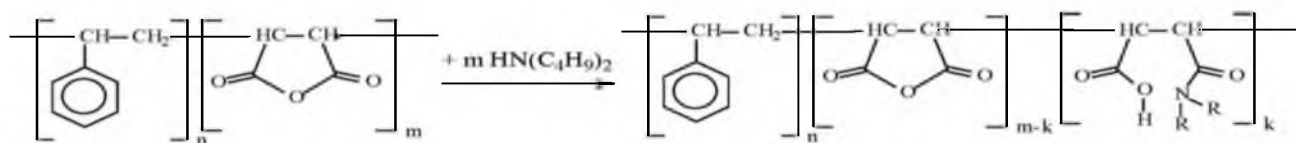
Мы провели модификацию образцов СТМА, полученных нами с применением металлоценовых иницирующих систем и содержащих повышенное количество звеньев малеинового ангидрида (табл. 6). Учитывая, что промышленный сополимер имеет чередующееся строение, $n \approx m$, в синтезированных нами сополимерах значения m и n не совпадают.

Таблица 6 - Состав стиромалей, использованных для модификации

№	Иницирующая система с металлоценом* :	Содержание звеньев МА, мольн%
1	Без металлоценов	49,72
2	Ферроцен	45,49
3	Титаноцендихлорид	76,17
4	Цирконоцендихлорид	58,71
5	Гафноцендихлорид	66,65

* Инициатор 2×10^{-3} моль/л ПБ; содержание металлоцена 2×10^{-3} моль/л; $T=60^\circ\text{C}$; соотношение мономеров (мольн.) 1:1.

Амидирование стиромалей проводили аналогично образцам ПММА. Схема процесса может быть представлена следующим образом:



где $\text{R} = \text{n-C}_4\text{H}_9$; $n \approx m$.

Кинетические зависимости изменения содержания свободного дибутиламина в реакционной смеси представлены на рис. 7.

Видно, что скорость модификации зависит от содержания звеньев ангидрида в макромолекуле: чем последнее выше, тем активнее протекает амидирование. При этом процесс постепенно ускоряется, что может быть связано с постепенным «разворачиванием статистического клубка» макромолекулы, в ходе которого модифицируемые группы становятся более доступными для превращений.

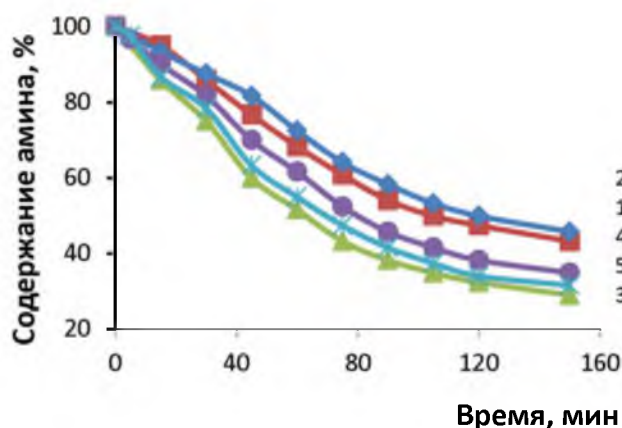


Рисунок 7 - Кинетические зависимости изменения содержания дибутиламина в реакционной смеси при модификации стиромалеи, полученного в присутствии систем ПБ – металлоцены (номера кривых соответствуют номерам образцов, представленных в табл. 6).

Сходный характер имеют и кинетические зависимости амидирования стиромалей первичным амином – гексадециламином (рис. 8). На них также отчетливо видно ускорение процесса со временем; к тому же можно отметить, что он протекает до меньших конверсий, чем в случае дибутиламина. Видимо, это связано с высокой молекулярной массой амина и наличием длинноцепочечного алкильного радикала.

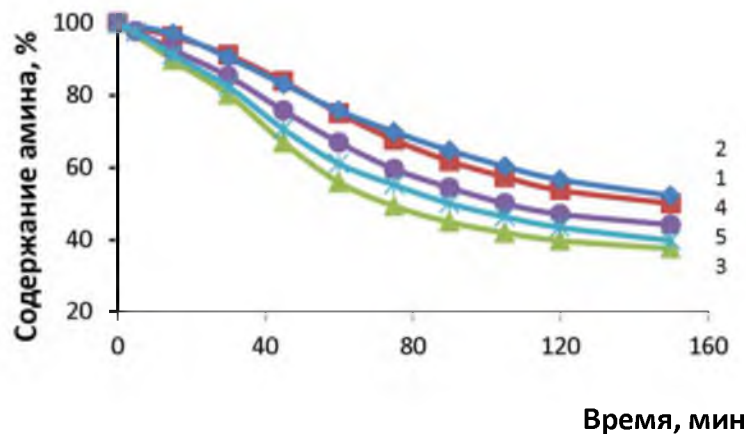


Рисунок 8 - Кинетические зависимости изменения содержания гексадециламина в реакционной смеси при модификации стиромалея, полученного в присутствии системы ПБ – металлоцены (номера кривых соответствуют номерам образцов, представленных в табл. 6).

Таким образом, проведена модификация стиромалей первичным (гексадецил-) и вторичным (дибутил-) аминами. Прослежена связь между содержанием звеньев малеинового ангидрида в сополимерах и их активностью в реакции амидирования.

Ингибирование образования асфальтосмолистых и парафиновых отложений модифицированными (со)полимерами

Было исследовано влияние полученных модифицированных полимеров на процесс формирования АСПО. Оказалось, что они ингибируют этот процесс.

Ингибирующую активность полученных модифицированных полимеров по отношению к формированию АСПО оценивали методом «холодного стержня». Для изучения использовали нефть Федоровского месторождения НК «Сургутнефтегаз».

Модифицированный полиметилметакрилат

Образцы полиметилметакрилата, синтезированного с применением иницирующих систем и модифицированного органическими аминами, были испытаны как ингибиторы образования АСПО. Результаты представлены на рисунках 9 и 10. Оказалось, что активность полимеров различна в случаях использования для модификации вторичного и первичного аминов.

Из рисунков видно, что полимерные добавки, полученные с участием дибутиламина, наиболее активны в области небольших концентраций (до 50-

100 мг/л); при дальнейшем повышении их содержания активность меняется по-разному. Так, переамидированный ПММА, полученный на основе полиметилметакрилата с повышенным содержанием изо-тактических последовательностей элементарных звеньев, оказался наиболее эффективным ингибитором формирования АСПО (например, рис.9а, кривые 1 и 2). При этом, как и следовало ожидать, эффективность ингибирования образования АСПО выше, если в полимере больше азотсодержащих элементарных звеньев. Наиболее эффективен как ингибитор АСПО полимер, имеющий до 69% звеньев, содержащих азот (рис. 9б, кривая 8).

Если полимеры были получены с участием гексадециламина, то их активность как ингибиторов образования АСПО заметно ниже (рис. 10а,б).

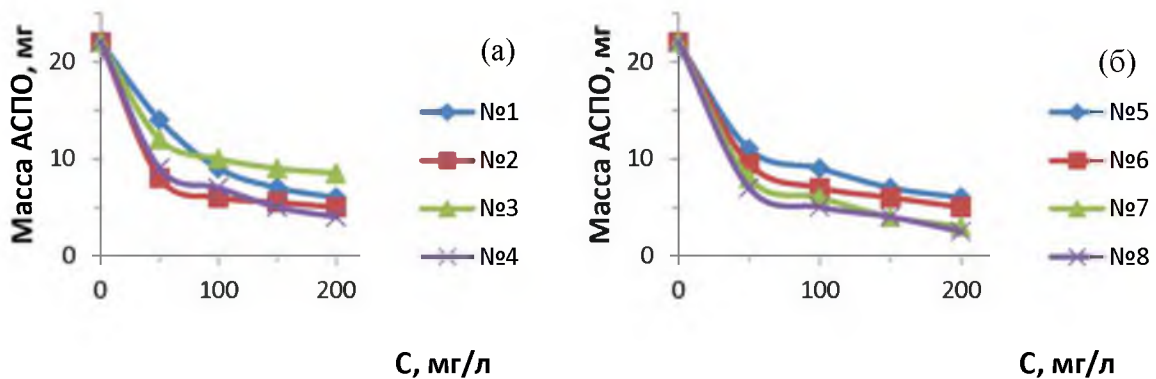


Рисунок 9 - Зависимость массы образующихся АСПО от концентрации модифицированного дибутиламином ПММА (номера кривых соответствуют номерам образцов, представленных в табл. 5).

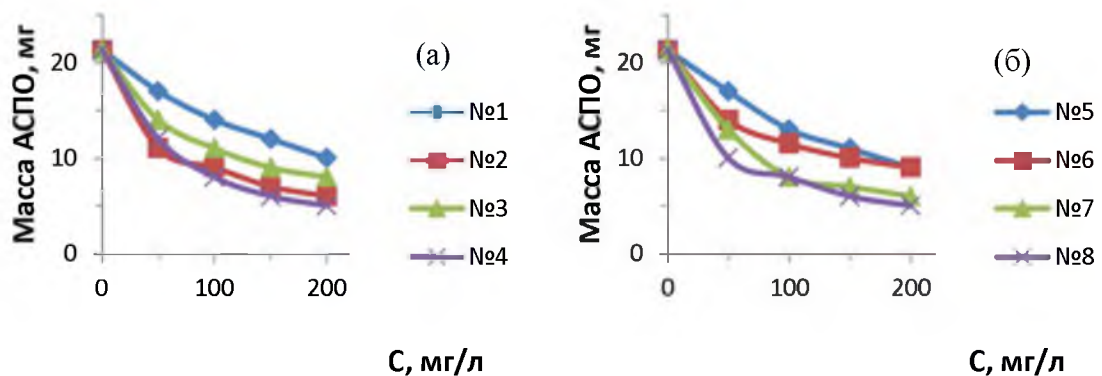


Рисунок 10 - Зависимость массы образующихся АСПО от концентрации модифицированного гексадециламином ПММА (номера кривых соответствуют номерам образцов, представленных в табл. 5).

Это может быть связано с тем, что полимеры, модифицированные гексадециламином, содержат меньше азотсодержащих элементарных групп. При этом основные закономерности, отмечаемые для модифицированного дибутиламином ПММА, сохраняются: наибольшая активность наблюдается при невысоких концентрациях полимеров; эффективность ингибирования АСПО выше у переамидированного ПММА, полученного на основе полиметилметакрилата с повышенным содержанием изо-тактических последовательностей элементарных звеньев (рис. 10, кривые 2, 4 или 7, 8).

Таким образом, полиметилметакрилат, модифицированный вторичным (дибутиламин) и первичным (гексадециламин) аминами, является ингибитором формирования АСПО. При этом активность ингибирования выше, если в полимере больше азотсодержащих элементарных звеньев.

Модифицированные сополимеры стирола

Исследование влияния модифицированных полимеров на процесс формирования АСПО показало, что они способны существенно его замедлить. Результаты представлены на рис. 11(а,б) и 12(а,б).

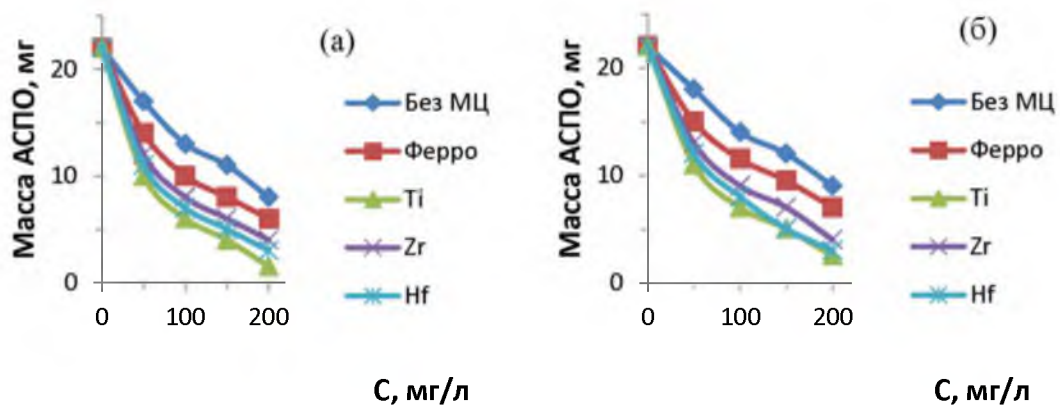


Рисунок 11 - Зависимость массы образующихся АСПО от концентрации модифицированного дибутиламином (а) и гексадециламином (б) стиромалея

Видно, что добавление модифицированных полимеров уже в небольших количествах существенно снижает скорость и количество образующихся АСПО. При этом степень воздействия полимера, модифицированного н-цетиламином, выше, чем в случае дибутиламина. Если учесть, что степень аминолиза почти в 2 раза меньше в случае $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$, то можно сделать вывод, что существенный вклад в ингибирование процесса образования АСПО вносит гексадецильная группа, обладающая значительной гидрофобностью и придающая, тем самым, полимеру существенные свойства ПАВ.

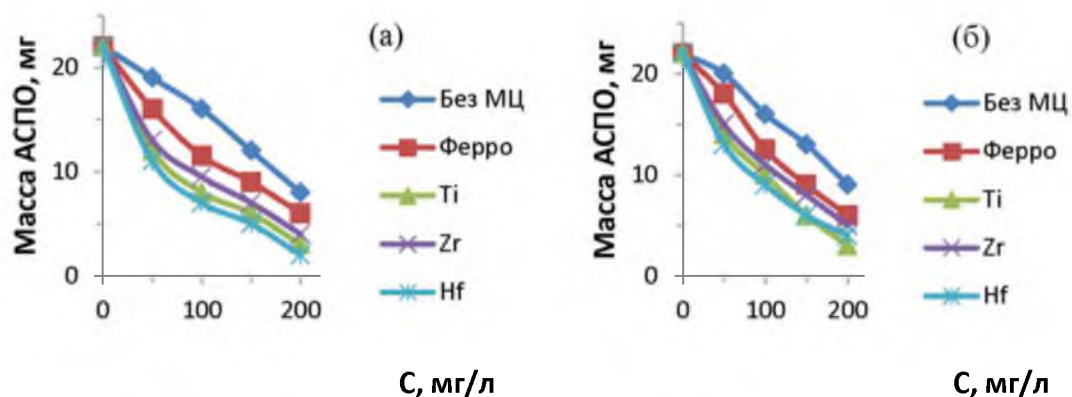


Рисунок 12 - Зависимость массы образующихся АСПО от концентрации модифицированного дибутиламино (а) и гексадециламино (б) сополимера стирол – ММА

Также можно видеть, что наиболее активны в ингибировании образования АСПО сополимеры, полученные с применением титано- и гафноценов. Если учесть, что содержание азотсодержащих элементарных звеньев именно в этих сополимерах самое высокое, то можно заключить, что повышенная активность модифицированных сополимеров стирола связана с более высоким содержанием звеньев, подвергшихся амидированию.

Выводы

1. Впервые изучена полимеризация метилметакрилата в присутствии 1,3,5-третиана. Обнаружено, что процесс протекает в режиме «живых цепей». Показано, что, меняя концентрации третиана, можно регулировать процесс полимеризации метилметакрилата. Выявлено влияние природы инициатора на закономерности полимеризации: с инициаторами пероксидного строения 1,3,5-третиан формирует иницирующие системы, а в присутствии инициатора азо-строения он влияет на стадию роста цепей.

2. Исследована сополимеризация метилметакрилата и малеинового ангидрида в присутствии 1,3,5-третиана. Определены константы сополимеризации мономеров; обнаружено, что присутствие донора электронов – 1,3,5-третиана – приводит к увеличению содержания малеинового ангидрида в сополимере. Впервые показано, что, меняя концентрации третиана и малеинового ангидрида, можно получить сополимеры различного состава с содержанием ангидрида от 10 до 40 %.

3. Впервые исследовано влияние металлоценов: ферроцена, титано-,

цирконо- и гафноцендихлоридов, – на радикальную сополимеризацию малеинового ангидрида со стиролом или метилметакрилатом. Показано, что она протекает по комплексно-радикальному механизму. Определены кинетические характеристики процесса сополимеризации, оценено влияние на них температуры. Показано, что малеиновый ангидрид активно взаимодействует с ферроценом, титано-, цирконо- и гафноцен-дихлоридами с образованием комплексов с переносом заряда, строение которого определяется атомом металла.

4. Проведена оценка состава полученных в присутствии металлоценов сополимеров стирола, метилметакрилата и малеинового ангидрида. Обнаружено, что металлоцендихлориды титана, циркония и гафния способствуют росту содержания элементарных звеньев полярных сомономеров (ангидрид, метилметакрилат) в сополимере по сравнению с эталонным образцом, а ферроцен снижает их содержание.

5. Проведено кинетическое исследование процесса переамидирования гомо- и сополимеров метилметакрилата, стирола и малеинового ангидрида органическими аминами: дибутиламином, гексадециламиниом. Прослежена связь молекулярной массы и микроструктуры полимера со скоростью процесса. Чем меньше молекулярная масса полимерного образца, тем быстрее протекает модификация. Полимеры с повышенным содержанием изо-тактических последовательностей модифицируются быстрее и глубже.

6. Исследовано влияние полученных модифицированных полимеров на процесс формирования асфальтосмолистых и парафиновых отложений АСПО. Оказалось, что добавление полученных сополимеров уже в небольших количествах существенно снижает скорость и количество образующихся АСПО. Отмечена связь строения полимера со степенью ингибирования образования АСПО.

Результаты работы представлены в следующих публикациях (в том числе в ведущих журналах из перечня ВАК (№ 1-3):

1. Ярмухаметова Э.И., Пузин Ю.И., Гафуров М.А., Пузин П.Ю., Янгильдин Р.Р. Влияние малеинового ангидрида и 1,3,5-третиана на радикальную полимеризацию метилметакрилата // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2012. - № 4. – С. 17-19.

2. E. I. Yarmukhamedova, Yu. I. Puzin, M. A. Gafarov, P. Yu. Puzin. Increase in the Content of Maleic Anhydride Units in a Copolymer with Methyl Methacrylate in the Presence of 1,3,5-Trithiane // Zhurnal Prikladnoi Khimii. - 2013. - Vol 86, No. 3, pp. 454-457.

DOI: 10.1134/S1070427213030221

3. Пузин П.Ю., Ярмухаметова Э.И., Гафуров М.А., Пузин Ю.И., Янгильдин Р.Р. Сополимеризация метилметакрилата и малеинового ангидрида в присутствии 1,3,5-тритиана // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2013. – №2. – С. 8-12.

4. Гафуров М.А., Янгильдин Р.Р., Пузин П.Ю., Пузин Ю.И. Получение гомополимеров и сополимеров малеинового ангидрида / М.А. Гафуров, Р.Р. Янгильдин, П. Ю. Пузин, Ю.И. Пузин // Материалы 63 научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ; секция “Технологии переработки”. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2012. – С. 116.

5. Пузин П.Ю. Новые продукты модификации сополимеров малеинового ангидрида / П.Ю. Пузин, М.А. Гафуров, Р.Р. Янгильдин, Ю.И. Пузин // Материалы Всероссийской молодежной конференции “Инновации в химии - 2012”. Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – С. 47-49.

6. Пузин П.Ю. Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии малеинового ангидрида и 1,3,5-тритиана / П.Ю. Пузин, М.А. Гафуров, Р.Р. Янгильдин, Ю.И. Пузин // Материалы Всероссийской молодежной конференции “Инновации в химии - 2012”. Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – С. 58-59.

7. Пузин П.Ю. Комплексно-радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии 1,3,5-тритиана / П.Ю. Пузин, Ю.И. Пузин // Материалы 62 научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ; секция “Технологии переработки”. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2011. – С. 46.

8. Пузин П.Ю. К вопросу о предупреждении образования асфальтосмолистых и парафиновых отложений на стенках трубопроводов и борьбе с ними / П. Ю. Пузин, М.А. Гафуров, Р.Р. Янгильдин, Ю.И. Пузин // Материалы Научно-практической конференции “Нефтегазопереработка - 2012”. – Москва: Изд-во “Газойл пресс”, 2012. – С. 107-110.

9. Пузин П.Ю. Модифицированные гомо- и сополимеры в борьбе с образованием асфальтосмолистых и парафиновых отложений на стенках

трубопроводов / П. Ю. Пузин, М.А. Гафуров, Р.Р. Янгильдин, Ю.И. Пузин // Материалы Международной научно-технической конференции памяти В.Х. Хамаева. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2012. – С.120-122.

10. Пузин П.Ю. О методах оценки активности реагентов при ингибировании процесса формирования АСПО / П.Ю. Пузин, Б.Н. Мастобаев // Материалы 65 научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ; секция “Технологии переработки”. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2014. – С. 89-90.

11. Пузин П.Ю. Модифицированный стиромаль - ингибитор образования асфальтосмолистых и парафиновых отложений / П.Ю. Пузин, Б.Н. Мастобаев, Ю.И. Пузин // Материалы VIII Международной научно-практической конференции молодых ученых ”Актуальные проблемы науки и техники-2015”. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2015. – С. 139-142.

12. Пузин П.Ю. Ингибиторы образования асфальтосмолистых и парафиновых отложений модифицированными полимерами / П.Ю. Пузин, Ю.И. Пузин // Материалы V Всероссийской научно-практической конференции ”Практические аспекты нефтепромысловой химии”. – Уфа: Изд-во БашНИПИнефть, 2015. – С. 85-88.