

соответствующий критический порог концентрации ПАВ зависит от эффективности гидрофобных взаимодействий, а, следовательно, от температуры.

Литература

- 1 Okano T. Molecular design of temperature-responsive polymers as intelligent materials // Adv. Polym. Sci. – 1993. – Vol.109. – P. 179-197.
- 2 Галаев И.Ю. "Умные" полимеры в биотехнологии и медицине // Успехи химии.- 1995. –№ 64 (5) –P. 102-107
- 3 Zhang J., Peppas N. A., Macromolecules Synthesis and Characterization of pH- and Temperature-Sensitive Poly(methacrylic acid)/Poly(N-isopropylacrylamide) Interpenetrating Polymeric Networks // Macromolecules. – 2000. – Vol.33. –P.102-107.
- 4 Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Ermukhambetova B.B., Nam I.K., Kan V.A., Kudaibergenov S.E. Thermo- and pH-sensitive amphiphilic gels of copolymers of vinyl ether of ethylene glycol // Polym. Adv. Technol. – 1999. – Vol.10. – P.151-156.
- 5 Khutoryanskaya O.V., Mayeva Z.A., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V. Designing Temperature-Responsive Biocompatible Copolymers and Hydrogels based on 2-Hydroxyethyl(meth)acrylates // Biomacromolecules. – 2008. – № 9 (12) – P.3353-3361.

Г.А.Мун, П.И.Уркимбаева, Д.Б.Калдыбеков, Р.Бакытбеков, Е.М.Шайхутдинов

Ионды беттік-активті заттардың термосезімтал гидрогелдермен өзара әрекеттесу ерекшеліктері

Катиондық және аниондық типті беттік-активті заттардың (БАЗ) иондық емес полимерлі гидрогелмен өзара әрекеттесу нәтижесінде олардың ісіну параметрлерінің маңызды өзгерісі көрсетілген. Салыстырмалы түрде қоршаған ерітіндіде БАЗ-дың төменгі концентрациясында әрекеттесу өнімінің ісіну дәрежесі төмендейді, ал жоғары концентрациясында, керісінше артады. Мұндай айырмашылық БАЗ-дың төменгі салыстырмалы концентрациясында гидрофобтық әрекеттесу жағдайында қосымша физикалық тігілумен шартталған, ал жоғары концентрациясында иондық емес тордың полиэлектролиттік гидрогелге конвертациясы орын алады. Сондай-ақ, көрсетілген факторлар қарастырылып отырған типтегі гидрогелдердің фазалық ауысу температураларын реттеулерін беттік-активті заттар көмегімен жүзеге асыруына мүмкіндік береді.

Кілттік сөздер: беттік-активті заттар, термосезімтал полимерлі гидрогельдер, гидрофобтық әрекеттесулер, ісіну дәрежесі.

G.A.Mun, P.I.Urkimbayeva, D.B.Kaldybekov, R.Bakytbekov, E.M.Shaikhutdinov

Peculiarities of the interaction of ionic surfactants with thermo-responsive hydrogels

The interaction of cationic and anionic type of surfactants with nonionic temperature-responsive polymer hydrogels accompanied by a significant changes in their swelling parameters were shown. Comparatively under low concentrations of surfactant in the surrounding solution the swelling degree of the product of interaction decreases and vice versa. It is due to the fact that at relatively low concentrations of surfactant the hydrophobic interactions lead to the formation of additional physical cross-linking nodes, while at high the conversion of nonionic network into polyelectrolyte hydrogel takes place. The indicated factors allow to carry out regulation the phase transition temperature of this type of hydrogel by surfactants as well.

Keywords: surfactants, temperature-responsive polymer hydrogels, hydrophobic interactions, swelling degree.

УДК 541. 18. 665. 61

С.С. Хамраев, А.А. Алимов, Р.Ж. Эшметов

Институт общей и неорганической химии АН РУз, Узбекистан, г. Ташкент

Кинетические исследования для оптимизации условий синтеза дэмульгатора «КД»

Кинетическими исследованиями реакции конденсации глицерина, гексаметилентетрамина (ГМТА) и олеиновой кислоты установлены оптимальные условия (мольные соотношения реагирующих компонентов, температурный интервал реакции, её продолжительность) получения дэмульгатора «КД», соответствующие наилучшим его свойствам и эффективности действия на процесс разрушения водонефтяных эмульсий в тяжёлых и средних местных нефтях.

Ключевые слова: конденсация глицерина, гексаметилентетрамин, олеиновая кислота, деэмульгатор «КД», водонефтяные эмульсии.

Исследования в области синтеза и применения импортозамещающих деэмульгаторов водонефтяных эмульсий представляют большой научный и практический интерес в связи с применением в промышленной практике добычи нефти исключительно импортируемых из-за рубежа реагентов при её подготовке к транспорту и переработке. В связи с этим нами выполнены исследования по синтезу ряда поверхностно-активных веществ, служащих деэмульгаторами водонефтяных эмульсий на основе реагентов, производимых в республике, и в силу этого могущих сыграть роль импортозамещающих [1-2].

Конденсацией глицерина с гексаметилентетрамином (ГМТА) и олеиновой кислотой в температурных условиях получен продукт, представляющий собой сложный эфир, проявляющий деэмульгирующий эффект действия при обезвоживании и обессоливании тяжелых и средних местных нефтей, и условно обозначенный «КД», означающий «Карбоксидеэмульгатор». Для оптимизации условий синтеза КД и соответственно его свойств, в данной работе проведены кинетические исследования реакции конденсации глицерина, ГМТА и олеиновой кислоты при разных мольных соотношениях реагирующих компонентов, температурных условиях и продолжительности реакции.

Исследуемая реакция конденсации указанных выше реагентов протекает в две стадии: в первой – муравьиный альдегид, образующийся при термическом разложении ГМТА, вступая в реакцию с глицерином образует продукт, содержащий полиоксикарбонильные группы, а во второй – образовавшийся в первой стадии реакции продукт, вступая во взаимодействие с олеиновой кислотой превращается в сложный эфир, который зафиксирован с помощью ИК – спектроскопии в области 1750 см^{-1} . По ходу реакции при термическом распаде ГМТА наряду с формальдегидом образуется газообразный аммиак, объем которого фиксируется. При термическом распаде одного моля ГМТА образуется 6 молей формальдегида и 4 моля аммиака. Следовательно, по количеству выделившегося аммиака можно судить о степени распада ГМТА и о количестве образовавшегося альдегида, вступающего в реакцию с глицерином в первой стадии реакции. Не вступивший в реакцию с глицерином остаточный альдегид при небольших мольных соотношениях также фиксируется. Таким образом, при учете количества выделившегося свободного аммиака, а также вступившего в реакцию конденсации с глицерином количества формальдегида можно судить о степени превращения взаимодействующих компонентов в продукт реакции в каждый данный момент при соответствующих температурах и, изучив свойства продуктов путем их сопоставления, установить оптимальные условия синтеза конечного продукта, соответствующие наилучшим его свойствам. В данной работе проведены кинетические исследования реакции взаимодействия глицерина с ГМТА при их мольных соотношениях 1:1, 3:1 и 5:1, в температурных интервалах 100-120, 120-140 и 140-180 °С, при продолжительности реакции от 60 мин. до 360 мин; мольные соотношения продукта этой реакции к олеиновой кислоте всегда были постоянными и составляли 5:1; температура и время реакции во второй стадии реакции выдерживается те же, что и в первой её стадии. Исследования показали, что степень превращения F, % глицерина и формальдегида в продукт реакции во времени и с повышением температуры все более возрастает. Для примера на рисунке 1 представлена эта зависимость для случая, когда мольные соотношения глицерина к ГМТА составляет 5:1. Как видно, наибольшая степень конденсации глицерина с ГМТА происходит в температурном интервале 140-180 °С и при продолжительности реакции, равной 300 минут.

Как видно из рисунка 1, наибольшее превращение взаимодействующих компонентов в продукт реакции 97 % происходит при мольных соотношениях глицерина к ГМТА 5:1, температур 140-180 °С и продолжительности реакции – 300 мин. В этих же условиях при мольных соотношениях указанных реагентов 1:1 степень превращения составляет 90 %, а при 1:1 – 82 %. Следовательно, оптимальными условиями синтеза деэмульгатора КД, соответствующим наилучшим его свойствам по поверхностной активности и способности деэмульгировать водонефтяные эмульсии, должны быть мольные соотношения глицерина к ГМТА 5:1 (а продукта этой реакции к олеиновой кислоте - также 5:1), температурный интервал реакции 140-180 °С, её продолжительность – 300 минут.

Ниже в таблице 1 представим результаты исследований способностей продуктов взаимодействия глицерина, ГМТА и олеиновой кислоты (деэмульгаторы КД), полученных в разных условиях, снижать поверхностное натяжение σ , мН/м в 1 % ном растворе при 20 °С и вытеснить воду m , %, в процентах от первоначального её содержания из эмульсии за счет её разрушения при их расходах 100 г/т нефти.

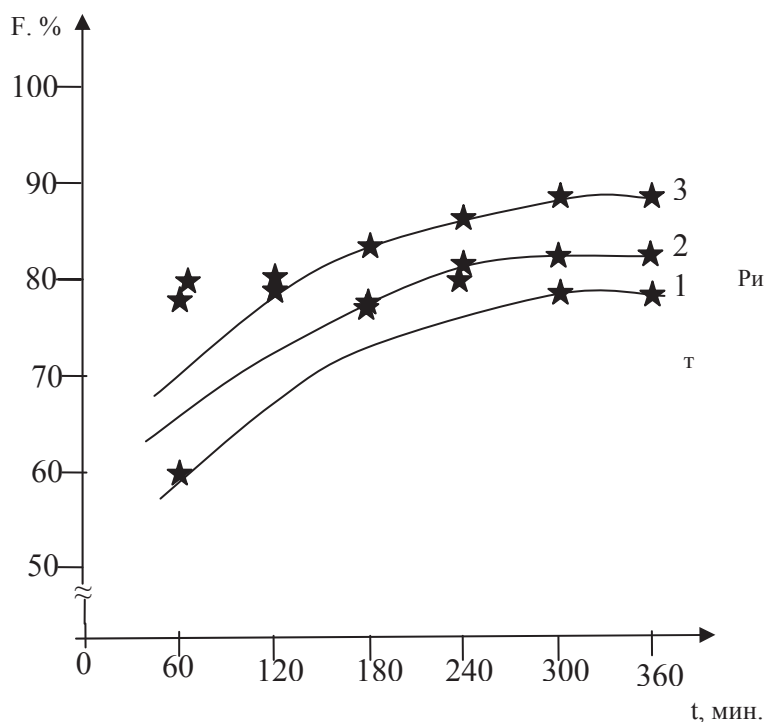


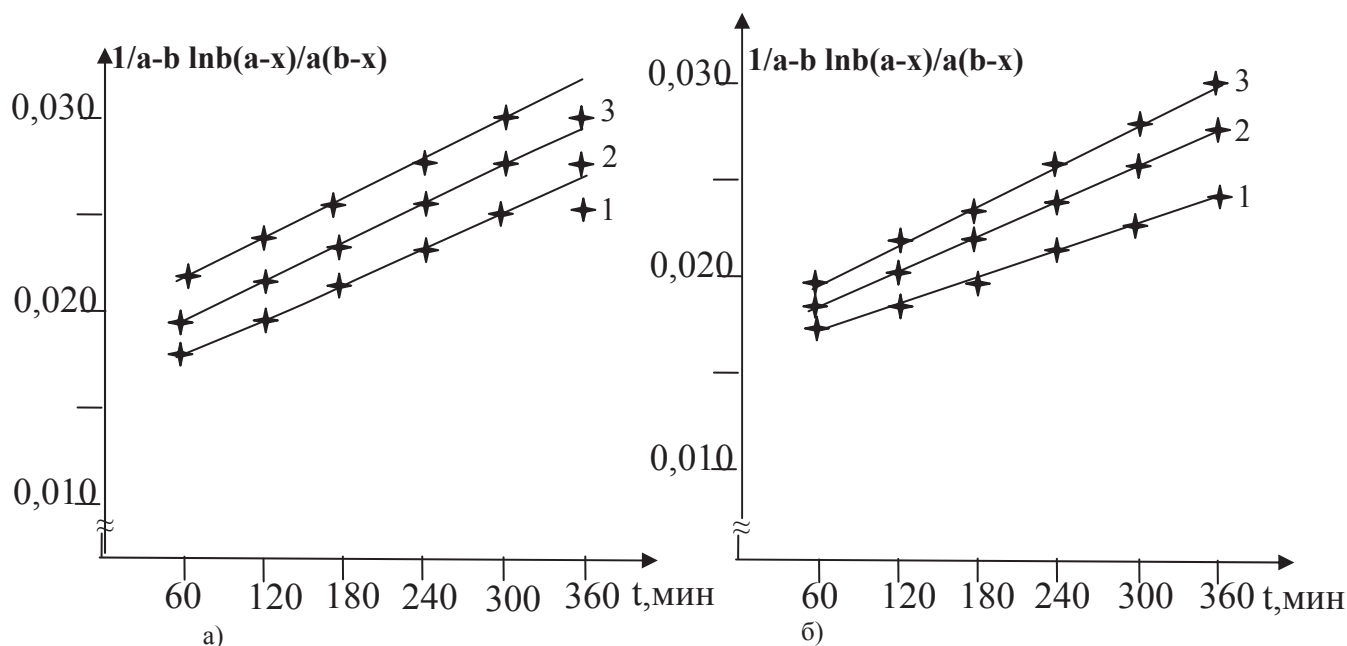
Рисунок 1 – Зависимость степени превращения глицерина и формальдегида в продукт реакции от её продолжительности реакции при температурах, °C: 1. 100-120, 2. 120-140, 3. 140-180

Из представленных в таблице 1 данных видно, что как по свойствам поверхностной активности, так и по деэмульгирующей нефтяные эмульсии способности наилучшим является продукт, полученный при конденсации глицерина с ГМТА и олеиновой кислотой (деэмульгатор КД) в мольных соотношениях 5:1 (как глицерина к ГМТА, так и продукта их взаимодействия с олеиновой кислотой) взаимодействующих компонентов, при температуре 140-180 °C и времени реакции – 300 мин. Таким образом, определенные по результатам изучения свойств продуктов реакций соответствующие оптимальные условия синтеза деэмульгатора КД соответствуют установленным по результатам кинетических исследований реакции: они подтверждены также результатами исследования математического планирования эксперимента [3].

Таблица 1

Температура, °C	Продолжительность реакции, мин.											
	60		120		180		240		300		360	
	σ	m	σ	m	σ	m	σ	m	σ	m	σ	m
мольное соотношение глицерина к ГМТА 1:1												
100-120	68	47	65	55	59	62	55	68	49	72	46	78
120-140	67	54	62	61	58	67	51	71	45	78	42	83
140-180	63	64	58	69	51	74	44	79	38	82	35	87
мольное соотношение глицерина к ГМТА 3:1												
100-120	66	57	62	65	57	72	52	77	47	81	45	85
120-140	64	61	59	69	55	75	47	82	43	86	40	88
140-180	60	65	53	71	47	78	41	84	37	90	34	92
мольное соотношение глицерина к ГМТА 5:1												
100-120	63	61	58	67	54	75	49	81	45	85	41	88
120-140	61	68	56	75	50	81	44	87	39	90	36	93
140-180	55	72	48	79	41	85	36	89	33	95	30	97

На основании полученных данных по взаимодействию был определен характер логарифмической зависимости изменения концентрации реагирующих веществ во времени и установлен линейный характер этой зависимости (рисунок 2).



а) при температуре, °С: 1. 100-120, 2. 120-140, 3. 140-180.
 б) при мольном соотношении глицерина к ГМТА: 1 – 1:1, 2 – 3:1, 3 – 5:1
 а, б и х – соответственно: вступающее в реакцию количество глицерина, ГМТА и формальдегида, моль.
 Рисунок 2 – Изменение логарифма концентрации реагирующих веществ во времени

Линейный характер представленных на рисунке 2 зависимостей свидетельствует о том, что реакция конденсации глицерина с формальдегидом протекает как реакция второго порядка.

Литература

- 1 Эшметов Р.Ж.. Маҳаллий ишлаб чиқариш ярим маҳсулотлари асосида импорт ўрнини босувчи деэмульгаторлар олиш // Ўзбекистон кимё журналі «специальный выпуск». – 2011. – С. 245-248.
- 2 Эшметов Р.Ж., Мирзахмедова М.А., Алимов А.А., Хамраев С.С. Маҳаллий ярим маҳсулотлар асосида ноиноген сирт-фаол деэмульгаторлар олиш ва хоссаларини тадқиқ этиш // Ўзбекистон кимё журналі. – 2011. – №5 – С. 10-12.
- 3 Эшметов Р.Ж., Алимов А.А., Хамраев С.С. «Математическое моделирование оптимизации процесса получения карбоксидеэмульгатора» // Композиционные материалы. – 2012. – №2 – С. 20-22.

С.С. Хамраев, А.А.Алимов, Р.Ж. Эшметов

«КД» деэмульгатор синтезінің шарттарын оңтайландырудың кинетикалық зерттеулері

Глицериннің, гексаметилентетраминнің (ГМТА), олеин қышқылымен конденсациялану реакцияларын кинетикалық зерттеулер арқылы ауыр және орташа жергілікті мұнайлардағы су-мұнай эмульсияларын бұзу удерісіне тиімділігі ең жақсы «КД» деэмульгатор алуының (әрекетесетін компоненттердің мольдық қатынастары, реакцияның температуралық аралығы, оның ұзақтығы) оңтайлы шарттары анықталған.

Кілттік сөздер: глицерин конденсациясы, гексаметилентетрамин, олеин қышқылы, деэмульгатор «КД», су мұнай эмульсиялары.

S.S.Khamraev, A.A.Alimov, R.Z.Eshmetov

The kinetics studies for optimization of the conditions of the syntheses deemulsifier "KD"

The kinetic studies to reactions to condensations of the glycerin, geksametilentetraamine (GMTA) and oleic acid are installed optimum conditions (the mole of the correlation component, warm-up interval to reactions, its length) of the reception deemulsifying agent "KD", corresponding to best his characteristic and efficiency of the action on process of the destruction water oil emulsion in heavy and average local oil.

Keywords: condensations of the glycerin, geksamethylentetraamine, oleic acid, deemulsifying agent "KD", water oil emulsion.