

На правах рукописи



СИМАНСКАЯ Ксения Юрьевна

**КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
СТЕАРИЛМЕТАКРИЛАТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ВЛИЯНИЯ НА
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА
ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Автореферат

диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Нижний Новгород - 2019

Работа выполнена в федеральном государственном автономном учреждении высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель:

Гришин Дмитрий Федорович,
доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Казанцев Олег Анатольевич,
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный
технический университет им.Р.Е.Алексеева,
директор
Дзержинского политехнического института
(филиал)

Захарина Мария Юрьевна,
кандидат химических наук,
ФГБУН «Институт металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук»,
научный сотрудник лаборатории фотополимеризации
и полимерных материалов

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Иркутский государственный
университет»

Защита состоится «27» июня 2019 г. в ____ час. на заседании на заседании
диссертационного совета Д 999.130.02 на базе Нижегородского государственного университета
им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по
адресу: 603950, г. Нижний Новгород, 603950, пр. Гагарина, 23, корпус 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/928> и в библиотеке
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «__» _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

доктор химических наук, профессор



А.В. Гушин

Актуальность темы исследования. Разработка эффективных методов получения полимерных материалов с заданным комплексом свойств и характеристик, включая архитектуру полимерной цепи и молекулярно-массовое распределение (ММР), а также состав и структуру сополимеров, является одной из наиболее актуальных задач химии высокомолекулярных соединений.

В последние годы, благодаря развитию методологии контролируемой радикальной полимеризации (КРП), синтез полимерных материалов с заданным комплексом свойств и характеристик стал развиваться наиболее интенсивно и целенаправленно, поскольку методы КРП позволяют не только регулировать ММР гомо- и сополимеров, но и создают возможности для эффективного управления макромолекулярным дизайном. Кроме того, они являются действенным инструментом синтеза полимеров, предназначенных для решения конкретных практических задач в определенных областях современной промышленности, включая нанотехнологии.

Среди таких задач определенную нишу занимает синтез функциональных полимеров на основе высших эфиров метакриловых кислот, которые нашли применение в качестве составных частей лаков и «умных» красок, компонентов нефтепродуктов и т.п. В частности, гомо- и сополимеры на базе высших метакрилатов являются основой для получения присадок, модифицирующих эксплуатационные свойства и характеристики топлив и других продуктов нефтехимии. Например, высокомолекулярные соединения на основе высших эфиров акриловой и метакриловой кислот используются при производстве депрессорных присадок, улучшающих низкотемпературные свойства нефти, масел и дизельных топлив (ДТ). При этом контроль строения, структуры, состава и ММР (со)полимеров является исключительно важным фактором в плане их практического использования.

Степень разработанности темы исследования. Среди методов КРП особое место в плане синтеза полимеров с заданными молекулярно-массовыми параметрами занимает полимеризация по механизму с переносом атома (в англоязычной транскрипции – Atom Transfer Radical Polymerization, **ATRP**). Для проведения контролируемого синтеза полимеров по механизму ATRP в качестве катализаторов используют системы на основе комплексов переходных металлов с различным лигандным окружением. При этом наиболее широкое распространение получили каталитические системы на основе соединений меди и рутения – металлов, способных легко и главное обратимо изменять степень окисления.

В настоящее время предложено достаточно много эффективных каталитических систем и композиций для синтеза гомо- и сополимеров на основе метилакрилата и метилметакрилата, а также их этильных и бутильных аналогов. Однако особенности и закономерности контролируемого синтеза полимеров на основе высших эфиров акриловой и метакриловой кислот практически не исследованы.

В этой связи **основная цель** данной диссертационной работы заключалась в разработке эффективных каталитических систем и композиций для проведения контролируемой радикальной гомо- и сополимеризации стеарилметакрилата (СМА) по механизму с переносом атома и исследовании влияния синтезированных полимеров на низкотемпературные свойства экологически чистого ДТ класса ЕВРО-5.

Для достижения поставленной цели представлялось необходимым решить следующие **задачи**:

- изучить особенности гомополимеризации стеарилметакрилата, а также сополимеризации СМА с рядом виниловых мономеров в присутствии карборанового комплекса рутения с целью выявления возможности использования каталитической системы на его основе для проведения направленного синтеза (со)полимеров СМА с заданным составом и молекулярно-массовыми характеристиками;
- на примере комплексов меди оценить роль лигандного окружения металлокомплекса и условий проведения гомополимеризации СМА, в частности температуры, концентрации иницирующего агента каталитической системы и др., на кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров;
- изучить влияние активирующих добавок, в частности аминов, на особенности полимеризации СМА в присутствии металлокомплексов по механизму ATRP;
- исследовать основные закономерности сополимеризации СМА с рядом виниловых мономеров, включая стирол (СТ), метилметакрилат (ММА), винилацетат (ВА), акрилонитрил (АН) и глицидилметакрилат (ГМА), по механизму с переносом атома в присутствии комплексов меди;
- оценить влияние молекулярно-массовых характеристик, состава и структуры синтезированных гомо- и сополимеров СМА, а также природы сомономера и концентрации полимерной присадки на основе (со)полимеров СМА на низкотемпературные свойства дизельного топлива.

Научная новизна и практическая значимость работы. Впервые проведено изучение особенностей гомо- и сополимеризации СМА по механизму с переносом атома в присутствии комплексов рутения и меди. В частности, исследовано влияние природы металлокомплекса, включая строение металла и его лигандного окружения на процесс полимеризации и молекулярно-массовые характеристики синтезированных гомо- и сополимеров СМА. Предложен эффективный восстанавливающий агент (изопропиламин), который позволяет существенно увеличить выход полимерного продукта и сократить время как гомо-, так и сополимеризации СМА с виниловыми мономерами различной природы. При этом разработанные каталитические системы на основе комплексов меди и рутения позволяют получать (со)полимеры СМА в контролируемом режиме в

широком диапазоне молекулярных масс (**ММ**) и составов сополимера, а также управлять архитектурой цепи. Установлено, что синтезированные в условиях КРП гомо- и сополимеры стеарилметакрилата могут быть использованы в качестве присадок, улучшающих низкотемпературные свойства дизельного топлива.

Объекты и методы исследования. Основным объектом исследования служил СМА. В качестве сомономеров для получения статистических и блок-сополимеров были выбраны следующие мономеры: АН, ВА, СТ, ММА и ГМА.

В качестве металлокомплексных катализаторов для проведения полимеризации был использован рутенакарборан с длинноцепочным дифенилфосфиновым лигандом - (3,3-{1,1-дифенил-6-фенил-6-[6,8-μ-(*o*-фенилен)]-1,6-дифосфагексан}-3-хлор-клозо-3,1,2-дикарболлилрутений (**RuC₂B₉H₁₀**) и комплексы меди с азотсодержащими лигандами: N-(*n*-октил)-2-пиридилметанимином (**ОПМИ**), трис[2-(диметиламино)этил]амином (**ТДМЭА**) и трис[(2-пиридил)метил]амином (**ТПМА**).

Источником углеродцентрированных радикалов являлся четыреххлористый углерод (**CCl₄**) и этил-2-бромизообутират (**ЭБИБ**), активатором процесса полимеризации выступал изопропиламин (**iPrNH₂**).

Радикальную (со)полимеризацию проводили в температурном интервале 60-80°C, варьируя соотношение компонентов иницирующих систем. Кинетику полимеризации изучали гравиметрическим методом. С помощью гель-проникающей хроматографии (**ГПХ**) исследовали ММХ полимеров. Для определения состава сополимеров использовали методы ядерно-магнитного резонанса (**ЯМР**) и инфракрасной (**ИК**) спектроскопии. Для подтверждения механизма (со)полимеризации был применен метод времяпролетной масс-спектрометрии (**MALDI TOF**).

Исследование низкотемпературных свойств ДТ проводили с использованием низкотемпературного анализатора МХ – 700 (ПЭ – 7200И) в соответствии с требованиями ГОСТ 5066-91, ГОСТ 20287-91 и международного стандарта качества нефтепродуктов ISO-3016.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечивались комплексным подходом к решению поставленных задач с использованием современных методов экспериментальных исследований в области химии полимеров, а также их воспроизводимостью.

Апробация работы и публикации. По теме диссертации опубликовано более 20 работ, в том числе 7 статей в рецензируемых журналах, и ряд тезисов докладов на научных конференциях международного, всероссийского и региональных уровней, в том числе: International Mamedaliev Conference of Petrochemistry (Baku, 2016), International Conference «Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges» (NizhnyNovgorod, 2015), Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка-2015» (Уфа, 2015), Всероссийская научно-

практическая конференция «Тенденции развития химии, нефтехимии и нефтепереработки» (Нижнекамск, 2015), XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2015), IV и V Всероссийская конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2016 и 2017), VII Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2017» (Москва, 2017) и других.

Материалы диссертационных исследований были представлены на ряде научных конкурсов, по результатам которых автору трижды присуждалась именная стипендия академика Г.А. Разуваева (2016/2017, 2017/2018 и 2018/2019 уч.г.), а также стипендия «Научная смена» (2016) и специальная стипендия Правительства РФ (2017).

Диссертационная работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №14-03-00064 и №17-03-00498).

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа имеет классическое строение и состоит из введения и трех глав. Работа изложена на 134 страницах, иллюстративный материал включает 22 таблицы и 45 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 160 наименований.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует пунктам 1-4 и 9 паспорта специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки.

Личный вклад автора. Диссертант изучил большой объем научной литературы по тематике диссертационной работы, что способствовало самостоятельному планированию и выполнению эксперимента, а также анализу и интерпретации полученных данных, включая оформление и подготовку публикаций по результатам исследований.

Благодарности. Автор выражает благодарность к.х.н. Фаерману В.И. за регистрацию хромато-масс-спектров ДТ и присадок, Лизякиной О.С. за анализ молекулярно-массовых характеристик синтезированных полимеров, д.х.н. Гришину И.Д. за проведение исследований методом MALDI TOF, к.х.н. Малышевой Ю.Б. и аспиранту Грачевой Ю.А. за помощь в проведении исследований полимеров методом ЯМР, к.х.н., доценту М.В. Павловской за помощь в проведении некоторых экспериментов по синтезу полимеров, а также коллективу кафедры химии нефти за постоянную поддержку при проведении диссертационных исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. В Главе 1 (литературный обзор) приведены данные о применении контролируемой радикальной полимеризации для синтеза полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, а также влиянии полимерных присадок на свойства дизельного топлива. В главе 2 (экспериментальная часть) представлены методики синтеза новых соединений, данные их анализа, а также основные методы исследования. Глава 3 содержит описание и

обсуждение полученных результатов.

1. Особенности гомо- и сополимеризации стеарилметакрилата в присутствии комплексов рутения

В работе в качестве одного из катализаторов полимеризации было предложено использовать комплекс рутения - (3,3-{1,1-дифенил-6-фенил-6-[6,8-μ-(*o*-фенилен)]-1,6-дифосфагексан}-3-хлор-клозо-3,1,2-дикарболлилрутений ($\text{RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$), который в сочетании с аминами как активаторами процесса ATRP показал высокую эффективность в плане синтеза узкодисперсных полимеров на основе ММА.

Как следует из полученных данных (рис. 1), процесс полимеризации СМА в присутствии рутенакарборана протекает равномерно, без ускорения, вплоть до высоких степеней превращения, что характерно для радикальных процессов в режиме “живых” цепей. При этом среднечисленная ММ полимера линейно увеличивается с ростом конверсии, что также подтверждает контролируемый характер полимеризации.

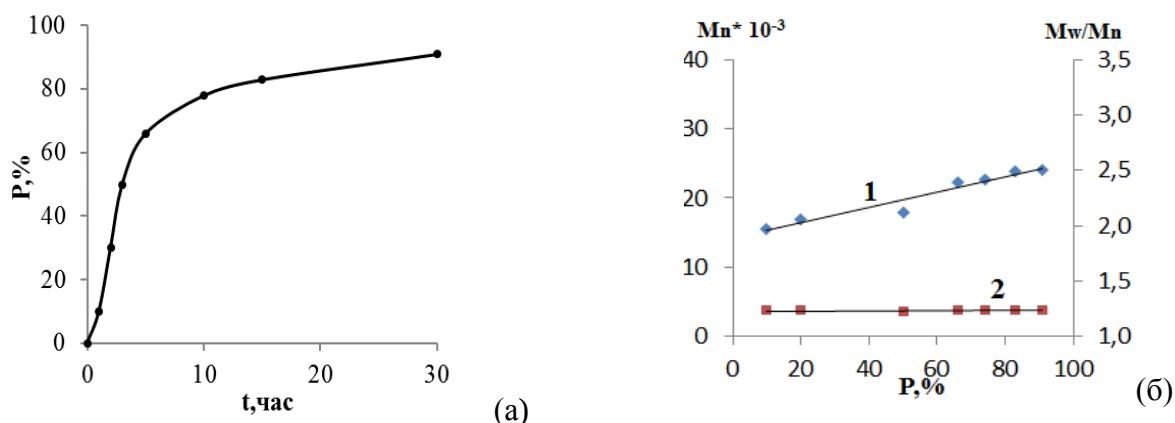


Рис. 1. Зависимость конверсии (P) от времени (а) и молекулярно-массовых характеристик полимера от конверсии (1,2 б) при полимеризации СМА при 80°C.
 $[\text{CMA}]/[\text{RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]/[\text{CCl}_4]/[\text{iPrNH}_2] = 100/0.04/0.57/1.6$ мол. %.

Синтезированные полимеры характеризуются достаточно низкими значениями коэффициентов полидисперсности (рис. 1 б). Так, даже на высоких конверсиях (более 90%) полимер СМА характеризуется отношением M_w/M_n не превышающим 1.25.

Каталитическая композиция на основе рутенакарборана в сочетании с четыреххлористым углеродом как инициатором позволяет проводить контролируемый синтез не только гомополимеров СМА, но и сополимеров на его основе.

Так, значения коэффициентов полидисперсности синтезируемых образцов сополимеров СМА со стиролом (СТ) независимо от состава мономерной смеси имеют значения менее 1.3, что свидетельствует в пользу контролируемого характера сополимеризации указанных мономеров. Причем сополимеризация СМА со СТ протекает равномерно без автоускорения вплоть до высоких конверсий. При этом ММ сополимера линейно увеличивается с конверсией (рис. 2).

Полученные данные методом ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что на высоких конверсиях наблюдается незначительное обогащение сополимеров звеньями СМА. Аналогичные результаты были получены при исследовании сополимеризации СМА с ВА в присутствии указанного выше комплекса рутения и CCl_4 в качестве инициатора при 80°C .

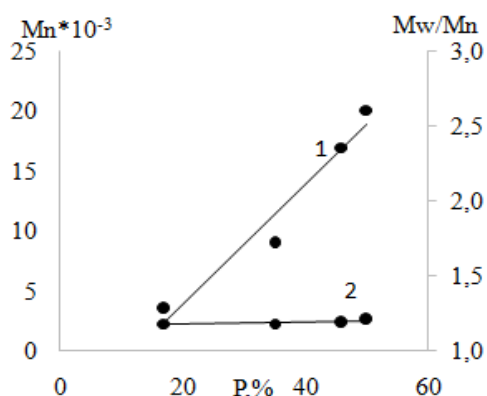


Рис. 2. Зависимость ММ (1) и коэффициента полидисперсности образцов (2) от конверсии при сополимеризации СМА:СТ=50:50 мол.% при 80°C в толуоле в присутствии каталитической системы: $[\text{RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]/[\text{CCl}_4] = 1/14$ мол.%

Показано, что применение рутениевого катализатора позволяет синтезировать полимеры с относительно низкой ММ, что обуславливает их лучшую растворимость в ДТ при использовании в качестве присадок по сравнению с аналогичными гомо- и сополимерами, полученными в условиях обычной радикальной полимеризации. Кроме того, (со)полимеры, синтезированные в присутствии металлокомплексов, обладают узким ММР, что положительно сказывается на их свойствах. В частности, коэффициенты полидисперсности полученных сополимеров не превышают 1.4, а среднечисленные значения ММ лежат в диапазоне от 18 до 27 тыс. у.е.

Таким образом, полученные данные однозначно свидетельствуют о том, что комплексы рутения с длинноцепочными дифосфиновыми лигандами в сочетании с галогенсодержащими инициаторами могут быть успешно использованы для синтеза гомо- и сополимеров на основе СМА. При этом процесс (со)полимеризации протекает в контролируемом режиме, что позволяет синтезировать полимеры с заданным значением ММ и относительно узким ММР.

Вместе с тем следует отметить, что синтез комплексов на основе рутения является достаточно трудоемким и затратным. В этой связи несомненный интерес представляет разработка более доступных, но не менее эффективных каталитических систем на основе других металлов, например, меди.

2. Каталитические системы на основе меди в синтезе полимеров на основе СМА

Комплексы меди с азотсодержащими лигандами проявляют высокую активность в КРП ММА и других низших эфиров (мет)акриловых кислот, однако закономерности полимеризации высших (мет)акрилатов с их участием практически не исследованы. В этой связи представлялось интересным и практически значимым апробировать ряд медьсодержащих комплексов в контролируемом синтезе полимеров на основе СМА. При этом нами был использован оригинальный подход, связанный с синтезом металлокомплексных катализаторов *in situ* — непосредственно в полимеризационной системе из доступных прекурсоров (галогенидов меди и

азотсодержащих лигандов).

2.1. Полимеризация стеарилметакрилата в присутствии каталитической системы на основе бромид меди и N-(н-октил)-2-пиридилметанимина

Первоначальный выбор N-(н-октил)-2-пиридилметанимина (ОПМИ) в качестве лиганда обусловлен тем, что указанное азотсодержащее соединение содержит в своем составе высокомолекулярный (октильный) фрагмент, что обуславливает определенное сродство со СМА. В качестве активатора процесса полимеризации по механизму ATRP, был выбран изопропиламин.

Установлено, что полимеризация СМА в выбранных условиях проходит равномерно и не сопровождается характерным для неконтролируемых радикальных процессов автоускорением (гель-эффектом) на высоких степенях превращения. При этом увеличение концентрации лиганда относительно металлсодержащего катализатора не оказывает заметного влияния на скорость процесса (рис. 3).

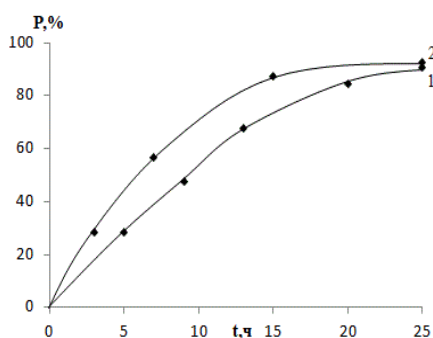


Рис. 3. Зависимость конверсии мономера (P) от времени (t) при полимеризации СМА при 80°C. [CuBr(I)] = 0,04 мол.%; [ЭБИБ] = 1,35 мол.%; [i-PrNH₂] = 1,6 мол.%.
1- [ОПМИ] = 0,16 мол.%; 2 - [ОПМИ] = 0,32 мол.%

Таблица 1. Полимеризация СМА действием CuBr(I), ОПМИ и iPrNH₂ при 80°C.

Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
[СМА]/[CuBr(I)]/[ОПМИ]/[ЭБИБ]/[iPrNH ₂] = 100/0.04/0.16/1.35/1.6 мол.%				
5	28	30.0	47.1	1.57
13	57	37.0	58.1	1.57
25	92	39.0	63.2	1.62
[СМА]/[CuBr(I)]/[ОПМИ]/[ЭБИБ]/[iPrNH ₂] = 100/0.04/0.32/1.35/1.6 мол.%				
7	56	37.4	57.3	1.53
15	80	40.7	64.0	1.57
25	92	41.2	69.9	1.69

Представленные данные (табл. 1, рис. 3) свидетельствуют о том, что молекулярно-массовые характеристики полимеров, синтезированных при различном соотношении галогенида меди и азотсодержащего лиганда, не сильно отличаются между собой. Важно отметить, что данные значения, существенно ниже аналогичных параметров в случае использования традиционных радикальных инициаторов.

Зависимости ММ полимера от конверсии имеют линейный характер, кривые ММР унимодальны и смещаются в область высоких ММ с ростом конверсии (рис. 4).

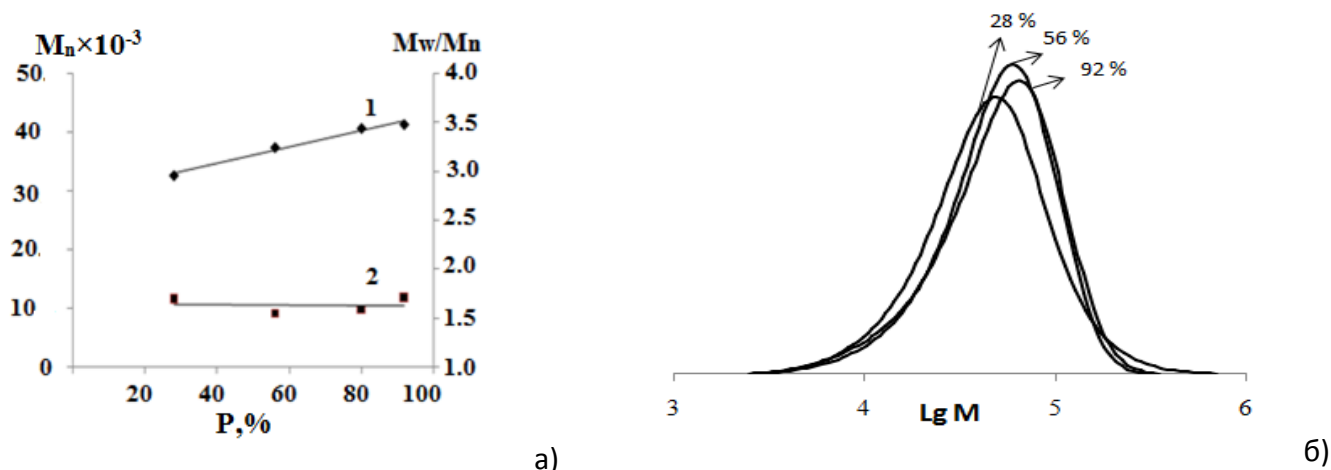


Рис. 4. Зависимость ММ (1) и коэффициента полидисперсности образцов (2) от конверсии мономера при полимеризации СМА в толуоле при 80⁰С (а) и кривые ММР полученного полимера (б). [CuBr]=0.04 мол.%; [ОПИИ]=0.32 мол.%; [ЭБИБ]=1.35 мол.%; [i-PrNH₂]=1.6 мол.%

2.2. Особенности полимеризации СМА в присутствии каталитической системы на основе бромида меди и трис[2-(диметиламино)этил]амин

Системы на основе галогенидов меди и тетрадентатного азотсодержащего лиганда ТДМЭА являются весьма эффективными в процессах полимеризации ММА. Вместе с тем возможность использования данной каталитической системы для синтеза полимеров на основе высших эфиров (мет)акриловой кислоты не изучена до настоящего времени. В связи с этим, были исследованы особенности полимеризации СМА с участием бромида меди (I) и данного лиганда.

Установлено, что предложенные каталитические системы на основе бромида меди (I) и ТДМЭА позволяют проводить полимеризацию СМА в традиционном для радикального инициирования температурном интервале 60-80⁰С (табл. 2).

Таблица 2. Результаты полимеризации СМА при различных температурных условиях.

[СМА/толуол] = 11 мол.%. [CuBr(I)] = 0.04 мол.%;

[ТДМЭА] = 0.16 мол.%, [ЭБИБ] = 6.0 мол.%; [i-PrNH₂] = 1.6 мол.%.

T, °C	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
60	3	20	13.0	20.6	1.58
	10	40	14.4	24.5	1.70
	20	58	20.4	40.7	1.99
80	3	41	19.5	34.1	1.75
	10	65	24.6	42.4	1.72
	15	76	25.5	43.6	1.71

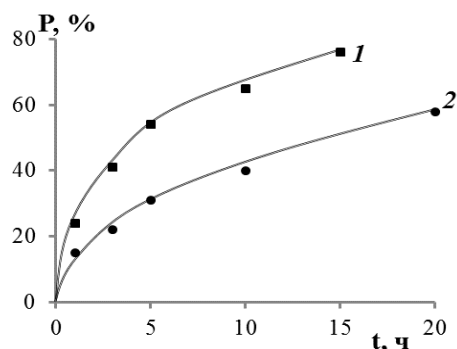


Рис. 5. Зависимость конверсии мономера (P) от времени (t) при полимеризации СМА при:

(1) – 80°C и (2) – 60°C.

$[CMA]/[CuBr(I)]/[TDM\Delta]/[ЭБИБ]/[i-PrNH_2] = 100/0.04/0.16/6.0/1.6$ мол. %.

Как и следовало ожидать, повышение температуры приводит к увеличению скорости полимеризации и глубины превращения мономера (рис. 5). Вид зависимости конверсии мономера от времени свидетельствует о том, что синтез полиСМА протекает равномерно, без ускорения, вплоть до высоких степеней превращения, что характерно для растворной радикальной полимеризации, а также радикальных процессов в режиме “живых” цепей.

Равномерный рост конверсии мономера со временем (рис. 5), линейная зависимость ММ полимера с ростом конверсии и постоянное число активных центров на протяжении процесса также подтверждают контролируемый характер полимеризации. Вместе с тем следует отметить, что степень контроля полимеризации невысокая, на что указывают относительно высокие для контролируемых процессов значения M_w/M_n синтезированных образцов (табл. 2)

Варьирование концентрации инициатора позволяет несколько повысить степень контроля над процессом (табл. 3, рис. 6).

Таблица 3. Влияние концентрации инициатора на полимеризацию СМА.

Условия синтеза аналогичны приведенным выше (рис. 6).

[ЭБИБ], мол. %	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$\ln([m]_0/[m])$
1.35	1	20	22.6	1.66	0.22
	15	73	26.5	1.48	0.31
	20	78	29.4	1.52	1.51
0.67	1	17	12.9	1.35	0.19
	5	35	20.1	1.34	0.43
	10	63	39.5	1.34	0.99
	20	80	40.6	1.38	1.61

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. В этом случае наблюдается линейная зависимость ММ синтезированных полимеров с увеличением конверсии мономера, которая

свидетельствует в пользу протекания полимеризации в режиме “живых” цепей (рис. 6). Кроме того, кинетические зависимости (рис. 6) свидетельствуют о постоянном числе активных центров на протяжении полимеризации, что также подтверждает контролируемый механизм процесса.

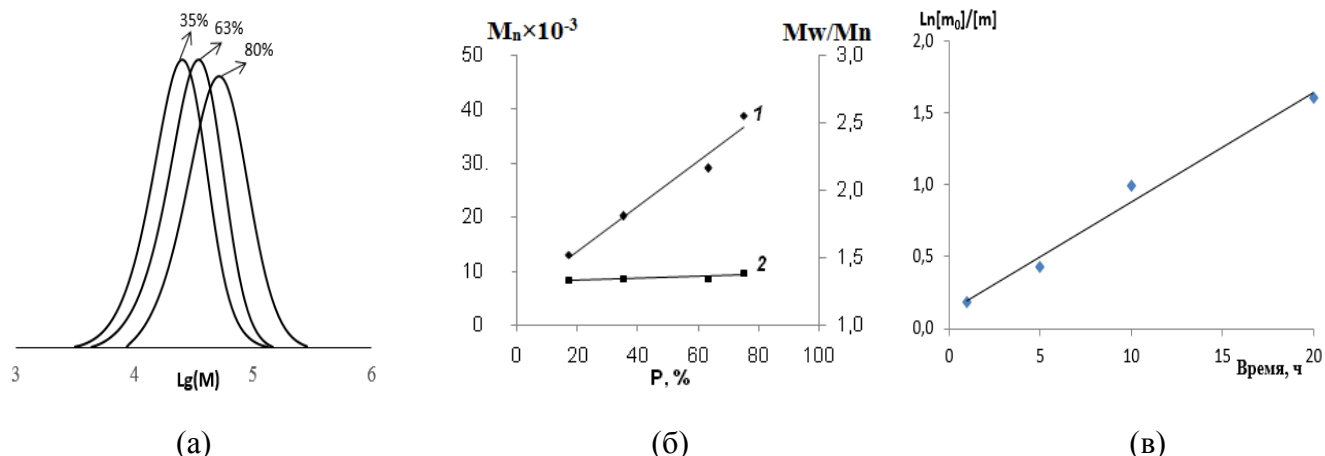


Рис. 6. Кривые ММР образцов ПСМА, выделенных на различной конверсии (а), зависимость ММ (1) и коэффициента полидисперсности ПСМА (2) от конверсии СМА (б), а также кинетические зависимости при полимеризации СМА (в) при 80⁰С. Условия синтеза полимеров: $[CMA]/[CuBr(I)]/[TDM\Delta]/[ЭБИБ]/[i-PrNH_2] = 100/0.04/0.16/0.67/1.6$ мол.%. $T=80^0C$.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что комплекс меди с ТДМЭА-лигандом оказался более эффективным в плане синтеза ПСМА с узким ММР, чем аналогичным комплекс с ОПМИ-лигандом.

2.3. Полимеризация стеарилметакрилата в присутствии каталитической системы на основе бромид меди и трис[(2-пиридил)метил]амин (ТПМА)

ТПМА - один из наиболее часто используемых азотсодержащих лигандов, способных образовывать комплексы с переходными элементами. Для синтеза ПСМА лиганд примечателен тем, что он имеет ММ, соизмеримую с ММ СМА, что важно в плане растворимости комплекса в мономере и эффективности каталитической системы.

Установлено, что полимеризация СМА в присутствии каталитической системы на основе одновалентного бромид меди и ТПМА проходит равномерно без автоускорения. Увеличение температуры синтеза приводит к росту предельной конверсии мономера. Кривые ММР образцов ПСМА унимодальны; с ростом конверсии мономера мода смещается в высокомолекулярную область (рис. 7).

Как и следовало ожидать, использование более низкой концентрации инициатора позволило синтезировать полимеры более высокой ММ.

Следует отметить, что в результате полимеризации были получены образцы ПСМА с более узким ММР, чем образцы, синтезированные в присутствии ТДМЭА.

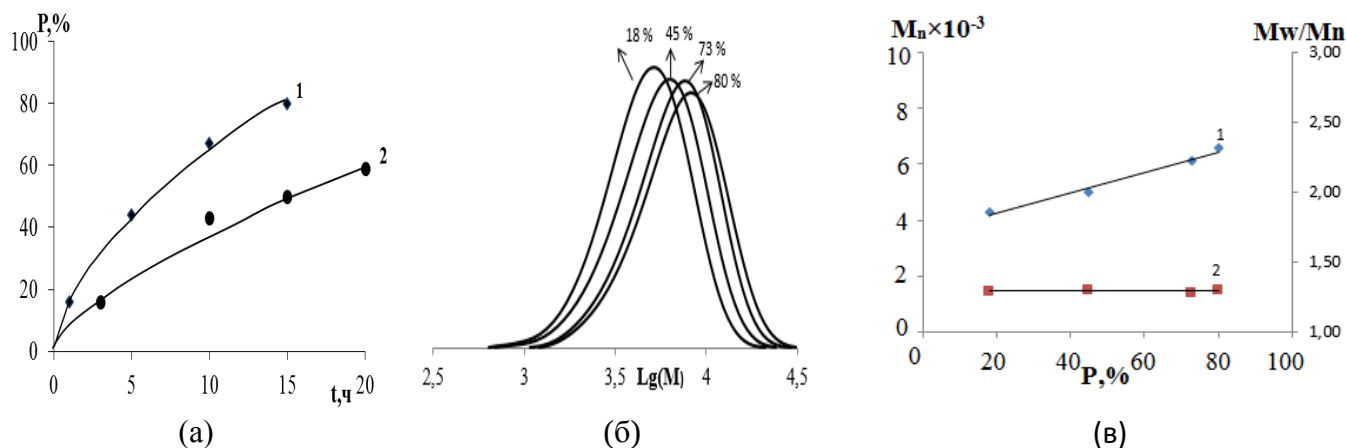


Рис. 7. Зависимость конверсии (P) от времени полимеризации (а, 1 - 80°C; 2 - 60°C), кривые ММР образцов ПСМА на различных конверсиях (б), а также зависимость ММ (1) и коэффициента полидисперсности образцов (2) от конверсии СМА (в). $[CMA]/[CuBr(I)]/[ТПМА]/[ЭБИБ]/[i-PrNH_2] = 100/0.04/0.16/6.0/1.6$ мол. %.

Синтезированный в указанных выше условиях ПСМА был проанализирован методом времяпролетной масс-спектрометрии. Как видно на фрагменте спектра полимера, представленного на рис. 8, для низкомолекулярной ветви с $M < 1 \times 10^4$ отчетливо наблюдается сигнал макрокатионов, которые находятся друг от друга на расстоянии 338 Да, что соответствует величине ММ мономерного звена СМА. Полученные значения m/z для этих серий макрокатионов соответствуют теоретически рассчитанным величинам, исходя из предположения, что каждый макроион содержит на одном конце цепи фрагмент инициатора (ЭБИБ), а на другом атом брома.

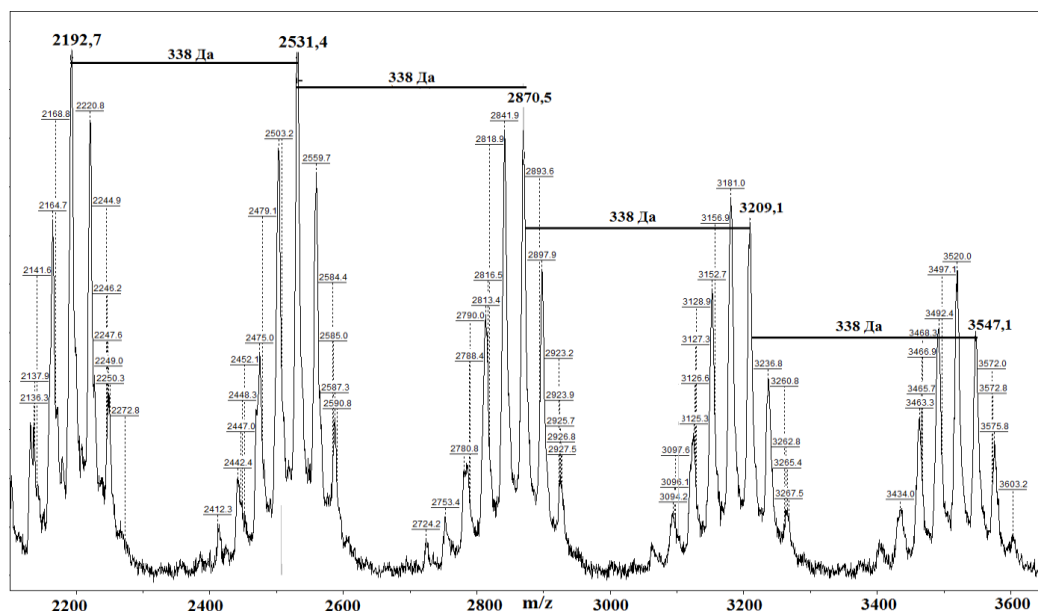


Рис. 8. Фрагмент масс-спектра полимера СМА. Условия синтеза полимера аналогичны приведенным на рис. 7.

Полученные в условиях контролируемого синтеза по механизму ATRP полимеры СМА были также охарактеризованы методом ЯМР-спектроскопии 1H .

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что использование каталитической системы на основе $CuBr(I)$ и ТПМА более эффективно в плане контролируемого

синтеза ПСМА, чем применение для этих целей композиций на основе CuBr(I) с лигандами ТДМЭА и ОПМИ. Данный факт может быть обусловлен высокой полярностью и пространственной затрудненностью комплекса меди с ТПМА. Кроме того, комплекс меди с 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 (мет)акрилатов.

2.4. Влияние концентрации трис[(2-пиридил)метил]амин и изопропиламина на особенности полимеризации стеарилметакрилата в присутствии бромид меди

Одним из недостатков радикальной полимеризации с обратимым переносом атома является относительно низкая скорость по сравнению с классическими радикальными процессами, что связано с накоплением в системе окисленной формы металлокомплекса. Устранить указанный недостаток можно путем регенерации активной формы катализатора за счет использования восстанавливающих агентов.

Установлено, что введение $i\text{-PrNH}_2$ оказывает непосредственное влияние на полимеризацию СМА в присутствии бромида меди (I) и ТПМА и в частности позволяет сократить время полимеризации более чем в 2 раза (рис. 9, кривые 1,2), а также увеличить выход полиСМА до 90% (кривая 2).

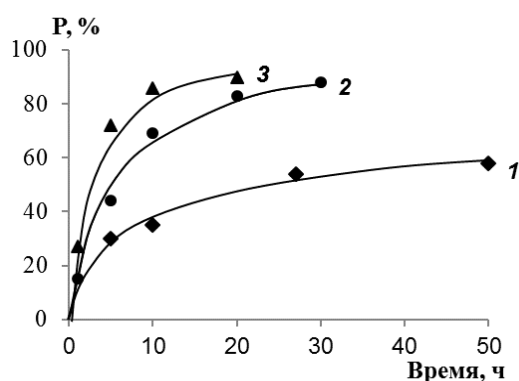


Рис. 9. Зависимости конверсии мономера от времени при полимеризации СМА при 80°C.

(1) - $[\text{СМА}]/[\text{CuBr(I)}]/[\text{ТПМА}]/[\text{ЭБИБ}] =$

100/0.04/0.16/1.35 мол.%;

(2) - $[\text{СМА}]/[\text{CuBr(I)}]/[\text{ТПМА}]/[\text{ЭБИБ}]/[i\text{-PrNH}_2] =$

100/0.04/0.16/1.35/1.6 мол.%.

(3) - $[\text{СМА}]/[\text{CuBr(I)}]/[\text{ТПМА}]/[\text{ЭБИБ}]/[i\text{-PrNH}_2] =$

100/0.04/0.32/1.35/1.6 мол.%.

ПСМА, синтезированный с участием $i\text{-PrNH}_2$, характеризуется несколько более высокими значениями ММ (табл. 4) и относительно узким ММР, чем полимер, полученный в отсутствие амина. С ростом концентрации $i\text{-PrNH}_2$ наблюдается снижение M_w/M_n синтезированных образцов на высокой конверсии.

Как и следовало ожидать, зависимость $\ln[m_0]/[m]$ от времени полимеризации в присутствии активатора имеет линейный вид (рис. 10), что однозначно свидетельствует о протекании процесса синтеза полимера в контролируемом режиме.

Установлено, что рост концентрации ТПМА (рис. 9, кривые 2, 3) позволяет повысить скорость полимеризации. С одной стороны, это может быть связано с увеличением концентрации металлокомплекса в системе, а с другой стороны, может быть обусловлено тем, что часть

комплексобразователя наряду с $i\text{-PrNH}_2$ может принимать участие в восстановлении окисленного металлокомплекса, увеличивая скорость обмена галогена между реакционным центром и металлокомплексом.

Таблица 4. Влияние условий полимеризации на конверсию мономера и молекулярно-массовые характеристики полиСМА. $T=80^\circ\text{C}$.

Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$, теор	$M_n \times 10^{-3}$	M_w / M_n
$[\text{CMA}]/[\text{CuBr(I)}]/[\text{ТПМА}]/[\text{ЭБИБ}] = 100/0.04/0.16/1.35$ мол. %.				
5	30	7.5	10.9	1.29
10	35	8.8	13.9	1.28
27	54	13.5	15.2	1.28
50	58	14.5	15.5	1.32
$[\text{CMA}]/[\text{CuBr(I)}]/[\text{ТПМА}]/[\text{ЭБИБ}]/[i\text{-PrNH}_2] = 100/0.04/0.16/1.35/1.6$ мол. %.				
5	44	11.0	18.3	1.26
10	68	17.5	22.3	1.28
30	90	22.5	25.0	1.30
$[\text{CMA}]/[\text{CuBr(I)}]/[\text{ТПМА}]/[\text{ЭБИБ}]/[i\text{-PrNH}_2] = 100/0.04/0.32/1.35/1.6$ мол. %.				
5	72	18.0	19.9	1.27
10	86	21.5	20.9	1.25
20	90	22.5	23.7	1.25

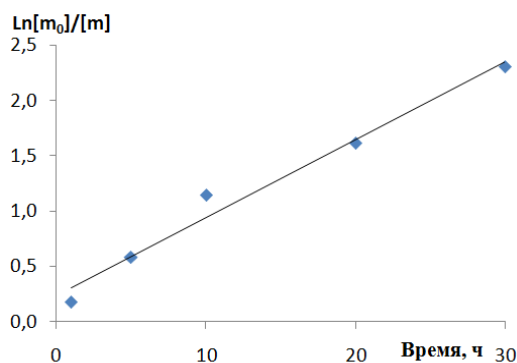


Рис. 10. Кинетические зависимости при полимеризации СМА при 80°C .

$$[\text{CMA}]/[\text{CuBr(I)}]/[\text{ПСМА}]/[\text{ЭБИБ}]/[i\text{-PrNH}_2] = 100/0.04/0.32/1.35/1.6 \text{ мол. \%}$$

Таким образом, каталитическая система на основе бромида меди (I) и ТПМА в сочетании с изопропиламином как активатором может служить эффективным инструментом контролируемого синтеза полимеров на основе высших (мет)акрилатов.

2.5. Особенности синтеза сополимеров стеарилметакрилата с акрилонитрилом и глицидилметакрилатом с участием комплексов меди

Установлено, что в присутствии данной каталитической системы возможно проведение сополимеризации СМА и АН в широком диапазоне составов мономерных смесей (табл. 5). Скорость процесса несколько ниже, чем скорость гомополимеризации СМА в аналогичных условиях, причем эта разница возрастает с увеличением доли АН в мономерной смеси. Кривые

ММР сополимеров унимодальны и по мере роста конверсии они сдвигаются в область высоких ММ, несколько уширяясь при этом.

Таблица 5. Данные о сополимеризации СМА и АН. $T=80^{\circ}\text{C}$.

$[\text{СМА}+\text{АН}]/[\text{CuBr(I)}]/[\text{ТПМА}]/[\text{i-PrNH}_2] = 100/0.04/0.32/1.6$ мол. %

СМА в мономерной смеси, мол. %	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
90	40	94	23.5	1.27
80	40	90	21.3	1.26
70	40	85	20.5	1.30
60	50	79	21.0	1.28
50	50	78	15.9	1.30
40	50	70	19.0	1.42
30	50	67	20.0	1.54
20	50	67	18.8	1.63

Как и в случае гомополимеризации СМА, наблюдается линейный рост M_n с увеличением конверсии мономеров и достаточно низкие значения M_w/M_n сополимера (табл. 5), что позволяют сделать вывод о том, что сополимеризация исследуемых мономеров протекает в контролируемом режиме.

При исследовании сополимеризации СМА с глицидилметакрилатом (ГМА) в присутствии указанной выше медьсодержащей каталитической системы были получены аналогичные результаты.

Сополимеризация протекает равномерно вплоть до высоких степеней превращения и не сопровождается традиционным для радикальных процессов автоускорением (гель-эффектом). При этом зависимости ММ и M_w/M_n сополимеров СМА-ГМА от конверсии свидетельствуют о том, что M_n сополимеров линейно увеличивается с конверсией. Коэффициенты полидисперсности образцов находятся на уровне 1.33-1.40 (табл. 6). При этом кривые ММР синтезированных сополимеров являются унимодальными и достаточно узкими, а мода последовательно смещается в высокомолекулярную область с увеличением конверсии, что свидетельствует о протекании сополимеризации СМА и ГМА в режиме «живых» цепей.

Сополимеры СМА проанализированы методом MALDI. В спектре отчетливо наблюдается сигнал макрокатионов, которые находятся друг от друга на расстоянии 338 Да, что соответствует величине ММ мономерного звена СМА. Кроме того, наряду с сигналами от макрокатионов СМА также зарегистрированы сигналы второй серии, отстоящие друг от друга на величину ММ звена АН, равной 53 Да. Полученные значения m/z для этих серий макрокатионов соответствуют теоретически рассчитанным величинам, исходя из предположения, что каждый макроион

содержит на одном конце цепи фрагмент ЭБИБ как инициатора, а на другом атом брома. Наглядным примером может служить пик, отвечающий молекуле из семи 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 $M = 1730.3$, что хорошо соотносится с теоретически рассчитанным значением и подтверждает наличие звеньев АН в составе сополимера.

Таблица 6. Сополимеризация СМА с ГМА в широком диапазоне мономерной смеси при 60°C.

$$[\text{СМА}+\text{ГМА}]/[\text{CuBr(I)}]/[\text{ТПМА}]= [100]/[0.04]/[0.16] \text{ мол. \%}$$

СМА,мол.%	[ЭБИБ/(СМА+ГМА)],мол.%	Время,ч	Конв.,%	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
100	0.10	1.3	87	25.4	1.54
50	0.96	6	67	27.6	1.41
		12	83	28.8	1.36
20	0.72	0.2	16	11.1	1.33
		1.0	46	17.8	1.33
		1.3	57	22.2	1.37
		2	69	22.8	1.36
		5	78	26.6	1.40

Состав сополимеров СМА с АН, синтезированных по механизму ATRP в присутствии комплексов меди, был изучен методом ^1H ЯМР-спектроскопии. Полученные данные свидетельствуют о том, что на высоких конверсиях наблюдается незначительное обогащение сополимеров звеньями СМА относительно состава исходной мономерной смеси.

Несколько иная картина наблюдается при исследовании статистической сополимеризации СМА с ГМА: синтезированный сополимер обогащен звеньями ГМА по сравнению с составом мономерной смеси.

Таким образом, каталитическая композиция на основе бромид меди (I) и ТПМА-лиганда позволяет осуществлять не только контролируемую радикальную полимеризацию СМА, но и проводить синтез статистических сополимеров на основе СМА по механизму с переносом атома.

2.6. Синтез пост- и блок-сополимеров на основе стеарилметакрилата в присутствии медьсодержащей каталитической системы

Особенностью полимеров, получаемых в контролируемом режиме по механизму ATRP, является наличие на конце цепи атома галогена. Такие полимеры способны выступать в качестве макроинициаторов, т.к. подобно галогенсодержащим инициаторам, они могут реагировать с катализатором, приводя к реиницированию синтеза полимеров, что дает возможность проводить пост-полимеризацию, а также синтезировать блок-сополимеры с участием различных мономеров.

Для оценки возможности использования полученных гомополимеров в качестве макроинициаторов нами проведены эксперименты по пост-полимеризации СМА в присутствии медьсодержащей каталитической системы. В качестве макроинициатора был взят образец ПСМА, синтезированный с использованием композиции на основе CuBr(I) и ТПМА ($M_n=24000$, $M_w/M_n=1.24$).

Полученные данные свидетельствуют о протекании пост-полимеризации: ММ ПСМА в результате полимеризации увеличивается в 3,5-4 раза (табл. 7).

Таблица 7. Пост-полимеризация СМА в присутствии ПСМА как инициатора при 80°C.

[ПСМА] = 0.34 мол.%; [CuBr(I)] = 0.04 мол.%; [ТПМА] = 0.16 мол.%.
[СМА/толуол] = 11 мол.%; [CuBr(I)]/[ТПМА]/[ПСМА-Br]/[iPrNH₂] = 0.04/0.16/0.34/1.6 мол.%

Характеристики макроинициатора			Характеристики пост-полимера			
$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Время, ч	Конверсия, %
24.0	29.8	1.24	85.2	1.60	10	24
			92.6	1.74	30	70

Кривые ММР исходного макроинициатора и пост-полимеров СМА, полученных на его основе, подтверждают протекание процесса пост-полимеризации (рис. 11): среднечисленные ММ полимера существенно увеличиваются по сравнению с исходным макроинициатором, при этом, моды кривых ММР смещаются в область более высоких ММ.

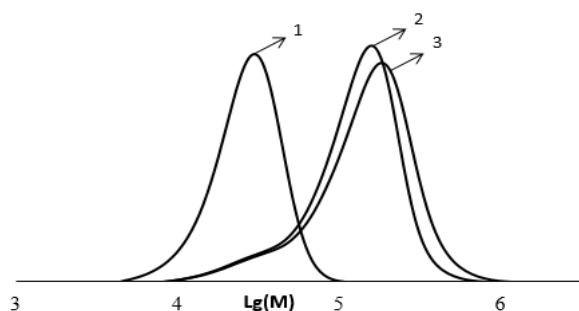


Рис. 11. Кривые ММР исходного макроинициатора (1) и пост-полимеров, выделенных на конверсиях: (2)-24% и (3)-70%.

[СМА/толуол] = 11 мол.%

[CuBr(I)]/[ТПМА]/[ПСМА-Br]/[iPrNH₂] = 0.04/0.16/0.34/1.6 мол.%

Полученные результаты однозначно указывают на то, что новая порция СМА участвует в процессе полимеризации, увеличивая число мономерных звеньев цепи. Следует отметить, что кривые ММР полученных образцов пост-полимеров имеют небольшое низкомолекулярное плечо, и соответственно несколько больший коэффициент полидисперсности по сравнению с исходным макроинициатором. Также были получены блок-сополимеры различной природы (табл. 8).

Кривые ММР (рис. 12) демонстрируют заметное наращивание ММ полимера относительно исходного макроинициатора, что является прямым доказательством протекания блок-сополимеризации ПСМА со СТ и ММА. Протекание процесса блок-сополимеризации подтверждают и результаты исследования составов синтезированных блок-сополимеров методом ¹H ЯМР. В спектре ЯМР ¹H отчетливо наблюдаются сигналы в области 4.0-4.2 ppm,

характеризующие метиленовые протоны ПСМА и сигнал в области 6.5-7.0 ppm, соответствующий орто-протонам звеньев ПСТ.

Таблица 8. Синтеза блок-сополимеров ПСМА-ПСТ и ПСМА-ПММА при 80°C.

Состав	[СТ(ММА)/ толуол], масс. %	ММХ макро- инициатора ПСМА		Время ч	Конвер- сия, %	GE %	WG %	M _n × 10 ⁻³	M _w / M _n
		M _n ×10 ⁻³	M _w /M _n						
[ПСМА-Br]:[ММА]/[СТ]]:[CuBr(I)]:[ТПМА]:[iPrNH ₂]=[50:50]:[0.7]:[5.7]:[2.85] масс. %									
ПСМА- блок-ПСТ	23	15.9	1.25	34	37	69	15	30.1	1.7
ПСМА- блок- ПММА		14.1	1.26	34	30	65	19	28.4	1.5

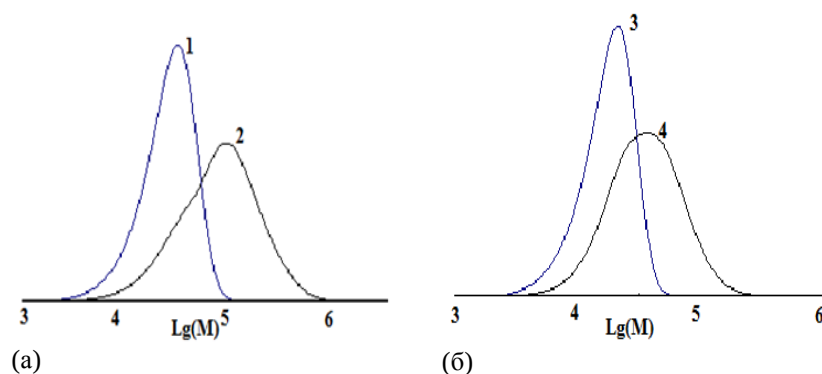


Рис. 12. Кривые ММР макроинициатора и блок-сополимеров: (2) - ПСМА-блок-ПММА; (4) - ПСМА-блок-ПСТ, выделенных на конверсии: (а) - 30%; (б) - 37%. 1-макроинициатор $M_n=14100$; 3-макроинициатор $M_n=15900$.

Целенаправленно варьируя концентрациями исходных компонентов, нами были подобраны условия для синтеза блок-сополимеров СМА с АН и ГМА. В частности, удалось выделить полимерные продукты ПСМА-блок-ПАН и ПСМА-блок-ПГМА с конверсиями на уровне 11.0% и 53.4% соответственно (табл. 9).

Установлено, что наибольшее влияние на выход блок-сополимера оказывает концентрация толуола и соотношение макроинициатор/мономер. Так, при увеличении концентрации макроинициатора относительно мономера и уменьшении концентрации АН происходит увеличение выхода продукта с 1 до 11%. Кривые ММР ПСМА-блок-ПАН являются достаточно узкими и унимодальными, однако кривые ММР ПСМА-блок-ПГМА являются несколько уширенными, но тем не менее в обоих случаях наблюдается сдвиг моды в более высокомолекулярную область относительно макроинициатора, что является косвенным доказательством протекания блок-сополимеризации (рис. 13). Вместе с тем, при проведении блок-сополимеризации ПСМА-блок-ПГМА, увеличение концентрации мономера относительно макроинициатора приводит к увеличению коэффициента полидисперсности образцов по мере увеличения конверсии. По-

видимому, данные изменения связаны с возможностью протекания побочных процессов.

Таблица 9. Синтез на блок-сополимеризацию ПСМА с АН при 80⁰С и ПСМА с ГМА при 60⁰С

Состав	$M_n \times 10^3$ макроинициатора	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
[ПСМА-Br/АН]/[CuBr(I)]/[ТПМА]/[i-PrNH ₂] = [50/50]/[0.05]/[0.2]/[2] масс. %					
ПСМА-блок-ПАН	16.5	65	11.0	18.8	1.22
[ПСМА-Br/ГМА]/[CuBr(I)]/[ТПМА] = [50/50]/[0.1]/[0.4] масс. %					
ПСМА-блок-ПГМА	16.5	20	53.4	30.4	1.83

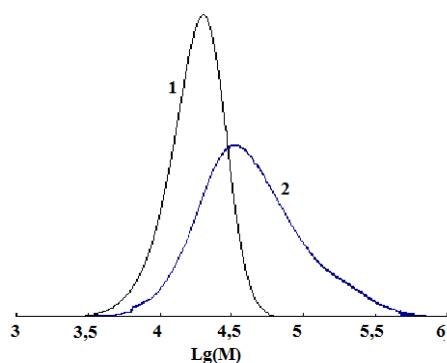


Рис. 13. Кривые ММР полимеров:

1-макроинициатор (ПСМА) $M_n=16500$;

2 - ПСМА-блок-ГМА, конверсия 53.4%.

Время синтеза 20 часов. $T=60^0C$;

Методом ¹H ЯМР-спектроскопии был однозначно доказан факт образования блок-сополимеров и определен их состав.

3. Исследование влияния (со)полимеров, синтезированных на основе стеарилметакрилата, на низкотемпературные свойства дизельного топлива

Как указывалось выше, практический интерес к синтезу полимеров на основе высших (мет)акрилатов обусловлен возможностью их применения в качестве присадок к нефтепродуктам, в частности экологически чистому дизельному топливу (ДТ). В этой связи нами было исследовано влияние ряда синтезированных гомо- и сополимеров на основе СМА на низкотемпературные свойства ДТ марки ГОДТ 24-2000, выпускаемого на ООО “ЛукойлНижегороднефтеоргсинтез”.

Анализ влияния присадок на основе полимеров СМА на свойства дизельного топлива показал, что депрессорный эффект (снижение температуры застывания) существенно зависит от ММ вводимого (со)полимера (табл. 10). Так, установлено, что при введении в топливо ПСМА с M_n менее 7 тыс.у.е. температура замерзания (Тз) ДТ практически не изменяется. Повышение ММ присадки до 65400 последовательно снижает температуру замерзания ДТ до -23⁰С. Однако дальнейшее увеличение ММ полимерной присадки не оказывает существенного влияния на снижение температуры замерзания топлива.

Влияние синтезированной присадки на температуру помутнения (Тп) ДТ менее значительно. Так, введение в состав топлива ПСМА с M_n в диапазоне от 6100 до 65400 Да в концентрации 1600 ррм снижает Тп с -12⁰С лишь до -13⁰С. Данное воздействие объясняется наличием длинных

полиметиленовых сегментов в макромолекулах ПСМА, идентичных по размеру с н-алканами топлива. Эта особенность позволяет полимерам «удерживать» н-парафины топлива «на плаву», мешая их кристаллизации и тем самым понижая температуру помутнения ДТ. Дальнейший рост ММ полимерной присадки ПСМА несколько повышает температуру помутнения ДТ, что может быть связано с тем, что полиметиленовые сегменты, входящие в состав ПСМА-присадок, сами начинают играть роль «зародышей» кристаллообразования.

Таблица 10. Влияние синтезированных полимеров на основе стеарилметакрилата на низкотемпературные свойства дизельного топлива

Дизельное топливо	М _n ×10 ³ полимера	Температура, °С					
		помутнения		фильтруемости		застывания	
		200 ppm	1600 ppm	200 ppm	1600 ppm	200 ppm	1600 ppm
Без присадок	-	-11		-13		-18	
полиСМА	6800	-13	-13	-14	-14	-17	-20
	13700	-13	-12	-14	-14	-19	-21
	17900	-13	-12	-14	-13	-20	-21
	23300	-13	-12	-14	-13	-21	-21
	32900	-13	-12	-14	-13	-21	-21
	37700	-13	-12	-14	-13	-21	-21
	52600	-13	-12	-14	-13	-22	-21
	65400	-13	-12	-14	-13	-22	-23
	85200	-12	-12	-13	-13	-22	-23

Статистические сополимеры на основе СМА и СТ не оказывают существенного воздействия на низкотемпературные свойства ДТ. Максимальный депрессорный эффект присадки по снижению температуры замерзания ДТ проявляется при составе мономерной смеси СМА/СТ=90/10 мол.% и имеет значение 3⁰С, что аналогично депрессорному эффекту присадки на основе ПСМА (табл. 10).

Сравнение низкотемпературных свойств ДТ в присутствии гомополимеров и статистических сополимеров на основе СМА и АН в пределах соизмеримых значений ММ позволило установить, что последние обладают более высокой депрессорной активностью (табл. 11). Так, введение в топливо присадки на основе сополимера СМА-АН с М_n=17700 и содержанием АН в сополимере 58 мол.% позволяет снизить Т_з чистого ДТ до -23⁰С. Аналогичного эффекта можно добиться при использовании гомополимера ПСМА с более высокой ММ (М_n=65400). Вместе с тем, состав сополимера также оказывает непосредственное влияние на низкотемпературные свойства топлива. Так, при использовании сополимеров близких ММ, но

разного состава, установлено, что увеличение содержания АН в составе сополимера положительно влияет не только на Тз ДТ, но и на температуру его помутнения (Тп), а также предельную температуру фильтруемости (ПТФ). Присутствие в дизельном топливе сополимера СМА-АН с содержанием АН в сополимере 71 мол.% позволяет снизить температуру замерзания до -26, а температуру помутнения до -14 и предельную температуру фильтруемости до -15.5⁰С.

Таблица 11. Влияние состава статистических сополимеров на СМА-АН и СМА-ГМА на низкотемпературные свойства ДТ

Дизельное топливо + присадка	М _n ×10 ³ сополи-мера	Содержание СМА в мономерной смеси, мол.%	Температура, ⁰ С					
			помутнения		фильтруемости		застывания	
			200 ppm	1600 ppm	200 ppm	1600 ppm	200 ppm	1600 ppm
без присадок	-	-	-11		-13		-18	
присадка Dodiflow	-	-	-11	-11	-12	-21	-26	-29
Сополимер СМА-СТ*	20.5	90	-12	-13	-13	-14	-21	-23
	20.1	60	-12	-12	-13	-13	-18	-21
	20.1	50	-12	-12	-13	-13	-16	-18
Сополимер СМА-АН	15.3	90	-12	-12	-13	-13	-20	-21
	17.7	40	-12	-12	-14	-14	-21	-23
	17.1	20	-13	-14	-14	-15.5	-17	-26
	31.9	20	-13.5	-14	-14.5	-15.5	-26	-26
Сополимер СМА-ГМА	24.6	50	-12	-17	-13	-27	-17	-35
	32.0	30	-12	-17	-13	-27	-19	-36

Результаты исследований низкотемпературных свойств ДТ в присутствии сополимера СМА-АН (состав мономерной смеси 20-80 мол.%) с более высокой ММ (31 900 Да) свидетельствуют о том, что увеличение ММ присадки позволяет достичь максимального депрессорного эффекта уже при ее концентрации в топливе на уровне 200 ppm (табл. 11).

Полученные данные свидетельствуют о том, что из всех исследуемых мономеров именно введение звеньев ГМА в состав статистических сополимеров оказывает наиболее эффективное влияние на депрессорные свойства топлива (табл. 11). Так, присадки на основе сополимера СМА-ГМА способствуют не только значительному снижению температуры застывания ДТ, но существенно понижают температуру помутнения и предельную температуру фильтруемости топлива. Максимальный депрессорный эффект наблюдается при введении в ДТ образца сополимера с соотношением звеньев в составе мономерной смеси СМА/ГМА=30/70 мол.% с ММ

32000. При этом температура помутнения, предельная температура фильтруемости и температура замерзания ДТ снижаются на 6, 14 и 18 °С, соответственно.

Таблица 12. Сравнение действия синтезированных полимерных присадок разного состава и строения с товарной присадкой марки Dodiflow

Состав полимерной присадки	М _n присадки	Низкотемпературные свойства ДТ					
		Т _п , °С		Т _з , °С		ПТФ, °С	
		200 ppm	1600 ppm	200 ppm	1600 ppm	200 ppm	1600 ppm
ДТ без присадок	-	-11		-18		-13	
Dodiflow	-	-11	-11	-26	-29	-12	-21
полиСМА	17.9	-13	-12	-20	-21	-14	-13
	65.4	-13	-12	-22	-23	-14	-13
Сополимер СМА-АН 20/80 мол.%	17.1	-13	-14	-17	-26	-14	-15.5
Блок-сополимер СМА-АН 50/50 мол.%	19.0	-13	-12	-19	-20	-13	- 13
Сополимер СМА-СТ 90/10 мол.%	20.5	-12	-12	-21	-21	-13	-13
Блок-сополимер ПСМА- ПСТ 50/50 масс.%	30.1	-11	-13	-18	-21	-13	-14
Сополимер СМА-ГМА 30/70 мол.%	32.0	-12	-17	-19	-36	-13	-27
Блок-сополимер СМА-ГМА 20/80 мол.%	47.7	-13	-15	-21	-23	-14	-16

При введении в ДТ присадок на основе блок-сополимеров СМА и АН, а также СМА и ГМА наблюдается значительно меньшее понижение температуры застывания, ПТФ и температуры помутнения ДТ, чем в случае аналогичных статистических сополимеров (табл. 12). Сравнительный анализ действия присадок на основе ПСМА и образцов статистических сополимеров, а также блок-сополимеров на основе СМА в пределах соизмеримых значений ММ, свидетельствует о том, что наибольший депрессорный эффект проявляет статистический сополимер СМА-ГМА с соотношением мономеров в смеси 30/70 мол.%. (табл. 12). Причем эффективность указанного сополимера как низкотемпературной присадки значительно выше, чем у известной коммерческой присадки Dodiflow, широко представленной на рынке нефтепродуктов.

Таким образом, на депрессорную активность (со)полимеров на основе высших метакрилатов оказывает влияние ряд факторов, включая их молекулярно-массовые характеристики, архитектуру (со)полимеров, природу и соотношение мономеров, входящих в состав полимерной композиции, а также концентрация присадки, вводимая в состав экологически чистого дизельного топлива.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие выводы:

1. На примере комплексов меди и рутения изучены особенности гомо- и сополимеризации стеарилметакрилата по механизму с переносом атома, в том числе оценено влияние природы металлокомплекса, включая строение металла и его лигандного окружения на процесс полимеризации и молекулярно-массовые характеристики синтезированных гомо- и сополимеров стеарилметакрилата.

2. Установлено, что каталитическая система на основе меди, трис[2-пиридилметил]амин и изопропиламин является наиболее эффективной в плане синтеза гомо- и сополимеров стеарилметакрилата в контролируемом режиме по механизму ARGET ATRP в широком диапазоне молекулярных масс и составов сополимера.

3. Показано, что введение изопропиламина позволяет существенно увеличить выход полимерного продукта и сократить время как гомо-, так и сополимеризации стеарилметакрилата с виниловыми мономерами различной природы.

4. Установлено, что синтезированные в условиях контролируемой радикальной полимеризации гомо- и сополимеры стеарилметакрилата могут быть использованы в качестве присадок, улучшающих низкотемпературные свойства экологически чистого дизельного топлива. При этом молекулярно-массовые характеристики, состав и структура синтезированных сополимеров оказывают существенное влияние на низкотемпературные свойства топлива.

Таким образом, в результате проведенных исследований нами разработаны эффективные методы контролируемого синтеза гомо- и сополимеров на основе стеарилметакрилата по механизму с переносом атома.

Статьи по теме диссертации:

1. 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 // **Высокомолекулярные соединения. 2019. Т. 61 Б. № 2. С. 123-131.**

2. Симанская К.Ю., Гришин И.Д., Гришин Д.Ф. Синтез полимеров на основе стеарилметакрилата и их применение в качестве присадок к дизельному топливу // **Химия и химическая технология. 2018. Т. 90. № 7. С. 82-89.**

3. Симанская К.Ю., Гришин И.Д., Гришин Д.Ф. Синтез комплексной присадки для экологически чистого дизельного топлива на основе стеарилметакрилата и винилацетата // **Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. № 7. С. 927-933.**

4. Гришин Д.Ф., Симанская К.Ю. Противоизносные и антиокислительные присадки к экологически чистым дизельным топливам // **Экология и промышленность России. 2016. Т.20. № 11. С. 32-38.**

5. Гришин Д.Ф., Симанская К.Ю. Современные гидроочищенные дизельные топлива с ультранизким содержанием серы: экологический аспект и эксплуатационные характеристики //

Экологическая химия. 2016. Т. 25. № 3. С. 138-157.

6. Зинина Н.Д., **Симанская К.С.**, Гришин И.Д., Гришин Д.Ф. Разработка комплексной депрессорной присадки для современного экологически чистого дизельного топлива // **Технологии нефти и газа. 2015. № 6. С. 16-21.**

7. Зинина Н.Д., **Симанская К.Ю.**, Павловская М.В., Гришин Д.Ф. Депрессорно-диспергирующая присадка для гидроочищенного экологически чистого дизельного топлива // **Нефтепереработка и нефтехимия. 2014. Т. 49. № 8. С. 37-40.**

Публикации в сборниках и материалах международных и всероссийских конференций:

8. Павловская М.В., Гришин Д.Ф., **Симанская К.Ю.** Синтез сополимеров стеарилметакрилата и их применение в качестве депрессорных присадок для современного дизельного топлива // Сборник статей по материалам VII научно-технической конференции «Возможности повышения эффективности производственной деятельности». Нижний Новгород. Из-во ООО "Лукойл-Нижегородниинепфтепроект". 2018. С. 49-51.

9. Манина Ю.В., **Симанская К.Ю.**, Гришин Д.Ф. Контролируемый синтез полистеарилметакрилата под действием каталитических систем на основе бромида меди(I). Тезисы докладов V Всероссийской конференции «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров». Уфа. 2017. С. 27-28.

10. **Симанская К.Ю.**, Гришин И.Д., Гришин Д.Ф. Синтез функциональных (со)полимеров на основе стеарилметакрилата и их использование в качестве комплексных присадок для экологически чистого дизельного топлива. Тез.докл. VII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017». Москва. МГУ. 2017. С. 106.

11. Гришин И.Д., **Симанская К.Ю.**, Грушин П.Н. Контролируемый синтез функциональных сополимеров под действием систем на основе рутенакарборанов. Тез.докл. VII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017». Москва. МГУ. 2017. С. 36.

12. Grishin D.F., Simanskaya K.S., Grishin I.D. Synthesis of complex additives on homo- and copolymerization for hydro treated diesel fuel with ultra-low sulfur concentration. Abstract Book of XX Mendeleev Congress of Pure and Applied Chemistry. 2016. Ekaterinburg, Russia. P. 107.

13. **Симанская К.Ю.**, Гришин И.Д., Гришин Д.Ф. Синтез сополимеров на основе стеарилметакрилата и оценка их влияния на низкотемпературные свойства экологически чистого дизельного топлива. Тез. докл. IV Всероссийской научной конференции «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров». Уфа. 2016. С. 185-186

14. Зинина Н.Д., Шеянова А.В., **Симанская К.Ю.**, Гришин И.Д. Влияние состава дизельных топлив на их низкотемпературные свойства и разработка новой присадки для дизельного топлива. Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции «Тенденции развития химии, нефтехимии и нефтепереработки». Нижнекамск, 2015. Т. 1. С. 94-96.

15. **Симанская К.Ю.**, Зинина Н.Д., Гришин Д.Ф. Разработка новой отечественной депрессорной присадки для современного экологически чистого дизельного топлива. В сб.: «НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКА-2015». Материалы Междунар. научно-практической конференции. Уфа. ГУП «Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан». 2015. С. 75-76.

16. **Simanskaya K.Y.**, Grishin I.D., Zinina N.D., Grishin D.F. Synthesis of Complex Additives for Hydro Treated Diesel Fuels Using Atom Transfer Radical Polymerization with Participation of Ruthenium Complexes. Book of Abstract International Conference "Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges." N. Novgorod, Russia. 2015. S-8.

Публикации в материалах молодежных научных конференций:

17. Манина Ю.В., **Симанская К.Ю.**, Павловская М.В. Разработка депрессорной присадки к гидроочищенному дизельному топливу. Тез. докл. XXI Всероссийской конф. молодых ученых (с международным участием). - Н.Новгород: ННГУ, 2018. С. 144.

18. **Симанская К.Ю.**, Павловская М.В. Контролируемый синтез сополимеров на основе стеарилметакрилата и их использование в качестве депрессорных присадок для дизельного топлива. Материалы IX всеросс. научной конференции молодых ученых "Инновации в химии: достижения и перспективы - 2018". – М.: Из-во «Перо», 2018. С. 243.

19. **Simanskaya K.Yu.**, Grishin I.D., Grishin D.F. Synthesis of functional copolymers based on stearyl methacrylate and their use as complex additives for environmentally clean diesel fuel. Preprints of 13th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists "Modern Problems of Polymer Science". S-Petersburg, 2017. P. 46.

20. **Симанская К.Ю.**, Гришин И.Д. Синтез (со)полимеров на основе стеарилметакрилата и оценка их влияния на низкотемпературные свойства экологически чистого дизельного топлива. Двадцатая всероссийская конференция молодых учёных – химиков: сборник тезисов докладов: Нижний Новгород. Нижегородский государственный университет им. Лобачевского. 2017. С. 193.

21. **Симанская К.Ю.**, Гришин Д.Ф. Исследование влияния полимеров на основе высших алкилметакрилатов на низкотемпературные и термоокислительные свойства дизельного топлива. Тезисы докладов Девятнадцатой Всероссийской конференции молодых учёных-химиков. Нижний Новгород. ННГУ. 2016. С. 109-110.

22. **Симанская К.Ю.**, Зинина Н.Д., Гришин Д.Ф. Разработка новой отечественной депрессорной присадки для экологически чистого дизельного топлива // Тезисы докладов Восемнадцатой конференции молодых ученых-химиков Нижегородской области. Нижний Новгород. ННГУ. 2015. С. 38-39.

23. **Симанская К.Ю.**, Зинина Н.Д., Павловская М.В., Гришин Д.Ф. Депрессорно-диспергирующая присадка для современного экологически чистого дизельного топлива. Тез. докл. XVII конференции молодых ученых-химиков Нижегородской области. Нижний Новгород. ННГУ. 2014. С. 24-25.