

s. 1311835 USSR, MKP B 22 C 1/02. Smes dlia yzgotovleniya lyteinikh form y sterzhnei. № 3916657 / 31–02; declared 19.06.85; published 23.05.87, № 19, 4. **8.** *Dovgal, A. N., Kostikov, A. A., Kuznetsov, A. A. Chernomaz, V. N.* (2012). Sloistiye soedineniya graphita. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 6/5(60), 32–39. **9.** *Kostikov, A., Kuznetsov, A.* (2011). Patent 61744 Ukraina, MPK B22C 1/00. Sumish dlia lyvarnykh form ta stryzhniv. Donbas'ka derzhavna mashinobudivna akademija.

nobudivna akademija № u201100642; declared 20.01.11; published 25.07.11, № 14, 3. **10.** *Dovgal, A., Kostikov, A., Kuznetsov, A.* (2013). Patent 81048 Ukraina, MPK B22C 1/00. Sumish dlia lyvarnykh form ta stryzhniv. Donbas'ka derzhavna mashinobudivna akademija. № u201211384; declared 02.10.12; published 25.06.13, № 12, 1.

Поступила (received) 22.12.2015

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Костиков Александр Анатольевич – кандидат физико-математических наук, доцент, Донбасская государственная машиностроительная академия; кафедра информатики и инженерной графики, ул. Шкадинова, 72, г. Краматорск, Донецкая обл., 84313; e-mail: al_kost_63@mail.ru.

Довгаль Анна Николаевна – студентка, Донбасская государственная машиностроительная академия; кафедра информатики и инженерной графики, ул. Шкадинова, 72, г. Краматорск, Донецкая обл., 84313.

Кузнецов Андрей Андреевич – кандидат химических наук, доцент, бул. Краматорский, 19, кв.306, г. Краматорск, Донецкая обл., 84331.

Загребельный Сергей Леонидович – кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой, Донбасская государственная машиностроительная академия, кафедра информатики и инженерной графики, ул. Шкадинова, 72, г. Краматорск, Донецкая обл., 84313; e-mail: pm@dgma.donetsk.ua.

УДК 66.091.3

А. ДЖ. Т. АЛ-ХАДДАД, Е. В. КИСЕЛЁВА-ЛОГИНОВА, Е. В. ПОПОВ

МАЛЛЕИНИЗАЦИЯ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

Рассмотрена маллеинизация непредельных жирных кислот на примере олеиновой кислоты в условиях отличных от промышленных с целью снижения энергозатрат и получения более чистого продукта. Предположен механизм взаимодействия олеиновой кислоты с малеиновым ангидридом в среде неполярных апротонных растворителей через образование изополярного шестицентрового промежуточного состояния. Показаны все возможные продукты маллеинизации и их практическое применение. Определены оптимальные параметры технологии маллеинизации олеиновой кислоты. Рекомендована сфера применения продуктов взаимодействия малеинового ангидрида с олеиновой кислотой в промышленности.

Ключевые слова: маллеинизация, олеиновая кислота, малеиновый ангидрид, аддукт, апротонный органический растворитель, катализатор.

Введение. Для конкурентоспособности на мировом рынке современным производствам необходимо обладать несколькими основными качествами: производить экологически чистую продукцию и иметь совершенные новейшие технологии производства. Экологичность продукции обеспечивает, прежде всего, природа материалов и сырья, которые используются для его получения. А вопрос усовершенствования технологий остается актуальным в любое время.

Широкое применение обрели в наше время поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые сопровождают человека, как в его повседневной жизни, так и в технической сфере. Экологически чистыми, обладающими биоразлагаемостью, считаются ПАВ на основе продуктов растительного и животного сырья. Более того, такое сырье возобновляемое и удобно в применении. Интересным классом «органических» ПАВ являются производные жиров, масел и жирных кислот. Как правило, это продукты маллеинизации растительных масел или ненасыщенных жирных кислот с несопряженными кратными связями. Разветвленная структура молекулы и наличие карбоксильных групп в сочетании с углеводородной цепью обуславливают достаточную неионогенность молекулы, и, как результат, позволяет применять такие ПАВ в неполярных средах.

Именно технология получения ПАВ на основе малеинового ангидрида (МА) и олеиновой кислоты

(ОК), как ненасыщенной жирной, стала предметом наших исследований.

Анализ литературных данных и постановка проблемы. Поверхностно-активные вещества производные аддуктов малеинового ангидрида и олеиновой кислоты получают путём маллеинизации последней в плаве при 200–220 °С в течении 3–5 часов [1–3] с последующей обработкой их многоатомным спиртом [1]. Тем самым достигается неионогенность молекулы, что позволяет использовать такие вещества как, например, эмульгаторы второго рода.

Снизить температуру маллеинизации ненасыщенных жирных кислот и масел удалось авторам [4] до 150 °С за счет применения катализаторов – соединений бора. Авторам удалось получить продукт выходом 86–96 %, который они определяли по количеству не прореагировавшего малеинового ангидрида. Соединения бора в промышленности используются как катализаторы окисления углеводородов, что может сказаться на качестве конечного продукта маллеинизации. Определение выхода аддуктов МА и жирных ненасыщенных кислот по степени конверсии МА не совсем корректный метод, так как он может расхо доваться на образование также и побочных продуктов. Потому высокий выход в данном случае можно считать недействительным.

© А. Дж. Т. Ал-Хаддад, Е. В. Киселёва-Логина, Е. В. Попов. 2015

Вопросом маллеинизации ОК и растительных масел задавались еще в середине двадцатого века, однако, с началом двухтысячных эта тема стала вновь актуальной. Так, в [5] сообщается о десяти новых деэмульгаторах нефти на основе аддукта МА и ОК с последующей этерификацией различными многоатомными спиртами по ангидридной группе.

Известна также этерификация ОК, которая осуществляется перед маллеинизацией [4], такой продукт используется для улучшений текучести нефтепродуктов.

В статье [3] The Royal Society of Chemistry 2012 подробно рассмотрена реакция маллеинизации ОК. Авторы указывают, что синтез проводят по аналогии с Альдер-еновым взаимодействием МА с олефинами или как аллильное присоединение. Они считают, что синтез достаточно проводить в течении 3-5 часов при 200-220 °С, без использования растворителей и катализаторов. Также, показано, что в результате получается смесь изомеров аддуктов.

Подтверждение реакции маллеинизации ОК авторы [3] провели при 210 °С в течении 4 часов в атмосфере азота. Продукт подвергали гидролизу в горячей воде и однонормальном едком натрия. При этом структуры ОК, маллеинизированной ОК (МОК) и гидролизованной МОК подтверждали с помощью Bruker DP ЯМР X400 спектрометра на частоте 400 МГц (рис. 1).

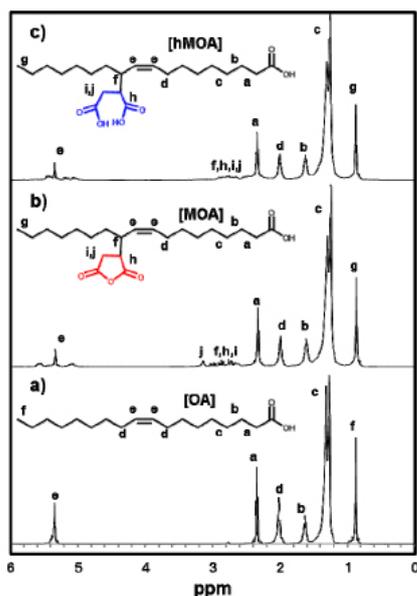


Рис. 1 – ¹HМР спектры олеиновой кислоты (ОА), аддукта малеинового ангидрида и олеиновой кислоты (МОА), аддукта малеиновой кислоты и олеиновой кислоты (hMOA) [3]

Как видно из рис. 1, ¹HМР спектра аддуктов ОК с МА и с малеиновой кислотой отличаются между собой незначительно, а от спектра ОК кислоты отличаются всплеском небольших пиков в «эфирной» зоне шкалы. Такой всплеск характерен для гетероцикла ангидрида и двух карбоксильных групп янтарной кислоты.

Авторы [6] изучили кинетику взаимодействия малеинового ангидрида с высокоолеинизированным подсолнечным маслом. Отмечено, что реакция в целом второго порядка, и первого порядка по отдельным реагентам. Энергия активации составила $77,2 \pm 3,3$ кДж/моль в исследуемом диапазоне температур (185-225 °С).

Помимо самих ненасыщенных жирных кислот, в реакцию с малеиновым ангидридом могут вступать цис-изомеры их эфиров, как это показано в [4, 2, 7] еще в первой половине 20 века, а также гораздо позже в 2008 году [8]. При этом в последней из перечисленных работ исследована кинетика маллеинизации цис-форм алкильных эфиров высокоолеинизированного подсолнечного масла. Так же авторами отмечено, что в реакции маллеинизации ОК одновременно протекают два различных механизма реакции: аллильного присоединения и енового взаимодействия. Это подтверждено одновременным наличием среди продуктов изомеров со сдвигом и без него двойной связи в молекуле ОК.

Соотношение различных путей маллеинизации ненасыщенных жирных кислот показано в [7]. Здесь взаимодействию с МА подвергали этилолеат при 210 °С. Полученный продукт окисляли щелочным раствором перманганата калия и оценивали соотношение конечных продуктов. Так, доказано, что в указанных условиях преобладает именно еновый механизм с перемещением двойной связи, в соотношении 1:2.

Современная наука позволяет более точно определить и идентифицировать структурные различия продуктов взаимодействия МА с ОК [9]. Для этого разработана методика масс-спектропии.

Как видно из рассмотренных источников, между олеиновой кислотой и малеиновым ангидридом при температурах порядка 150-300 °С возможно взаимодействие по нескольким механизмам: аллильному, еновому и радикальному. При этом продуктом реакции является смесь изомеров, полученных всеми тремя видами взаимодействия.

Других упоминаний о снижении температурного режима процесса маллеинизации ненасыщенных карбоновых кислот, прежде всего, олеиновой кислоты, в литературе нет.

Потому перед нами стала задача рассмотреть возможность взаимодействия МА с ОК в более мягких условиях, отличных от промышленных.

Цель и задачи исследования. Целью работы стало разработать технологию маллеинизации олеиновой кислоты в условиях отличных от плава, определить оптимальные параметры процесса и расширить сферу применения полученных продуктов.

Поставленная цель решалась с помощью следующих задач.

- рассмотреть возможность взаимодействия олеиновой кислоты и малеинового ангидрида в условиях отличных от плава и при более низких температурах (до 150 °С);
- изучить реакцию маллеинизации олеиновой кислоты при использовании катализатора типа кислоты Льюиса;
- выявить факторы, приводящие к разрыву молекулы олеиновой кислоты по углерод-углеродной связи;
- определить оптимальные параметры получения ПАВ на основе олеиновой кислоты и малеинового ангидрида;
- выявить поверхностно-активные свойства полученных производных олеиновой кислоты и малеинового ангидрида;

– предложить возможные сферы применения производного олеиновой кислоты и малеинового ангидрида в качестве ПАВ в промышленности.

Материалы и методы исследования маллеинизации ОК. Были проведены серии синтезов ПАВ из МА и ОК в условиях отличных от плава: в среде органических растворителей и в присутствии катализатора – кислоты Льюиса – титана (IV) хлорида. При этом использовались следующие материалы.

Кислоту олеиновую по ГОСТ 7580-91 «Кислота олеиновая техническая. Технические условия». Ан-

гидрид малеиновый по ГОСТ 11153-75 «Ангидрид малеиновый технический. Технические условия» [10]. Тетрахлорэтан или титана (IV) хлорид более известный, как катализатор Циглера-Натты [11], т.е. как катализатор винилового полимеризации. В качестве органических растворителей для реакции между МА и ОК были выбраны о-ксилол, трихлорэтилен и перхлорэтилен. Некоторые физические свойства выбранных органических растворителей приведены в табл. 2.

Таблица 1 – Физические свойства о-ксилола [12], трихлорэтилена [13] и перхлорэтилена [14]

Показатель	Значение		
	о-ксилол	Трихлорэтилен	Перхлорэтилен
1	2	3	4
Общая формула	C_8H_{10}	C_2HCl_3	C_2Cl_4
Молярная масса, г/моль	106,17	131,39	165,83
Агрегатное состояние при н.у.	Бесцветная жидкость	Бесцветная прозрачная летучая жидкость	Бесцветная жидкость
Плотность, г/см ³ (при 18 °С)	0,8802	1,4642	1,623
Динамическая вязкость (при 30 °С), мПа·с	0,809	0,58	0,88
Органолептические параметры	Резкий запах	Запах «хлороформа» и сладкий жгучий вкус	Резкий запах
Температура плавления, °С	«минус» 24	«минус» 73	«минус» 22,4
Температура кипения, °С	144	86,7	121
Температура вспышки, °С	32	-	45
Растворимость в воде	Менее 0,015%	0,27 г/л	0,15 г/л Медленно разлагается с образованием труклоруксусной и соляной кислот за счет этого растворитель имеет кислую рН
Растворимость в органических растворителях	В большинстве растворителей	Не растворим в большинстве спиртов и кетонов	В большинстве растворителях
Особенности		Стабилизируют фенолом и тимолом, т.к. под действием света и воздуха разлагается с образованием фосгена и галогеносодержащих кислот; разлагается также в присутствии металлов, смоляных и жирных кислот	Способен во время транспортировки и хранения накапливать и эмульгировать воду за счет капиллярной конденсации; более устойчивый, чем трихлорэтилен

Как видно из табл. 1 трихлорэтилен и перхлорэтилен неустойчивы и разлагаются под воздействием воздуха и света или влаги. Это приводит к тому, что для перхлорэтилена, например, возникает понятие рН среды, не смотря на то, что это органический растворитель, не способный к диссоциации в воде. В промышленности эти растворители стабилизируют. А перхлорэтилен ещё и нейтрализуют для предотвращения коррозии оборудования.

Синтезы проводили по методикам указанным ранее в [15, 16].

Обсуждение результатов маллеинизации ОК в мягких условиях. К, так называем, мягким условиям можно отнести снижение температуры процесса за счет применения катализатора или органического растворителя.

В качестве катализатора использовали кислоту Льюиса титана (IV) хлорид, который применяется не

только как катализатор полимеризации, но и образует устойчивые отрицательно заряженные промежуточные комплексы с олефинами, способные к атаке нуклеофильных центров. Атом титана в его хлориде имеет вакантную *d*-орбиталь, которая является акцептором электроном π -связи [11]. Однако, четыреххлористый титан является ядовитым взрывоопасным веществом, крайне не удобным в эксплуатации.

В ходе синтезов с применением такого катализатора в среде органического растворителя (перхлорэтилена) были получены продукты полимеризации олеиновой кислоты и сополимеризации ее с малеиновым ангидридом (твердая темно-коричневая масса с сильным запахом олифы). Подобный метод после более тщательного изучения можно рекомендовать для получения олиф, т.е. пленкообразующих веществ на основе жирных кислот.

В среде гексана с применением катализатора получили осадок, который состоял из смеси веществ (малеиновой кислоты, соединения титана и т. д.), а также коричневый жидкий продукт с характерным запахом сдобы, представляющий собой полимеры олеиновой кислоты и сополимеры МА и ОК, выходом 78 %.

В ходе применения катализатора титана хлорида (IV) при взаимодействии МА и ОК в плаве удалось снизить температуру процесса до 50 °С, основным продуктом являются полимеры ОК и сополимеры ОК с МА, однако, степень конверсии ангидрида после 4 часов выдержки всего 55 % из них только 19 % прореагировало с ОК, остальные 36 % перешли в фумаровую кислоту – устойчивый транс-изомер малеиновой кислоты.

Следовательно, использование катализатора типа титана хлорида (IV) позволяет получить полимеры и сополимеры ОК и МА с различной молекулярной массой. Что может являться основой олиф.

Как уже было сказано выше, маллеинизация ОК может проходить по двум одновременным механизмам, один из которых – еновый.

На скорость енового синтеза могут влиять апротонные неполярные растворители, например, такие как дихлорэтан, циклобензол и т.д. Потому в нашем случае были выбраны для экспериментов о-ксилол, трихлорэтилен и перхлорэтилен.

Присоединение МА к жирным непредельным кислотам в неполярных апротонных органических растворителях по еновому механизму, видимо, происходит через изополярное шестицентровое промежуточное состояние. Тогда схема взаимодействия по аналогии с [17] следующая:

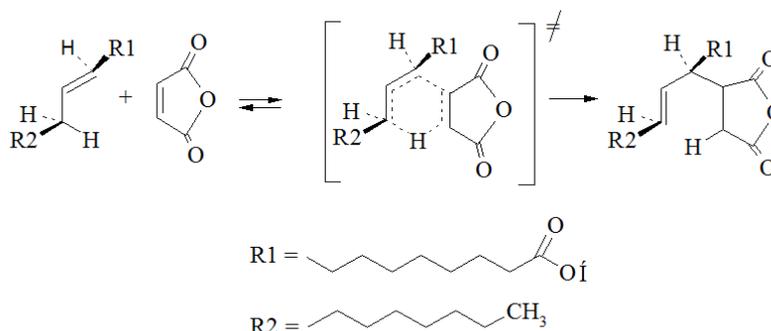


Рис. 2 – Механизм енового взаимодействия МА и ОК в неполярных апротонных органических растворителях

Образование подобных переходных состояний наиболее вероятно в случае цис-изомеров непредельных соединений, каковой и является олеиновая кислота.

Исследования в среде прехлорэтилена показали, что образуются несколько продуктов: прозрачные бесцветные игольчатые кристаллы и коричневая маслянистая жидкость. Ранее [15, 16], нами было предположено, что кристаллы представляют собой аддукт МА и остатка ОК, что подтверждается кислотным числом. Но подробное изучение ¹НМР и ИК спектров продукта показали, и сопоставление их с литературными данными показали, что такое вещество не может образовываться в приведенных условиях. ¹НМР спектр (рис. 3) кристаллического продукта близок к приведенному выше спектру аддукта МА и ОК (рис. 1), явно отличается только одним пиком при 6,5 ppm, который в литературном источнике отсутствует. Тем не менее, полученное вещество также может быть аддуктом МА и ОК (одним из его изомеров), так как имеет характерный всплеск пиков ангидридного кольца в зоне 4-4,5 ppm.

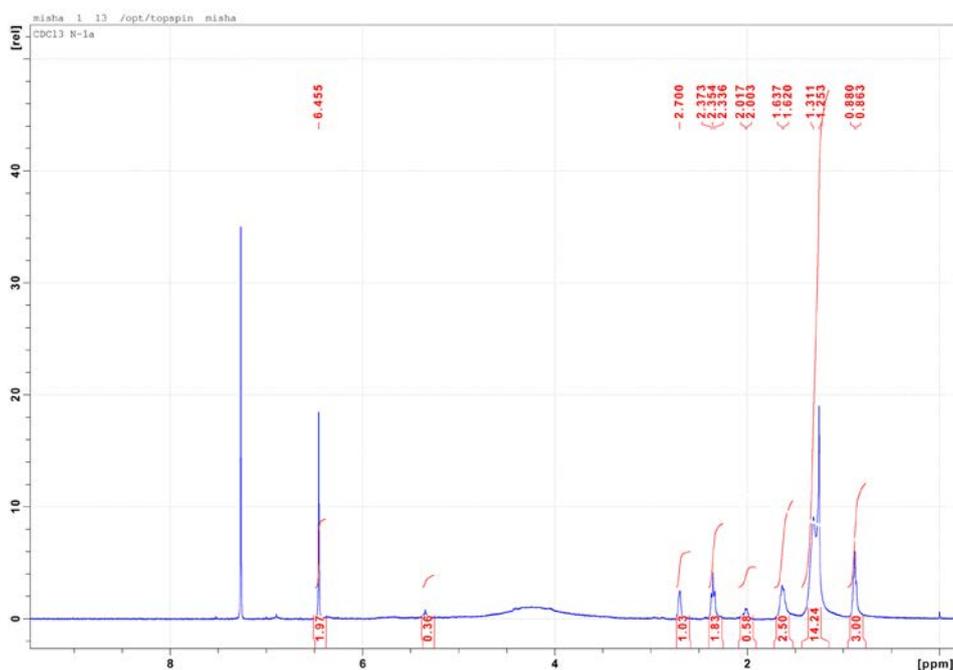


Рис. 3 – ¹НМР спектр кристаллического продукта

Предположено, что образование такого продукта возможно в результате присутствия в перхлорэтилене ионов водорода, как следствия его частичного разложения. Но этот факт стоит детально изучить в дальнейшем.

Таким образом, в ходе применения органического растворителя (перхлорэтилена) удалось снизить температуру процесса до 120-121 °С, что является температурой кипения массы. А продуктами синтеза есть смесь аддуктов МА и ОК изомерного состава.

Дальнейшее изучение поверхностно-активных свойств полученных изомеров показало, что они могут являться диспергаторами в сочетании с другими неионогенными ПАВ, например, с неололом АФБ-12. Этот факт нашел практическое применение в получении Диспергатора ПМЭ-Т и спиртово-топливных эмульсий на его основе.

Так как продукты синтеза в среде перхлорэтилена имеют промышленное значение, то для этого процесса были определены оптимальные параметры (ОК:МА=1:1,25; температура 120-121 °С, время выдержки 4 часа) и на их основе разработана новая экологически чистая и экономически выгодная технология [18]. Особенностью которой является образование нескольких целевых продуктов, которые можно использовать как совместно, так и отдельно каждый.

Выводы. В результате проведенных исследований:

- впервые удалось значительно снизить температуру маллеинизации ОК за счет применения катализатора (до 50 °С) и органических растворителей (121 °С);
- предположен механизм процесса маллеинизации ОК в среде апротонного неполярного органического растворителя через образование изомерного шестичленного промежуточного состояния;
- обосновано, что в среде перхлорэтилена технического образуются несколько целевых продуктов, которые являются изомерными аддуктами МА и ОК;
- определены оптимальные параметры процесса маллеинизации в среде перхлорэтилена: ОК:МА=1:1,25; температура 120-121 °С, время выдержки 4 часа, - и на их основе разработана технология;
- показано, что применение катализатора титана (IV) хлорида в различных органических растворителях и в плаве способствует образованию сополимеров МА и ОК, что может являться основой получения олиф;
- рекомендовано практическое применение продуктов маллеинизации ОК в среде перхлорэтилена технического как диспергаторов.

Список литературы: 1. *Crececius, Samuel B.* Пат. 3141897 США МПК С 11 С 3/00, С 11 D 1/00, Reaction product of maleic anhydride unsaturated fatty acid adduct and polyethylene glycol [Text] / *Crececius Samuel B., Brunelle Thomas E., Rue Larry M. et al.* // ECONOMICS LAB. - № 143566; заявл. 09.10.1961; опубл. 21.07.1964. 2. *Rheineck, A. E.* Reaction of Maleic Anhydride with cis-Isolated Unsaturated Fatty Acid Esters [Text] / *A. E. Rheineck, T. H. Khoe* // Fette, Seifen, Anstrichmittel. - 1969. - Vol. 71, Issue 8. - P. 644-652. doi: 10.1002/lipi.19690710814 3. *Peng, E.* Succinic Anhydrides Functionalized Alkenoic Ligands: A Facile Route to Synthesize Water Dispersible Nanocrystals [Text] / *E. Peng, J. Ding, J. Min Xue* // Journal of Materials Chemistry. - 2012. - Vol. 22. - P. 13832-13840. doi: 10.1039/c2jm30942d 4. Пат. 2569420 США МПК С 10 М 342, Method of Preparing adducts / Milton Kosmin; заявитель и патентообладатель - Monsanto Chemical Company, St; Louis, Mo., a corporation of Dela-

ware. - № 144 385; заявлено 15.02.50; опубликовано 25.09.51. 5. *Al-Sabah, A. M.* Breaking water-in-crude oil emulsions by novel demulsifiers based on maleic anhydride-oleic acid [Text] / *A. M. Al-Sabah, A. M. Badawi, M. R. Noor El-Den* // Petroleum Science and Technology. - 2002. - Vol. 20. Issue 9-10. - P. 887-914. doi: 10.1081/lft-120003685 6. *Wysocki, L.* The Hetero-Ene Reaction: Development and Synthetic Utility [Text] / *L. Wysocki* // Burke Group, 2005. - 61 p. 7. *Holmberg, K.* Addition of maleic anhydride to esters of mono-unsaturated fatty acids [Text] / *Krister Holmberg, Jan-Allan Johansson, Å. Bergman, U. Brunk, G. Dallner, Jan-Eric Berg* // Acta chemical Scandinavica. - 1982. - Vol. 36b. - P. 481-485. doi: 10.3891/acta.chem.scand.36b-0481 8. *Stefanoiu, F.* Kinetics and mechanism of the reaction between maleic anhydride and fatty acid esters and the structure of the products [Text] / *F. Stefanoiu, L. Candy, C. Vaga-Garcia, E. Borredon* // European journal of lipid science and technology. 2008. - Vol. 10. Issue 5. - P. 441-447. doi: 10.1002/ejlt.200700181 9. *Loutelier-Bourhis, Corinne.* Loutelier-Bourhis C. Mechanistic study of maleic anhydride grafting onto fatty double bonds using mass spectrometry [Text] / *Corinne Loutelier-Bourhis, Ornella Zovi, Laurence Lecamp, Claude Bunel, Marie Hubert-Roux, Catherine M. Lange* // Rapid Commun Mass Spectrom. - 2012. - Vol. 26(11). - P. 1265-1276. doi: 10.1002/rcm.6222 10. ГОСТ 11153-75 Ангидрид малеиновый технический. Технические условия [Текст] / Периздан в августе 1993 г. с изменениями № 1, 2. - М.: Издательство стандартов. - 9 с. 11. *Boor, J. Jr.* Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations [Text] / *J. Jr. Boor.* - N. Y.: Academic Press Inc, 1979. - 670 p. 12. ГОСТ 9410-78 Ксилол нефтяной. Технические условия. - 1978. - 3 с. 13. Трихлорэтилен [Электронный ресурс] / www.himmir.ru - Режим доступа: <http://www.himmir.ru/solvent/trichloret.html> 14. Перхлорэтилен [Электронный ресурс] / www.himmir.ru - Режим доступа: <http://www.himmir.ru/solvent/trichloret.html> 15. *Ал-Хаддад, А. Т. Дж.* Взаимодействие малеинового ангидрида с олеиновой кислотой в растворителях и в присутствии катализаторов [Текст] / *А. Т. Дж. Ал-Хаддад, Е. В. Киселёва-Логинава* // Хімічна промисловість України. - 2014. - № 5 (124). - С. 58-60. 16. *Ал-Хаддад, А. Т. Дж.* Взаимодействие малеинового ангидрида с производными длинноцепочечных олефинов [Текст] / *А. Т. Дж. Ал-Хаддад, Е. В. Киселёва-Логинава, Е. В. Попов* // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. - 2014. - Vol. 3, № 6(69). - С. 13-18. doi: 10.15587/1729-4061.2014.24996 17. *Peixaró, K.* Растворители и эффекты среды в органической химии [Текст] / *K. Peixaró*, перев. с англ. - М.: Мир. - 1991. - 763 с. 18. *Ал-Хаддад, А. Т. Дж.* Разработка технологии 9-сукцинил-8-декеиновой кислоты [Текст] / *А. Т. Дж. Ал-Хаддад, Е. В. Киселёва-Логинава, Е. В. Попов* // Technology audit and production reserves. - 2015. - Vol. 5, № 4(25). - С. 35-40. doi: 10.15587/2312-8372.2015.51052

Bibliography (transliterated): 1. *Crececius Samuel B., Brunelle Thomas E., Rue Larry M. et al.* (1961). Пат. 3141897 США МПК С 11 С 3/00, С 11 D 1/00, Reaction product of maleic anhydride unsaturated fatty acid adduct and polyethylene glycol. ECONOMICS LAB. № 143566; заявл. 09.10.1961; опубл. 21.07.1964. 2. *Rheineck, A. E. Khoe, T. H.* (1969). Reaction of Maleic Anhydride with cis-Isolated Unsaturated Fatty Acid Esters. Fette, Seifen, Anstrichmittel, Vol. 71, Issue 8, 644-652. doi: 10.1002/lipi.19690710814 3. *Peng, E., Ding, J., Min Xue, J.* (2012). Succinic Anhydrides Functionalized Alkenoic Ligands: A Facile Route to Synthesize Water Dispersible Nanocrystals. Journal of Materials Chemistry, Vol. 22, 13832-13840. doi: 10.1039/c2jm30942d 4. Пат. 2569420 США МПК С 10 М 342, Method of Preparing adducts / Milton Kosmin; заявитель и патентообладатель - Monsanto Chemical Company, St; Louis, Mo., a corporation of Delaware. № 144 385; заявлено 15.02.50; опубликовано 25.09.51. 5. *Al-Sabah, A. M., Badawi, M., Noor El-Den, M. R.* (2002). Breaking water-in-crude oil emulsions by novel demulsifiers based on maleic anhydride-oleic acid. Petroleum Science and Technology, Vol. 20. Issue 9-10, 887-914. doi: 10.1081/lft-120003685 6. *Wysocki, L.* (2005). The Hetero-Ene Reaction: Development and Synthetic Utility. Burke Group, 61. 7. *Holmberg, K., Johansson, Jan-Allan, Bergman, Å. Brunk, U., Dallner, G., Berg, Jan-Eric* (1982). Addition of maleic anhydride to esters of mono-unsaturated fatty acids. Acta chemical Scandinavica, Vol. 36b, 481-485. doi: 10.3891/acta.chem.scand.36b-0481 8. *Stefanoiu, F., Candy, L., Vaga-Garcia, C., Borredon, E.* (2008). Kinetics and mechanism of the reaction between maleic anhydride and fatty acid esters and the structure of the products. European journal of lipid science and technology, Vol. 10. Issue 5, 441-447. doi: 10.1002/ejlt.200700181 9. *Loutelier-Bourhis, Corinne, Zovi, Ornella, Lecamp, Laurence, Bunel, Claude, Hubert-Roux, Marie, M. Lange, Catherine* (2012). Loutelier-Bourhis C. Mechanistic study of maleic anhydride grafting onto fatty double bonds using mass spectrometry. Rapid Commun Mass Spectrom, Vol. 26(11), 1265-1276. doi: 10.1002/rcm.6222 10. GOST 11153-75. (1993). Angidrid ma-

leinovoy texnicheskij. Texnicheskie usloviya. Pereizdan v avguste 1993 g. s izmeneniyami № 1, 2. Moscow: Izdatelstvo standartov, 9. **11.** Boor, J. Jr. (1979). Ziegler–Natta Catalysts and Polymerizations. N. Y.: Academic Press Inc, 670. **12.** GOST 9410-78. (1978). Ksilol neftyanoy. Texnicheskie usloviya, 3. **13.** Trixloretilen [Elektronnyj resurs] / www.himmir.ru. Rezhim dostupa: <http://www.himmir.ru/solvent/trichloretilen.html> **14.** Perxloretilen [Elektronnyj resurs] / www.himmir.ru. Rezhim dostupa: <http://www.himmir.ru/solvent/trichloretilen.html> **15.** Al-Xaddad, A. T. Dzh., Kiselyova-Loginova, E. V. (2014). Vzaïmodejstvie maleinovoï angidrida s oleinovoï kislotoj v rastvoritel'nyx i v prisutstvii

katalizatorov. Ximichna promislovist Ukraïni, № 5 (124), 58–60. **16.** Al-Xaddad, A. T. Dzh., Kiselyova-Loginova, E. V., Popov E. V. (2014). Vzaïmodejstvie maleinovoï angidrida s proizvodnymi dlinno-cepochecnyx olefinov. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, Vol. 3, № 6(69), 13–18. doi: 10.15587/1729-4061.2014.24996 **17.** Rejxard, K. (1991). Rastvoriteli i efekty sredi v organicheskoj ximii. Moscow: Mir, 763. **18.** Al-Xaddad, A. T. Dzh., Kiselyova-Loginova, E. V., Popov, E. V. (2015). Razrabotka tehnologii 9-sukcinil-8-dekenovoï kisloty. Technology audit and production reserves, Vol. 5, № 4(25), 35–40. doi: 10.15587/2312-8372.2015.51052

Поступила (received) 20. 12. 2015

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Джасім Амір Т. Ал-Хаддад – спешукач, Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, кафедра екології; м. Рубіжне, Луганська обл., вул. Леніна, б. 31; E-mail: ameerhadad@yahoo.com.

Кисельова-Логінова Катерина Валерійвна – кандидат технічних наук, Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, доцент кафедри екології; м. Рубіжне, Луганська обл., вул. Леніна, б. 31; e-mail: perkiara@yandex.ua.

Попов Євген Вадимович – доктор технічних наук, професор, Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, професор кафедри екології; м. Рубіжне, Луганська обл., вул. Леніна, б. 31; e-mail: popov@iht.lg.ua.

УДК 656.073.7: 631.372-631.374

Д. О. МУЗИЛЬОВ, Н. Г. БЕРЕЖНА, О. В. КУТЬЯ

КРИТЕРІЙ ФОРМУВАННЯ ЗБИРАЛЬНО-ТРАНСПОРТНОГО КОМПЛЕКСУ З УРАХУВАННЯМ СУЧАСНИХ ЕКОНОМІЧНИХ УМОВ АГРОПРОМИСЛОВОЇ ГАЛУЗІ УКРАЇНИ

Зазначено відсутність в роботі аграрного комплексу універсальної методики визначення раціонального варіанту технології доставки сільськогосподарських вантажів з урахуванням можливої продуктивності підприємства. На підставі проведеного аналізу існуючих транспортно-технологічних схем збирання й доставки сільськогосподарських вантажів запропоновано п'ять базових. Обґрунтовано вибір продуктивності комбайну, як першоутворюючого елементу у визначенні складу збирально-транспортного комплексу. Запроваджено новий інтегральний критерій визначення раціональної структури парку і наведена методика його економічного обґрунтування.

Ключові слова: транспортно-технологічна схема доставки, збирально-транспортний комплекс, критерій, економічна ефективність.

Вступ. Сьогодні аграрний сектор України одна з найперспективніших галузей економіки. Пошук нових шляхів розвитку, підвищення ефективності функціонування сільськогосподарського виробництва, за рахунок впровадження раціональних методів планування діяльності аграрних підприємств, фірм та організацій – є ключовим моментом економічного росту аграрного бізнесу.

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. В сучасних умовах розвитку агропромислового комплексу України дуже важко оснастити необхідною технікою аграрні підприємства. Тому більшість сільськогосподарських підприємств країни для зниження транспортної складової у загальній вартості сільськогосподарських виробів використовують технологічні схеми, які було розроблено ще за радянських часів. Однак, для всіх цих схем притаманний один суттєвий недолік – значні експлуатаційні витрати, що пов'язані з використанням значного за своїми розмірами транспортно-логістичного комплексу (велика кількість комбайнів, тракторів, вантажних автомобілів та інших допоміжних засобів механізації). Це є неприйнятною умовою в часи жорсткої ринкової конкуренції [1].

Особливістю функціонування сільськогосподарського підприємства, а точніше, його збирально-

транспортного комплексу (ЗТК) – є сезонність. Обмеження в часі на проведення робіт по збору врожаю накладає додаткові вимоги на пошук раціональних методів формування ЗТК. Загальновідомо, що на надійність своєчасного виконання польових робіт у відведені терміни в значній мірі впливає організація їх проведення [2]. Тобто, яким чином забезпечується терміновість та беззбитковість перевезення зібраного урожаю. При цьому також, не аби яку роль відіграє, координація роботи між усіма елементами ЗТК. Щоб забезпечити безперебійну роботу комплексу, необхідно розрахувати потребу в транспортних засобах (ТЗ) для перевезення продукції [3]. Ряд науковців займалися пошуком методів планування і визначення необхідної кількості та складу збирально-транспортного комплексу. Не зважаючи на ґрунтовані та немалу кількість попередніх досліджень з визначення кількості одиниць ЗТК [4-16], потрібно відзначити дуже різноманітний спектр підходів до вирішення даної проблематики. Основною відмінною особливістю вказаних робіт є використання різних критеріїв оптимальності. Високий рівень розробок математичного апарату, а також необхідність обліку випадкового характеру протікання технологічних процесів в сільськогос-

© Д. О. Музильов, Н. Г. Бережна, О. В. Кутья. 2015