

УДК 541.64:536.4

КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ СТЕАРИЛМЕТАКРИЛАТА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК

© 2019 г. К. Ю. Симанская^а, И. Д. Гришин^а, М. В. Павловская^а, Д. Ф. Гришин^{а,*}

^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, Россия

* e-mail: grishin@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 22.03.2018 г.

После доработки 19.10.2018 г.

Принята к публикации 03.12.2018 г.

Контролируемый синтез полистеарилметакрилата и сополимеров стеарилметакрилата с акрилонитрилом осуществлен с применением каталитической системы на основе бромиды меди (I), лиганда *трис*-[(2-пиридил)метил]амин и активирующего агента изопропиламина. Оценено влияние концентрации активатора и состава мономерной смеси на молекулярно-массовые характеристики (со)полимеров. Показано, что полученные продукты могут быть использованы в качестве депрессорных присадок, понижающих температуру помутнения, температуру застывания и предельную температуру фильтруемости дизельного топлива.

DOI: 10.1134/S2308113919020116

ВВЕДЕНИЕ

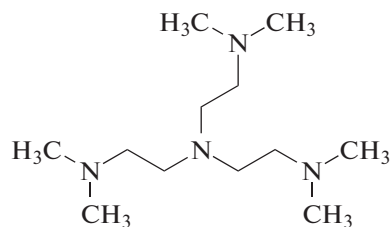
Контролируемый синтез полимеров в условиях радикального инициирования и металлокомплексного катализа относится к числу приоритетных направлений развития химии высокомолекулярных соединений, поскольку является одним из наиболее эффективных инструментов макромолекулярного дизайна [1–4]. В свою очередь строение и молекулярно-массовые параметры функциональных (со)полимеров определяют их свойства и пути практического применения [1, 5].

В частности, полимеры на основе высших эфиров акриловых и метакриловых кислот представляют интерес как депрессорные присадки для улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива и масел [6–8]. В последнее время широкое распространение в качестве компонентов присадок депрессорного типа получили сополимеры на основе высших (мет)акрилатов и азотсодержащих мономеров, включая акрилонитрил, акрил- и метакриламины, которые не только повышают депрессорную активность присадок, но и в ряде случаев способны расширить спектр их действия [9–11].

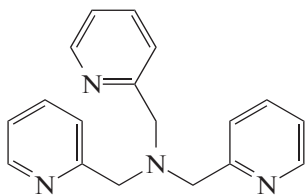
Применение медьсодержащих каталитических систем для проведения контролируемой гомо- и сополимеризации низших эфиров (мет)акриловых кислот, особенно метилметакрилата, хорошо известно и описано в литературе [1–4]. При этом особенности (со)полимеризации высших эфиров

(мет)акриловых кислот по механизму с переносом атома изучены в меньшей степени и ограничены исследованием полимеризации лаурилметакрилата и стеарилметакрилата и синтезом блок-сополимеров на их основе [12–16]. Кроме того, сведений о применении радикальной полимеризации с переносом атома для получения сополимеров высших (мет)акрилатов с акрилонитрилом и последующего их использования в качестве присадок депрессорного типа в известных поисковых системах обнаружить не удалось. Вместе с тем такие сополимеры могут представлять интерес как присадки к топливам и маслам [17].

В настоящей работе исследованы особенности синтеза гомо- и сополимеров на основе стеарилметакрилата (СМА) с использованием каталитической системы на основе бромиды меди (I) и азотсодержащих лигандов – *трис*-[2-(диметиламино)этил]амин (ТДМЭА)



и *трис*-[(2-пиридил)метил]амин (ТПМА)



выявлены оптимальные условия протекания процесса контролируемой радикальной сополимеризации СМА с акрилонитрилом (АН) и оценена возможность использования синтезируемых сополимеров в качестве присадок депрессорного типа. Инициатором полимеризации служил этил-2-бромизообутират (ЭБИБ), который традиционно используется в качестве источника углерод-центрированных радикалов при проведении полимеризации по механизму с переносом атома [1, 8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

СМА, ЭБИБ, ТДМЭА и изопропиламин – реагенты фирмы “Aldrich” применяли без предварительной очистки. ППМА синтезировали по методике [18]. АН (фирмы “Sigma”) очищали перегонкой над гидридом кальция в атмосфере аргона непосредственно перед использованием. Толуол сушили над металлическим натрием и перегоняли при атмосферном давлении. Физико-химические константы всех соединений соответствовали литературным данным.

При проведении экспериментов по синтезу (со)полимеров в колбу Шленка, снабженную магнитной мешалкой, помещали предварительно рассчитанные количества бромида меди (I), ППМА (или ТДМЭА) и СМА в толуоле. Концентрация СМА в толуоле составляла 11 мол. %. Реакционную смесь дегазировали трижды, освобождая от следов кислорода, и заполняли аргоном. После этого добавляли рассчитанные количества изопропиламина и ЭБИБ. Полученную смесь разливали по стеклянным ампулам и вновь трижды дегазировали. Затем ампулы запаивали и помещали в термостат на заданное время при определенной температуре.

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

Молекулярно-массовые характеристики полученных (со)полимеров определяли методом ГПХ [19]. Анализ образцов полимеров проводили в ТГФ при $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ на установке “Knauer” с линейной колонкой (“Nucleogel”, Германия) или каскадом колонок (10^3 – 10^5 , “Phenomenex”, США), снабженной дифференциальным рефрактомет-

ром (RI Detektor K-2301) и УФ-детектором (UV Detektor K-2501). Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПММА. Хроматографические данные обрабатывали с помощью программы ChomGate.

Спектры ЯМР ^1H растворов полимеров в дейтерированном бензоле регистрировали на приборе “Agilent DD2 NMR 400NB” (рабочая частота 400 МГц). Подстройку поля проводили по сигналу ядер дейтерия растворителя. Спектры интерпретировали по соответствующим химическим сдвигам: ЯМР ^1H (C_6D_6 , δ м.д.): 2.5–3.5 (–CH–) метиновые протоны звеньев акрилонитрила, 4.0–4.5 (–OCH₂–) метиленовые протоны звеньев стearилметакрилата.

Исследование (со)полимеров методом время-пролетной масс-спектрометрии с источником МАЛДИ выполняли в линейном режиме на приборе “BrukerMicroflex LT”, снабженном азотным лазером (длина волны 337.1 нм) с использованием в качестве матрицы *транс*-2-[3-(4-*трет*-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малонитрила. Калибровку спектрометра осуществляли по узкодисперсным стандартам ПММА (“Waters”, $M_n = 2.58 \times 10^3$ и 8.2×10^3) по пикам (ПММА + Na⁺); калибровочную зависимость аппроксимировали полиномом третьей степени. Пробы образцов готовили путем смешения в микропробирке 5 мкл раствора полимера (10 мг/мл), 10 мкл раствора матрицы (20 мг/мл) и 3 мкл трифторацетата натрия (5 мг/мл) в ТГФ. После чего 2 мкл полученного раствора наносили на соответствующую подложку для облучения и проводили анализ.

Исследование низкотемпературных свойств дизельного топлива проводили по стандартной методике на низкотемпературном анализаторе МХ – 700 (ПЭ – 7200И) в соответствии с требованиями ГОСТ 5066-91, ГОСТ 20287-91 и международного стандарта качества нефтепродуктов ISO-3016. Принцип действия прибора основан на измерении оптической проницаемости дизельных топлив при постепенном понижении температуры пробы. Точность измерения составляет 0.5°C . Использовали экологически чистое дизельное топливо, производимое на Нефтеперерабатывающем заводе Общества с ограниченной ответственностью “ЛукойлНижегороднефтеоргсинтез”, которое было отобрано с установки ЛЧ 24/2000 до вовлечения пакета присадок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Каталитические композиции на основе галогенидов меди (I) и тетраденатных азотсодержащих лигандов являются весьма эффективными в полимеризации ММА [20]. Однако сведения о возможности их использования для синтеза полимеров на основе высших эфиров (мет)акрило-

вых кислот в литературе весьма ограничены [12–16]. В данной работе в качестве лигандов использовали ТДМЭА и ТПМА, которые содержат в своем составе углеводородные фрагменты и имеют молекулярную массу, соизмеримую с ММ стеарилметакрилата, что важно с точки зрения растворимости каталитического комплекса в мономере и эффективности действия каталитической системы. Кроме того, представлялось полезным провести сравнительный анализ влияния алкильных и арильных заместителей, входящих в состав однотипных азотсодержащих лигандов, на активность комплексов меди в полимеризации с переносом атома.

Особенности полимеризации стеарилметакрилата в присутствии тетраденантных азотсодержащих лигандов

Каталитические системы на основе бромида меди (I) и азотсодержащего лиганда ТДМЭА позволяют проводить полимеризацию СМА в интервале 60–80°C (табл. 1). Как и следовало ожидать, повышение температуры приводит к увеличению скорости полимеризации (рис. 1). Вид зависимости конверсии мономера от времени свидетельствует о том, что синтез ПСМА протекает равномерно, без ускорения, вплоть до высоких степеней превращения, что характерно для растворной радикальной полимеризации, а также радикальных процессов в режиме “живых” цепей [4, 5]. Вместе с тем следует отметить, что степень контроля процесса невысокая, на что указывают относительно высокие значения M_w/M_n синтезированных образцов.

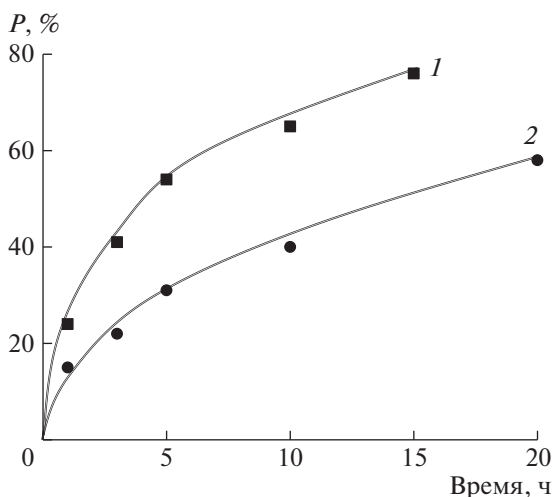


Рис. 1. Зависимость конверсии мономера P от времени при полимеризации СМА в толуоле. $[ЭБИБ] = 6$ мол. %, $[CuBr] = 0.04$ мол. %; $[ТДМЭА] = 0.16$ мол. %. $[СМА/толуол] = 11$ мол. %. $T = 80$ (1) и 60°C (2).

Таблица 1. Результаты полимеризации СМА при разной температуре ($[ЭБИБ] = 6.0$ мол. %; $[CuBr] = 0.04$ мол. %; $[ТДМЭА] = 0.16$ мол. %; $[СМА/толуол] = 11$ мол. %)

$T, ^\circ\text{C}$	Время, ч	Выход, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
60	3	20	13.0	1.58
	5	31	14.0	1.64
	10	40	14.4	1.70
	20	58	20.4	1.99
80	3	41	19.5	1.75
	5	54	22.4	1.77
	10	65	24.6	1.72
	15	76	25.5	1.71

Варьирование концентрации инициатора позволяет несколько повысить степень контроля ММР. Так, уменьшение концентрации инициатора на порядок (до 0.67 мол. %) приводит к снижению значения M_w/M_n до 1.38. Данный результат находит логичное объяснение с позиции уменьшения числа растущих полимерных цепей, что понижает вероятность бимолекулярного обрыва макрорадикалов, способствующего уширению ММР [4]. В этом случае наблюдается линейная зависимость M_n синтезированных полимеров с увеличением конверсии мономера, которая свидетельствует в пользу протекания полимеризации СМА в режиме “живых” цепей (рис. 2).

Аналогичные закономерности обнаружены при использовании каталитической системы, содержащей в качестве лиганда ТПМА (табл. 2). Кривые ММР образцов ПСМА являются унимодальными; с ростом конверсии мономера мода последовательно смещается в высокомолекулярную область (рис. 3). В экспериментах использо-

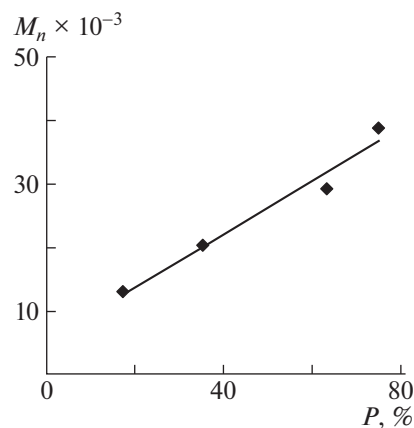


Рис. 2. Зависимость M_n от конверсии мономера при полимеризации СМА в толуоле при 80°C . $[ЭБИБ] = 0.67$ мол. %, $[CuBr] = 0.04$ мол. %, $[ТДМЭА] = 0.16$ мол. %, $[СМА/толуол] = 11$ мол. %.

Таблица 2. Влияние условий полимеризации на выход и молекулярно-массовые характеристики ПСМА. $T = 80^\circ\text{C}$ ([СМА/толуол] = 11 мол. %)

Образец, №	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
[СМА] : [CuBr] : [ТПМА] : [ЭБИБ] = 1.0 : 0.04 : 0.16 : 1.35 мол. %				
1	5	30	10.9	1.29
2	10	35	13.9	1.28
3	27	54	15.2	1.28
4	50	58	15.5	1.32
[СМА] : [CuBr] : [ТПМА] : [ЭБИБ] : [<i>i</i> -PrNH ₂] = 1.0 : 0.04 : 0.16 : 1.35 : 1.6 мол. %				
5	1	16	13.4	1.29
6	5	44	18.3	1.26
7	10	70	22.3	1.28
8	20	80	24.0	1.24
9	30	90	25.0	1.30
[СМА] : [CuBr] : [ТПМА] : [ЭБИБ] : [<i>i</i> -PrNH ₂] = 1.0 : 0.04 : 0.32 : 1.35 : 1.6 мол. %				
10	1	27	15.9	1.41
11	5	72	19.9	1.27
12	10	86	20.9	1.25
13	20	90	23.7	1.25

вали более низкую концентрацию инициатора (0.16 и 0.32 мол. %). В результате ПСМА характеризуется более узким ММР (табл. 2), чем полимеры, полученные в присутствии ТДМЭА.

Таким образом, использование CuBr и ТПМА более эффективно для контроля молекулярно-массовых характеристик ПСМА, чем применение CuBr и ТДМЭА. Это может быть связано с пространственной затрудненностью комплекса меди

с ТПМА за счет наличия трех пиридиновых колец в его структуре. Как известно [21], пространственно затрудненные лиганды в составе металлокомплекса способствуют синтезу полимеров с узким ММР, однако скорость полимеризации понижается. Кроме того, комплекс меди с пиридиновыми азотсодержащими фрагментами, входящими в состав ТПМА, обладает более высокой растворимостью в неполярных реакционных средах по сравнению с ТДМЭА, что также может оказывать положительное влияние на эффективность каталитической системы при полимеризации высших алкилметакрилатов.

*Влияние изопропиламина на полимеризацию
стеарилметакрилата под действием системы
CuBr (I) и ТПМА*

Одним из недостатков радикальной полимеризации с обратимым переносом атома является относительно низкая скорость по сравнению с классическими радикальными процессами [5, 22], что в значительной степени связано с накоплением в системе окисленной формы металлокомплексного катализатора. Устранить указанный недостаток можно путем регенерации активной формы катализатора за счет использования восстанавливающих агентов [23, 24]. Такой подход позволяет увеличить не только скорость полимеризации, но и конверсию мономера, а также понизить концентрацию металлосодержащего ката-

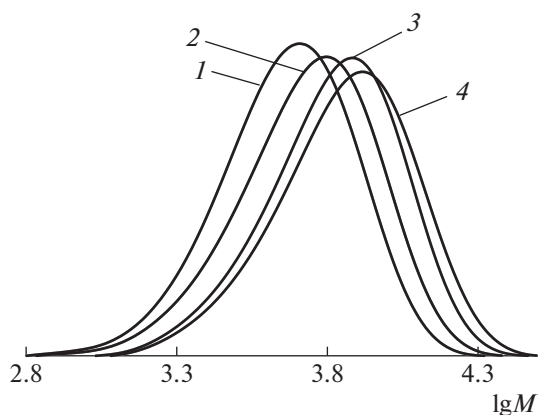


Рис. 3. Кривые ММР образцов ПСМА, синтезированных в присутствии CuBr, ЭБИБ и ТПМА в толуоле при 80°C и выделенных при конверсии 30 (1), 35 (2), 54 (3) и 58% (4). [СМА/толуол] = 11 мол. %. [СМА] : [CuBr] : [ТПМА] : [ЭБИБ] = 1.0 : 0.04 : 0.16 : 1.35 мол. %.

лизатора в системе до уровня сотых долей процента за счет многократно повторяющихся актов его восстановления [23–25]:



В качестве активаторов процесса и восстановителей металлокомплексного катализатора используют различные соединения, включая нульвалентные металлы, аскорбиновую кислоту, углеводы, а также алифатические амины [24–27].

Одним из критериев при выборе восстанавливающего агента является его хорошая растворимость в мономерной среде. Углеводы и их производные не растворимы в СМА, а активаторы на основе металлосодержащих соединений нежелательны в плане дальнейшего применения полимеров в качестве присадок для дизельного топлива. В результате в качестве восстанавливающего агента был использован изопропиламин, который обладает хорошей растворимостью в реакционной среде, а также низкой себестоимостью и доступностью, что важно в плане практического применения. Влияние изопропиламина было исследовано на примере каталитической системы CuBr и ТПМА, которая оказалась более эффективной по сравнению с аналогичной композицией на основе комплекса бромид меди с ТДМЭА.

Экспериментально установлено, что введение в реакционную систему [СМА]/[CuBr (I)]/[ТПМА] изопропиламина в концентрации 1.6 мол. % (относительно мономера) позволяет сократить время полимеризации более, чем в 2 раза (рис. 4, кривые 1 и 2), а также увеличить выход ПСМА до 90%. При этом рост концентрации ТПМА (кривые 2 и 3) позволяет еще больше повысить скорость полимеризации. Вероятно, часть комплексообразователя наряду с изопропиламином может принимать участие в восстановлении окисленного металлокомплекса, тем самым увеличивая скорость обмена галогена между реакционным центром и металлокомплексом. Следует также отметить, что ПСМА, синтезированный с участием изопропиламина, характеризуется несколько более высокими значениями ММ и относительно узким ММР, чем ПСМА, полученный в отсутствие амина (табл. 2).

С учетом литературных данных по полимеризации высших алкил(мет)акрилатов под действием каталитической системы CuBr и N-(н-октил)-2-пиридилметанимина, в ходе которой конверсия мономера 65% была достигнута за 24 ч при 95°C, величина M_n составила $\sim 7 \times 10^3$, а $M_w/M_n \sim$

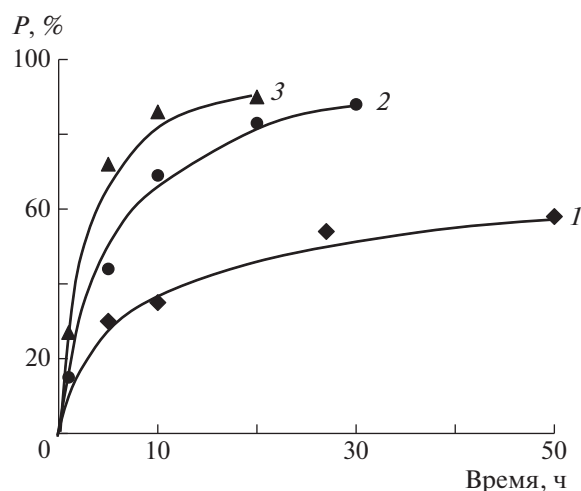


Рис. 4. Зависимости конверсии мономера от времени при полимеризации СМА в толуоле при 80°C. [СМА/толуол] = 11 мол. %. 1 – [СМА] : [CuBr] : [ТПМА] : [ЭБИБ] = 1.0 : 0.04 : 0.16 : 1.35 мол. %; 2 – [СМА] : [CuBr] : [ТПМА] : [ЭБИБ] : [i-PrNH₂] = 1.0 : 0.04 : 0.16 : 1.35 : 1.6 мол. %; 3 – [СМА] : [CuBr] : [ТПМА] : [ЭБИБ] : [i-PrNH₂] = 1.0 : 0.04 : 0.32 : 1.35 : 1.6 мол. %.

~ 1.35 [16], можно сделать вывод о том, что использованная в работе система CuBr и ТПМА также является эффективной. Наряду с хорошим контролем молекулярно-массовых характеристик ПСМА удалось заметно увеличить скорость процесса.

Особенности сополимеризации СМА–АН под действием каталитической системы CuBr–ТПМА–изопропиламин

Ранее каталитическая композиция на основе CuBr и ТПМА в присутствии изопропиламина была успешно применена для контролируемого синтеза ПАН [25]. В связи с этим было решено использовать ее в сополимеризации СМА с АН. Установлено, что под действием данной каталитической системы сополимеризация СМА и АН протекает с достаточно высокой скоростью в широком диапазоне составов мономерных смесей при 80°C (рис. 5, табл. 3). Однако скорость сополимеризации несколько ниже, чем скорость гомополимеризации СМА в аналогичных условиях, и эта разница возрастает с увеличением доли АН в мономерной смеси (табл. 3).

Кривые ММР сополимеров унимодальны, и по мере роста конверсии они сдвигаются в область высоких ММ и несколько уширяются (рис. 6). Это уширение проявляется заметнее с увеличением содержания АН в мономерной смеси (табл. 3). Возможно, данный результат связан с координацией нитрильной группы мономера с бромидом

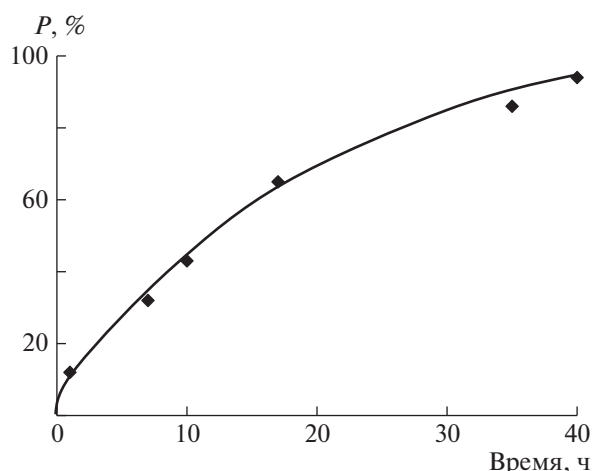


Рис. 5. Зависимость конверсии мономеров от времени сополимеризации СМА и АН в толуоле при 80°C. [СМА:АН] : [CuBr] : [ТПМА] : [ЭБИБ] : [*i*-PrNH₂] = (90 : 10) : 0.04 : 0.32 : 1.12 : 1.6 мол. %. [(СМА+АН)/толуол] = 11 мол. %.

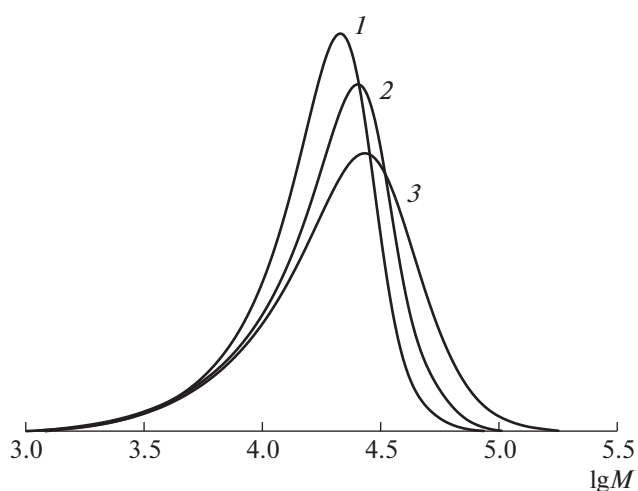


Рис. 6. Кривые ММР сополимеров СМА и АН, выделенных на конверсии 44 (1), 59 (2), и 67% (3). [СМА : АН] : [CuBr] : [ТПМА] : [ЭБИБ] : [*i*-PrNH₂] = (20 : 80) : 0.04 : 0.32 : 1.12 : 1.6 мол. %. [(СМА+АН)/толуол] = 11 мол. %. *T* = 80°C.

меди (I), что приводит к понижению активной концентрации катализатора в реакционной смеси и оказывает негативное воздействие на равновесие реакции обратимого переноса атома галогена (реакция (1)) [28]. Кроме того, указанный эффект может быть обусловлен наличием двух типов “спящих” реакционных центров, образующихся в процессе сополимеризации и содержащих на конце цепи соответственно звенья акрилонитрила и СМА, которые будут активироваться

Таблица 3. Результаты экспериментов по сополимеризации СМА и АН в толуоле под действием CuBr, ЭБИБ, ТПМА и изопропиламина при 80°C в течение 40 ч ([СМА+АН]/толуол) = 11 мол. %. [СМА+АН] : [CuBr] : [ТПМА] : [ЭБИБ] : [*i*-PrNH₂] = 100 : 0.04 : 0.32 : 1.12 : 1.6 мол. %)

Содержание СМА в мономерной смеси, мол. %	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
90	94	25.5	1.37
80	90	21.3	1.26
70	85	20.5	1.30
60	79	21.0	1.28
50	78	15.9	1.30
40	70	19.0	1.42
30	67	20.0	1.54
20	67	18.8	1.63

металлокомплексным катализатором с разной скоростью, что и будет приводить к уширению ММР полимерных образцов.

Линейный рост M_n с увеличением конверсии мономеров и низкие значения M_w/M_n сополимера на примере мономерной смеси СМА : АН = 90 : 10 (рис. 7а) и 80 : 20 мол. % (рис. 7б) позволяют сделать вывод о том, что сополимеризация протекает в контролируемом режиме.

Сополимер, полученный из мономерной смеси СМА и АН состава 20 : 80 мол. %, был проанализирован методом времяпролетной масс-спектрометрии (рис. 8). Как видно на фрагменте спектра сополимера для низкомолекулярной ветви с $M < 1 \times 10^4$, в спектре отчетливо наблюдается две серии сигналов. Сигналы первой серии находятся друг от друга на расстоянии 338, что соответствует величине молекулярной массы мономерного звена СМА. Сигналы второй серии макрокатионов отстоят друг от друга на величину молекулярной массы звена АН, равной 53. Полученные значения m/z для этих серий макрокатионов соответствуют теоретически рассчитанным величинам, исходя из предположения, что каждый макрокатион содержит на одном конце цепи фрагмент инициатора ЭБИБ, а на другом – атом брома. Наглядным примером может служить пик, отвечающий молекуле из семь звеньев – четыре звена СМА и три звена АН, который теоретически должен иметь значение молекулярной массы $M = [115.15 + (3 \times 53.06) + (4 \times 338.57) + 79.9 + 22.9] = 1731.3$. Действительно, после расшифровки спектра мы регистрируем линию с $M = 1730.7$, что фактически хорошо соотносится с теоретически

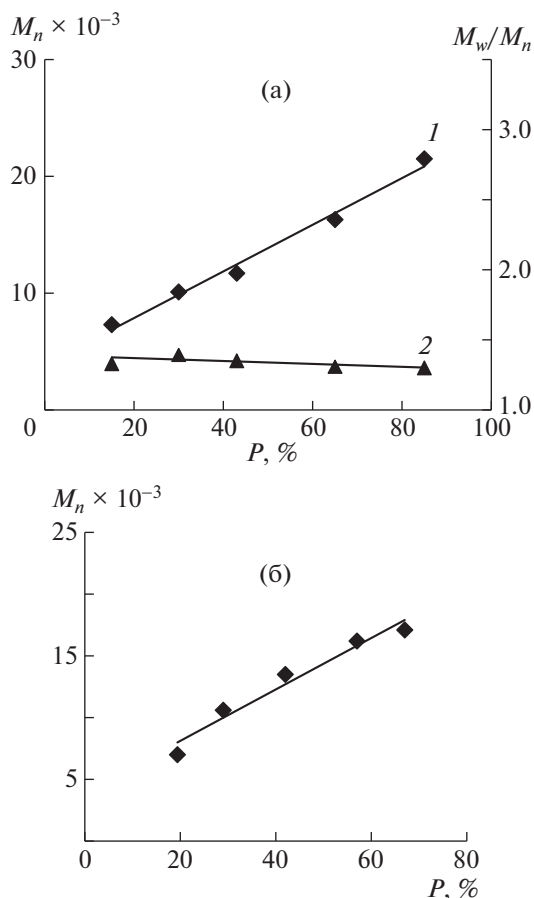


Рис. 7. Зависимость от конверсии M_n (1), M_w/M_n (2) сополимеров (а) и M_n (б) при сополимеризации СМА и АН в толуоле при 80°C. [(СМА+АН)/толуол] = 11 мол. %. [СМА+АН] : [CuBr] : [ТПМА] : [ЭБИБ] : [i-PrNH₂] = 100 : 0.04 : 0.32 : 1.12 : 1.6 мол. %. [СМА] : [АН] = 90 : 10 (а) и 20 : 80 (б).

рассчитанным значением и подтверждает наличие звеньев АН в составе сополимера. Этот результат независимо подтверждает вывод о контролируемом характере процесса и образовании макромолекул с заданными концевыми группами.

Для определения состава сополимеров был использован метод ЯМР ¹H. По интенсивности сигналов, соответствующих химическим сдвигам характеристических протонов СМА и АН: 2.5–3.5 м.д. (–CH–) метиновых протонов звеньев АН, 4.0–4.5 м.д. (–OCH₂–) метиленовых протонов звеньев СМА, определено соотношение звеньев СМА и АН в сополимерах, синтезированных из мономерных смесей с содержанием АН 60, 70 и 80 мол. % (табл. 4). Полученные данные свидетельствуют о том, что на высоких конверсиях наблюдается незначительное обогащение сополимеров звеньями СМА.

Исследование низкотемпературных свойств дизельного топлива в присутствии синтезированных гомо- и сополимеров на основе СМА

В табл. 5 представлены результаты исследования влияния синтезированных гомо- и сополимеров СМА на низкотемпературные свойства гидроочищенного дизельного топлива марки ГОДТ 24-2000, выпускаемого на “ЛукойлНижегороднефтеоргсинтез”. Анализ влияния присадок на основе полимеров с близкими значениями M_n на свойства топлива показал, что сополимеры СМА и АН обладают более высокой депрессорной активностью по сравнению с присадками на основе ПСМА. Так, при использовании ПСМА с $M_n = 17.9 \times 10^3$ температура застывания топлива

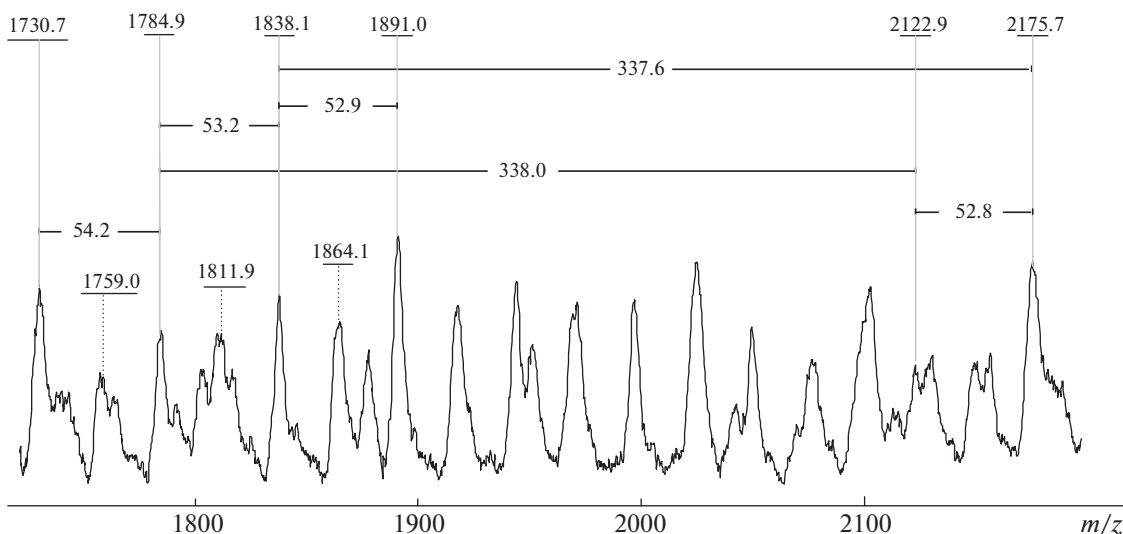


Рис. 8. Фрагмент масс-спектра сополимера, зарегистрированного методом времяпролетной масс-спектрометрии. Условия синтеза сополимера указаны на рис. 6.

Таблица 4. Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси СМА–АН

Содержание СМА в мономерной смеси, мол. %	Содержание СМА в сополимере, мол. %	Конверсия, %
40	42	70
30	36	67
20	29	67

Таблица 5. Свойства дизельного топлива с добавками ПСМА и сополимеров СМА и АН (концентрация вводимых полимеров 1600 м.д. по отношению к топливу)

Дизельное топливо	$M_n \times 10^{-3}$	Содержание СМА, мол. %	Температура, °С		
			помутнения	фильтруемости	застывания
Без присадок	–	–	–12	–13	–18
ПСМА	17.9	100	–12	–13	–21
	65.4	100	–12	–13	–23
СМА–АН	17.7	42	–12	–13	–23
	17.6	36	–13	–14	–23
	17.1	29	–14	–15	–26

составляет -21°C , т.е. понижается на 3°C по сравнению с системой без присадки. Введение в топливо присадки на основе сополимера аналогичной ММ ($M_n = 17.7 \times 10^3$) с содержанием АН в сополимере 58 мол. % позволяет снизить температуру застывания чистого дизельного топлива до -23°C . Аналогичного эффекта можно добиться при использовании гомополимера ПСМА с более высокой ММ. Состав сополимера также оказывает непосредственное влияние на свойства топлива. При использовании сополимеров близких ММ, но разного состава, установлено, что увеличение содержания АН в составе сополимера положительно влияет не только на температуру застывания дизельного топлива, но и на его температуру помутнения, а также предельную температуру фильтруемости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о том, что каталитическая система на основе бромида меди (I), ЭБИБ, ТПМА и изопропиламина позволяет синтезировать гомо- и сополимеры на основе СМА с относительно узким молекулярно-массовым распределением.

Синтезированные сополимеры СМА и АН представляют интерес как присадки депрессорного типа для гидроочищенного дизельного топлива класса Евро-5. При этом наличие звеньев АН в составе указанных сополимеров позволяет эффективно понижать температуры помутнения и застывания дизельного топлива, а также пре-

дельную температуру его фильтруемости, что имеет практическое значение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 17-03-00498) и Правительства Нижегородской области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matyjaszewski K.* // Eur. Polym. J. 2017. V. 89. № 4. P. 482.
2. *Lutz J.F., Lehn J.M., Meijer E.W., Matyjaszewski K.* // Nat. Rev. Mat. 2016. V. 1. № 5. P. 16024.
3. *Boyer C., Corrigan N.A., Jung K., Nguyen D., Nguyen T.K., Adnan N.N., Oliver S., Shanmugam S., Yeow J.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 4. P. 1803.
4. *Anastasaki A., Nikolaou V., Nurumbetov G., Wilson P., Kempe K., Quinn J.F., Davis T.P., Whittaker M.R., Hadjleton D.M.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 3. P. 835.
5. *Grishin D.F., Grishin I.D.* // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84. № 7. P. 712.
6. *Yang F., Zhao Y., Sjoblom J., Li C., Paso K.G.* // J. Disp. Sci. Technol. 2015. V. 36. № 2. P. 213.
7. *Wei B.* // J. Petrol. Explor. Product. Technol. 2015. V. 5. № 4. P. 391.
8. *Simanskaya K.Y., Grishin I.D., Grishin D.F.* // Russ. J. Appl. Chem. 2016. T. 89. № 7. C. 1119.
9. *Grishin D.F.* // Petrol. Chem. 2017. V. 57. № 10. P. 813.
10. *Alireza Bahadori, Chikezie Nwaoha, Malcolm William Clark.* Dictionary of Oil, Gas, and Petrochemical Processing. London: Taylor & Francis Group. LLC. 2013.
11. *Kazantsev O.A., Volkova G.I., Prozorova I.V., Litvinets I.V., Orekhov D.V., Samodurova S.I., Kamorin D.M., Moi-*

- kin A.A., Medzhibovskii A.S. // *Petrol. Chem.* 2016. V. 56. № 1. P. 76.
12. Saikia P.J., Goswami A., Baruah S.D. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 85. № 6. P. 1236.
13. Xu W., Zhu X., Cheng Z., Chen J. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 90. № 4. P. 1117.
14. Beers K.L., Matyjaszewski K. // *J. Macromol. Sci. A.* 2001. V. 38. № 7. P. 731.
15. Döğüşcü D.K., Alkan C. // *Int. J. Eng. Appl. Sci.* 2015. V. 2. № 4. P. 6.
16. Street G., Illsley D., Holder S.J. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2005. V. 43. № 5. P. 1129.
17. Kazantsev O.A., Samodurova S.I., Katorin D.M., Sivokhin A.P., Moikin A.A., Medzhibovskii A.S. // *Petroleum Chem.* 2014. V. 54. № 6. P. 473.
18. Tang W., Kwak Y., Braunecker W., Tsarevsky N.V. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. № 32. P. 10702.
19. Белинский Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.
20. Schröder K., Mathers R.T., Buback J., Konkolewicz D., Magenau A.J.D., Matyjaszewski K. // *ACS Macro Lett.* 2012. V. 1. № 8. P. 1037.
21. Matyjaszewski K., Tsarevsky N.V. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 18. P. 6513.
22. Matyjaszewski K., di Lena F. // *Prog. Polym. Sci.* 2010. V. 35. № 8. P. 959.
23. Mueller L., Matyjaszewski K. // *Macromol. React. Eng.* 2010. V. 4. № 3–4. P. 180.
24. Matyjaszewski K., Jakubowski W., Min. K., Tang. W., Huang J., Braunecker W.A., Tsarevsky N.V. // *Proc. Nat. Acad. Sci.* 2006. V. 103. № 42. P. 15309.
25. Grishin I.D., Kurochkina D.Yu., Grishin D.F. // *Polymer Science B.* 2017. V. 59. № 3. P. 230.
26. Dong H., Tang W., Matyjaszewski K. // *Macromolecules.* 2007. V. 40. № 8. P. 2974.
27. Tang H., Radosz M., Shen Y. // *Macromol. Rapid Commun.* 2006. V. 27. № 14. P. 1127.
28. Brar A.S., Saini T. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2006. V. 44. № 9. P. 2955.