

**ТЕХНОЛОГІЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН,
ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ НАФТИ ТА ГАЗУ**М. М. Ларук¹, А. І. Гладій¹, Ф. І. Цюпко¹, І. П. Полужин¹, З. М. Ільницький²¹Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії²Науково-виробнича компанія “Галичина” (м. Дрогобич)
mlaruk64@gmail.com**ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІКАРБОКСИЛАТІВ ЯК ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ
ТА МЕТОДИ ЇХ ОДЕРЖАННЯ (ОГЛЯД)**<https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.078>

Розглянуто можливість застосування полікарбоксилатів на основі (полі)алкіленокси(мет)акрилатів як антикорозійних додатків та речовин з антискалантними властивостями. Наведено огляд літературних джерел щодо методів синтезу та модифікації полікарбоксилатів. Встановлено, що найперспективнішим методом одержання (мет)акрилових мономерів із боковими поліоксиполімерними фрагментами та віддаленою карбоксильною групою відносно полімерного ланцюга є ацилювання гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилатів фталевим або малеїновим ангідридом без розчинника з використанням основних каталізаторів.

Ключові слова: полікарбоксилати, розгалужені полімери, карбоксилвмісні мономери, інгібітори корозії, антискаланти.

Вступ

Одержання дендритних і розгалужених полімерів привело до створення макромолекулярних структур нової архітектури – так званих “гребеневих” полімерів із незвичними властивостями, зокрема, підвищеною здатністю до самоорганізації. Серед них особливу увагу привертають полікарбоксилати (ПК) – полімери на основі карбоксилвмісних мономерів із карбоксильними групами, що безпосередньо не прив’язані до аліфатичного полімерного ланцюга. Наявність реакційноздатних і стерично неекранованих карбоксильних груп у будові ПК приводить до зміни їх фізико-хімічних властивостей та розширює області практичного застосування. Вони вже застосовуються як суперпластифікатори бетону [1–5], як деемульгатори для зневоднення нафти [6–9] і є перспективними як антикорозійні консерванти для сталі та інгібітори солевідкладень у нафтопроводах, оскільки під час видобутку та транспортування нафти у трубопроводах можуть відкладатися асфальтосмолопарафінові речовини та солі, а попутні пластові води спричиняють корозію нафтопроводів. Саме для запобігання цим явищам використовують

антикорозійні добавки та антискаланти – речовини, які не дають нашаруватись малорозчинним сполукам та диспергують і руйнують вже утворені відкладення.

Метою нашої роботи був огляд даних літератури із застосування полікарбоксилатів як інгібіторів корозії та солевідкладень, а також методів синтезу мономерів для їх одержання.

Матеріали та методи досліджень**1. Застосування полікарбоксилатів
для захисту від корозії**

За механізмом дії відомі чотири класи інгібіторів корозії: пасивуючі (анодні), катодні, парофазові (леткі) і плівкоутворюючі [10]. Для захисту анаеробного середовища нафтових, газоконденсатних і газовидобувних трубопроводів переважно використовують плівкоутворюючі інгібітори корозії на основі полімерних сполук. Найвідомішими з них є полікарбоксилати, що за природою є слабкими кислотними поліелектролітами – поліакрилова кислота, полімалеїнова кислота, похідні акрилової кислоти тощо. Автори [11] встановили, що аніонні полімери з карбоксильними групами мають антикорозійні

властивості. Інгибування корозії цинку у лужному середовищі за присутності в розчині поліметакрилової кислоти і кополімеру малеїнової кислоти та стиролу досліджено в роботі [12]. Механізм антикорозійної дії таких сполук спробували пояснити Шехтер і Крейн [13], які передбачають, що слабкі карбонові кислоти утворюють хемосорбційні покриття на негативно заряджених катодних ділянках металу (рис. 1). Ці комплекси екранують поверхню металу від корозійно здатних компонентів розчину, що і пасивує процес корозії.

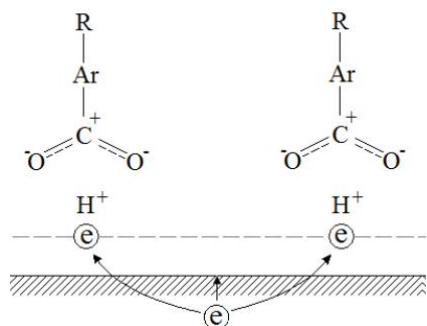


Рис. 1. Схема хемосорбційної взаємодії слабких органічних кислот з катодною ділянкою поверхні металу

Давно відомі антикорозійні консерванти, як правило, одержані на основі мінеральної оливи, тому після їх використання треба застосовувати знежирювальні композиції з органічних розчинників, які забруднюють навколишнє середовище. Оскільки ПК є водорозчинними плівкоутворювачами, то стадія очищення спрощується і є прийнятнішою з погляду екології [14]. Захисний ефект карбоксилатів мономерного типу можна збільшити за рахунок поєднання з азолами, зокрема бензотриазолом [15–17], тому що азоли також адсорбуються поверхнею металу подібно до карбоксилатів [16], доповнюючи таким чином їхню захисну дію, що приводить до зростання сумарного протикорозійного ефекту. Автори огляду [18] вказують, що застосування ПК як інгібіторів корозії є одним із найбільш ефективних і перспективних методів захисту металів.

Полімерні інгібітори корозії полікарбоксилатного типу, до того ж, можна застосовувати як антискаланти для зменшення відкладення малорозчинних сполук. Доведено значне інгибування поліакриловою кислотою процесів кристалізації $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, CaCO_3 і

CaF_2 порівняно з ди-, три- і полікарбоновими кислотами [19–22].

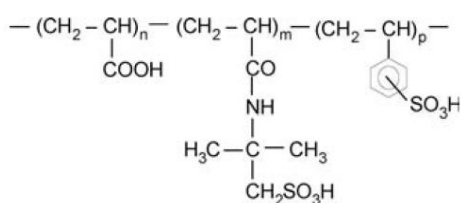
Під час дослідження можливості застосування кополімерів на основі поліакрилової і полімалеїнової кислот як альтернативних інгібіторів корозії щодо існуючих фосфоровмісних сполук встановлено, що такі полімери з густо прищепленими карбоксильними групами вздовж аліфатичного полімерного ланцюга також зменшують осадження малорозчинних солей кальцію, зокрема CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і CaCO_3 [23, 24].

Одним із важливих чинників, який визначає ефективність ПК як інгібітора солевідкладень є його молекулярна маса, тому досліджено вплив поліакрилової кислоти різної молекулярної маси (від 900 до 250000 г/моль) на швидкість відкладення CaSO_4 у вигляді накипу на теплообмінних поверхнях та $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і CaF_2 з водних розчинів [25]. Результати сканувальної електронної мікроскопії свідчать, що структура кристалів гіпсу за наявності ПК є сильно модифікованою, а поліакриловова кислота з молекулярною масою 2000 г/моль має вищу інгибуючу здатність солевідкладення порівняно із загальновідомими гексаметафосфонатами і фосфонатами. Під час контролювання осадження CaSO_4 поліакриловою кислотою і поліметакриловою кислотою такої самої молекулярної маси встановлено, що поліакриловова кислота має кращу інгибуючу здатність [26].

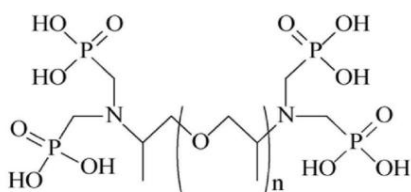
Основними механізмами дії різних інгібіторів солевідкладення, зокрема інгібіторів полікарбоксилатного типу, є пороговий ефект, характерний для фосфонатних реагентів та полімерних сполук низької молекулярної маси, а також деформаційний ефект та ефект диспергування, властивий полімерним реагентам вищої молекулярної маси із різними функціональними групами [27]. Автори зроблений висновок, що реагенти, які діють за пороговим та деформаційним механізмами, є ефективними інгібіторами кристалоутворення, а реагенти, що проявляють ефект диспергування, запобігають появі відкладень сполук Si, Fe і Mn та колоїдних частинок.

Слід зазначити, що інгібітори солевідкладень, яким властивий пороговий ефект і реагенти із деформаційними властивостями переважно є неефективними для запобігання відкладенню сполук Si, Fe і Mn. Очевидно, це пов'язано з тим, що такі сполуки перш за все запобігають процесу кристалізації, а сполуки Si мають аморфну будову [28, 29]. Також не помічено ефективної

стабілізуючої дії монофункціональних ПК, зокрема поліакрилової кислоти, щодо іонів заліза і слабе диспергування сполук марганцю [30]. Ступінь інгібування процесу відкладання оксиду/гідроксиду Fe і Mn інгібіторами солевідкладення полікарбоксилатного типу сильно залежить від хімічної будови і кількості доданого ПК. Наявність кислотних груп і неіоногенних фрагментів у структурі макромолекули ПК значно підвищує дисперсійні властивості ко- і терполімерів на основі акрилової кислоти [30]. Найефективнішим інгібітором відкладення оксиду/гідроксиду Fe і Mn є терполімер на основі акрилової кислоти, 2-акриламід-2-метилпропансульфоїкислоти і сульфованого стиролу (рис. 2а).



а



б

Рис. 2. Хімічна будова ефективних полікарбоксилатних (а) і поліоксикалієновмісних інгібіторів солевідкладення (б)

Промисловими плівкоутворюючими інгібіторами корозії з неіоногенними поліоксикалієновими фрагментами є фосфатні естери, які одержують взаємодією спиртів чи алкілфенолів, або їх алкоксильованих похідних з фосфатуючими агентами [31, 32].

Зараз на ринку відносно нових інгібіторів корозії відомою є поліамінополіетерметиленфосфатна кислота під аббревіатурою РАРЕМР (рис. 2б), яка має вищу ефективність порівняно з існуючими фосфонатами. Хоча інформації про застосування цієї сполуки небагато, однак наявні дані вказують на дуже високу ефективність цієї сполуки як інгібітора утворення кристалів сульфатів та карбонатів лужноземельних металів, сполук Fe, Mn і Zn [33, 34]. РАРЕМР також демонструє доволі високу, порівняно з іншими фосфонатними реагентами, ефективність як дисперсанта та інгібітора утворення силікатного обростання. Така одночасна активність РАРЕМР як агента проти відкладень як солей кальцію, так і кремнію пояснюється суміщенням у структурі молекули інгібітора фосфонатних функціональних груп із полімерною будовою молекули [27].

Антикорозійна здатність раніше синтезованих нами полікарбоксилатів досліджувалась електрохімічною імпедансною спектроскопією [35]. Результати показали, що консерваційне покриття сталі на основі полікарбоксилату гребеневої будови ПК-2 значно краще інгібує корозію, ніж полікарбоксилат лінійної будови ПК-1 (рис. 3 і 4).

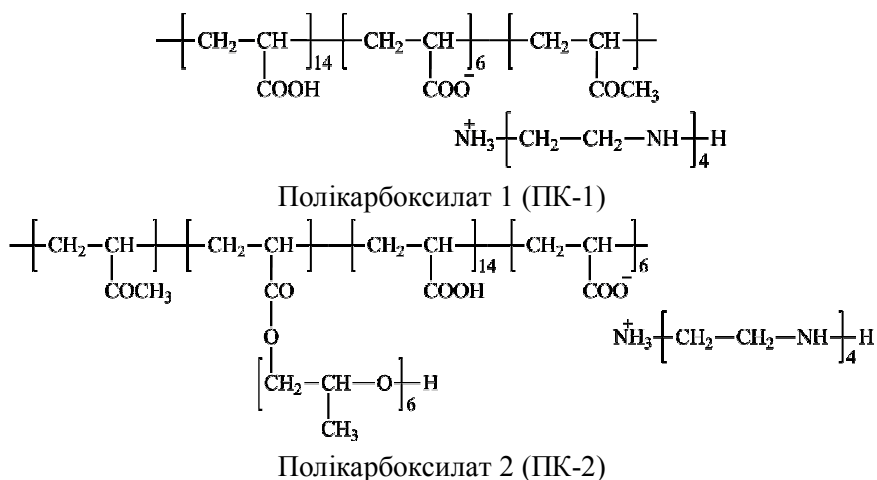


Рис. 3. Будова полікарбоксилатів (частково нейтралізованих тетраетилпентааміном), які одержані методом співполімеризації акрилової кислоти та метилакрилату (ПК-1) і акрилової кислоти, метилакрилату та моноакрилату гексапріпіленгліколю (ПК-2)

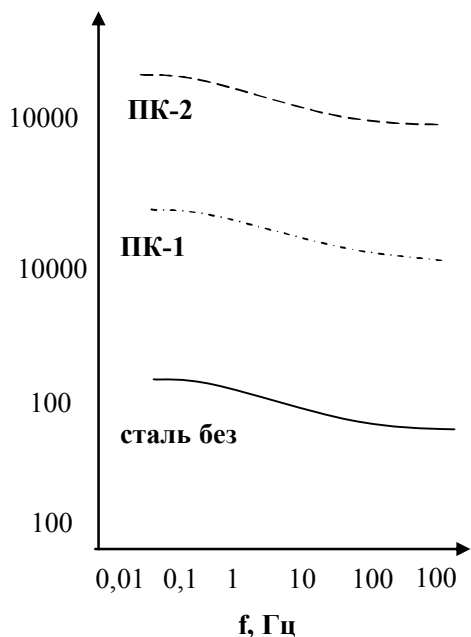


Рис. 4. Імпедансна залежність для сталевих зразків з полікарбоксилатними покриттями після 7 діб витримки у вологій камері за 40°С

Опір сталевих зразків з покриттям ПК-2 приблизно у 100 разів є більшим ніж у незахищеної вуглецевої сталі, що вказує на значне зменшення швидкості корозії металу. Поляризаційний опір зразків сталі з покриттям ПК-1 лише у 10 разів більший ніж у сталі.

Враховуючи вищенаведене, синтез мономерів з віддаленою карбоксильною групою в ω-положенні відносно ненасиченого зв'язку і наявністю поліоксикалієнових фрагментів є перспективним напрямом одержання мономерів для синтезу гребеневих полікарбоксилатів, зокрема і з антикорозійною дією [36, 37] (рис. 5).

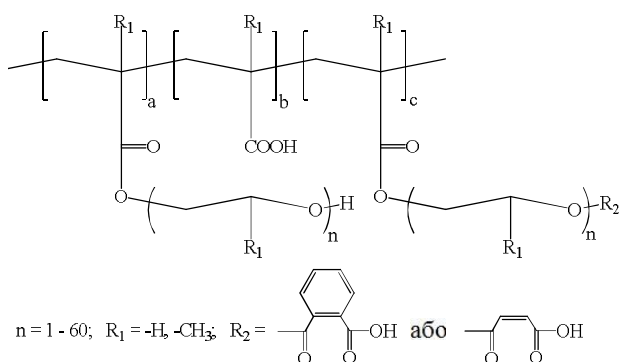


Рис. 5. Будова полікарбоксилату з боковими поліоксикалієновими фрагментами та карбоксильними групами як біля основного ланцюга макромолекули, так і в омега положенні бокових ланцюгів

Водночас, поява віддаленої карбоксильної групи у структурі ПК дає можливість їх подальшого модифікування лугами та амінами з одержанням полімерів із наперед заданими властивостями.

Початкові карбоксильні макромономери легше піддаються модифікуванню, ніж кінцеві гребеневі макромолекули, для яких цей процес не є ефективним внаслідок появи стеричних і термодинамічних затруднень. Найпридатнішими вихідними речовинами для одержання карбоксильних макромономерів для ПК з віддаленою карбоксильною групою є гідрокси(полі)-алкіленокси(мет)акрилати (ГПАМА), оскільки вони промислово доступні.

2. Методи одержання карбоксильних похідних гідрокси(полі)-алкіленокси(мет)акрилатів (ГПАМА)

Прищеплювати карбоксильну групу до ГПАМА можна прямим окисненням і ацилюванням. Пряме окиснення спиртової групи монозаміщених (полі)оксикалієнових похідних із утворенням оксикалієнових монокарбонових кислот є можливим для оксикалієнових моноетерів [38]. Реакція проходить за підвищеної температури в лужному середовищі у присутності пероксиду нікелю або солей кобальту. Максимальна кількість оксикалієнових ланок у будові моноетеру, яка не призводить до розпаду молекули, — 7 (для оксипропіленових) і 4 (для оксипропіленових похідних). Для вищих ГПАМА із більшою довжиною оксикалієнових фрагментів ця взаємодія є неможливою, оскільки під час гідролізу (полі)оксикалієнові естери значно поступаються за хімічною стабільністю аналогічним етерам [39].

ГПАМА як монозаміщені естери з однією гідроксильною групою мають властивості спиртів. Тому можна вводити карбоксильну групу в ω-положення відносно ненасиченого (мет)акрилового зв'язку молекули ГПАМА ацилюванням дикарбоною кислотою або її ангідридом з утворенням (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів дикарбонових кислот.

Константа рівноваги першої стадії ацилювання для гомологічного ряду дикарбонових кислот має значення від 6–8, тобто робить необхідною стадію постійної відгонки утвореної води азеотропуутворювальним розчинником [40],

який потім також потрібно відганяти, що є недоліком методу.

Раціональніше одержувати моноестери дикарбонових кислот ацилюванням спиртів ангідридами дикарбонової кислоти за першою стадією. Ця реакція необоротна, швидка, не потребує розчинників, оскільки цикл ангідриду дикарбонової кислоти розкривається за першою стадією без виділення води. Так одержано продукт взаємодії ГЕМА і фталевого ангідриду впродовж 5 годин за температури 90 °С, 8%-ного мольного надлишку ГЕМА, N,N-диметилбензиламіну, як каталізатора і гідроксину, як інгібітора термopolімеризації [41]. Аналогічно одержано продукт взаємодії ГЕМА і малеїнового ангідриду [42]. Чистоту синтезованих продуктів оцінювали за кислотним числом.

Результати дослідження кінетичних закономірностей реакції ацилювання ГПАМА ангідридами дикарбонових кислот у розчині наведено в роботі [43]. Зокрема, досліджено некаталітичну і каталітичну еквімолярну взаємодію ГЕМА і фталевого ангідриду у бензолі за температури 60 °С з дифенілпікрілгідразилом як інгібітором термopolімеризації. За кінетичними даними встановлено, що:

– некаталітичне ацилювання ГЕМА фталевим ангідридом у бензолі характеризується низькою швидкістю реакції;

– каталітичне ацилювання ГЕМА фталевим ангідридом у бензолі за присутності піридину або триетиламіну, як основних каталізаторів з концентрацією 6,5 % мольних від початкової концентрації фталевого ангідриду дає змогу швидко і селективно закінчити процес і досягнути за 3 години конверсію фталевого ангідриду до 80 %;

– кислотний каталіз ацилювання ГЕМА фталевим ангідридом у бензолі за присутності п-толуолсульфокислоти сприяє побічній реакції утворення діестеру фталевої кислоти.

Ацилювання ГПАМА ангідридами дикарбонових кислот із утворенням (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів дикарбонових кислот є найзручнішим методом введення карбоксильної групи. Використання фталевого і малеїнового ангідридів як доступних ацилюючих агентів дає змогу проводити синтез в масі у присутності основних каталізаторів (триетаноламін (ТЕА), трибутиламін, піридин тощо)[44] (рис. 6).

Перевагою цього методу є висока реакційна здатність ангідридів дикарбонових кислот особливо за відсутності розчинників під час синтезу [36, 37], що сприяє його промислового впровадженню.

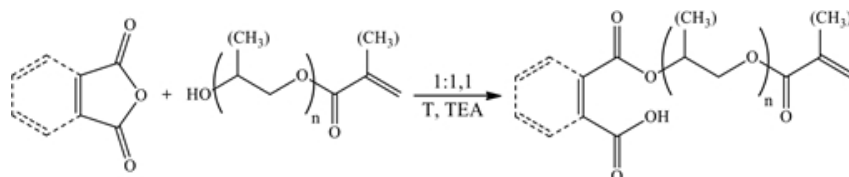


Рис. 6. Схема реакції фталевого та малеїнового ангідридів з гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилатами (ГПАМА)

Висновки

Розгалужені полікарбоксилати на основі (мет)акрилових мономерів з боковими поліоксиполіалкіленовими фрагментами та віддаленою карбоксильною групою, відносно полімерного ланцюга, можуть застосовуватись не тільки як суперпластифікатори бетону та деемульгатори нафти, але і як інгібітори корозії сталі і солевідкладень.

Мономери на основі (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої або малеїнової кислот придатні для отримання розгалужених полікарбоксилатів з карбоксильною групою в ω-положенні відносно ненасиченого зв'язка, і їх можна синтезувати з доступної сировини без розчинника.

Література

1. Цюпко, Ф., Ларук, М., Ятчишин, Й., & Ільницький, З. (2012). Одержання полікарбоксилатних гіперпластифікаторів. *Вісник НУ "Львівська політехніка", Хімія, технологія речовин та їх застосування*, (726), 49-51.
2. Цюпко, Ф., Ятчишин, Й., Ільницький, З., & Ларук, М. (2012). Синтез водорозчинних співполімерів моноакрилату поліпропіленгліколю та їх застосування як гіперпластифікаторів бетонних сумішей. *Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин (APCTOS): матеріали Міжнародної наукової конференції. – 6-8 листопада 2012 року м. Львів: Вид-во Львівської політехніки*, 66.

3. Цюпко, Ф., Ларук, М., Ятчишин, Й., & Ільницький, З. (2012). Синтез полікарбоксилатних гіперпластифікаторів. *Збірник тез доповідей VI науково-технічної конференції "Поступ в нафтогазо-переробній та нафто-хімічній промисловості"* – Львів, 25–28 квітня 2012 р., 261.
4. Parayianni, I., Tsohos, G., Oikonomou, N., & Mavria, P. (2005). Influence of superplasticizer type and mix design parameters on the performance of them in concrete mixtures. *Cement and Concrete Composites*, 27(2), 217-222. doi:10.1016/j.cemconcomp.2004.02.010
5. Zhu, J.M. (2011). *Presentation at 3rd National Conference on PCE Superplasticizers, Liaoning Oxiranchem. Inc., Beijing. – June 25 – 27. – 2011.*
6. Цюпко, Ф., Ільницький, З., Гладій, А., Ятчишин, Й., & Ларук, М. (2014). Гіперрозгалужені полікарбоксилатні полімери для нафтогазової промисловості. *Збірник тез доповідей VII міжнародної науково-технічної конференції "Поступ в нафто-газо-переробній та нафто-хімічній промисловості"*, Львів, 19-24 травня 2014 р., 199.
7. Цюпко, Ф., Гладій, А., Ільницький, З., Ларук, М., Полкожин, Л., & Ятчишин, Й. (2015). Нові полікарбоксилатні деемульгатори для руйнування емульсій "вода – газовий конденсат". *Тези доповіді II Міжнародної наукової конференції "Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин" (APCTOS2), 5–7 листопада 2015, Львів, Україна, 70.*
8. Цюпко, Ф., Ільницький, З., Гладій, А., Ятчишин, Й., & Ларук, М. (2016). Синтез та дослідження полікарбоксилатних деемульгаторів. *Збірник тез доповідей VIII міжнародної науково-технічної конференції "Поступ в нафтогазопереробній та нафто-хімічній промисловості"*, Львів, 16-21 травня 2016 р., 184.
9. Братичак, М. М., & Максимик, В. Я. (1998). Використання нових деемульгаторів на нафтовидобувних та нафтопереробних підприємствах України. *Вісник Державного університету "Львівська політехніка", спецвипуск до 125-річчя ХТФ.*, (342), 189-195.
10. Palmer, J. W., Hedges, W., & Dawson, J. L. (2004). *The Use of Corrosion Inhibitors in Oil and Gas Production. Working Party Report (Vol. 39).* Maney Publishing.
11. Sekine, I. (1992). Corrosion Inhibition of Mild Steel by Cationic and Anionic Polymers in Cooling Water System. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(11), 3167. doi:10.1149/1.2069050
12. Müller, B., Förster, I., & Kläger, W. (1997). Corrosion inhibition of zinc pigments in aqueous alkaline media by polymers. *Progress in Organic Coatings*, 31(3), 229-233. doi:10.1016/s0300-9440(97)00042-8
13. Шехтер, Ю. Н., & Крейн, С. Э. (1971). *Поверхностно-активные вещества из нефтяного сырья.* Москва: Химия.
14. Михайловский, Ю. Н. (1989). *Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты* (Я. М. Колотыркин, Ed.). Москва: Металлургия.
15. Цюпко, Ф. І., Ларук, М. М., Ятчишин, Й. Й., & Ільницький, З. М. (2012). *Вісник Національного університету "Львівська політехніка"*, (726), 49-51.
16. Rammelt, U., Koehler, S., & Reinhard, G. (2011). Electrochemical characterisation of the ability of dicarboxylic acid salts to the corrosion inhibition of mild steel in aqueous solutions. *Corrosion Science*, 53(11), 3515-3520. doi:10.1016/j.corsci.2011.06.023
17. Georges, C., Rocca, E., & Steinmetz, P. (2008). Synergistic effect of tolutriazol and sodium carboxylates on zinc corrosion in atmospheric conditions. *Electrochimica Acta*, 53(14), 4839-4845. doi:10.1016/j.electacta.2008.01.073
18. Arthur, D. E., Jonathan, A., Ameh, P. O., & Anya, C. (2013). A review on the assessment of polymeric materials used as corrosion inhibitor of metals and alloys. *International Journal of Industrial Chemistry*, 4(1), 2. doi:10.1186/2228-5547-4-2
19. Leung, W. H., & Nancollas, G. H. (1978). A kinetic study of the seeded growth of barium sulfate in the presence of additives. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 40(11), 1871-1875. doi:10.1016/0022-1902(78)80245-0
20. Amjad, Z. (1987). The inhibition of dicalcium phosphate dihydrate crystal growth by polycarboxylic acids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 117(1), 98-103. doi:10.1016/0021-9797(87)90172-x
21. Amjad, Z. (1993). Performance of inhibitors in calcium fluoride crystal growth inhibition. *Langmuir*, 9(2), 597-600. doi:10.1021/la00026a039
22. Amjad, Z. (1987). Kinetic study of the seeded growth of calcium carbonate in the presence of benzenepolycarboxylic acids. *Langmuir*, 3(2), 224-228. doi:10.1021/la00074a014
23. Zuhl, R. W., Amjad, Z., & Masler, W. F. (1987). A novel polymeric material for use in minimizing calcium phosphate fouling in industrial water. *Journal of the Cooling Tower Institute*, 8(2), 41-49.
24. Leeden, M. V., & Rosmalen, G. V. (1987). Aspects of additives in precipitation processes: Performance of polycarboxylates in gypsum growth prevention. *Desalination*, 66, 185-200. doi:10.1016/0011-9164(87)90204-9
25. Amjad, Z. (1988). Calcium sulfate dihydrate (gypsum) scale formation on heat exchanger surfaces: The influence of scale inhibitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 123(2), 523-536. doi:10.1016/0021-9797(88)90274-3
26. Smith, B., & Alexander, A. (1970). The effect of additives on the process of crystallization II. Further studies on calcium sulphate (1). *Journal of Colloid and Interface Science*, 34(1), 81-90. doi:10.1016/0021-9797(70)90261-4

27. Орестов, С. О., & Мітченко, Т. Є. (2013). Фізико-хімічні основи дії інгібіторів фоулінгу мембран зворотного осмосу та шляхи їхнього оптимального використання. *Вода і водоочисні технології*, (2), 3-17.
28. Neofotistou, E., & Demadis, K. D. (2004). Use of antiscalants for mitigation of silica (SiO₂) fouling and deposition: Fundamentals and applications in desalination systems. *Desalination*, 167, 257-272. doi:10.1016/j.desal.2004.06.135
29. Amjad, Z. (2002). *Advances in crystal growth inhibition technologies*. New York: Kluwer Academic.
30. Amjad, Z. (2007). Influence of Polymer Architecture on the Stabilization of Iron and Manganese Ions in Aqueous Systems. *Tenside Surfactants Detergents*, 44(4), 202-208. doi:10.3139/113.100339
31. Naraghi, A. (1997). U.S. Patent No. 5,611,991. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
32. Naraghi, A. (1997). U.S. Patent No. 5,611,992. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
33. Gill, J. S. (1999). A novel inhibitor for scale control in water desalination. *Desalination*, 124(1-3), 43-50. doi:10.1016/S0011-9164(99)00087-9
34. Yuan, P., Kong, N., Cheng, Z., & Semiat, R. (2009). Electrostatic potential on anti-scalants modified CaCO₃ (104) surface: A molecular simulation study. *Desalination*, 238(1-3), 246-256. doi:10.1016/j.desal.2008.02.016
35. Zin', I M, Veselivs'Ka, H. H., Tymus', M. B., П'Nyts'Kyі, Z. M, Tsyupko, F. I, & Hladii, A I. (2015). Corrosion Inhibition of Steel by Polycarboxylates. *Materials Science*, 50(6), 903-907. doi:10.1007/s11003-015-9800-5
36. Гладій, А., Цюпко, Ф., Льницький, З., Ятчишин, Й., Ларук, М., & Полюжин, І. (2015). Одержання мономерів для багатофункціональних полікарбоксилатів. *Тези доповіді П'ятнадцятої наукової конференції "Львівські хімічні читання-2015", 24-27 травня 2015, Львів, Україна*, 85.
37. Gladii, A., Tsyupko, F., Polyugyn, I., Yatchyshyn, I., & Laruk, M. (2015). Kinetic Regularities of Hydroxy(poly)alkyleneoxy (meth)acrylates Acylation by Phthalic Anhydride. *Chemistry & Chemical Technology*, 9(3), 267-275. doi:10.23939/chcht09.03.267
38. Дымент, О. Н., Казанский, К. С., & Мирошников, А. М. (1976). *Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена*. Москва: Химия.
39. Rempp, P. F., & Franta, E. (1984). Macromonomers: Synthesis, characterization and applications. *Polymerization Reactions Advances in Polymer Science*, 1-53. doi:10.1007/3-540-12793-3_6
40. Фрейдлин, Г. Н. (1978). *Алифатические дикарбоновые кислоты*. Москва: Химия.
41. Matsuda, H., & Miyoshi, N. (1973). Preparation and copolymerization of divalent metal salts of ethylene glycol-methacrylate-phthalate. *Journal of Applied Polymer Science*, 17(6), 1941-1952. doi:10.1002/app.1973.070170626
42. Matsuda, H. (1973). Preparation and copolymerization of divalent metal salts of ethylene glycol-methacrylate-maleate. *Journal of Applied Polymer Science*, 17(9), 2877-2889. doi:10.1002/app.1973.070170924
43. Sedláková, Z., Bouchal, K., & Pavský, M. (2003). Synthesis of 2-(2-carboxybenzoxy)ethyl methacrylate and its radical polymerization and copolymerization with butyl methacrylate. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 201(1), 33-48. doi:10.1002/apmc.1992.052010104
44. Гладій, А. І., Цюпко, Ф. І., Полюжин, І. П., & Ларук, М. М. (2017). Синтез та ідентифікація нових карбоксилатних мономерів. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування*, (868), 31-39.

М. М. Laruk¹, А. І. Hladii¹, F. I. Tsyupko¹, I. P. Poliuzhyn¹, Z. M. П'nyts'kyi²

¹Lviv Polytechnic National University,

Department of physical, analytical and general chemistry

²Scientific & Production Company "Halychyna" Ltd. (Drohobych)

APPLICATION OF POLYCARBOXYLATES AS CORROSION INHIBITORS AND METHODS OF THEIR PREPARATION. REVIEW.

The possibility for using polycarboxylates based on (poly) alkyleneoxy (meth) acrylates as anticorrosion additives and substances with anti-scalable properties is reviewed. The literary sources review is made according to synthesis methods and modification of polycarboxylates. It is established that the most promising method for the preparation of (meth) acrylic monomers with lateral polyoxyalkylene moieties and a remote carboxyl group in relation to the polymer chain is the acylation of hydroxy (poly) alkyleneoxy (meth) acrylates with phthalic or maleic anhydride without solvent using the main catalysts.

Key words: polycarboxylates, branched polymers, carboxyl-containing monomers, corrosion inhibitors, antiscalants.