

## СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ СТЕАРИЛМЕТАКРИЛАТА С ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТОМ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРИСАДОК ДЛЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

© М. В. Павловская, И. П. Криуличев, Д. Ф. Гришин\*

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет  
им. Н. И. Лобачевского,

603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

\* E-mail: grishin@ichem.unn.ru

Поступила в Редакцию 14 февраля 2020 г.

После доработки 5 апреля 2020 г.

Принята к публикации 29 мая 2020 г.

*Методом контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома синтезированы сополимеры стеарилметакрилата с глицидилметакрилатом. Показано, что указанные сополимеры могут быть использованы в качестве многофункциональных присадок, улучшающих низкотемпературные и термоокислительные свойства дизельного топлива. Синтезированные присадки по депрессорным свойствам не уступают применяемым в промышленности импортным товарным присадкам и превосходят некоторые из них по влиянию на термоокислительные свойства гидроочищенного дизельного топлива класса Евро-5, существенно замедляя процесс окисления топлива.*

Ключевые слова: статистические и блок-сополимеры стеарилметакрилата; контролируемая полимеризация; многофункциональные присадки для дизельного топлива

DOI: 10.31857/S0044461820090042

В связи с увеличением парка автомобилей, оснащенных дизельными двигателями, неуклонно растет потребность в дизельном топливе. При этом в странах с холодным климатом и протяженными коммуникациями остро стоит проблема производства дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными свойствами и характеристиками. В состав дизельного топлива входят высокомолекулярные парафиновые углеводороды, которые при низких температурах способны кристаллизоваться с образованием пространственной структуры, что может затруднять эксплуатацию дизельного двигателя в связи с созданием пробок в топливопроводах и засорением («забивани-

ем») топливных фильтров. Для более эффективного использования дизельного топлива при пониженных температурах применяются специальные добавки — депрессорные присадки [1–3]. Среди широкого спектра депрессорных присадок распространение получила товарная присадка Dodiflow фирмы Clariant на основе сополимеров этилена с винилацетатом, а также ряд ее аналогов [1, 3].

Несмотря на хороший депрессорный эффект сополимеров этилена с винилацетатом, их синтез достаточно трудоемок и, как правило, осуществляется при высоких давлениях и температурах. Альтернативой указанным сополимерам могут служить высокомо-

лекулярные присадки на основе высших алкил(мет)акрилатов [1, 2]. Сополимеры высших алкил(мет)акрилатов с различными виниловыми мономерами представляют несомненный практический интерес благодаря простоте технологического оформления производства и мягким условиям синтеза. Еще одним ценным качеством присадок на основе высших эфиров (мет)акриловой кислоты являются широкие возможности целенаправленного изменения их свойств за счет введения в макромолекулы звеньев и блоков различной природы. Присадки на базе полиалкилметакрилатов, содержащие в своей структуре звенья с сильнополярными группами (азотсодержащими, гидроксильными и др.), способны оказывать существенное влияние на низкотемпературные свойства дизельного топлива, в частности температуру застывания и предельную температуру фильтруемости. При подборе оптимального соотношения мономерных звеньев в составе сополимера становится возможным успешное использование указанных присадок не только в качестве депрессорных, но и многофункциональных, способных оказывать положительное воздействие сразу на несколько эксплуатационных показателей экологически чистого дизельного топлива [2]. В частности, одним из важных требований, предъявляемых к современным дизельным топливам, является термоокислительная стабильность [3]. Известно [1], что вследствие удаления серосодержащих соединений из дизельного топлива в ходе гидроочистки наблюдается увеличение осадко- и смолообразования при эксплуатации топлива, что приводит к выходу из строя топливоподающей системы дизельных двигателей. Для повышения термоокислительной стабильности современного гидроочищенного дизельного топлива используют антиокислительные присадки.

Цель работы — разработка отечественной многофункциональной присадки на основе высших (мет)акрилатов, одновременно улучшающих как низкотемпературные, так и термоокислительные свойства дизельного топлива.

### Экспериментальная часть

Стеарилметакрилат (СМА), глицидилметакрилат (ГМА), этил-2-бромозиобутират, бромид меди(I) — реагенты Aldrich, каталожные номера: 32360-05-7, 32360-05-7, 106-91-2, 600-00-0, 7787-70-4 — использовали без предварительной очистки. Лиганд — трис[(2-пиридил)метил]амин был получен по методике [4]. Толуол (Sigma-Aldrich, 99.8%) сушили над металлическим натрием и перегоняли при атмо-

сферном давлении. Физико-химические константы всех использованных соединений соответствовали литературным данным.

При проведении экспериментов по синтезу (со)полимеров в колбу Шленка, снабженную магнитной мешалкой, помещали предварительно рассчитанные количества бромида меди(I), трис[(2-пиридил)метил]амин, глицидилметакрилата, стеарилметакрилата в толуоле. Концентрация стеарилметакрилата в толуоле составляла 11 мол%. Реакционную смесь дегазировали трижды, освобождая от следов кислорода, и заполняли колбу аргоном. После этого добавляли рассчитанные количества этил-2-бромозиобутирата. Полученную смесь разливали по стеклянным ампулам и вновь трижды дегазировали. Затем ампулы запаивали и помещали в термостат на заданное время при температуре 60°C.

Выход полученных образцов (со)полимеров определяли гравиметрически. Для очистки синтезированных образцов от непрореагировавших мономеров, инициатора и катализатора (со)полимеры высаживали в этиловый спирт, переосаждали и затем сушили в вакууме до постоянной массы.

Для синтеза блок-сополимеров в ампулу помещали предварительно рассчитанное количество макроинициатора — полистеарилметакрилата, содержащего атом брома на конце цепи (ПСМА-Br), лиганда, катализатора, толуола и мономера. Ампулы замораживали, дегазировали, запаивали и помещали в термостат на определенное количество времени при заданной температуре.

Конверсию блок-сополимеров рассчитывали по формуле

$$P = (m_{\text{полимер}} - m_{\text{макроинициатор}}) / m_{\text{мономер}} \cdot 100\%,$$

где  $P$  — конверсия;  $m_{\text{полимер}}$ ,  $m_{\text{макроинициатор}}$ ,  $m_{\text{мономер}}$  — масса полимера, макроинициатора и мономера.

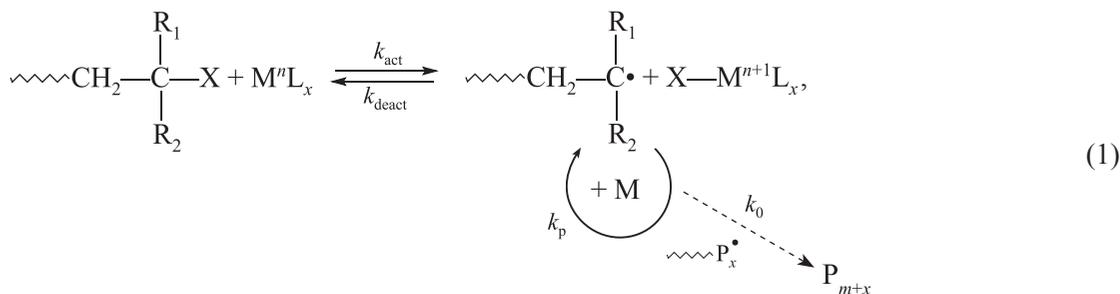
Молекулярно-массовые характеристики полученных (со)полимеров определяли методом гелепроникающей хроматографии. Анализ образцов полимеров проводили на установке Knauer с линейной колонкой (Nucleogel, Германия) или каскадом колонок (10<sup>3</sup>–10<sup>5</sup>, Phenomenex, США). Детектором служили дифференциальный рефрактометр (RI Detektor K-2301) и УФ-детектор (UV Detektor K-2501), элюентом — тетрагидрофуран (25.0 ± 0.1°C). Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полиметилметакрилата. Хроматографические данные интерпретировали с помощью программы ChomGate.

Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР записаны на приборе Agilent DD2 NMR 400NB (рабочая частота 400 МГц) для растворов полимеров в дейтерированном бензоле. Подстройка поля проводилась по сигналу ядер дейтерия растворителя. Спектры интерпретировали по соответствующим химическим сдвигам  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , ppm): 3.8–4.08 ( $-\text{OCH}_2-$ ) оксиметиленовых протонов звеньев стеарилметакрилата, 4.4–4.2 ( $-\text{OCH}_2-$ ) в глицидилметакрилате, 3.1–3.2 ( $-\text{CH}-$ ) в эпоксидном кольце.

Изучение кинетики окисления дизельного топлива проводили по методике, разработанной на основе стандартного метода определения термоокислительной стабильности нефтепродуктов (ГОСТ РФ 23797–79 «Масла для авиационных газотурбинных двигателей. Метод определения термоокислительной стабильности»), волнометрическим методом (по объему поглощенного кислорода дизельным топливом) при температуре  $120^\circ\text{C}$  в присутствии порошка меди.

Исследование низкотемпературных свойств дизельного топлива осуществляли на низкотемпературном анализаторе МХ-700 (ПЭ-7200И) в соответствии с требованиями ГОСТ 5066–91 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации», ГОСТ 20287–91 «Нефтепродукты. Методы определения температуры текучести и застывания» и международного стандарта качества нефтепродуктов ISO-3016 «Нефтепродукты. Определение температуры потери текучести». Точность измерения составляла  $0.5^\circ\text{C}$ .

Для проведения исследований по низкотемпературным свойствам и термоокислительной стабильности дизельного топлива в присутствии синтезированных сополимеров стеарилметакрилат–



где  $k_p$ ,  $k_{\text{act}}$ ,  $k_{\text{deact}}$ ,  $k_0$  — константы скорости соответствующих реакций; М — молекула мономера;  $\text{M}^n\text{L}_x$  — комплекс металла.

Для контролируемого синтеза сополимеров стеарилметакрилат–глицидилметакрилат была применена каталитическая система комплекс бромид меди(I) + трис[(2-пиридил)метил]амин, позволяющая синтезировать статистические и блок-сополимеры на

глицидилметакрилат использовали экологически чистое дизельное топливо, производимое на нефтеперерабатывающем заводе ООО «Лукойл-Нижегород-нефтеоргсинтез», которое было отобрано с установки ЛЧ24/2000 до вовлечения пакета присадок.

### Обсуждение результатов

Как было отмечено выше, практический интерес к синтезу полимеров на основе высших эфиров (мет)акриловой кислоты обусловлен возможностью их применения в качестве присадок к дизельному топливу [1, 2]. Для получения высокоэффективных полимерных присадок, обладающих хорошим депрессорным эффектом, предпочтительно использовать сополимеры алкил(мет)акрилатов с полярными группами [5, 6], которые способны не только повышать депрессорную активность присадок, но и существенно расширить спектр их действия [1, 5]. Важно отметить, что эффективность алкилметакрилатов в качестве депрессорных присадок в значительной степени обусловлена строением полимерных молекул и, в частности, их молекулярно-массовыми характеристиками [5, 6].

Одним из наиболее эффективных методов синтеза гомо- и сополимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками является контролируемая радикальная полимеризация или полимеризация в режиме «живых» цепей [7–9]. В связи с этим нами для синтеза сополимеров на основе стеарилметакрилата и глицидилметакрилата была использована методика проведения контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома [8, 9], которая предполагает применение каталитических систем на основе комплексов переходных металлов:

основе эфиров метакриловой кислоты с заданными молекулярно-массовыми характеристиками [7, 9]. В данном случае металлокомплексный катализатор полимеризации ( $\text{M}^n\text{L}_x$ ) образуется *in situ* (непосредственно в полимеризационной системе).

Установлено, что каталитическая композиция на основе комплекса бромид меди(I) и трис[(2-пиридил)метил]амин в присутствии этил-2-бromoизообутирата

Таблица 1

Сополимеризация стеарилметакрилата с глицидилметакрилатом при различных составах мономерной смеси  
 Время полимеризации 15 ч, растворитель — толуол,  
 [стеарилметакрилат + глицидилметакрилат]/[бромид меди(I)]/[трис[(2-пиридил)метил]амин] = 100/0.04/0.16 мол%,  
 [стеарилметакрилат/толуол] = 11 мол%, температура синтеза 60°C

Состав мономерной смеси стеарилметакрилат/глицидилметакрилат, мол%	[Этил-2-бромозиобутират]/ [стеарилметакрилат + глицидилметакрилат], мол%	Конверсия, %	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
20/80	0.72	78	26600	37400	1.40
30/70	0.80	79	29700	41580	1.40
40/60	0.88	82	25200	33300	1.32
50/50	0.96	83	28800	39200	1.36
60/40	1.04	71	28300	36100	1.27
70/30	1.15	78	26600	32400	1.22
80/20	1.20	73	27900	34100	1.22

как инициатора и источника углеродцентрированных радикалов способна эффективно инициировать сополимеризацию стеарилметакрилата и глицидилметакрилата в широком диапазоне мономерных смесей (табл. 1). При этом сополимеризация протекает равномерно до глубоких степеней превращения и не сопровождается традиционным для радикальных процессов автоускорением (рис. 1), что характерно

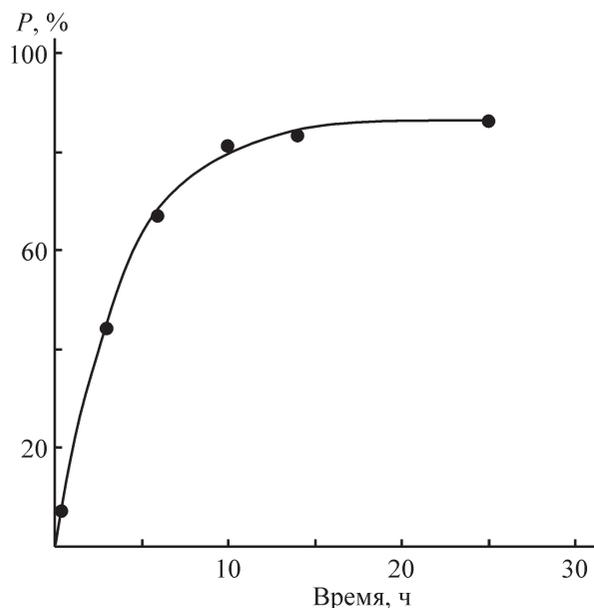


Рис. 1. Зависимость конверсии мономеров от времени сополимеризации стеарилметакрилата и глицидилметакрилата в толуоле при 60°C.

[Стеарилметакрилат + глицидилметакрилат]/[бромид меди(I)]/[трис[(2-пиридил)метил]амин]/[этил-2-бромозиобутират] = (50:50)/0.04/0.16/0.96 мол%, [стеарилметакрилат/толуол] = 11 мол%.

для процессов полимеризации, протекающих в режиме «живых» цепей. Подтверждением реализации этого механизма служит линейная зависимость среднечисленной молекулярной массы ( $M_n$ ) сополимера с ростом конверсии (рис. 2), а также достаточно низкие значения коэффициентов полидисперсности синтезированных образцов:  $M_w/M_n \sim 1.2-1.4$  (табл. 1).

Кривые молекулярно-массового распределения сополимеров являются унимодальными и достаточно

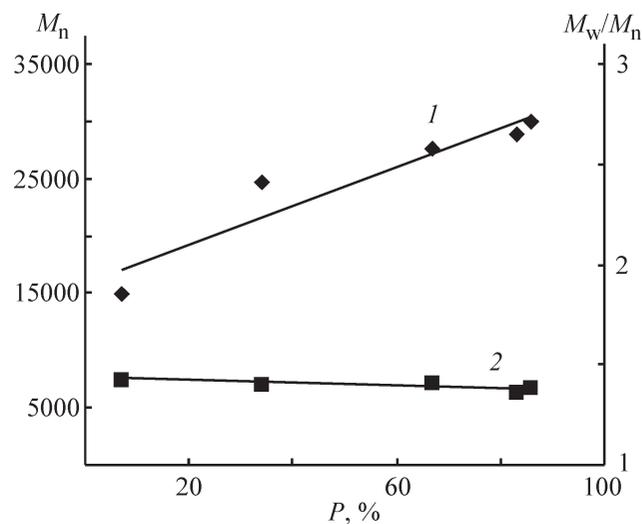


Рис. 2. Зависимость среднечисленной молекулярной массы (1) и коэффициентов полидисперсности (2) сополимеров стеарилметакрилат–глицидилметакрилат от конверсии.

Условия синтеза: [стеарилметакрилат + глицидилметакрилат]/[бромид меди(I)]/[трис[(2-пиридил)метил]амин]/[этил-2-бромозиобутират] = (50:50)/0.04/0.16/0.96 мол%, [стеарилметакрилат/толуол] = 11 мол%, температура синтеза 60°C.

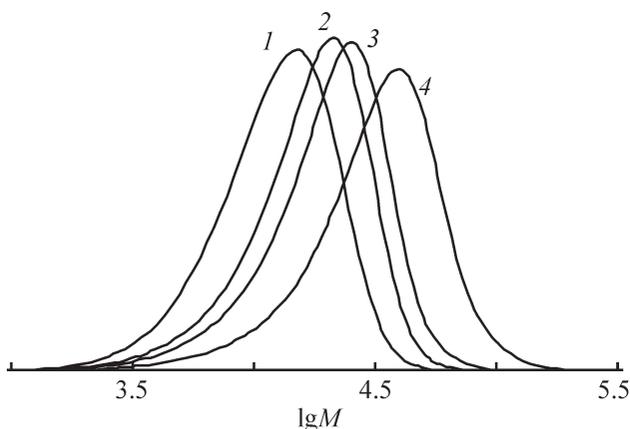


Рис. 3. Кривые молекулярно-массового распределения сополимеров стеарилметакрилат–глицидилметакрилат, выделенных на конверсиях 7 (1), 26 (2), 67 (3), 87% (4). Условия синтеза сополимеров: [стеарилметакрилат + глицидилметакрилат]/[бромид меди(І)]/[трис[(2-пиридил)метил]амин]/[этил-2-бромоизобутират] = (20:80)/0.04/0.16/0.72 мол%, [стеарилметакрилат/толуол] = 11 мол%, температура синтеза 60°C.

узкими, а мода последовательно смещается в область более высоких молекулярных масс с ростом конверсии (рис. 3).

Совокупность полученных данных однозначно свидетельствует о том, что синтез сополимеров стеарилметакрилат–глицидилметакрилат с использованием каталитической системы на основе бромида меди(І) и трис[(2-пиридил)метил]амин протекает в контролируемом режиме по механизму с переносом атома по схеме (1).

Состав полученных сополимеров был изучен методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии (табл. 2). Расшифровку  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров проводили по сигналу ( $-\text{CH}-$ ), наблюдаемому в области 3.1 ppm, соответствующему метиновому протону звеньев полиглицидилметакри-

лата, и сигналу в области 4.05–4.32 ppm, относящемуся к протону сложноэфирной группы ( $-\text{OCH}_2-$ ) звеньев полиглицидилметакрилата и метиленовым ( $-\text{OCH}_2-$ ) протонам звеньев полистеарилметакрилата. Полученные данные свидетельствуют о том, что на глубоких конверсиях сополимеры обогащены звеньями глицидилметакрилата по сравнению с составом мономерной смеси.

Особенностью полимеров, получаемых в контролируемом режиме по механизму с переносом атома, является наличие на конце цепи атома галогена [схема (1)]. Такие полимеры способны выступать в качестве макроинициаторов, поскольку, подобно галогенсодержащим инициаторам, они могут реагировать с металлокомплексным катализатором, приводя к реиницированию полимерной цепи. Реиницирование полимерной цепи открывает широкие возможности для осуществления макромолекулярного дизайна, в том числе синтеза блок-сополимеров с участием мономеров различного строения. При этом свойства статистических и блок-сополимеров для одной и той же мономерной пары в ряде случаев существенно различаются [10–12].

Экспериментальные данные (табл. 3) свидетельствуют о том, что полимеры на основе стеарилметакрилата, полученные в присутствии комплекса бромида меди(І) и трис[(2-пиридил)метил]амин, а также этил-2-бромоизобутирата, способны инициировать синтез блок-сополимеров с глицидилметакрилатом. При этом условия синтеза, в частности соотношение макроинициатор (ПСМА-Br)/глицидилметакрилат, а также концентрация толуола, оказывают непосредственное влияние на конверсию блок-сополимера.

Кривые молекулярно-массового распределения синтезированных блок-сополимеров являются более широкими по сравнению с кривыми полистеарилметакрилата, синтезированными в присутствии комплекса

Таблица 2

Зависимость состава сополимеров стеарилметакрилат–глицидилметакрилат от состава мономерной смеси  
 Время полимеризации 15 ч, растворитель — толуол,  
 [стеарилметакрилат + глицидилметакрилат]/[бромид меди(І)]/[трис[(2-пиридил)метил]амин] = 100/0.04/0.16 мол%,  
 [стеарилметакрилат/толуол] = 11 мол%, температура синтеза 60°C

Соотношение мономеров в исходной смеси, мол%		Соотношение звеньев в сополимере, мол%		Конверсия, %
стеарилметакрилат	глицидилметакрилат	стеарилметакрилат	глицидилметакрилат	
70	30	58	42	78
60	40	51	49	71
50	50	38	62	83
40	60	37	63	82
30	70	20	80	78

бромид меди(I) и трис[(2-пиридил)метил]-амина, и заметно смещаются в область более высоких молекулярных масс относительно макроинициатора (ПСМА-Br) (табл. 3, рис. 4), что подтверждает «живой» характер полимеризации. Синтез блок-сополимеров был подтвержден анализом их состава методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии по соотношению сигналов в области 3.1 ppm, соответствующих метиновым протонам ( $-\text{CH}-$ ) звеньев полиглицидилметакрилата, и сигналов в области 4.08–4.43 ppm, относящихся к одному метиленовому протону сложноэфирной группы ( $-\text{OCH}_2-$ ) звеньев полиглицидилметакрилата и двум метиленовым ( $-\text{OCH}_2-$ ) протонам звеньев полистеарилметакрилата. В частности, по характеристическим сигналам установлено, что один из синтезированных блок-сополимеров СМА–ГМА имеет в своем составе 79 мол% звеньев полиглицидилметакрилата и 21 мол% полистеарилметакрилата (табл. 3). Следует отметить, что полученные блок-сополимеры СМА–ГМА имеют более высокие значения коэффици-

ентов полидисперсности, чем исходный макроинициатор, причем значения  $M_w/M_n$  полимерных образцов увеличиваются с ростом концентрации мономера (глицидилметакрилата) относительно макроинициатора (табл. 3). Вероятно, это может быть связано с наличием в составе синтезированного ПСМА-Br (так называемого макроинициатора) «мертвых» цепей, неспособных к реиницированию полимеризации.

Синтезированные в условиях контролируемой радикальной полимеризации статистические и блок-сополимеры были апробированы в качестве присадок к гидроочищенному дизельному топливу. Результаты исследования влияния полученных сополимеров различного состава и строения на низкотемпературные свойства топлива (табл. 4) свидетельствуют о том, что депрессорный эффект может достигать  $12^\circ\text{C}$  для температуры застывания и  $9^\circ\text{C}$  в случае предельной температуры фильтруемости при вовлечении в дизельное топливо сополимера СМА–ГМА. В качестве образца был использован полимер с содержа-

Таблица 3

Синтез блок-сополимеров стеарилметакрилат–глицидилметакрилат при  $60^\circ\text{C}$  в толуоле

$[\text{ПСМА-Br/глицидилметакрилат}]/[\text{бромид меди(I)}]/[\text{трис}[(2\text{-пиридил)метил}]\text{амин}] =$   
 $= [\text{ПСМА-Br/глицидилметакрилат}]/0.1/0.4 \text{ мас\%}$ , время полимеризации 20 ч

$M_n \cdot 10^{-3}$ макроинициатора	ПСМА-Br/ГМА, мас%	ПСМА-Br/толуол, мас%	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$	Соотношение звеньев в сополимере, мол/мас%	
						стеарилмет- акрилат	глицидилмет- акрилат
16.5	50/50	0.1	53.4	30.4	1.8	—	—
16.5	50/50	0.2	27.1	28.8	1.6	—	—
18.2	20/80	0.1	57.5	47.4	3.7	21/38	79/62
18.2	20/80	0.2	28.4	38.2	2.3	—	—

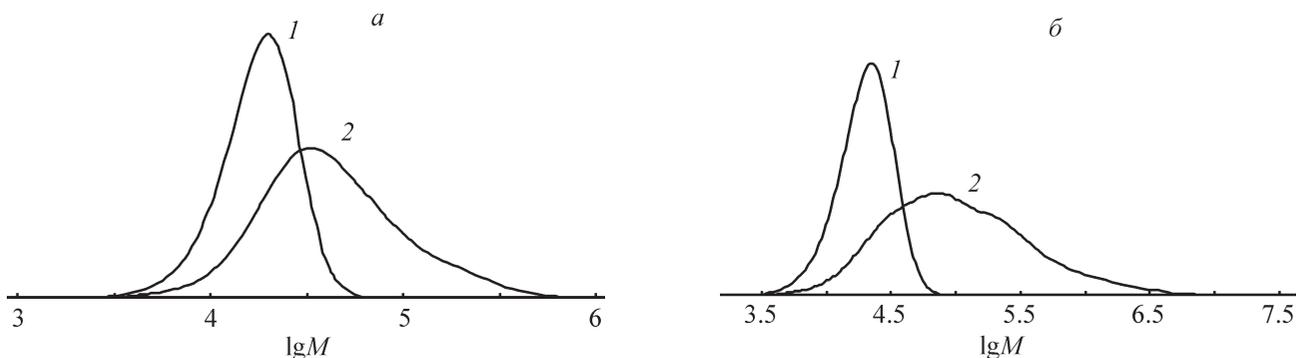


Рис. 4. Кривые молекулярно-массового распределения блок-сополимеров стеарилметакрилат–глицидилметакрилат. а) 1 — макроинициатор (ПСМА-Br),  $M_n = 16500$ ; 2 — ПСМА–блок-ГМА, конверсия 53.4%,  $[\text{ПСМА-Br/ГМА}]/[\text{CuBr}]/[\text{трис}[(2\text{-пиридил)метил}]\text{амин}] = (50:50)/0.1/0.4 \text{ мол\%}$ ,  $[\text{ПСМА-Br/толуол}] = 0.1 \text{ мас\%}$ ; б) 1 — макроинициатор (ПСМА-Br),  $M_n = 18200$ ; 2 — ПСМА–блок-ГМА, конверсия 57.5%,  $[\text{ПСМА-Br/ГМА}]/[\text{CuBr}]/[\text{трис}[(2\text{-пиридил)метил}]\text{амин}] = (20:80)/0.1/0.4 \text{ мол\%}$ ,  $[\text{ПСМА-Br/толуол}] = 0.1 \text{ мас\%}$ , время полимеризации 20 ч; температура синтеза  $60^\circ\text{C}$ .

нием звеньев СМА/ГМА в сополимере 38/62 мол%. Следует отметить, что синтезированные сополимеры не растворяются в дизельном топливе в концентрации 200–1600 ppm даже при нагревании до 50°C, что допустимо при использовании присадок для дизельного топлива в промышленных условиях [1, 13]. Поэтому данные присадки вводились в анализируемое топливо в виде их 1%-ного раствора в толуоле. Выбор растворителя обусловлен патентными данными по депрессорно-диспергирующим присадкам [13].

Как известно [10], структура сополимеров оказывает существенное влияние на их свойства. В связи с этим был проведен сравнительный анализ депрессорного эффекта присадок на основе статистических и блок-сополимеров стеарилметакрилата с глицидилметакрилатом. Установлено, что при введении в дизельное топливо присадок на основе блок-сополимеров наблюдается значительно меньшее понижение температуры застывания и предельной температуры фильтруемости топлива, чем в случае применения статистических сополимеров (табл. 4). Сравнение действия присадок на основе сополимеров статистического строения и блок-сополимеров в пределах соизмеримых молекулярных масс и состава показало, что наиболее эффективными являются присадки на основе статистических сополимеров. При этом необходимо отметить, что по депрессорным свойствам статистические сополимеры не уступают широко используемой товарной присадке Dodiflow [3], а в ряде случаев превосходят ее (табл. 4).

В целом анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что присутствие в сополимере

звеньев полиглицидилметакрилата оказывает положительное влияние как на температуру застывания, так и на предельную температуру фильтруемости дизельного топлива. Данный факт обусловлен механизмом действия и влияния депрессорной присадки на низкотемпературные свойства дизельного топлива. В соответствии с литературными данными [14] сополимер может адсорбироваться на поверхности парафина n-алкильными фрагментами депрессора, а полярные эпоксидные фрагменты при этом остаются на поверхности и препятствуют дальнейшему присоединению молекул n-алканов, тем самым снижая вероятность кристаллообразования и выпадения парафинов в осадок.

Как отмечено выше, в настоящее время в нефтехимии особое внимание уделяется разработке так называемых многофункциональных или комплексных присадок, которые позволяют одновременно улучшать сразу несколько эксплуатационных показателей дизельного топлива [2, 3]. В связи с этим нами было проведено исследование влияния статистических сополимеров СМА–ГМА на термоокислительную стабильность топлива.

Полученные результаты (рис. 5) свидетельствуют о том, что вовлечение в гидроочищенное дизельное топливо сополимеров на основе стеарилметакрилата и глицидилметакрилата приводит к повышению термоокислительной стабильности топлива. При этом синтезированная нами присадка оказывает более эффективное влияние на поглощение кислорода дизельным топливом по сравнению с товарной присадкой и обладает лучшей химической стабильностью.

**Таблица 4**

Низкотемпературные свойства дизельного топлива в присутствии статистических и блок-сополимеров сополимеров стеарилметакрилат–глицидилметакрилат  
Концентрация сополимеров в дизельном топливе 1600 ppm

Дизельное топливо	Среднечисленная молекулярная масса присадки	Содержание стеарилметакрилата в сополимере, мол%	Низкотемпературные свойства топлива	
			температура застывания, °C	предельная температура фильтруемости, °C
Без присадок	—	—	–18	–13
Dodiflow	—	—	–31	–23
Толуол	—	—	–22	–16
Статистический сополимер СМА–ГМА	26600	58	–30	–18
	28300	51	–33	–18
	28800	38	–35	–27
	25200	37	–35	–27
	29700	20	–35	–27
Блок-сополимер СМА–ГМА	47700	21	–23	–16

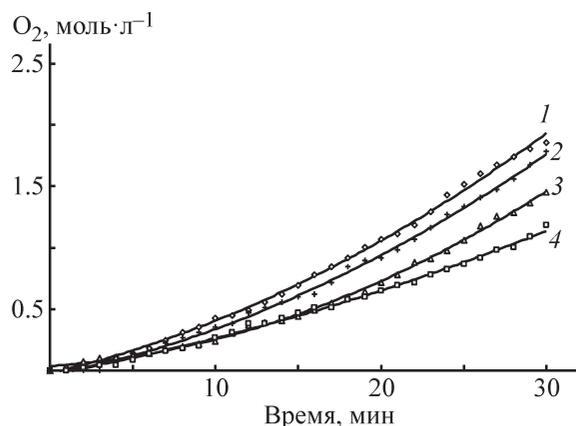


Рис. 5. Кинетические кривые поглощения кислорода дизельными топливами.

1 — гидроочищенное топливо, 2 — топливо с присадкой на основе полистеарилметакрилата, 3 — с присадкой Dodiflow, 4 — с присадкой на основе сополимера стеарилметакрилат–глицидилметакрилат.

Сополимеры стеарилметакрилат–глицидилметакрилат значительно эффективнее замедляют процесс окисления гидроочищенного дизельного топлива по сравнению с товарной присадкой и гомополимерами на основе стеарилметакрилата (рис. 5). Наблюдаемые различия в термоокислительной стабильности дизельного топлива в присутствии товарной присадки и синтезированных сополимеров, несомненно, связаны с различной природой входящих в них мономеров. Процесс окисления углеводородов, входящих в состав топлива, обусловлен образованием пероксидов в дизельном топливе и их последующим распадом при контакте с металлическими деталями топливной системы [15–17]. Наличие полярных эпоксидных групп в сополимере дает им возможность оказывать дезактивирующее действие на металлы, которые катализируют распад пероксидных фрагментов. Адсорбируясь на поверхности металла благодаря наличию полярных групп, присадки затрудняют доступ к нему гидропероксидов, тем самым препятствуя протеканию окислительных реакций, приводящих в итоге к нежелательному осадко- и смолообразованию в дизельном топливе.

### Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что каталитическая система на основе образующегося *in situ* комплекса бромида меди(II) с трис[(2-пиридил)метил]амином в присутствии этил-2-бромизобутирата способна эффективно инициировать контролируемую радикальную сополиме-

ризацию стеарилметакрилата с глицидилметакрилатом по механизму с переносом атома. Показано, что синтезированные статистические сополимеры на основе стеарилметакрилата и глицидилметакрилата могут быть использованы в качестве многофункциональных присадок, улучшающих как низкотемпературные, так и термоокислительные свойства экологически чистого дизельного топлива.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00150).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Павловская Марина Викентьевна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5784-8166>

Криуличев Иван Павлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8011-7916>

Гришин Дмитрий Федорович, д.х.н., член-корр. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5467-2687>

### Список литературы

- [1] Ивченко П. В., Нифантьев И. Э. Полимерные депрессорные присадки: синтез, микроструктура, эффективность // Высокомолекуляр. соединения. 2018. Т. 60А. № 5. С. 384–401. <https://doi.org/10.1134/S2308112018050061> [Ivchenko P. V., Nifant'ev I. E. Polymer depressor additives: Synthesis, microstructure, efficiency // Polym. Sci. Ser. A. 2018. V. 60. N 5. P. 577–593. <https://doi.org/10.1134/S0965545X18050061>].
- [2] Гришин Д. Ф. Депрессорные, противоизносные и антиокислительные присадки к гидроочищенным дизельным топливам с низким и ультранизким содержанием серы // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 5. С. 489–502. <https://doi.org/10.7868/S0028242117050094> [Grishin D. F. Depressant, antiwear, and antioxidant additives to hydrotreated diesel fuels with low and ultralow sulfur content // Petrol. Chem. 2017. V. 57. N 5. P. 813–825. <https://doi.org/10.1134/S0965544117100097>].
- [3] Данилов А. М. Развитие исследований в области присадок к топливам // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 3. С. 179–189. <https://doi.org/10.7868/S0028242115030028>

- [Danilov A. M. Progress in research on fuel additives // *Petrol. Chem.* 2015. V. 55. N 3. P. 169–179. <https://doi.org/10.7868/S0028242115030028>].
- [4] Tang W., Kwak Y., Braunecker W., Tsarevsky N. V., Coote M. L., Matyjaszewski K. Understanding atom transfer radical polymerization: Effect of ligand and initiator structures on the equilibrium constants // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. N 32. P. 10702–10713. <https://doi.org/10.1021/ja802290a>
- [5] Симанская К. Ю., Гришин И. Д., Гришин Д. Ф. Синтез комплексной присадки для экологически чистого дизельного топлива на основе стеарилметакрилата и винилацетата // *ЖПХ.* 2016. Т. 89. № 7. С. 927–934. <https://doi.org/10.1134/S1070427216070119>  
[Simanskaya K. Yu., Grishin I. D., Grishin D. F. Synthesis of a complex additive based on stearyl methacrylate and vinyl acetate for environmentally clean diesel fuel // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 7. P. 1119–1125. <https://doi.org/10.1134/S1070427216070119>].
- [6] Симанская К. Ю., Гришин И. Д., Павловская М. В., Гришин Д. Ф. Контролируемый синтез полимеров на основе стеарилметакрилата и их использование в качестве депрессорных присадок // *Высокомолекуляр. соединения.* 2019. Т. 61Б. № 2. С. 123–131. <https://doi.org/10.1134/S2308113919020116>  
[Simanskaya K. Yu., Grishin I. D., Pavlovskaya M. V., Grishin D. F. Controlled synthesis of polymers on the basis of stearyl methacrylate and their use as depressor additives // *Polym. Sci. Ser. B.* 2019. V. 61. N 2. P. 155–162. <https://doi.org/10.1134/S1560090419020118>].
- [7] Гришин Д. Ф., Гришин И. Д. Контролируемая радикальная полимеризация: перспективы практического применения в условиях промышленного синтеза полимеров // *ЖПХ.* 2011. Т. 84. № 12. С. 1937–1945. <https://doi.org/10.1134/S1070427211120019>  
[Grishin D. F., Grishin I. D. Controlled radical polymerization: Prospects for application for industrial synthesis of polymers // *Russ. J. Appl. Chem.* 2011. V. 84. N 12. P. 2021–2028. <https://doi.org/10.1134/S1070427211120019>].
- [8] Anastasaki A., Nikolaou V., Nurumbetov G., Wilson P., Kempe K., Quinn J. F., Davis T. P., Whittaker M. R., Haddleton D. M. Cu(0)-mediated living radical polymerization: A versatile tool for materials synthesis // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. N 3. P. 835–877. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00191>
- [9] Reversible Deactivation Radical Polymerization: Mechanisms and Synthetic Methodologies / Eds K. Matyjaszewski, H. Gao, B. S. Sumerlin, N. V. Tsarevsky. Washington: Am. Chem. Soc., 2018. P. 4–18.
- [10] Kryš P., Matyjaszewski K. Kinetics of atom transfer radical polymerization // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 89. N 4. P. 482–523. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.02.034>
- [11] Ezzah M., Muzammil, Anzar Khan, Stuparu C. Post-polymerization modification reactions of poly(glycidyl methacrylate)s // *RSC Advances.* 2017. V. 88. N 7. P. 55874–55884. <https://doi.org/10.1039/C7RA11093F>
- [12] Tsarevsky N. V., Sidi A. B., Matyjaszewski K. Graft copolymers by a combination of ATRP and two different consecutive click reactions // *Macromolecules.* 2007. V. 40. N 13. P. 4439–4445. <https://doi.org/10.1021/ma070705m>
- [13] Пат. РФ (опубл. 2008). Присадка к дизельному топливу. Дизельное топливо.
- [14] Башкатова С. Т., Винокурова В. А., Гришина И. Н., Егоркина Ю. Б. Межмолекулярные взаимодействия в топливной дисперсной системе и их вклад в механизм действия присадок в дизельных топливах // *Нефтехимия.* 2011. Т. 51. № 5. С. 369–375. <https://doi.org/10.1134/S0965544111030030>  
[Bashkatova S. T., Vinokurov V. A., Grishina I. N., Egorkina Yu. B. Intermolecular interactions in a disperse fuel system and their contribution to the mechanism of action of diesel fuel additives // *Petrol. Chem.* 2011. V. 51. N 5. P. 363–369. <https://doi.org/10.1134/S0965544111030030>].
- [15] Гайдар С. М. Этаноламиды карбоновых кислот как полифункциональные ингибиторы окисления // *Химия и технология топлив и масел.* 2010. № 6. С. 16–20.
- [16] Курашин Э. М., Имашев У. Б. Каталитическое воздействие переходных металлов на окисление дизельного топлива // *Башкир. хим. журн.* 2011. Т. 18. № 2. С. 15–20.