

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережения»

(наименование)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Разработка технологических параметров получения натриевой соли сополимера акриловой и малеиновой кислот

Обучающийся

Е.С. Горяинова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

к.х.н., доцент, Ю.Н. Орлов

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2022

Содержание

Введение	5
1 Литературный обзор.....	8
1.1 Модифицирующие добавки, используемые для снижения солей жесткости в моющих средствах	8
1.1.1 Хелаты.....	11
1.1.2 Полимеры.....	14
1.2 Полиэлектролиты	18
1.2.1 Заряд.....	18
1.2.2 Конформация	19
1.2.3 Полиамфолиты	20
1.2.4 Применение	20
1.3 Патентный обзор	28
1.3.1 Патент № US 5 733 857	28
1.3.2 Патент № RU 2 373 228 C1	33
1.3.3 Патент № US 6 444 771 B1.....	33
1.3.4 Патент № US 5 763 553 A	36
2. Экспериментальные исследования сополимеризации натриевых солей акриловой и малеиновой кислот	41
2.1 Исходные вещества	41
2.2 Методики проведения экспериментов	42
2.2.1 Приготовление растворов	42
2.2.2 Проведение процесса сополимеризации	42
2.3 Характеристики сополимера	43
2.3.1 Определение плотности раствора сополимера	43

2.3.2	Определение динамической вязкости раствора сополимера	43
2.3.3	Определение характеристической вязкости сополимера	44
2.3.4	Определение рН раствора	44
2.3.5	Определение концентрации сополимера в растворе	44
2.3.6	Определение диспергирующей способности сополимера	44
2.3.7	Определение кислотного числа	45
3	Результаты и их обсуждение	47
3.1	Результат синтеза полимеров при различных условиях	47
3.2	Описание технологической схемы синтеза сополимера акрилата и малеата натрия.....	53
3.3	Расчет материального баланса	55
	Заключение	63
	Список используемых источников.....	65
	Приложение А Экспериментальные данные приведённой вязкости от концентрации водного раствора сополимера при различных температурах раствором NaCl.....	70
	Приложение Б Экспериментальные данные кондуктометрического титрования водных растворов сополимера соляной кислотой.....	73

Перечень сокращений и обозначений

ТПФН – триполифосфат натрия

ДТПА – диэтилентриаминпентауксусная кислота

ЭДТМФ – этилендиаминтетраметиленфосфоновая кислота

ДЭТМФ – диэтилентриаминпентаметиленфосфоновая кислота

ОЭДФК – оксиэтилидендифосфоновая кислота

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота

АК – акриловая кислота

МА – малеиновый ангидрид

Введение

Сополимер малеиновой и акриловой кислот представляет собой низкомолекулярный полиэлектролит, который широко используется в котлах низкого давления, централизованном отоплении, централизованных кондиционерах и циркуляционных системах охлаждения. Его используют в качестве хелатирующих диспергаторов в ткацких и красильных областях. Сополимер малеиновой и акриловой кислот обладает хорошими диспергирующими свойствами в отношении карбонатов и ингибирует образование отложений фосфатов, обладает хорошей термической стабильностью, может использоваться при высокой температуре (300°C), имеет хорошую совместимость при использовании вместе с другими модифицирующими агентами.

Актуальность и научная значимость настоящего исследования обусловлена потребностью в разработке новых технологичных методов синтеза, обеспечивающих получение сополимеров акриловой и малеиновой кислот с широким диапазоном свойств, полезных на практике.

Объект исследования: технология получения натриевой соли сополимера акриловой и малеиновой кислоты.

Предмет исследования: изучение влияния различных факторов на протекание синтеза, таких как температура, дозировка инициатора, продолжительность стадии дозирования сомомера, продолжительность стадии дополимеризации и др.

Целью настоящей работы является: разработка технологии получения натриевой соли сополимера акриловой и малеиновой кислоты.

Гипотеза исследования состоит в том, что основные факторы процесса получения оказывают влияние на протекание синтеза сополимера.

Для успешной реализации поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- провести анализ научно-технической информации в сфере синтеза натриевой соли сополимера акриловой и малеиновой кислот.
- выполнить ряд практических экспериментов, связанных с синтезом сополимера, а также изучить влияние различных факторов на процесс синтеза.
- определить влияние технологических параметров на концентрацию, плотность, динамическую вязкость раствора образующегося сополимера, его характеристическую вязкость и диспергирующую способность.
- установить оптимальные условия синтеза натриевой соли сополимера акриловой и малеиновой кислот.
- разработать принципиальную технологическую схему получения сополимера акрилата и малеата натрия.

Методы исследования: в работе были использованы практические и теоретические методы, позволившие накопить информационную базу для расчета влияния внешних факторов на процесс синтеза, определить оптимальные технологические параметры и разработать технологическую схему процесса. Использовались такие методы, как потенциметрическое измерение уровня pH, определение динамической вязкости с использованием вискозиметра Гепплера, определение характеристической вязкости сополимера в водном изоионном растворе хлорида натрия методом вискозиметрии.

Научная новизна исследования заключается в установлении взаимосвязи между технологическими параметрами и способностью натриевой соли сополимера акриловой и малеиновой кислот к связыванию ионов щелочноземельных и переходных металлов.

Практическая значимость исследования заключается в определении необходимых условий получения натриевой соли сополимера акриловой и малеиновой кислоты, оптимальных значений технологических параметров и разработке технологической схемы.

Достоверность и обоснованность результатов обеспечивались воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием комплекса взаимодополняющих физико-химических методов исследования.

Личное участие автора в организации и проведении исследования состоит в:

- поиске информации для теоретического обоснования научной работы.
- сборе данных для проведения комплексных расчетов, связанных с темой исследования.
- выполнении экспериментов и проведении расчетов, необходимых для выполнения поставленных задач.
- анализе полученных результатов и оформлении выводов.

Апробация и внедрение результатов велись в течение всего исследования. Доклады по теме диссертации были представлены на научно-практических конференциях «Студенческие Дни науки в ТГУ» и «Молодежь.Наука.Общество», тезисы докладов приняты к публикации. По материалам работы опубликована статья: Горяинова Е.С., Ю.Н. Орлов. Исследование влияния технологических параметров на диспергирующую способность натриевой соли сополимера акриловой и малеиновой кислот // Вестник науки: электрон. научн. журн. 2022 №5(50).

На защиту выносятся:

- оптимальные условия получения натриевой соли сополимера акриловой и малеиновой кислот.
- принципиальная технологическая схема.

Структура магистерской диссертации:

Работа состоит из введения, 3 разделов, заключения, содержит 19 рисунков, 18 таблиц, 5 формул, список используемой литературы (45 источников). Основной текст работы изложен на 73 страницах.

1 Литературный обзор

1.1 Модифицирующие добавки, используемые для снижения солей жесткости в моющих средствах

Исторически сложилось так, что модифицирующие добавки, такие как триполифосфат натрия (ТПФН), обеспечивали широкий спектр преимуществ в составах моющих средств, включая связывание кальция и магния, обеспечение щелочности, комплексообразование с ионами переходных металлов, стабилизацию коллоидов оксидов металлов и обеспечение значительного поверхностного заряда для пептизации и суспендирования других почв [25].

Модифицирующие добавки, как мы думаем о них сегодня, обычно менее многофункциональны, чем триполифосфат натрия, и в основном представляют собой материалы, которые связывают и нейтрализуют негативные эффекты ионов жесткости (кальция и магния), присутствующих в воде или почве. Как упоминалось выше, эти ионы вредны, потому что они переводят в нерастворимую форму анионные поверхностно-активные вещества, такие как мыло.

Однако ионы жесткости имеют и другие пагубные эффекты. Они могут связываться с пятнами или загрязнениями (которые часто имеют отрицательно заряженную поверхность) и препятствовать их удалению; этот эффект особенно сильно проявляется в отношении деформаций твердых частиц глины. Ионы жесткости также могут флокулировать загрязнения, присутствующие в растворе для стирки, и вызывать их осаждение на тканях. Считается, что двухвалентная природа ионов жесткости приводит к возникновению «мостиковых» механизмов [9].

Таким образом, положительный эффект моющих средств, не содержащих фосфатов, в принципе может быть довольно широким и включает улучшение удаления штаммов, принадлежащих к нескольким

классам пятен (твердые частицы, кровь, трава, напитки), и улучшение сохранения белизны. Модифицирующие добавки могут нейтрализовать жесткость с помощью различных механизмов. Изолирующие компоненты (такие как триполифосфат натрия или нитрилотриуксусная кислота) образуют растворимые комплексы с ионами жесткости [13]. Осаждающие добавки (такие как жирные кислоты) представляют собой растворимые материалы, которые образуют нерастворимые соли Ca и Mg.

Наконец, ионообменные компоненты (такие как цеолиты) представляют собой нерастворимые материалы, которые могут связывать ионы жесткости посредством ионного обмена. Исторически предпочтительной модифицирующей добавкой является триполифосфат натрия (рисунок 1), он не только обеспечивает быстрое и эффективное связывание ионов Ca и Mg, но также является отличным диспергирующим и суспендирующим агентом для нерастворимых почв. Он также недорог и легко превращается в гранулированный продукт.

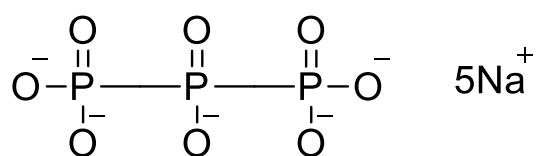


Рисунок 1 – Структурная формула триполифосфата натрия

Однако его использование ограничено или запрещено в большинстве развитых стран из-за опасений по поводу его роли в эвтрофикации поверхностных вод. Основным заменителем триполифосфат натрия в гранулированных детергентах являются цеолиты и полиэлектролиты.

Цеолиты представляют собой нерастворимые алюмосиликаты натрия, которые действуют путем обмена своих ионов натрия на ионы кальция [6]. Это безопасные и недорогие материалы, но у них есть несколько недостатков: они связывают только кальций, их связывающее действие

довольно медленное, и они могут образовывать видимые отложения на тканях.

Возможное улучшение может произойти в будущем за счет уменьшения размера частиц цеолита. Чаще всего эти проблемы решаются путем добавления второго модификатора, такого как цитрат натрия, или полимеров, таких как полиакрилаты, которые обеспечивают дополнительные свойства почвенной суспензии [7].

Двумя другими модификаторами, используемыми в гранулированных составах, являются слоистые силикаты (ионообменный модификатор, используемый в некоторых европейских гранулах) и карбонат натрия. Оба обеспечивают щелочность в дополнение к функциональным возможностям модификатора; привлекательность карбоната несколько снижается из-за его медленного действия и его склонности к образованию корки на ткани.

Триполифосфат натрия и цеолиты также использовались в жидких составах. Однако из-за их нерастворимости в матрице их необходимо включать в виде твердых веществ в «структурированную» жидкую матрицу, способную их суспендировать. Другими распространенными модификаторами, используемыми в жидких моющих средствах, являются натриевые соли лимонной и жирных кислот, которые растворимы и легче поддаются переработке в жидких моющих средствах для тяжелых условий эксплуатации [12].

Цитрат натрия (рисунок 2) — это изолирующая модифицирующая добавка, которая становится все более популярной благодаря хорошей доступности и безупречным экологическим характеристикам; однако его константы связывания кальция и магния довольно низкие.

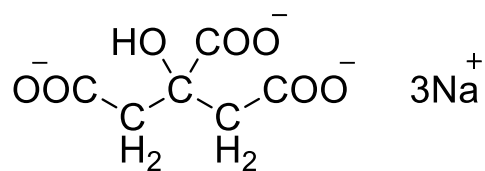


Рисунок 2 – Структурная формула цитрата натрия

Что касается жирных кислот, чаще всего используются насыщенные C_{12-16} , которые также могут действовать как пеногасители и (в мягкой воде) как поверхностно-активные вещества. Их главный недостаток – низкая весовая эффективность, поскольку для образования комплекса с одним ионом жесткости необходимы две молекулы жирных кислот (рисунок 3).

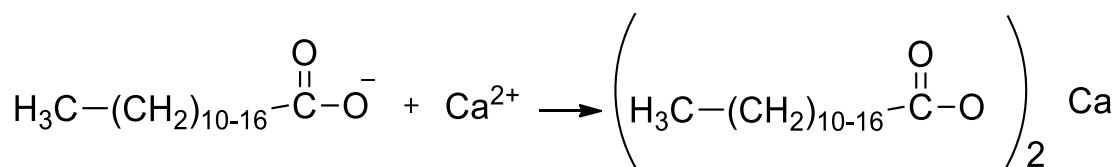


Рисунок 3 – Схема реакции между жирной кислотой и ионами кальция

В то время как модифицирующие добавки остаются важным ингредиентом моющих средств в массовом процентном соотношении, последние тенденции в разработке моющих средств заключаются в снижении уровней добавок и увеличении использования устойчивых к жесткости поверхностно-активных веществ и специальных диспергирующих / суспендирующих загрязнение полимеров [36].

1.1.1 Хелаты

Термин «хелатирующий агент» используется для обозначения соединений, которые избирательно связывают переходные металлы (особенно железо, медь и марганец). Переходные металлы не так распространены в воде и в почве, как кальций и магний. Их концентрация обычно измеряется в частях на миллион. Однако даже при таком низком

уровне их действие очень пагубно сказывается на моющих свойствах по двум причинам [11].

Во-первых, они связываются с пигментами, присутствующими во многих цветных пятнах (например, от чая, вина, фруктов и так далее). И, таким образом, могут сделать пятно более темным и или более трудным для удаления с ткани.

Кроме того, если моющее средство содержит отбеливатель, переходные металлы могут катализировать его разложение. Поскольку уровни содержания переходных металлов в почвах и промывных водах обычно намного ниже, чем уровни содержания кальция и магния, важно иметь в качестве хелатирующего агента соединение, которое селективно их связывает [23].

Правильно подобранные хелатирующие агенты улучшают моющие свойства как напрямую, способствуя удалению пятен, так и косвенно, стабилизируя отбеливатель в растворе для стирки. Хелатирующие агенты обычно представляют собой поливалентные молекулы, обычно либо аминокарбоксилаты, либо аминофосфонаты, имеющие по крайней мере два участка связывания [14]. Их эффективность можно определить, измерив константы связывания с различными ионами металлов.

В определенных пределах хелатирующие агенты обычно более эффективны при повышении pH промывки, что позволяет избежать протонирования хелатирующего агента [20]. С другой стороны, при более высоких значениях pH могут выпадать в осадок коллоидные оксиды и гидроксиды металлов. В конечном итоге выбор составителя рецептур обычно ограничивается региональным законодательством. В США предпочтительным хелатирующим агентом является диэтилентриаминпентауксусная кислота (рисунок 4).

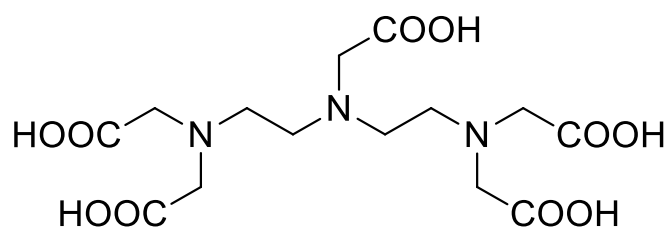


Рисунок 4 – Структурная формула диэтиленстриаминпентауксусная кислоты (ДТПА)

Однако эта кислота запрещена в Западной Европе из-за опасений по поводу токсичности для окружающей среды [26]. Наиболее распространенными хелатами в Европе являются фосфонаты: этилендиаминтетраметилефосфоновая кислота (ЭДТМФ) и диэтиленстриаминпентаметилефосфоновая кислота (ДЭТМФ, рисунок 5). Они обеспечивают отличный контроль ионов переходных металлов, но запрещены в США, так как содержат фосфор.

Следует отметить, что общие примеры обоих классов хелатов считаются небioresлагаемыми, и растет интерес к идентификацииioresлагаемых хелатов. В Европе была представлена этилендиаминтетрауксусная кислота (S, S- ЭДТА) (рисунок 6). Хелатирующие вещества на основе фосфонатов обладают другими полезными функциональными возможностями, которые напрямую не связаны с их способностью связывать отдельные ионы переходных металлов в растворе [21]. К ним относятся способность стабилизировать (для целей окислительно-восстановительной реакции) и суспензировать коллоидные загрязнения оксида переходного металла (ржавчину) и действовать как ингибиторы роста кристаллов, то есть они могут адсорбироваться на мелких кристаллах осадков (таких как карбонат кальция) и предотвращать их рост и отложения на тканях, что приводит к лучшей белизне [32].

Родственная молекула, которая отлично справляется с ролью ингибитора осаждения и обладает хелатирующей и связывающей функциональностью, — это оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФК)

(рисунок 7). Этот материал становится все более популярным в Европе как в гранулированном, так и в жидком виде.

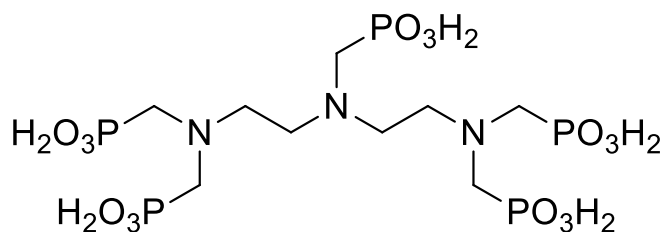


Рисунок 5 – Структурная формула ДЭТМФ

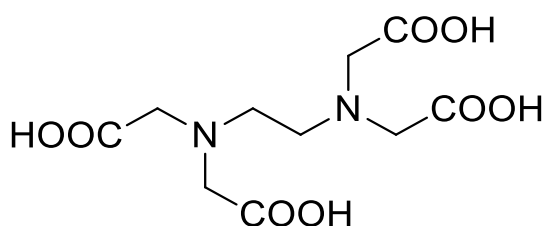


Рисунок 6 – Структурная формула ЭДТА

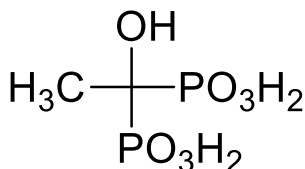


Рисунок 7 – Структурная формула ОЭДФК

1.1.2 Полимеры

Применение полимеров в качестве моющих средств является очень активной областью исследований, и полимеры находят все более широкое применение в сегодняшних составах моющих средств [29]. Можно использовать множество различных полимеров, обеспечивающих разные функциональные возможности.

Некоторые полимеры, такие как полиакрилаты обладают преимуществами диспергирования и суспендирования загрязнений, тем самым улучшая белизну и общую очищающую способность моющих средств

(рисунок 8). Эти полимеры используют свои множественные анионные заряды для суспендирования частиц почвы, поэтому они наиболее эффективны при стирке с применением гранулированных моющих средств при щелочном рН [34]. Ранее в составе гранулированных моющих средств с аналогичной функциональностью использовалась карбоксиметилцеллюлоза.

Другие типы полимеров, которые были коммерчески реализованы — это этоксилированные полиамины. Эти материалы демонстрируют специфическое взаимодействие с глинистыми почвами и улучшают как удаление, так и суспендирование глинистых почв при смыве. Их преимущество в том, что они активны даже при нейтральном рН, поэтому их можно использовать как в гранулированных, так и в жидких моющих средствах. Были предложены различные структурные модификации с различными аминогруппами и степенями этоксилирования, а также как со свободными, так и с кватернизованными аминогруппами (рисунок 9).

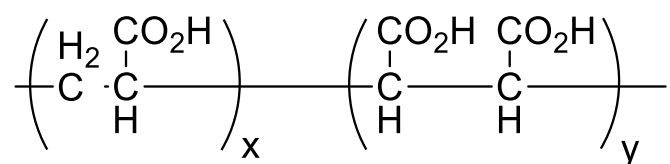


Рисунок 8 – Структурная формула сополимера полиакрилат/малеат

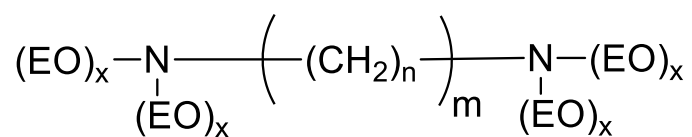


Рисунок 9 – Структурная формула этоксилированного полиамина

Суспендирование красителей в промывочном растворе может быть достигнуто с помощью других материалов, таких как поливинилпирролидон или N-оксид поливинилпиридина (рисунок 10). Их применение помогает ограничить одну из наиболее распространенных и неприятных проблем при стирке, то есть обесцвечивание тканей из-за того, что красители удаляются с

более темного предмета и повторно наносятся на более светлый предмет (перенос красителя) [24]. Считается, что катионный характер этих полимеров позволяет им специфически взаимодействовать с красителями для тканей, которые обычно имеют отрицательный заряд. Однако до сих пор не обнаружено ни одного полимера, который эффективен для всех типов красителей [41].

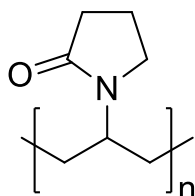


Рисунок 10 – Структурная формула поливинилпирролидона

В то время как все упомянутые до сих пор полимеры предназначены для растворения в растворе для стирки и для суспендирования или солюбилизации загрязнений, существуют также полимеры, которые предназначены для осаждения на ткани и изменения ее характеристик [35].

Замечательный класс полимеров (называемых полимерами, удаляющими грязь) предназначен для осаждения на тканях, особенно на синтетических тканях, и для их модификации, чтобы грязь легче удалялась в последующих циклах стирки. Обычно эти полимеры имеют терефталатную основу, которая адсорбируется на тканях, и полиэтиоксилированный фрагмент, который помогает удалять жирные загрязнения, делая поверхность ткани более гидрофильной (рисунок 11).

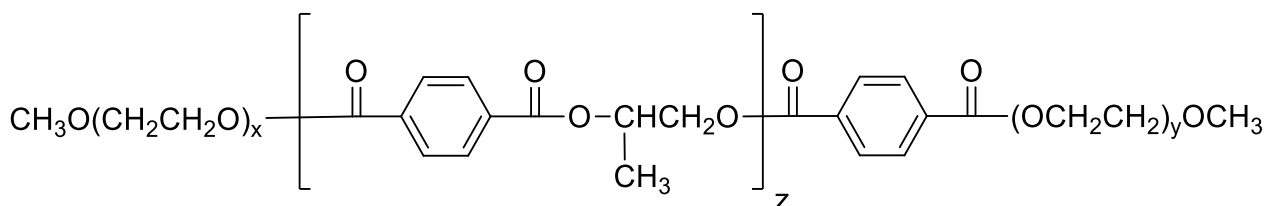


Рисунок 11 – Структурная формула полимера с терефталатной основой

Другие полимеры, которые были предложены для модификации свойств ткани, но широко не используются, включают силиконы, придающие ткани мягкость, или катионные полимеры, которые помогают уменьшить обесцвечивание ткани [3]. Полимеры также могут иметь структурную функцию в моющих средствах. В жидких моющих средствах полимеры могут использоваться в качестве загустителей, стабилизаторов, дефлокулянтов или модификаторов вязкости. В таблетках моющего средства используются полимеры, которые способствуют «дезинтеграции» таблеток при стирке, тем самым обеспечивая быстрое растворение активных компонентов моющего средства. В жидких таблетках, недавно появившейся в Европе форме моющего средства, используется полимерная пленка, содержащая жидкую матрицу моющего средства. Пленка основана на поливиниловом спирте, который легко растворяется в воде, но не растворяется почти неводной матрицей моющего средства (рисунок 12).

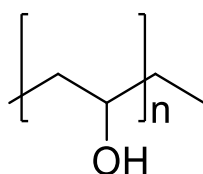


Рисунок 12 – Структурная формула поливинилового спирта

Во многих случаях полимеры способны взаимодействовать не только с конкретными загрязнениями и поверхностями ткани, но также и с поверхностно-активными веществами, составляющими основную часть моющего состава. Это взаимодействие может быть желательным, а может и нежелательным [8].

1.2 Полиэлектролиты

Соли сополимеров акриловой кислоты и малеинового ангидрида (АК/МА) являются полиэлектролитами и соответственно обладают их химическими и физическими свойствами.

Полиэлектролиты — это полимеры, повторяющиеся звенья которых содержат функциональную группу электролитной природы. Эти группы диссоциируют в водных растворах, в результате чего полимеры заряжаются, образуя поликатионы или полианионы [27]. Таким образом, полиэлектролитные свойства, аналогичные мономерным электролитам (солям), присущи и полимерам (высокомолекулярным соединениям), и их иногда называют полисолями. Как и растворы солей, их растворы электропроводны. Как и растворы полимеров, их растворы часто вязкие. Заряженные молекулярные цепи, обычно присутствующие в системах, играют фундаментальную роль в определении структуры, стабильности и взаимодействий различных молекулярных ансамблей [15].

Теоретические подходы к описанию их статистических свойств сильно отличаются от подходов их электрически нейтральных аналогов, в то время как технологические и промышленные области используют их уникальные свойства. Многие биологические молекулы являются полиэлектролитами. Например, полипептиды, гликозаминогликаны и ДНК являются полиэлектролитами. Как природные, так и синтетические полиэлектролиты используются в различных отраслях промышленности.

1.2.1 Заряд

Кислоты классифицируются как слабые или сильные (и основания также могут быть как слабыми, так и сильными). Точно так же полиэлектролиты можно разделить на «слабые» и «сильные» типы.

«Сильный» полиэлектролит — это полиэлектролит, который полностью диссоциирует в растворе при наиболее разумных значениях рН.

«Слабый» полиэлектролит, напротив, имеет константу диссоциации (pK_a или pK_b) в диапазоне от ~ 2 до ~ 10 , что означает, что он будет частично диссоциировать при промежуточном pH. Таким образом, слабые полиэлектролиты не полностью заряжены в растворе, и, более того, их фракционный заряд может быть изменен путем изменения pH раствора, концентрации противоионов или ионной силы [18].

Эта степень заряда обычно сильно влияет на физические свойства растворов полиэлектролитов. Поскольку диссоциация полиэлектролита высвобождает противоионы, это влияет на ионную силу раствора и, следовательно, на радиус Дебая. Это, в свою очередь, влияет на другие свойства, такие как электропроводность.

При смешивании растворов двух противоположно заряженных полимеров (то есть раствора поликатиона и одного полианиона) обычно образуется объемный комплекс (осадок). Это происходит потому, что противоположно заряженные полимеры притягиваются друг к другу и связываются вместе [22].

1.2.2 Конформация

На конформацию любого полимера влияет ряд факторов, таких как архитектура полимера и сродство к растворителю. В случае полиэлектролитов заряд также имеет значение. В то время как незаряженная линейная полимерная цепь обычно находится в растворе в случайной конформации (близко приближающейся к трехмерному случайному блужданию с самоизбеганием), заряды на линейной цепи полиэлектролита будут отталкиваться друг от друга за счет сил двойного слоя, что заставляет цепь сжиматься. принимают более расширенную, жестко-стержневую форму [5].

Если раствор содержит большое количество добавленной соли, заряды будут экранированы, и, следовательно, полиэлектролитная цепь схлопнется до более традиционной конформации (по существу идентичной нейтральной цепи в хорошем растворителе).

Конформация полимера, конечно, влияет на многие объемные свойства (такие как вязкость, мутность и так далее). Хотя статистическая конформация полиэлектролитов может быть определена с использованием вариантов традиционной теории полимеров, в целом, правильное моделирование полиэлектролитных цепей требует значительных вычислительных затрат из-за дальнедействующего характера электростатического взаимодействия [17].

Такие методы, как статическое рассеяние света, могут быть использованы для изучения конформации полиэлектролита и конформационных изменений [2].

1.2.3 Полиамфолиты

Полиэлектролиты, содержащие как катионные, так и анионные повторяющиеся группы, называются полиамфолитами. Конкуренция между кислотно-основным равновесием этих групп приводит к дополнительным сложностям в их физическом поведении. Эти полимеры обычно растворяются только при добавлении достаточного количества соли, которая экранирует взаимодействия между противоположно заряженными сегментами. В случае амфотерных макропористых гидрогелей действие концентрированного раствора соли не приводит к растворению полиамфолитного материала из-за ковалентного сшивания макромолекул.

Синтетические трехмерные макропористые гидрогели демонстрируют превосходную способность адсорбировать ионы тяжелых металлов в широком диапазоне pH из чрезвычайно разбавленных водных растворов, которые впоследствии могут быть использованы в качестве адсорбента для очистки соленой воды. Все белки являются полиамфолитами, поскольку некоторые аминокислоты имеют тенденцию быть кислыми, а другие - основными.

1.2.4 Применение

Полиэлектролиты имеют множество применений, в основном связанных с изменением свойств текучести и стабильности водных растворов и гелей. Например, их можно использовать для дестабилизации коллоидной

суспензии и для инициирования флокуляции (осаждения). Их также можно использовать для придания поверхностного заряда нейтральным частицам, позволяя им диспергироваться в водном растворе.

Поскольку некоторые из них растворимы в воде, они также исследуются для биохимических и медицинских применений. В настоящее время проводится много исследований по использованию биосовместимых полиэлектролитов для покрытий имплантатов, для контролируемого высвобождения лекарств и так далее. Так, недавно был описан биосовместимый и биоразлагаемый макропористый материал, состоящий из полиэлектролитного комплекса, в котором материал продемонстрировал отличную пролиферацию клеток млекопитающих и мышечных мягких исполнительных механизмов [4].

Многие мыла, шампуни и косметика содержат полиэлектролиты. Кроме того, их добавляют во многие продукты и бетонные смеси (суперпластификатор). Некоторые из полиэлектролитов, которые появляются на этикетках пищевых продуктов, — это пектин, каррагинан, альгинаты и карбоксиметилцеллюлоза. Все, кроме последнего, имеют естественное происхождение. Наконец, они используются в различных материалах, включая цемент. Таким образом, они часто используются в качестве загустителей, эмульгаторов, кондиционеров, осветлителей и даже уменьшителей сопротивления текучести. Они используются при очистке воды и при добыче нефти.

Соли сополимеров акриловой и малеиновой кислот (АК/МК) могут использоваться в качестве моющих добавок и усилителей моющих свойств вместо полифосфатов, во всех классах бытовых, промышленных и порошковых моющих средствах, также для ухода за тканями [30]. Чистящие средства для тканей также могут использоваться в составах для очистки поверхностей (рисунок 13).

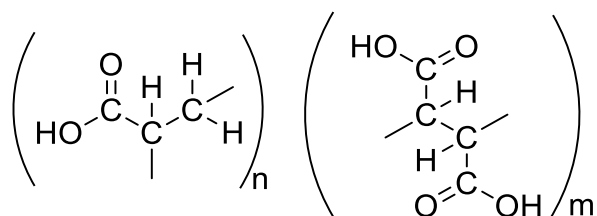


Рисунок 13 – сополимер акриловой и малеиновой кислот

Данные сополимеры (АК/МК) демонстрируют явное повышение эффективности моющих и чистящих составов. Они улучшают очистку благодаря своей сильной диспергируемости и предотвращению повторного осаждения загрязнений.

Сополимеры акриловой и малеиновой кислот могут быть получены полимеризацией этих мономеров в воде в присутствии радикального инициатора при 40-100°C (рисунок 14). Соли надкислот особенно полезны для инициирования и включают калиевые и натриевые соли персульфата, перкарбонаты, пербораты и перфосфаты. Эти катализаторы или инициаторы свободнорадикальной полимеризации могут использоваться по отдельности для инициирования процесса полимеризации или могут быть объединены с восстанавливающим агентом для образования окислительно-восстановительной каталитической системы, что приводит к более быстрым реакциям при более низких температурах.

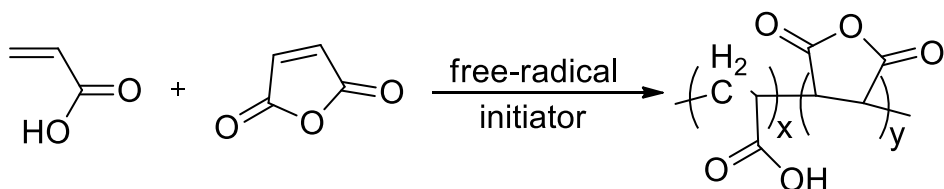


Рисунок 14 – Сополимер акриловой кислоты и малеинового ангидрида

Восстановителями могут быть соединения железа, такие как соли двухвалентного железа из сульфатов, ацетатов или фосфатов, и многие другие. В таблице 1 обобщены некоторые физические характеристики при

изменении концентрации малеинового сомономера и температуры реакции, при которой происходит полимеризация [10].

Как и ожидалось, акриловая кислота демонстрирует большую реакционную способность по отношению к свободнорадикальной полимеризации, в то время как малеиновая кислота очень медленно реагирует в тех же условиях. Следовательно, по мере уменьшения содержания малеиновой кислоты в сополимере молекулярная масса и вязкость возрастают на 13-30 мас. % при 96°C. Во всех случаях изменение содержания малеиновой кислоты от 13 до 36 мас. % не влияет на гибкость пленок, высушенных на воздухе. Следовательно, концентрации малеиновой кислоты в диапазоне от 10% до 40%, обеспечивающие молекулярную массу с результирующей вязкостью по Брукфилду, составляющую 562 – 43000, также не влияют на эту гибкость (даже несмотря на то, что было тщательно задокументировано, что соответствующие пленки полиакриловой кислоты являются хрупкими). Следовательно, добавление 10 мас. % и более функциональных групп малеиновой кислоты более ответственны за гибкость, чем ее молекулярная масса и общая кислотность.

Таблица 1 – Характеристики полиакрил-малеинового сополимера

Содержание малеиновой кислоты, W _t , %	Вязкость по Брукфилду при 25°C, мПа·с	Кислотное число, мг КОН на 1 г вещества	Наличие гибкой пленки
13% при 96°C	900	804	Да
25% при 96°C	625	827	Да
30% при 96°C	562	835	Да
30% при 72°C	30000	835	Да
36% при 70°C	43000	847	Да
Полиакриловая кислота	40000	779	Нет

Сополимеры, полученные таким образом, являются водорастворимыми, прозрачными, гибкими и могут использоваться в качестве поверхностных покрытий. Сополимеры особенно полезны в качестве проклеивающих композиций для ткани и бумаги для волокон и

пряжи, таких как хлопок, нейлон или дакрон [16]. Сополимеры акриловой кислоты и малеинового ангидрида также были разработаны для придания определенных преимуществ промышленным, бытовым и институциональным чистящим составам.

Средняя молекулярная масса и соотношение сомономеров в ней также были оптимизированы для обеспечения оптимальных характеристик при стирке и мытье посуды [28]. Кроме того, сополимеры акриловой кислоты и малеинового ангидрида являются полезными добавками в качестве противообрастающих агентов и ингибиторов коррозии для котельных систем из-за их хелатирующей способности к щелочноземельным и переходным металлам. В частности, малеиновая кислота содержит две карбоксильные группы в *cis*-конфигурации, которая при нейтрализации может эффективно хелатировать одновалентные, двухвалентные и трехвалентные катионы за счет своего геометрического расположения двух карбоксилатных групп (рисунок 15).

Это удаляет коррозионные или нерастворимые в воде катионы из рециркуляционной воды и предотвращает загрязнение из-за осаждения солей щелочноземельных металлов, таких как кальций и барий, внутри системы отопления, что в противном случае снижает эффективность теплопередачи в системе отопления в целом. Эта способность связывать ионы кальция также используется на рынке стиральных порошков. Например, использование карбоната натрия в сегменте стиральных порошков продолжает расти в качестве замены фосфата для создания недорогих моющих средств. Его использование представляет собой серьезную проблему во многих применениях для стирки, поскольку ионы кальция, присутствующие в определенных географических областях (жесткость воды), вызывают образование карбоната кальция, который откладывается на одежде и делает ее серой и шероховатой.

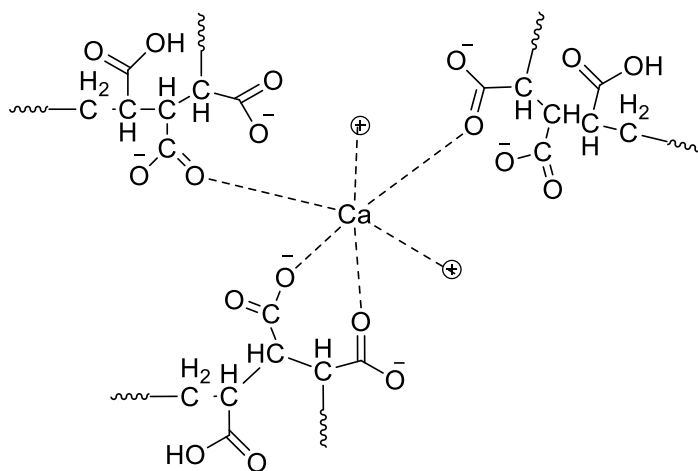


Рисунок 15 – Хелатирование двухвалентного кальция полиакрил-малеиновым сополимером

Карбонат кальция – нерастворимый в воде минерал, который откладывается на ткани, вызывая как поседение ткани, так и абразивную текстуру. Однако хелатирующая способность полиакрил-малеиновых сополимеров используется для предотвращения осаждения карбоната кальция из моющего средства для стирки на одежду во время цикла стирки, чтобы одежда выглядела ярче и была мягче.

В таблице 2 суммированы кислотность и комплексообразующая способность сополимеров полиакриловой кислоты / малеиновой кислоты в среде с различной ионной силой, как определено Бретти и соавторами потенциометрическим титрованием. Как и ожидалось, сополимер с более высоким содержанием малеиновой кислоты (50 мол. %) является более кислым, чем сополимер с 33 мол. % малеиновой кислоты, из-за функциональности двухосновной кислоты [1].

Добавление соли для увеличения ионной силы среды приводит к меньшей диссоциации каждого сополимера. Кроме того, сополимер с 50 мол. % малеиновой кислоты в шесть раз сильнее связывается с натрием, чем сополимер с 33 мол. %, и в семь раз сильнее при комплексообразовании с кальцием, опять же, вероятно, из-за более сильной двухкислотной функциональности. Однако сополимер с меньшим содержанием акрила и

33% малеиновой кислоты в десять раз прочнее связывается с магнием, чем сополимер акрил / малеиновая кислота 50/50.

Координационная геометрия катиона магния по отношению к функциональной группе акриловой кислоты предпочтительнее, чем у кислотной группы малеиновой функциональности. Это открытие подчеркивает, что функциональность мономера сама по себе не полностью описывает поведение полимера, но его геометрическое / последовательное распределение также необходимо учитывать с точки зрения координационной геометрии соли щелочноземельного металла.

Таблица 2 – Кислотность и сила комплексообразования сополимеров акриловой кислоты и малеиновой кислоты

Образец сополимера	Поли (50% -акриловая-50% - малеиновая кислота)	Поли (66% -акриловая-33% - малеиновая кислота)
Среднее значение pK_a	5,40	5,54
Значение pK_a при 0,05 н NaCl	5,08	5,25
Значение pK_a при 0,10 н NaCl	4,93	5,09
Значение pK_a при 0,25 н NaCl	4,73	ND
Значение pK_a при 0,50 н NaCl	4,64	4,82
Значение pK_a при 1,00 н NaCl	4,50	4,65
Значение pK_a при 0,10 н $Et_4N^+I^-$	5,17	5,44
Значение pK_a при 0,25 н $Et_4N^+I^-$	5,11	5,33
Значение pK_a при 0,50 н $Et_4N^+I^-$	5,04	5,29
K_{form} для Na^{1+} -complex M/L	0,018	0,003
K_{form} для a^{2+} -complex 0,10 н NaCl	0,022	0,003
K_{form} для Mg^{2+} -complex 0,10 н NaCl	0,003	0,030

Некоторые из типичных физических свойств, которые сополимеры акриловой кислоты и малеиновой кислоты проявляют при полной нейтрализации гидроксидом натрия, суммированы в таблице 3. Водный продукт кажется прозрачным или слегка желтым, с умеренной молекулярной массой и умеренной вязкостью по Брукфилду, но содержит очень низкие уровни акриловых и малеиновых мономеров, менее 10 частей на миллион каждый [26].

Таблица 3 – Физические свойства сополимеров акриловой кислоты и малеиновой кислоты в виде их полностью нейтрализованных натриевых солей

Появление	Прозрачный или слегка желтоватый раствор
Растворитель	Вода
Всего твердых веществ, %	40
Средняя мол. масса	70000
Удельный вес (г/мл)	1,30
pH	7,2
Вязкость по Брукфилду (мПа·с)	1600
Остаточное содержание мономеров	<10 ppm для каждого мономера

На основе этих свойств нейтрализованный сополимер акриловой кислоты / малеинового ангидрида с молекулярной массой около 70000 был оптимизирован для следующих применений:

- защита от осаждения: этот сополимер увеличивает растворимость солей кальция и магния (карбонаты, сульфаты), чтобы предотвратить их осаждение в воде для стирки, которые в противном случае оседают на ткани и вызывают поседение и жесткость одежды;

- суспендирующие свойства: этот сополимер равномерно суспендирует нерастворимые или частично нерастворимые компоненты (например, слоистый силикат или цеолит) в воде для стирки, чтобы предотвратить их осаждение на ткани;

- диспергирующие свойства: этот сополимер является отличным диспергатором для удаления протеиновых пятен, которые были удалены с

тканей, и удерживает их во взвешенном состоянии в промывной воде, препятствуя их повторному осаждению на ткани;

- технологические добавки: производят покрытые / агломерированные частицы моющего средства, которые не образуют пыли [37].

Преимущества этого оптимизированного сополимера включают снижение уровня фосфата или его устранение в составах для стирки, промышленных и общественных заведениях, а также в средствах для мытья посуды, чтобы управлять образованием нерастворимых отложений, сохраняя при этом мягкость и белизну ткани.

Будучи синтезированы с выбранными полимеризационными добавками, они очень хорошо совместимы с другими моющими средствами и с сырьем, особенно жидкого типа. Они являются важными добавками новых моющих и чистящих средств, а также обеспечивают экологически чистую замену распространенному триполифосфату натрия (ТПФН).

1.3 Патентный обзор

1.3.1 Патент № US 5 733 857

Ранее было известно, что сополимер на основе малеиновой кислоты, имеющий множество карбоксильных групп, демонстрирует превосходные хелатирующие и диспергирующие эффекты и используется в различных областях в качестве моющих композиций, диспергирующих агентов, агентов для связывания, ингибиторов образования отложений, хелатирующих агентов, обработки волокон, в качестве моющего средства и тому подобных [44].

Официальный патент Японии № Heisei-3-2167 приводит пример использования сополимера на основе малеиновой кислоты в качестве диспергирующего пигмент агента, где сополимер получают на следующих стадиях [31]:

– загрузка компонента малеиновой кислоты в реакционный сосуд;

- начало одновременного добавления по каплям акриловой кислоты и водного раствора перекиси водорода;
- одновременное завершение добавления этих материалов по каплям, и тем самым сополимеризовать малеиновую кислоту и акриловую кислоту при рН от 3,5 до 5,0.

Однако сополимер на основе малеиновой кислоты, получаемый этим способом, содержит большое количество низкомолекулярных олигомерных компонентов. Кроме того, хотя для полимеризации используется большое количество перекиси водорода, большое количество малеиновой кислоты остается в реакционном растворе после завершения полимеризации. Более того, перекись водорода также остается в большом количестве.

Ранее, в предварительной публикации патента № Showa-62-218407 приведен пример использования сополимера на основе малеиновой кислоты в качестве диспергирующего агента и композиции моющего средства [33]. Моющая композиция, описанная в этой публикации, не превосходит по моющей способности обычные моющие композиции. Состав моющего средства, описанный в публикации, не имеет желаемых характеристик в хорошем балансе. В публикации получение сополимера на основе малеиновой кислоты состоит из следующих стадий:

- загрузка компонента малеиновой кислоты в реакционный сосуд;
- начало одновременного добавления по каплям акриловой кислоты и водного раствора перекиси водорода;
- одновременное завершение добавления этих материалов по каплям, и тем самым сополимеризовать малеиновую кислоту и акриловую кислоту при поддержании рН от примерно 4 до примерно 6.

Полученный сополимер на основе малеиновой кислоты также содержит большое количество низкомолекулярных примесей, а также большое количество малеиновой кислоты и перекиси водорода.

Кроме того, в патенте № Heisei-3-14046 показано, что сополимеры этиленненасыщенных моно- и дикарбоновых кислот используются в качестве

ингибиторов образования внешней пленки для моющих и моющих средств [19].

Эти сополимеры получают посредством следующих стадий:

- загрузки компонента дикарбоновой кислоты с этиленовой ненасыщенностью в реакционный сосуд;
- начало одновременного добавления по каплям компонента монокарбоновой кислоты с этиленовой ненасыщенностью и водного раствора пероксида водорода, и одновременное завершение добавления этих материалов по каплям.

Однако полимеры, полученные в этой реакции, не являются сополимерами, которые содержат малеиновую кислоту в большом количестве и которые имеют много карбоксильных групп в своих молекулах. Кроме того, полученные полимеры содержат большое количество олигомеров с низким молекулярным весом и ухудшают смываемость грязи при использовании в качестве моющих композиций.

Авторы патента (US 5 733 857) использовали опыт и данные ранее упомянутых работ и патентов, а также изучили, какие физические свойства сополимеров на основе малеиновой кислоты важны для повышения моющей способности композиций моющих средств [44].

В результате обнаружили, что важно улучшить способность сополимеров на основе малеиновой кислоты захватывать ионы кальция и диспергируемость глины, а также, что при высоком уровне промывки для удаления грязи бурового раствора важно, чтобы сополимеры на основе малеиновой кислоты имели как постоянную степень стабилизации ионов кальция, так и уровень адсорбции на частицах глины в определенных диапазонах.

Также было обнаружено, что, поскольку при использовании воды, имеющей высокую жесткость, сополимеры на основе малеиновой кислоты, обладающие высокой гелеустойчивостью, становятся нерастворимыми и тем

самым значительно ослабляются их моющие способности, важно снизить гелеустойчивость сополимеров на основе малеиновой кислоты.

Сополимеры на основе малеиновой кислоты, полученные в обычных условиях реакции, как было упомянуто ранее, содержат перекись водорода в высокой концентрации и остаточную малеиновую кислоту в большом количестве. Так же их способности захватывать ионы кальция, диспергируемость глины и гелеустойчивость (которые важны для улучшения моющей способности моющих составов), находятся на низком уровне. Кроме того, постоянная степень стабилизации ионов кальция, уровень адсорбции на частицах глины и желатинизация также являются неудовлетворительными.

В результате изобретения удалось достичь:

создание сополимера на основе малеиновой кислоты, который имеет высокую способность захватывать ионы кальция, хорошую диспергируемость глины и низкую желатинируемость.

– создание моющей композиции, которая имеет высокую моющую способность и хорошо сбалансированную смываемость как грязевой грязи, так и масляной грязи.

– создание сополимера на основе малеиновой кислоты, который имеет постоянную степень стабилизации ионов кальция в предпочтительном диапазоне, хороший уровень адсорбции на глине и низкую желатинируемость.

– предоставить моющую композицию, которая обладает высокой моющей способностью при грязных загрязнениях.

– предоставить способ получения сополимера на основе малеиновой кислоты, в котором количество остаточных мономеров и количество остаточных инициаторов в конце полимеризации невелико, а производительность высока.

В начале определили способности сополимера на основе малеиновой кислоты захватывать ионы кальция и диспергируемость глины. Этот сополимер имеет средневесовую молекулярную массу от 1000 до 100000,

способность захватывать ионы кальция 300 мг или выше в пересчете на карбонат кальция (CaCO_3) и диспергируемость глины 1,2 или выше.

Что касается сополимера на основе малеиновой кислоты, константа степени стабилизации ионов кальция определена на уровне 4,0 или больше, а уровень адсорбции на глине определяется в диапазоне от 20 до 90%.

Способ изобретения получения сополимера на основе малеиновой кислоты включает стадии:

- загрузку материала (А) в реакционный сосуд таким образом, чтобы концентрация материала (А) составляла 35 мас. % или выше, где материал (А) представляет собой малеиновую кислоту или ее соль;

- добавление пероксида водорода в реакционный сосуд после вышеупомянутой стадии загрузки таким образом, чтобы количество пероксида водорода находилось в диапазоне от 3 до 20% от веса материала (А);

- добавление водорастворимого этиленненасыщенного мономера (В) в реакционный сосуд после вышеупомянутой стадии загрузки и в пределах от 30 до 500 минут после начала реакции таким образом, чтобы соотношение (А)/(В) находилось в пределах диапазон мольных соотношений от 95/5 до 5/95, при этом добавление мономера (В) завершается на 10-300 минут позже завершения вышеупомянутой стадии добавления пероксида водорода.

На стадии добавления перекиси водорода предпочтительно, чтобы перекись водорода добавлялась в реакционный сосуд на период от 20 до 170 минут. На стадии добавления мономера предпочтительно, чтобы водорастворимый этиленненасыщенный мономер (В) добавляли в реакционный сосуд за 30-180 минут.

Необходимо чтобы процесс производства дополнительно включал стадию загрузки соединения металла в реакционный сосуд таким образом, чтобы количество ионов поливалентного металла находилось в диапазоне от

0,1 до 100 частей на миллион всего количества реакционной жидкости, содержащейся в реакционном сосуде.

1.3.2 Патент № RU 2 373 228 C1

Патент № RU 2 373 228 C1 относится к способу получения водных растворов сополимеров акриловой и малеиновой кислот и их щелочных или аммонийных солей [39]. Описан способ получения водных растворов сополимеров, включающий основную стадию сополимеризации частично нейтрализованных акриловой и малеиновой кислот в присутствии перекиси водорода в количестве 2-4% от суммарной массы мономеров при температуре 85-105°C в водной среде.

Сополимеризация осуществляют путем постепенного введения в течение 3-6 часов в водный раствор частично нейтрализованной малеиновой кислоты водного раствора перекиси водорода и одновременного постепенного введения водного раствора частично нейтрализованной акриловой кислоты и основания [38]. Далее вводят перекись водорода в течение 30-60 минут, после окончания одновременного введения перекиси водорода и акриловой кислоты, выдерживают реакционную смесь при температуре полимеризации, в течение 35-60 минут, и вводят одновременно персульфат калия или аммония в количестве 0,10-0,15% от суммарной массы мономеров и выдерживают при температуре полимеризации в течение 45-90 минут.

Технический результат – повышение диспергирующей способности получаемых сополимеров.

1.3.3 Патент № US 6 444 771 B1

Изобретение № US 6,444,771 B1 относится к способу получения водного раствора сополимера соли малеинового ангидрида и акриловой кислоты с низким содержанием примесей, который имеет более превосходные характеристики [45].

Обычно сополимеры, используемые для моющих модифицирующих добавок, водоочистных агентов, различных хелатирующих агентов и так

далее, должны иметь высокие возможности как по способности поглощать ионы металлов, так и по диспергируемости глины в присутствии ионов металлов. Таким образом, для удовлетворения этих характеристик были разработаны различные сополимеры малеинового ангидрида и акриловой кислоты. Кроме того, в процессах очистки воды ингибирующая способность ионов щелочноземельных металлов к образованию отложений требуется как важная характеристика, и было признано, что использование традиционно известных сополимеров малеинового ангидрида и акриловой кислоты улучшает ингибирование образования отложений солей кальция.

Однако в случае, когда такие полимеры с улучшенной способностью к поглощению ионов металлов, диспергируемостью глины и ингибированием образования отложений солей кальция используются для моющих модифицирующих добавок, превосходные моющие эффекты проявляются в соответствии с ожиданиями в некоторых регионах, в то время как гигроскопичность и ощущение выстиранной одежды неудовлетворительны в других регионах. Кроме того, существуют проблемы, заключающиеся в том, что такие характеристики, как моющая способность или мягкость волокон после стирки, варьируются в зависимости от регионов, где используются вышеуказанные полимеры.

Авторы изобретения тщательно изучали причины вышеуказанных проблем. В результате обнаружили, что причиной является образование накипи из-за образования нерастворимого соединения (гидроксида магния) из иона магния. Другими словами, они обнаружили, что образование и отложение накипи гидроксида магния плохо влияет на гигроскопичность и ощущение одежды, особенно в регионах с высоким содержанием ионов магния в воде.

Таким образом, авторы изобретения дополнительно обнаружили сополимер, который не только поддерживает обычные уровни эффективности поглощения ионов металлов, диспергируемости глины и ингибирования образования отложений солей кальция, но также находится

на высоком уровне в отношении способность ингибировать образование накипи из соединений магния.

Способ получения водного раствора соли малеиновой кислоты сочли особенно важным и, таким образом, изучили его. В результате обнаружили, что конкретный производственный процесс может дать водный раствор малеиновой соли, который содержит только небольшое количество образующихся примесей, таких как яблочная кислота, и, следовательно, имеет высокую чистоту, и, кроме того, полученный сополимер малеинового ангидрида и акриловой кислоты из такого водного раствора малеиновой соли также содержит лишь небольшое количество примесей, таких как яблочная кислота, и поэтому является сополимером, который проявляет высокую способность поглощать ионы кальция и высокую диспергируемость глины [45].

Таким образом, в результате изобретения удалось предоставить: сополимер малеинового ангидрида и акриловой кислоты, который является превосходным с хорошим балансом характеристик, таких как способность поглощать ионы металлов, диспергируемость глины, ингибирование образования отложений карбоната кальция и гидроксида магния.

Также в результате изобретения представили способ получения водного раствора соли малеиновой кислоты, который содержит только небольшое количество образующихся примесей, таких как яблочная кислота, и поэтому имеет высокую чистоту.

Сополимер малеинового ангидрида и акриловой кислоты характеризуется способностью улавливать ионы магния 210 мг (в пересчете на $Mg(OH)_2$) и способностью ингибировать образование отложений гидроксидом магния, от 30% и более.

Процесс производства сополимера акриловой кислоты и малеинового ангидрида согласно изобретению включает стадию сополимеризации этиленненасыщенных мономеров, включая акриловую кислоту и малеиновый ангидрид, в присутствии инициатора полимеризации, и отличается тем, что

первоначально загружено 50% малеиновой кислоты; степень нейтрализации малеиновой кислоты составляет 70-95% до загрузки инициатора полимеризации; и полученный сополимер акриловой кислоты и малеинового ангидрида имеет степень нейтрализации 50-70% и концентрацию твердого компонента 45% или более в конце полимеризации.

Композиция детергента включает указанный выше сополимер акриловой кислоты и малеинового ангидрида и поверхностно-активное вещество.

Настоящее изобретение может предоставить сополимер малеиновой ангидрида и акриловой кислоты, который содержит 30-70% малеинового ангидрида и 70-30% акриловой кислот и имеет средневесовую молекулярную массу 2000-50000, способность поглощать ионы кальция 400 мг CaCO_3 , диспергируемость глины 0,6 и содержание яблочной кислоты не более 9%.

1.3.4 Патент № US 5 763 553 A

Поликарбоксилатные полимеры широко используются в промышленности и в домашнем хозяйстве. В последние годы они особенно используются в так называемых бесфосфатных детергентах, где поликарбоксилаты вместе с цеолитами эффективно заменяют триполифосфат натрия и другие виды фосфатов, используемые для той же цели [43].

В этой области можно найти множество патентов, охватывающих синтез и применение многочисленных типов поликарбоксилатов. Например, в патенте Германии № DE-OS 22 12 623 описана процедура синтеза сополимера малеиновой и акриловой кислоты путем сополимеризации малеинового ангидрида в бензоле с акриловой кислотой в присутствии пероксида бензоила в качестве инициатора свободнорадикальной реакции [40].

Усовершенствованный способ синтеза сополимера этого типа описан в патентах США № US 2 887 480 где сополимеризацию проводили в водной среде со свободнорадикальным инициатором, таким как пероксибисульфат калия.

Дальнейшие синтетические разработки для этого типа поликарбоксилатов описаны в патенте Германии № DE 31 38 574, где исследовательская группа из компании «BASF AG» разработала современные технические основы синтеза акрилово-малеинового сополимера [42]. Процесс проводят в водной среде в присутствии водорастворимого инициатора (0,5-5% от суммы мономеров) таким образом, чтобы водный раствор дикарбоновой кислоты (например, малеиновой кислоты) одновременно добавляются монокрбоновая мононенасыщенная кислота (такая как акриловая кислота) и инициатор в течение 4-10 часов при 60-150°C.

Компания «BASF AG» и ее исследователи, независимо от патента на синтез поликарбоксилатов акрил-малеиновых сополимеров, в новом патенте № EP 0 025 551 отдельно защищают использование этих сополимеров в качестве ингибиторов образования отложений, то есть связывание ионов Са и Mg из жесткой воды в составе моющих средств.

Американский патент № US 5 763 553 А относится к синтезу и применению сополимера малеиновой и акриловой кислоты с преобладающими малеиновыми мономерными звеньями. Более конкретно, это изобретение позволяет синтез и применение сополимеров малеиновой и акриловой кислоты, в которых массовое соотношение малеиновых остатков в сополимере составляет 60-100%, а содержание остатков акриловой кислоты составляет 0-40%.

Вышеупомянутое соотношение малеиновых и акриловых остатков в сополимере нового типа до сих пор не описано и не заявлено в каком-либо патенте. Это, скорее всего, связано с тем, что условия реакции, описанные в упомянутых патентах на синтез описанных сополимеров, не могут обеспечить сополимеры, описанные в нашем изобретении. А именно, принимая во внимание пониженную реакционную способность малеиновой кислоты и ее щелочных солей в процессах полимеризации или сополимеризации по отношению к акриловой кислоте и ее щелочным солям,

необходимо было выяснить условия реакции, которые обеспечивают достаточную реакционную способность.

В данном изобретении описаны условия реакции, которые позволяют получать малеиновые-акриловые сополимеры с содержанием малеиновых мономерных звеньев 60% или выше. Эти недавно обнаруженные условия реакции включают высокие начальные концентрации малеатов (60-80%), высокое начальное значение pH реакционной среды (9-11), а также повышенную температуру реакции (105-115°C). Последний параметр может быть достигнут при атмосферном давлении из-за высокого содержания твердого вещества в водной реакционной среде.

Чтобы в достаточной степени повысить реакционную способность малеиновой кислоты, необходимо увеличить количество используемого инициатора (перекиси водорода и пероксосоли), что обеспечит удовлетворительную кинетику процесса сополимеризации.

Данное изобретение охватывает промежуточный диапазон между сополимерами акриловой и малеиновой кислоты типа BASF и чистыми гомополимерами-полиmaleатами. Дополнительной ценностью изобретения является тот факт, что использование КОН вместо NaOH в процессе синтеза сополимера дает сополимеры высшего качества. А именно, полученные сополимеры показывают значительное увеличение значений CCDC (CCDC означает способность к диспергированию карбоната кальция).

Еще одна дополнительная ценность изобретения заключается в том, что пероксибисульфат динатрия можно эффективно заменить (с лучшими конечными результатами) другими коммерчески доступными пероксосолями, такими как перкарбонат натрия или перборат натрия (которые, в противном случае, широко используются в составах моющих средств для стирки).

Результатом этого факта стало сокращение инвестиций в исходные материалы, а также сокращение времени, необходимого для получения синтетической партии (с 3 до 6 часов на партию). Таким образом,

изобретение имеет глубокие технико-экономические преимущества в отношении других процедур, раскрытых в научной и патентной литературе.

Сополимеры, полученные ранее описанным методом, обладают лучшими экологическими свойствами по сравнению с другими коммерческими типами акрилово-малеиновых сополимеров. А именно, поскольку малеаты значительно менее токсичны, чем акрилаты, допустимые остатки первых намного выше, чем остатки вторых.

Выводы по литературному обзору:

В результате проведенного литературного обзора можно сделать вывод о том, что модифицирующие добавки: такие как триполифосфат натрия, цеолиты и полиэлектролиты имеют важное значение для моющих средств, однако каждые из них имеют свои преимущества и недостатки, в том числе из-за которых некоторые из них запрещены в ряде передовых стран.

Модифицирующие добавки в основном представляют собой материалы, которые связывают и нейтрализуют негативные эффекты ионов жесткости (кальция и магния), присутствующих в воде или почве. Эти ионы вредны, потому что они пагубно влияют на поверхностно-активные вещества.

Исторически наиболее предпочтительной модифицирующей добавкой является триполифосфат натрия, так как он дешевый, доступный и более эффективный в ряде случаев. Однако его использование ограничено или запрещено в большинстве развитых стран. Основной заменой триполифосфата натрия являются полиэлектролиты.

Наиболее перспективным полиэлектролитом является сополимер акриловой кислоты и малеинового ангидрида, так как он пригоден для большого спектра применений и имеет ряд полезных свойств, например:

- защита от осаждения;
- суспендирующая способность;
- диспергирующая способность;
- применение в качестве технологических добавок и т.д.

Данный сополимер обеспечивает экологически чистую замену распространенному триполифосфату натрия. Так как сополимеры натриевых солей акриловой и малеиновой кислот используют для связывания ионов кальция и магния, содержащихся в воде, то содержание звеньев малеата натрия, имеющих две карбоксилатные группы против одной у звена акрилата натрия, предпочтительно должно быть максимальным. С учетом ярко выраженной тенденции звеньев малеата к чередованию со звеньями акрилата натрия оптимальным представляется эквимолекулярное соотношение мономеров в исходной смеси.

Изучив патентные исследования зарубежных и российских авторов, отметим, что в настоящее время синтез сополимера не является проблемой, однако существует потребность в разработке новых технологичных методов синтеза, обеспечивающих получение сополимеров акриловой и малеиновой кислот с широким диапазоном свойств, полезных на практике.

2. Экспериментальные исследования сополимеризации натриевых солей акриловой и малеиновой кислот

2.1 Исходные вещества

В работе использовали без дополнительной очистки следующие исходные вещества:

- Малеиновый ангидрид (2,5-фурандион) соответствовал ГОСТ 11153-75 с заявленным содержанием основного вещества 99,7%.
- Акриловая кислота (этенкарбоновая кислота или пропенвая кислота) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ соответствовала требованиям ТУ 2431-044-52470175-2012 с заявленным содержанием основного вещества 99%.
- Гидроксид натрия (NaOH) квалификации ч.д.а. соответствовал ГОСТ 4328-77.
- Дистиллированная вода соответствовала требованиям ГОСТ Р 58144-2018.
- Ацетон ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) квалификации ч.д.а. соответствовал ГОСТ 2603-79 с заявленным содержанием основного вещества 99,75%
- Персульфат калия ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) квалификации ч.д.а. соответствовал ГОСТ 4146-74.
- Хлорид натрия (NaCl) квалификации ч.д.а. соответствовал ГОСТ 4233-77.
- Соляная кислота (HCl) квалификации ч.д.а. соответствовал ГОСТ 3118-77.

2.2 Методики проведения экспериментов

2.2.1 Приготовление растворов

Для проведения эксперимента водные растворы малеата и акрилата натрия готовили растворением соответственно малеинового ангидрида и акриловой кислоты в водных растворах гидроксида натрия. Водный раствор малеата натрия получали из:

- 9.8 г малеинового ангидрида;
- 10.2 г воды;
- 15.6 г пятидесятипроцентного водного раствора гидроксида натрия.

Водный раствор акрилата натрия получали из:

- 7.2 г акриловой кислоты;
- 10 г воды;
- 8 г пятидесятипроцентного водного раствора гидроксида натрия.

Водный раствор инициатора - персульфата калия получали из:

- 0.13 г персульфата калия;
- 3 г воды.

2.2.2 Проведение процесса сополимеризации

Сополимеризацию натриевых солей акриловой и малеиновой кислот, взятых в эквимолекулярном соотношении, проводили в водном растворе в присутствии инициатора персульфата калия следующим образом.

В колбу, снабженную обратным холодильником, дозировочным устройством, капилляром для ввода азота и механическим перемешивающим устройством, установленную в термостате, загружали водный раствор малеата натрия и раствор персульфата калия.

Содержимое реактора продували азотом, нагревали до заданной температуры и постепенно, в течение 1-3 часов, в него вводили через дозировочное устройство предварительно полученный водный раствор акрилата натрия. По окончании дозирования раствора акрилата натрия

реакционную смесь выдерживали в течении 1-2 часов при температуре сополимеризации.

Полученный раствор сополимера охлаждали до 20°C, измеряли плотность, динамическую вязкость, рН водного раствора и концентрацию сополимера в нём, определяли характеристическую вязкость сополимера и его диспергирующую способность.

2.3 Характеристики сополимера

2.3.1 Определение плотности раствора сополимера

Плотность раствора сополимера измеряли с помощью ареометра, градуированного единицами плотности с точностью до 0,001 г/см³. Эксперимент проводили три раза для подтверждения точности измерения, путем согласования полученных измерений по относительному стандартному отклонению.

В результате полученные значения удовлетворяли параметрам статистики обработки результатов, и в качестве истинного значения плотности брали среднее от найденных значений.

2.3.2 Определение динамической вязкости раствора сополимера

Динамическую вязкость определяли с использованием вискозиметра Гепплера. Метод определения основан на измерении времени падения шарика в испытуемом растворе.

Динамическую вязкость рассчитывали по формуле (1):

$$\mu = \tau \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot k \quad (1)$$

где τ - время движения шарика между крайними метками, с;

ρ_1 - плотность стального шарика, г/см³;

ρ_2 - пл отность среды, г/см³;

k - постоянная вискозиметра.

2.3.3 Определение характеристической вязкости сополимера

Характеристическую вязкость сополимера в водном растворе определяли в присутствии раствора хлорида натрия, ионную силу которого подбирали равной ионной силе исходного раствора полиэлектролита, и оценивали путём экстраполяции данных вискозиметрии к нулевой концентрации полимера. Результаты исследования представлены в таблице А.1 и на рисунках А.1-А.4 (Приложение А).

2.3.4 Определение рН раствора

Измерения рН водного раствора сополимера проводили на иономере с индикаторным стеклянным электродом и хлорид-серебряным электродом сравнения при 25°C.

2.3.5 Определение концентрации сополимера в растворе

Концентрацию сополимера в растворе определяли гравиметрическим методом, сополимер выделяли из раствора добавлением ацетона.

Концентрацию рассчитывали по формуле (2):

$$C = \frac{m_{\text{сух}}}{m_{\text{пробы}}} \cdot 100\% \quad (2)$$

где $m_{\text{сух}}$ – масса сухой пробы, г;

$m_{\text{пробы}}$ – масса пробы сополимера после окончания сополимеризации.

2.3.6 Определение диспергирующей способности сополимера

Диспергирующую способность определяли методом, который заключается в титровании раствора сополимера раствором ацетата кальция в присутствии карбоната натрия.

Для этого 10 мл 0,1%-го водного раствора сополимера помещали в коническую колбу, добавляли туда 1,0 мл 10%-ного

водного раствора карбоната натрия, 89 мл воды и после тщательного перемешивания титровали водным раствором ацетата кальция с концентрацией 0,25 моль/л до появления устойчивого помутнения. По объему раствора ацетата кальция, пошедшего на титрование, оценивали диспергирующую способность сополимера, выражаемую в мг CaCO₃/г сополимера [39].

Диспергирующую способность рассчитывали по формуле (3):

$$[Д] = \frac{V_{Ca(CH_3COO)_2} \cdot C_{Ca(CH_3COO)_2} \cdot Mr_{CaCO_3}}{m_{сух}} \quad (3)$$

где $V_{Ca(CH_3COO)_2}$ - объем, который потратили на титровании раствора сополимера раствором ацетата кальция, мл;

$C_{Ca(CH_3COO)_2}$ - концентрация ацетата кальция, моль/л;

Mr_{CaCO_3} - молекулярная масса карбоната кальция;

$m_{сух}$ - масса сухой пробы, г.

2.3.7 Определение кислотного числа

Кислотное число определяли методом, который заключается в титровании раствора сополимера раствором соляной кислоты, фиксируя значения удельной электропроводности.

Для этого 50 мл 0,3%-го водного раствора сополимера помещали в коническую колбу и титровали раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л сначала увеличение электропроводности раствора, связанное с тем, что подвижности анионов высших карбоновых кислот ниже подвижности заменяющих их хлорид-ионов, избыток HCl вызывает резкое повышение электропроводности раствора. Результаты исследования представлены в таблице Б.1 (Приложение Б).

Вблизи точки эквивалентности кривая титрования слегка закруглена вследствие обратимости реакции, поэтому при определении точки эквивалентности используются прямолинейные участки на ветвях

кондуктометрической. На рисунке Б.1 представлены результаты (Приложение Б).

Кислотное число рассчитывали по формуле (4):

$$\text{К. Ч.} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot m_{\text{HCl}} \cdot K}{m_{\text{сополимера}}} \quad (4)$$

где V_{HCl} – это объём кислоты, пошедший на титрование, см^3 ;

m_{HCl} – это масса HCl, содержащаяся в 1 см^3 титранта, мг;

K – коэффициент пропорциональности, равный отношению эквивалентов гидроксида калия и соляной кислоты;

$m_{\text{сополимера}}$ – это масса пробы, г.

Вывод по данному разделу:

В данном разделе представлена основа для расчетной части в виде основных формул, характеризующих динамическую вязкость, определяемую с использованием вискозиметра Гепплера, концентрацию сополимера в растворе, определяемую гравиметрическим методом, диспергирующую способность, определяемую методом титрования.

Приведены основные параметры использованных материалов таких как реагенты, приборы применяемых для необходимых промежуточных измерений.

3 Результаты и их обсуждение

3.1 Результат синтеза полимеров при различных условиях

Целевыми параметрами производства водного раствора сополимера натриевых солей акриловой и малеиновой кислот, согласно предложениям производящих его компаний, являются:

- содержание сополимера 38–41%;
- динамическая вязкость раствора 1–4 Па·с;
- водородный показатель pH раствора 8–10.

Задачей данного этапа исследования явился подбор условий ведения процесса сополимеризации, позволяющих приблизиться к таким целевым показателям.

В таблице 4 приведены результаты исследования влияния температуры синтеза в диапазоне 40-60°C на характеристики сополимеров акрилата и малеата натрия.

Таблица 4 – Характеристики растворов сополимеров, полученных при температурах в диапазоне 40-60°C и мольном соотношении мономеров 1:1

Температура синтеза, °С	Время синтеза, ч	Концентрация сополимера, %	К.Ч., мг КОН/г.
50	3	36	183
60	3	36	110
40	3	30	125

Из полученных результатов видно, что значения кислотного числа полученных сополимеров характеризуются большим разбросом.

Разной в кислотных числах вызван, скорее всего, различным значением pH растворов.

Концентрации растворов сополимеров не соответствуют целевым показателям.

В таблице 5 представлены свойства водных растворов сополимеров, полученных в результате ввода раствора инициатора в смесь растворов мономеров. Инициатор добавляли одной порцией, что считали моментом начала реакции.

Таблица 5 – Показатели водных растворов сополимеров, полученных в результате ввода раствора инициатора в смесь растворов мономеров при различных температурах

Температура синтеза, °С	Время синтеза, ч	Концентрация сополимера, %	Плотность, кг/м ³	Вязкость, Па·с
60	1	35	1252*	67,6
50	3	34	1247	24,2
22	24	33	1238	129,3

* определено при 60°С

Как видно из приведенных результатов, полученные растворы характеризуются очень большими значениями динамической вязкости, существенно превышающими целевые параметры.

Это объясняется образованием сополимера с высоким значением средней степени полимеризации (то есть количества мономерных звеньев в макромолекуле сополимера).

Для снижения степени полимеризации в дальнейшем использовали дробную подачу акрилата натрия в реакционную смесь.

Этот прием позволяет снизить концентрацию акрилата натрия в смеси, что способствует снижению скорости сополимеризации и степени полимеризации образующегося сополимера.

В таблице 6 приведены результаты исследования влияния температуры синтеза при мольном соотношении 1:1 в диапазоне 40-60°С на характеристики сополимеров акрилата и малеата натрия.

Данный диапазон температур оптимален для проведения сополимеризации, инициируемой персульфатом калия.

Таблица 6 – Характеристики растворов сополимеров, полученных при температурах в диапазоне 40-60°C и мольном соотношении мономеров 1:1

Температура, °С	Концентрация сополимера, %	Диспергирующая способность, мг CaCO ₃ /г сополимера	Вязкость, Па·с	Плотность, кг/м ³
40	34	256	3,91	1257
50	34	278	2,98	1258
60	32	258	0,89	1239

Из полученных результатов видно, что диспергирующая способность полученных сополимеров характеризуется близкими значениями.

Значения вязкости и концентрации растворов сополимеров близки к целевым показателям, при этом значения вязкости зависят от температуры синтеза.

В таблице 7 представлены результаты изучения влияния дозировки инициатора на свойства сополимера.

Таблица 7 – Характеристики растворов сополимеров, полученных при различной дозировке инициатора

Дозировка инициатора, % к массе мономеров	Температура, °С	Концентрация сополимера, %	Диспергирующая способность, мг CaCO ₃ /г сополимера	Плотность, кг/м ³	Вязкость, Па·с
1,5	50	34	278	1258	2,98
2	50	33	218	1246	2,14

Как видно из полученных результатов, изменение дозировки инициатора от 1,5 до 2% к массе мономеров приводит к некоторому снижению диспергирующей способности сополимера и вязкости его раствора.

Результаты изучения влияния времени дозирования раствора акрилата натрия на характеристики растворов сополимера представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Характеристики растворов сополимеров, полученных при различном времени дозирования раствора акрилата натрия

Время, ч	Температура, °С	Концентрация сополимера, %	Диспергирующая способность, мг CaCO ₃ /г сополимера	Плотность, кг/м ³	Вязкость, Па·с
1	60	31	250	1232	0,73
3	60	33	153	1246	0,97

Как следует из данных таблицы, увеличение времени ввода раствора акрилата натрия с 1 до 3 часов не привело к заметному улучшению характеристик сополимера.

В таблице 9 показаны результаты исследования влияния продолжительности синтеза после ввода акрилата натрия на характеристики растворов сополимеров.

Таблица 9 – Характеристики растворов сополимеров, полученных при различной продолжительности стадии дополимеризации после дробного (в течение 1 часа) ввода раствора акрилата натрия

Время синтеза, ч	Температура, °С	Концентрация сополимера, %	Диспергирующая способность, мг CaCO ₃ /г сополимера	Плотность, кг/м ³	Вязкость, Па·с
2	60	31	250	1232	0,73
4	60	32	256	1239	0,80
6	60	32	258	1241	0,89

Видно, что увеличение продолжительности стадии дополимеризации с 1 до 3 часов способствует повышению показателей получаемого продукта. Дальнейшее увеличение продолжительности синтеза приводит к незначительному росту показателей сополимера.

Приведенные в таблицах 5–9 результаты показывают, что содержание сополимера в полученных растворах составляет от 31 до 34%, что ниже целевого показателя.

Это связано с лимитированием возможности повышения содержания мономеров в рецептуре синтеза из-за ограничений по их растворимости в

воде. Для снижения содержания воды в рецептуре была снижена дозировка раствора инициатора до 0,5% к массе мономеров.

Характеристики растворов полученных сополимеров приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Показатели водных растворов сополимеров, полученных в результате дробного ввода раствора акрилата натрия в смесь растворов малеата натрия и персульфата калия при различных температурах (дозировка $K_2S_2O_8$ 0,5 % к массе мономеров)

Температура синтеза, °С	Время синтеза, ч	Концентрация сополимера, %	Плотность, кг/м ³	Вязкость, Па·с
50	2	40	-	197
70	2	38	1281	6,0

Из полученных результатов следует, что повышение содержания мономеров в исходной смеси и снижение дозировки инициатора закономерно приводят к увеличению степени полимеризации сополимера и, соответственно, резкому повышению вязкости его раствора с превышением целевого показателя по этому параметру.

Повышение температуры синтеза, в свою очередь, является фактором, снижающим степень полимеризации.

В таблице 11 приведены результаты исследования взаимосвязи основных факторов, влияющих на процесс синтеза сополимера акрилата и малеата натрия и на его характеристики.

Таблица 11 – Характеристики растворов сополимеров, полученных при различных температурах в диапазоне 50-90°C

Температура, °С	рН раствора	Концентрация сополимера, %	Характеристическая вязкость сополимера, дл/г	Диспергирующая способность, мг CaCO ₃ /г сополимера
50	8,0	40	0,12	442
70	8,6	38	0,09	409
80	9,0	37	0,12	320
90	10,2	35	0,15	284

Из полученных результатов видно, что диспергирующая способность сополимера уменьшается при увеличении значения рН его раствора, но не зависит от значения характеристической вязкости.

Для подтверждения найденной зависимости определяли диспергирующую способность сополимера, полученного при 50°C, после изменения рН его раствора добавлением раствора гидроксида натрия.

Результаты изучения влияния изменения рН в водном растворе сополимера на его диспергирующую способность представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Значения диспергирующей способности сополимера, полученные при изменении рН его водного раствора

рН раствора	Диспергирующая способность, мг CaCO ₃ /г сополимера
8,0	442
9,1	259
10,0	202
10,2	153

Как следует из данных таблицы 12, величина рН раствора оказывает определяющее влияние на диспергирующую способность сополимера.

Таким образом, проведённые исследования показали, что диспергирующая способность сополимеров натриевых солей акриловой и малеиновой кислот, полученных при их эквимолекулярном соотношении в

исходной смеси, максимальна при значении рН раствора, близком к 8, и не зависит от характеристической вязкости сополимера.

В обобщение результатов проведенных исследований можно заключить, что оптимальными значениями технологических параметров получения раствора сополимера акрилата и малеата натрия концентрацией 31-34%, при которых значения динамической вязкости растворов сополимеров соответствуют заданным, являются:

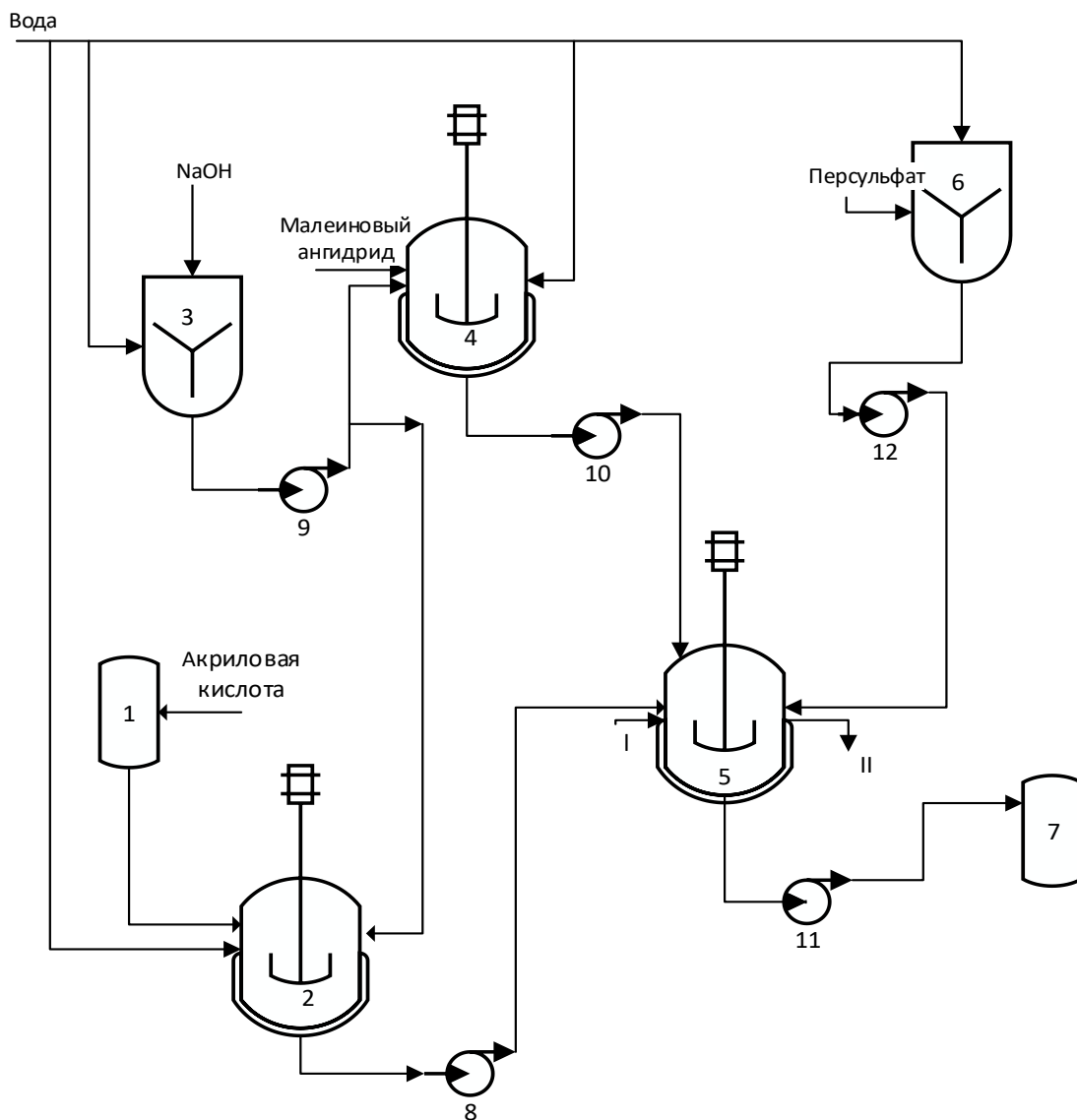
- температура сополимеризации $50 \pm 5^\circ\text{C}$;
- дозировка инициатора 1,5% к массе мономеров;
- продолжительность дозирования раствора акрилата натрия 1 час;
- продолжительность стадии дополимеризации после ввода раствора акрилата натрия от 1 до 3 часов.

3.2 Описание технологической схемы синтеза сополимера акрилата и малеата натрия

Для получения сополимера акрилата и малеата натрия была разработана принципиальная технологическая схема, которая представлена на рисунке 16. Схема состоит из стандартных аппаратов и использует классические соединения, что позволяет добиться необходимых результатов качества сополимера, а также упростить и удешевить производство.

Исходные растворы для сополимеризации готовят в аппаратах с мешалками 2 и 4. Малеиновый ангидрид загружают из тары в аппарат 4, где смешивают с 50%-ным раствором гидроксида натрия из емкости 3 и с расчётным количеством воды. Акриловая кислота из емкости хранения 1 поступает в аппарат 2, где смешивается с необходимым количеством воды и с 50%-ным раствором гидроксидом натрия из емкости 3. Приготовленные растворы из аппаратов 2 и 3 дозируют насосами 10 и 8 соответственно на узел сополимеризации в реактор 5. В реактор из емкости 6 дозируют раствор персульфата калия насосом 12.

Процесс сополимеризации малеата и акрилата натрия протекает в реакторе 5, который снабжен мешалкой с электрическим приводом и водяной рубашкой для поддержания заданной температуры. Время пребывания реакционной массы в реакторе 5 составляет 2-3 часа. Затем раствор сополимера из реактора 5 насосом 11 подают в сборник 7.



1 – емкость для хранения акриловой кислоты, 2 – аппарат с мешалкой для приготовления раствора акрилата натрия, 3 – аппарат с мешалкой для приготовления раствора гидроксида натрия, 4 – аппарат с мешалкой для приготовления раствора малеата натрия, 5 – реактор с мешалкой для сополимеризации, 6 – аппарат с мешалкой для приготовления персульфата калия, 7 – сборник сополимера, 8– 12 насосы

Рисунок 16 – Принципиальная технологическая схема получения сополимера акрилата и малеата натрия

3.3 Расчет материального баланса

Произведем расчет материального баланса для реакций получения продукта трехкомпонентной реакции между малеиновым ангидридом, водой и гидроксидом натрия (рисунок 17). Для этого используем исходные данные по уравнению реакции (таблица 13).

Таблица 13 – Исходные данные для расчета материального баланса малеата натрия.

Компонент	Малеиновый ангидрид	Гидроксид натрия	Звено сополимера акрилата и малеата натрия
Молекулярная масса, кг/кмоль	98	40	254
Количество вещества по уравнению реакции, моль	1	2	1

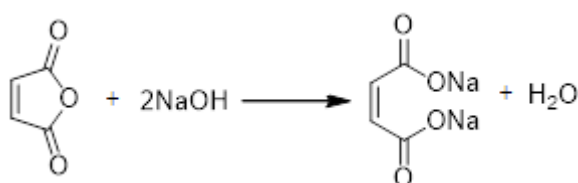


Рисунок 17 - Схема получения малеата натрия

При расчете материального баланса пользуемся следующими установками:

- примем, что выход сополимера малеата натрия равен 100%;
- состав исходной реакционной смеси принимается равным 100%;
- долю каждого компонента в реакционной смеси определяли по

следующей формуле (5):

$$W_{\text{вещества}} = \frac{m_i}{\sum m_i} \cdot 100\% \quad (5)$$

где $W_{\text{вещества}}$ - массовое содержание вещества во всей смеси, %;

m_i - масса отдельно взятого вещества, кг.

Рассчитаем массу малеинового ангидрида:

$$m_{MA} = 400 \cdot \frac{98}{254} = 154.3 \text{ кг}$$

Рассчитаем необходимое количество гидроксида натрия для омыления малеинового ангидрида:

$$m_{NaOH} = 154.3 \cdot \frac{40}{98} = 63 \text{ кг}$$

$$m_{NaOH} = 63 \cdot 2 = 126 \text{ кг}$$

Рассчитаем необходимое количество воды для образования пятидесятипроцентного водного раствора гидроксида:

$$m_{\text{раст}} = \frac{126}{0.5} = 252 \text{ кг}$$

$$m_{H_2O} = 252 - 126 = 126 \text{ кг}$$

Рассчитаем необходимое количество воды для растворения малеата натрия:

$$m_{H_2O} = \frac{154.3 \cdot 10.2}{9.8} = 160.6 \text{ кг}$$

Рассчитаем массовую долю каждого компонента в реакционной смеси:

$$W_{MA} = \frac{154.3}{566.9} \cdot 100\% = 27.2 \%$$

$$W_{H_2O} = \frac{126 + 160.6}{566.9} \cdot 100\% = 18.2 + 41.2 = 50.6 \%$$

$$W_{NaOH} = \frac{126}{566.9} \cdot 100\% = 22.2 \%$$

Материальный баланс получения малеата натрия имеет следующий вид (таблица 14).

Таблица 14 - Материальный баланс процесса получения раствора малеата натрия

Приход			Расход		
Вещество	Масса, кг	W, %	Вещество	Масса, кг	W, %
Малеиновый ангидрид	154.3	27.2	Малеат натрия	251.9	44.4
Вода	160.6	28.4	Вода	315.0	55.6
<i>Раствор гидроксида натрия, в т.ч.</i>					
Гидроксид натрия	126	22.2			
Вода	126	22.2			
Итого	566.9	100		566.9	100

Произведем расчет материального баланса для реакций получения продукта трехкомпонентной реакции между акриловой кислотой и гидроксидом натрия (рисунок 18). Для этого используем исходные данные по уравнению реакции (таблица 15).

Таблица 15 – Исходные данные для расчета материального баланса акрилата натрия.

Компонент	Акриловая кислота	Гидроксид натрия	Звено сополимера акрилата и малеата натрия
Молекулярная масса, кг/кмоль	72	40	254
Количество вещества по уравнению реакции, моль	1	1	1

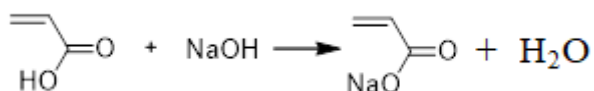


Рисунок 18 - Схема получения акрилата натрия

При расчете материального баланса пользуемся следующими установками:

- примем, что выход сополимера акрилата натрия равен 100%;
- примем, что конверсия акрилата натрия равна 100%;
- состав исходной реакционной смеси принимается равным 100%.;
- долю каждого компонента в реакционной смеси определяли по следующей формуле (5).

Рассчитаем массу акриловой кислоты:

$$m_{\text{АК}} = 400 \cdot \frac{72}{254} = 113.4 \text{ кг}$$

Рассчитаем необходимое количество гидроксида натрия для омыления малеинового ангидрида:

$$m_{\text{NaOH}} = 113.4 \cdot \frac{40}{72} = 63 \text{ кг}$$

Рассчитаем необходимое количество воды для образования пятидесятипроцентного водного раствора гидроксида:

$$m_{\text{раст}} = \frac{63}{0.5} = 126 \text{ кг}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 126 - 63 = 63 \text{ кг}$$

Рассчитаем необходимое количество воды для растворения акрилата натрия

$$m_{H_2O} = \frac{113.4 \cdot 10}{7.2} = 157.5 \text{ кг}$$

Рассчитаем массовую долю каждого компонента в реакционной смеси:

$$W_{AK} = \frac{113.4}{396.9} \cdot 100\% = 28.5\%$$

$$W_{H_2O} = \frac{157.5 + 63}{396.9} \cdot 100\% = 39.7 + 15.9 = 55.6\%$$

$$W_{NaOH} = \frac{63}{396.9} \cdot 100\% = 15.9\%$$

Материальный баланс получения малеата натрия имеет следующий вид (таблица 16).

Таблица 16 - Материальный баланс процесса получения раствора акрилата натрия

Приход			Расход		
Вещество	Масса, кг	W, %	Вещество	Масса, кг	W, %
Акриловая кислота	113.4	28.5	Акрилат натрия	148.0	37.3
Вода	157.5	39.7	Вода	248.9	62.7
<i>Раствор гидроксида натрия, в.ч.</i>					
Гидроксид натрия	63	15.9			
Вода	63	15.9			
Итого	396.9	100		396.9	100

Произведем расчет материального баланса для реакций получения сополимера акрилата натрия и малеата натрия, инициированной персульфатом калия (рисунок 19). Для этого используем полученные данные в ходе исследования (таблица 17)

Таблица 17 – Исходные данные для расчета материального баланса сополимера акрилата и малеата натрия.

Компонент	Малеат натрия	Акрилат натрия	Персульфат калия	Звено сополимера акрилата и малеата натрия
Молекулярная масса, кг/кмоль	160	94	238	254
Количество вещества по уравнению реакции, моль	1	1	1	1



Рисунок 19 - Схема получения сополимера акрилата и малеата натрия

При расчете материального баланса пользуемся следующими установками:

- сополимеризацию натриевых солей акриловой и малеиновой кислот, взятых в эквимолекулярном соотношении, проводили в водном растворе;
- состав исходной реакционной смеси принимается равным 100%;
- долю каждого компонента в реакционной смеси определяли по следующей формуле (5).

Рассчитаем необходимое количество персульфата калия:

$$m_{K_2S_2O_8} = (251.9 + 148.0) \cdot 0.015 = 6.0 \text{ кг}$$

Рассчитаем необходимое количество воды для растворения персульфата калия:

$$m_{H_2O} = \frac{6.0 \cdot 3}{0.13} = 138.5 \text{ кг}$$

Рассчитаем массовую долю каждого компонента в реакционной смеси:

$$W_{\text{малеат натрия}} = \frac{251.9}{1108.3} \cdot 100\% = 22.7 \%$$

$$W_{H_2O} = \frac{315.0 + 248.9 + 138.5}{1108.3} \cdot 100\% = 28.4 + 22.5 + 12.5 = 63.4 \%$$

$$W_{\text{акрилат натрия}} = \frac{148.0}{1108.3} \cdot 100\% = 13.4\%$$

$$W_{K_2S_2O_8} = \frac{6.0}{1108.3} \cdot 100\% = 0.5 \%$$

Материальный баланс получения сополимера малеата и акрилата натрия имеет следующий вид (таблица 18).

Таблица 18 – Материальный баланс процесса сополимеризации натриевых солей акриловой и малеиновой кислоты

Приход			Расход		
Компонент	м, кг	%	Компонент	м, кг	%
<i>Раствор малеата натрия, в т.ч.:</i>			Сополимер	405.9	36.6
Малеат натрия	251.9	22.7	Вода	702.4	63.4
Вода	315.0	28.4			
<i>Раствор акрилата натрия, в т.ч.:</i>					
Акрилат натрия	148.0	13.4			
Вода	248.9	22.5			
<i>Раствор персульфата калия, в т.ч.:</i>					
Персульфат калия	6.0	0.5			
Вода	138.5	12.5			
Всего	1108.3	100	Всего	1108.3	100

Выводы по данному разделу:

В заключении результатов проведенных исследований можно отметить, что оптимальными значениями технологических параметров получения сополимера являются температура $50\pm 5^\circ\text{C}$, дозировка инициатора 1,5% к массе мономеров, продолжительность дозирования раствора акрилата натрия 1 час, продолжительность стадии дополимеризации после ввода раствора акрилата натрия от 1 до 3 часов. Диспергирующая способность сополимеров акриловой и малеиновой кислот, полученных при их эквимолекулярном соотношении в исходной смеси, максимальна при значении pH раствора, близком к 8, и снижается при его увеличении.

Представлена принципиальная технологическая схема получения сополимера акрилата и малеата натрия, согласно которой основной процесс сополимеризации протекает в реакторе, снабженном мешалкой и водяной рубашкой.

Заключение

Изучение процессов и методов, связанных с синтезом сополимера натриевой соли акриловой и малеиновой кислот, в настоящее время является важной задачей. Данное соединение является хорошей альтернативой для основных модифицирующих добавок, над которыми оно имеет доказанное преимущество.

В результате проведенного анализа полученных данных подтверждено, что основные факторы влияют на ведение процесса синтеза.

Достигнута поставленная цель: разработка технологии получения натриевой соли сополимера акриловой и малеиновой кислот, для достижения которой осуществлены сформулированные задачи.

Проведен анализ научно-технической литературы в сфере получения и использования натриевой соли сополимера акриловой и малеиновой кислот. В заключении сделан вывод о том, что модифицирующие добавки, такие как триполифосфат натрия, цеолиты и полиэлектролиты имеют важное значение для моющих средств, однако каждые из них имеют свои преимущества и недостатки, в том числе из-за которых некоторые из них запрещены в ряде передовых стран. Наиболее перспективным полиэлектролитом является сополимер акриловой кислоты и малеинового ангидрида, так как он пригоден для большого спектра применений и имеет ряд полезных свойств. В результате синтеза с выбранными полимеризационными добавками, данный сополимер обеспечивает экологически чистую замену распространенному триполифосфату натрия.

Приведены основные параметры использованных материалов, таких как реагенты, приборы, применяемые для необходимых промежуточных измерений. Представлена основа для расчетной части в виде основных формул, характеризующих динамическую вязкость, определяемую с использованием вискозиметра Геплера, концентрацию сополимера в растворе, определяемую гравиметрическим методом, диспергирующую

способность, определяемую методом титрования. Выполнен ряд практических экспериментов, связанных с синтезом сополимера, а также изучено влияние различных факторов на процесс синтеза. Определены значения показателей плотности, вязкости и концентрации растворов, характеристической вязкости, и диспергирующей способности образцов сополимера.

Предложена технология получения натриевой соли сополимера акриловой и малеиновой кислот в присутствии персульфата калия в качестве инициатора. Оптимальными значениями технологических параметров получения сополимера являются температура $50 \pm 5^\circ\text{C}$, дозировка инициатора 1,5% к массе мономеров, продолжительность дозирования раствора акрилата натрия 1 час, продолжительность стадии дополимеризации после ввода раствора акрилата натрия от 1 до 3 часов. Диспергирующая способность сополимеров акриловой и малеиновой кислот, полученных при их эквимолекулярном соотношении в исходной смеси, максимальна при значении pH раствора, близком к 8, и снижается при его увеличении. Представлена принципиальная технологическая схема получения сополимера акрилата и малеата натрия, согласно которой основной процесс сополимеризации протекает в реакторе, снабженном мешалкой и водяной рубашкой. Данная схема является основой для разработки полноценной технологической схемы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Alsabagh A. M., El-din M. R., Morsi R. E., Elsabee M. Z. Styrene-maleic anhydride copolymer esters as flow improvers of waxy crude oil // *Petroleum Science and Engineering*. – 2009. – № 3–4 (65). – p. 139–146.
2. Bahadır K. R. Synthesis and characterization of acrylic acid-maleic anhydride copolymers and their use in water borne paints: *polymer Science and Technology: Diss...* / Technische University Istanbul, 2014.
3. Bauers F. L., Pontjens T. O. Melt modification of poly (styrene-co-maleic anhydride) with alcohols in the presence of 1,3-oxazolines // *Polymer Science*. – 1999. –v.38. – p. 1222–1231.
4. Boztug A. S., Basan G. Y. The modification and characterization of maleic anhydride-styrene-methyl metacrylate terpolymer by poly (ethylene adipate) // *Molecular Structure*. – 2007. – v. 830. – p. 126–130.
5. Can H. K., Dogjahu A. L., Rzaev Z. M., Uner H. G. Synthesis, characterization, and antitumor activity of Poly (maleic anhydride-co-vinyl acetate-co-acrylic acid) // *Applied Polymer Science*. – 2006. – v. 100. – p. 3425–3432.
6. Can H. K., Rzaev Z. M. H-Bonding effect in radical termopolymerization of maleic anhydride, acrylic acid (methyl acrylate) and vinyl acetate // *Hacettepe J. Biol & Chem*. – 2012. – v.40. – p. 427–443.
7. Chen D. Y., Charles Q. Q., Xiaoqun O. L. Aqueous polymerization of maleic acid and cross-linking of cotton cellulose by poly (maleic acid) // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2005. v. 900. – p. 7921–7927.
8. Chen Z. P. Polyacrylamide and its derivatives for oil recovery: *Diss. ... Doctor of Philosophy / Missouri University of Science and Technology*, 2016.
9. Dutta S. D., Patel D. K. Functional cellulose-based hydrogels as extracellular matrices for tissue engineering// *Biological Engineering*. – 2019. v.0. – p. 1–19.

10. Günbas I.D. Water-borne, functional coatings from maleic anhydride-containing copolymers: chemistry and phase behavior: Diss. ... Doctor of Philosophy / Technische Universiteit Eindhoven, 2012 - 154 p.
11. Hatice C. K., Kaplan R. Z., Guner A. L. Hydrogen (H)-complex formation of maleic anhydride-acrylic acid (methyl acrylate) monomer system // *Molecular Liquids*. – 2004. – v.111. – p. 77–84.
12. Kang H. L., Ruigang H. Y. Graft modification of cellulose : Methods , properties and applications // *Polymer*. – 2015. – p. 1–16.
13. Karakus G. E., Abdulilah G. A. Synthesis, structural characterization, and antiproliferative/cytotoxic effects of a novel modified poly(maleic anhydride-co-vinyl acetate)/doxorubicin conjugate // *Polymer Bulletin*. –2016. – v.74. – p. 2159 – 2184.
14. Karakus G. K., Hatice S. A. Synthesis , structural characterization , thermal behavior and cytotoxic/antiproliferative activity assessments of poly (maleic anhydride-alt-acrylic acid)/hydroxyurea polymer/drug conjugate // *Molecular Structure*. – 2020. – v.1210. – p. 127989.
15. Laurent J. B., De Buzzaccarini F. D., Clerck K. D., Hugo R. L. Laundry Cleaning of Textiles // *Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces*. – 2007. – v.1. – p. 57–102.
16. Liang T. Y., Kelu Z. T., Tao J. B. Synthesis of a low-molecular-weight copolymer by maleic acid and acrylic acid and its application for the functional modification of cellulose // *Cellulose*. – 2020. – v.27 – p. 5665 – 5675.
17. Liang T. Y., Khao T. L., Yan J. B. High strength retention of cellulose fibers crosslinking with synthesized low-molecular-weight copolymers of itaconic acid and acrylic acid // *Cellulose*. – 2020. – v.28 – p.1–12.
18. Liu S. L., Wang Z. G. Synthesis of sodium salt of poly(acrylic acid-maleic anhydride) dispersant and in 75% thifensulfuron WDG application // *Advanced Materials Research*. – 2012. – v.550–553 – p. 873–876.
19. Lowe A. B. One-shot RAFT method for water-phase synthesis of phase-combustion acid-hydroxybutyrate co-products // *Polymer Chemistry*. – 2013. – v.7

– p.10.

20. Luo M. L., Huang H. J., Zhang C. Z., Xiong H. R., Lian C. H. Cellulose-Based Absorbent Production from Bacterial Cellulose and Acrylic Acid: Synthesis and Performance // *Polymers*. –2018. – v.10 – p. 702.

21. Membrak G. A., Grow F. L. Pervaporation for separating benzene/cyclohexane mixture by p(aa-ma) copolymer membranes // *Polymer Science*. – 2011. – v.29. – p. 288–295.

22. Musa O. M. Application of maleic anhydride-based materials. USA, Springer. – 2016. –p. 577–628.

23. Nasirtabrizi M. H., Ziaei Z. M., Jadid A. P., Leila Z. R. Synthesis and chemical modification of maleic anhydride copolymers with phthalimide groups // *Industrial Chemistry*. – 2013 – v. 4. –p. 11.

24. Nieuwhof P. K., Marcelis A. M., Sudho E. P. Side-chain liquid-crystalline polymers from the alternating copolymerization of maleic anhydride and 1-olefins carrying biphenyl mesogens // *Macromolecules*. – 1999. – v.32 – p. 1398–1406.

25. N. T. de Oude. *The Handbook of Environmental Chemistry*. New York, Springer-Verlag Berlin Heidelberg –1993. – p.

26. Qiao X. Synthesis of silica-polymer hybrid particles via controlled radical polymerization in aqueous dispersed media : *Polymers : Diss ... Doctor of Philosophy / Université Claude Bernard*, 2013.

27. Sandler S., Karo W. *Polymer Syntheses*. USA, Academic Press. – 1993 – p. 421–427.

28. Tuzcu K. N., Gulderen H. T. Synthesis, characterization and in vitro antibacterial assessments of a novel modified poly[maleic anhydride- alt -acrylic acid]/acriflavine conjugate // *Polymer Bulletin*. – 2014. – v.71 – p. 2903–2921.

29. Vaccaro A. M., Massimo G. K. Characterization of colloidal polymer particles through stability ratio measurements // *Elsevier*. – 2005. – v. 46 – p. 1157 – 1167.

30. Wang K. H., Wei X. P., Ping G. H., Chao Y. F. Fluorescent polymer

made from chemical modification of poly (styrene-co-maleic anhydride) // *Reactive & Functional Polymer*. – 2002. – v.52 – p. 143 – 148.

31. Xiaofeng Y. Q., Bing C. Y. Aqueous ultrasonic synthesis method of maleic anhydride/ α -arene copolymer // 2021. Т. 12. № 19. p. 1–9.

32. Yang M. L., Botian G. H., Xiaoi L. T. Poly(maleic anhydride-co-acrylic acid)/poly(ethylene glycol) hydrogels with pH- and ionic-strength-responses // *Polymer Science*. – 2010. – v. 28 – p. 951–959.

33. Yuzhai C. Y., Xiaofeng E. E. Laishanxuan-internal combustion acid common diameter compound and its preparation method // 2016.

34. Zahlan H. S., Waseem S. A., Radwan A. G., Naser K. M. Synthesis of poly (citric acid-co-glycerol) and its application as an inhibitor of CaCO₃ deposition // *Materials*. – 2019. – p. 1–17.

35. Zhu L. Y., Zhuan L. F., Wei G. Y., Baoku X. Y. Amphiphilic graft copolymers based on ultrahigh molecular weight poly (styrene-alt-maleic anhydride) with poly (ethylene glycol) side chains for surface modification of polyethersulfone membranes // *European Polymer*. – 2008. – v. 44 – p. 1907–1914.

36. Пат. 406804987 Республика Беларусь, МПК С 08 F 240/00 Малеинизация углеводородных полимеров [Текст] /Мардыкин В.П., Костюк С. В., Гапонюк Л. В., Мильчанина Т. Л., Капуцкий Ф. Н. - №20000892; заявл. 18.06.1992; опубл. 10.04.1996. С. 11–16.

37. Пат. 2509788 Российская федерация, МПК С 09 С 1/02, С01F11/18 Способ получения осажденного карбоната кальция с применением полимера с низким зарядом, содержащим акрилат или малеинат [Текст] / Гейн П. А., Бюри М. С., Поль М. И. - № 2011109185/05; заявл. 4.08.2009; опубл. 20.03.2014 Бюл. № 19 (02). С. 1 – 4.

38. Пат. 2649144 Российская федерация, МПК С 08 F 220/06 (2006.01), С08F 222/02. Способ получения суперабсорбента для водоочистки [Текст] /Файзуллина Н. Р., Абдрашитов Я. М., Шаповалов В. Д., Степанова Л. Ю. - № 2016150806; заявл. 22.12.2016; опубл. 30.03.2018 Бюл. № 10. С. 1–6.

39. Пат. 2373228 Российская федерация, МПК С 08 F 220/06 (2006.01), C08F 222/02. Способ получения водных растворов сополимеров [Текст] / Шварева Г. Н., Сухотин А. Е., Кумакшева А. К., Герасимов М.Г, Малолеткин А.И., Пронченко В.Н., Степанова Л. В., Константинова Е. И. - №2008130449/04; заявл. 22.07.2008; опубл. 20.11.2009 Бюл. № 32 – С.267-268.
40. Пат. 0404377 США, МПК С 08 F 222/06. Water soluble copolymers of maleic anhydride/ Colombo P. K., Saronno V. G. 1990.
41. Пат. 3635915 США, МПК С 08 F 15/36. Copolymers f maleic acid and acrylic acid / Gale H. J., Donald J. O. 1972.
42. Пат.5135677 США, МПК С 02 F 5/10. Process for producing acid-type maleic acid polymer and water-treating agent and detergent addive containing said polymer / Yamaguchi S. H.1990.
43. Пат. 5763553 США, МПК С 08 F 36/04. Proceduree for manufacturing and application of novel polycarboxilate types / Schofer P. E., Fish R. D.1998.
44. Пат.599366 США, МПК С 02 F 5/10. Maleic acid based copolymer and its production process and use / Yamaguchi S. H., Tsuboi K. A., Irie Y. H.1998.
45. Пат. 985690 США, МПК С 08 F 220/06. Acrylic acid-maleic acid copolymer (or its salt), its production process and use, and production process for aqueous maleic salt solution with low impurity content / Yamaguchi S. Y., Maeda Y. I., Ishida T. O.2002.

Приложение А

Экспериментальные данные приведённой вязкости от концентрации водного раствора сополимера при различных температурах раствором NaCl

Таблица А.1 - Экспериментальные данные

Температура синтеза, °С	η_1	η_2	η_3	η_4
50	0,70	0,36	0,19	0,12
70	0,48	0,23	0,16	0,10
80	0,86	0,50	0,37	0,29
90	0,12	0,05	0,03	0,02

Строим графики зависимости приведённой вязкости от концентрации раствора сополимера при различной температуре.

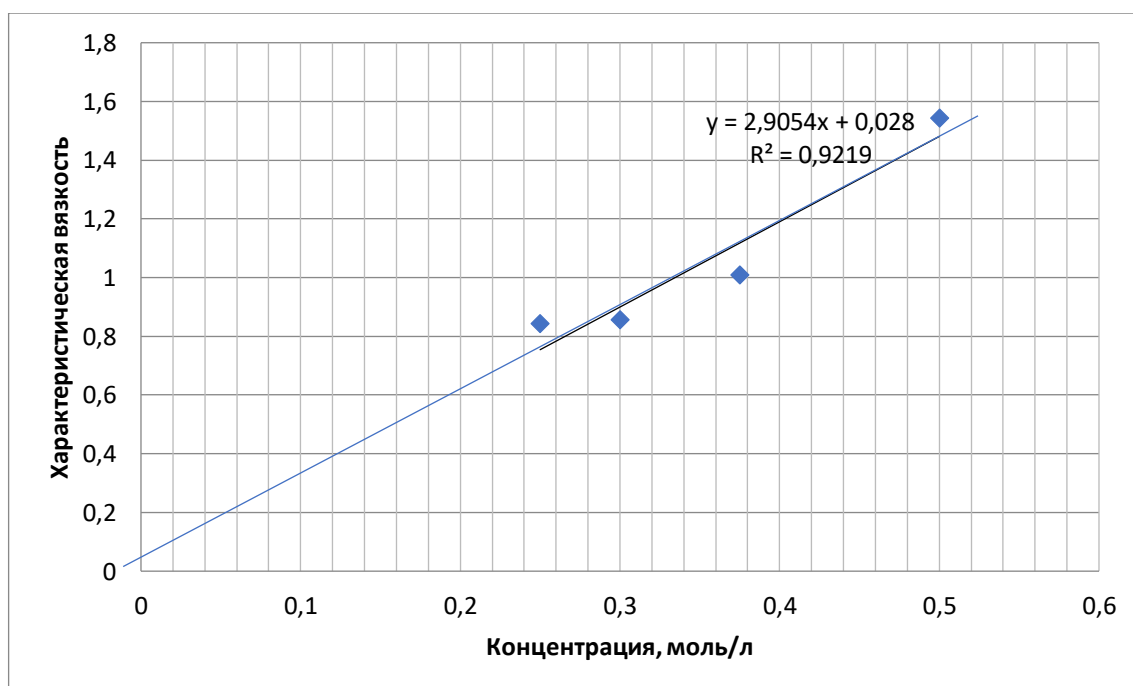


Рисунок А.1 - Экспериментальные данные приведённой вязкости от концентрации водного раствора сополимера при температуре синтеза 50°C

Продолжение Приложения А

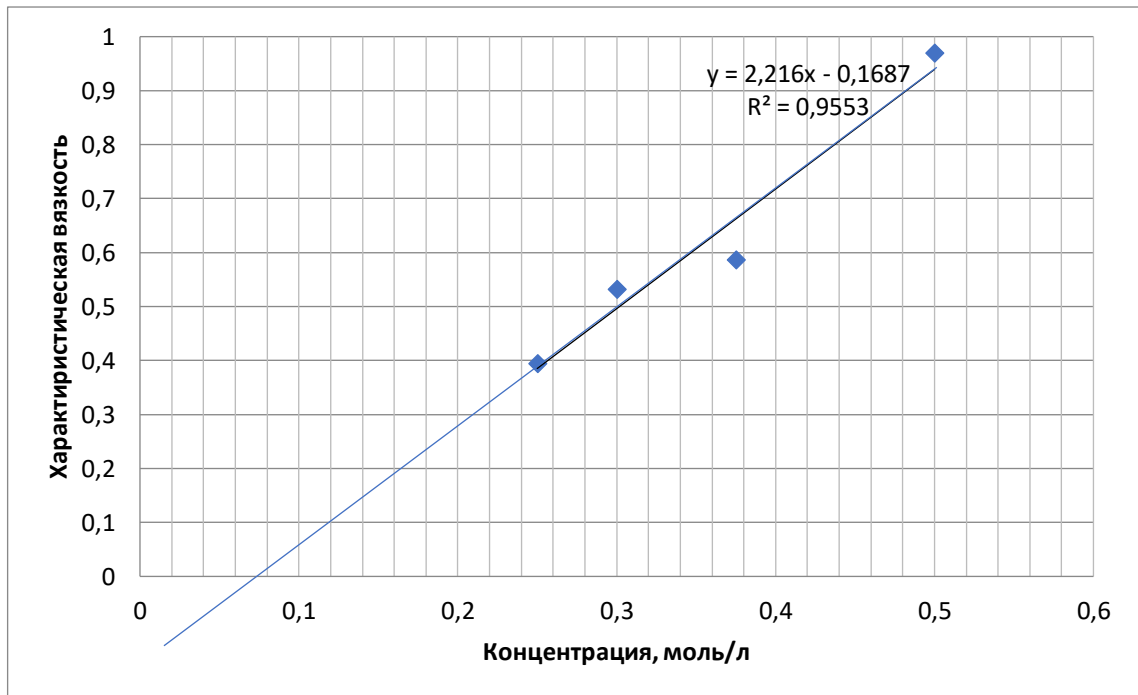


Рисунок А.2 - Экспериментальные данные приведённой вязкости от концентрации водного раствора сополимера при температуре синтеза 70°C

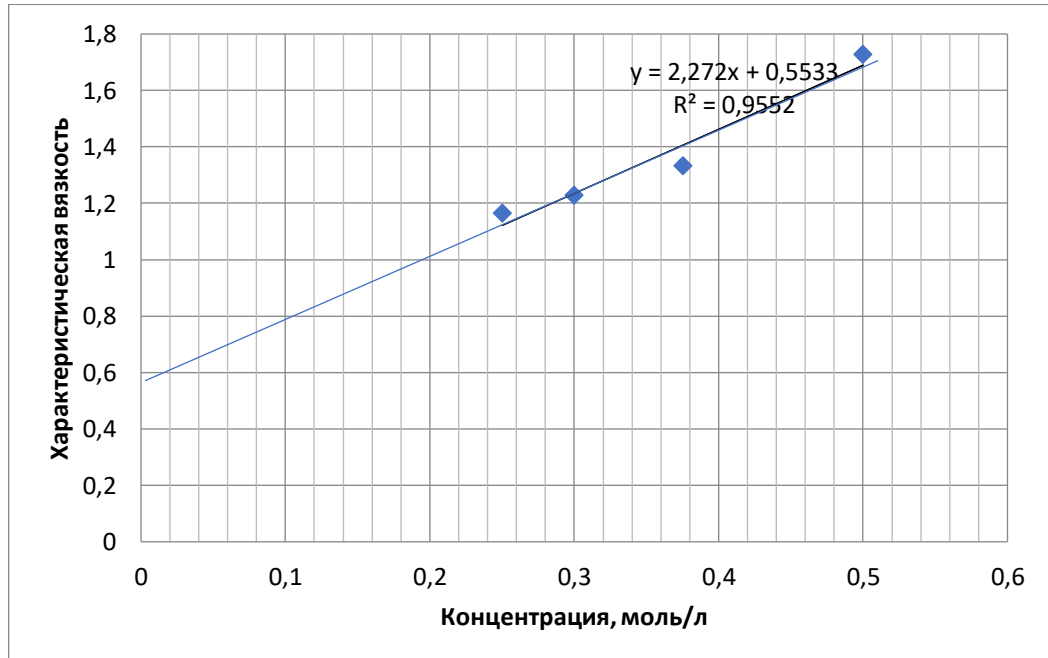


Рисунок А.3 - Экспериментальные данные приведённой вязкости от концентрации водного раствора сополимера при температуре синтеза 80°C

Продолжение Приложения А

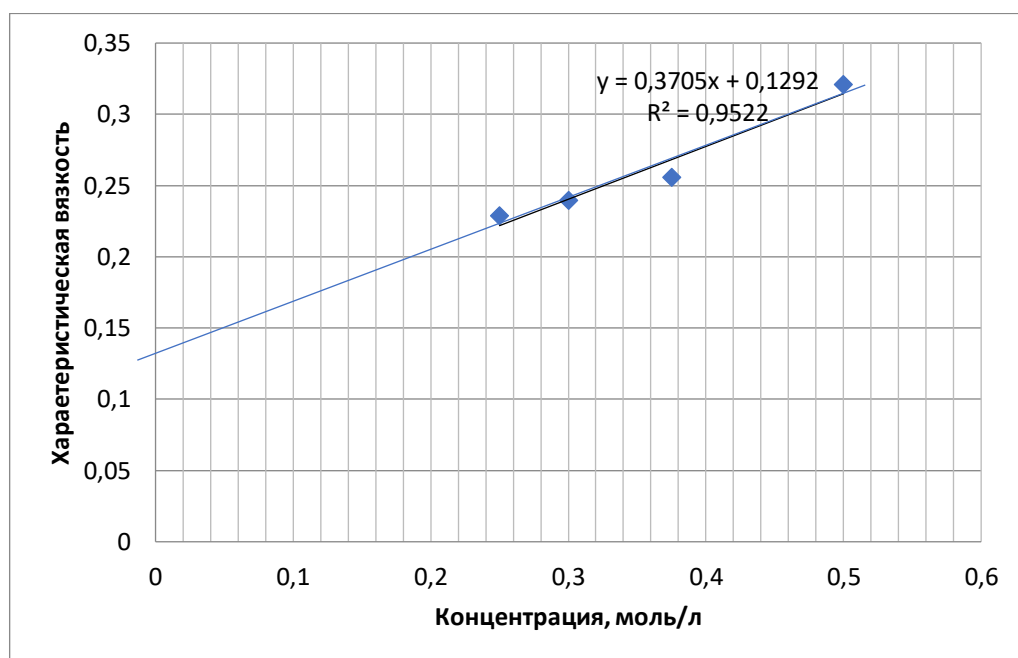


Рисунок А.4 - Экспериментальные данные приведённой вязкости от концентрации водного раствора сополимера при температуре синтеза 90°C

Приложение Б

Экспериментальные данные кондуктометрического титрования водных растворов сополимера соляной кислотой

Таблица Б.1 - Экспериментальные данные

Загрузка при 50°C		Загрузка при 60°C		Загрузка при 40°C	
V, мл	κ мСм/см	V, мл	κ мСм/см	V, мл	κ мСм/см
0	3.470	0	2.060	0	1.804
1	3.600	1	2.160	1	1.887
2	3.690	2	2.240	2	1.954
3	3.750	3	2.300	3	1.991
4	3.800	4	2.350	4	2.030
5	3.840	5	2.380	5	2.060
6	3.870	6	2.440	6	2.090
7	3.900	7	2.480	7	2.120
8	3.930	8	2.550	8	2.140
9	3.950	9	2.600	9	2.170
10	3.970	10	2.710	10	2.190
11	3.990	11	2.980	11	2.230
12	4.010	12	3.520	14	2.630
13	4.030	13	4.000	17	2.730
14	4.050	14	4.580	19	3.260
15	4.070	15	5.130	21	3.860

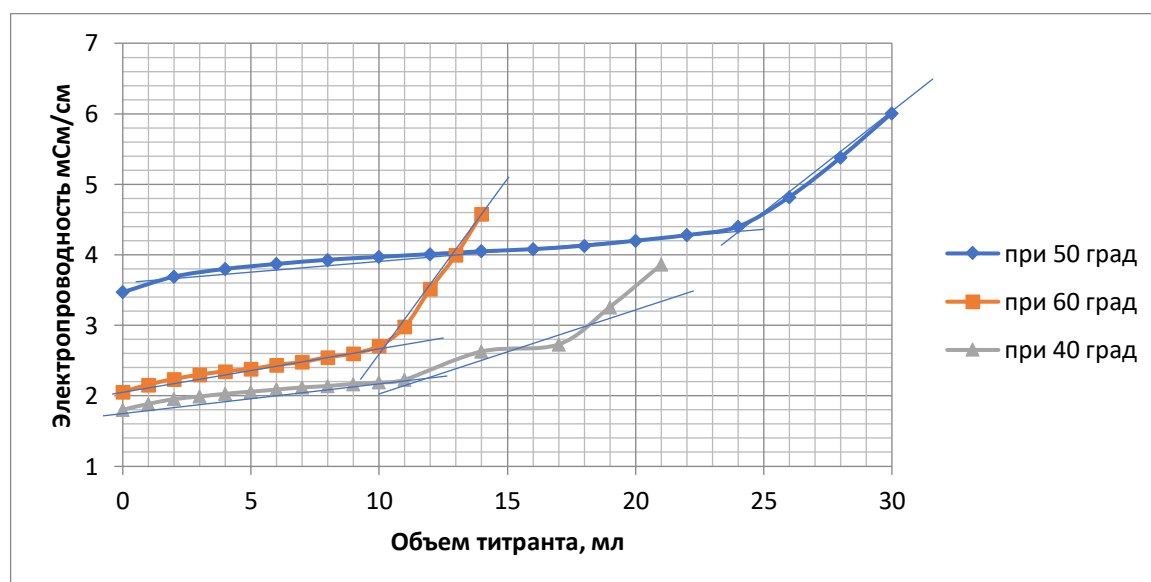


Рисунок Б.1 - График зависимости электропроводности от объема титранта