

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ СТЕАРИЛМЕТАКРИЛАТА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК К ДИЗЕЛЬНОМУ ТОПЛИВУ

К.Ю. Симанская, И.Д. Гришин, Д.Ф. Гришин

Ксения Юрьевна Симанская*, Иван Дмитриевич Гришин, Дмитрий Федорович Гришин
Кафедра химии нефти (нефтехимического синтеза), Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, Российская Федерация, 603950
E-mail: ms.simanskaya@mail.ru *, grishin_i@ichem.unn.ru, grishin@ichem.unn.ru

В данной статье изучены особенности контролируемой радикальной полимеризации стеарилметакрилата в условиях металлокомплексного катализа с использованием соединений меди в сочетании с азотсодержащими лигандами-трис[2-(диметиламино)этил]амином и трис[(2-пиридил)метил]амином. В качестве инициатора процесса полимеризации был использован этил-2-бромоизобутират. Синтезированные полимеры были охарактеризованы методами гель-проникающей хроматографии и времяпролетной масс-спектрометрии MALDI-TOF. Установлено, что предложенные каталитические системы позволяют проводить контролируемую радикальную полимеризацию стеарилметакрилата по механизму с переносом атома в относительно мягких температурных условиях. Выявлено, что природа органического лиганда оказывает существенное влияние на скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики синтезированных образцов. Показано, что в присутствии каталитической системы на основе бромида меди (I) в сочетании с трис[(2-пиридил)метил]амином как лигандом при мольном соотношении реагентов 1:4 полимеризация стеарилметакрилата протекает с высокими скоростями до глубоких конверсий в широком диапазоне молекулярных масс. В ходе процесса наблюдается линейный рост молекулярной массы полимера с увеличением конверсии, при этом коэффициенты полидисперсности синтезированных полимеров находятся на уровне 1,19-1,29, что указывает на протекание полимеризации в контролируемом режиме. С использованием низкотемпературного анализатора МХ-700(ПЭ-7200И) в соответствии с гостированной методикой (ГОСТ 5066-91 и ГОСТ 20287-91) и требованиями международного стандарта качества нефтепродуктов ISO-3016 оценено влияние молекулярно-массовых характеристик полимеров на основе стеарилметакрилата на низкотемпературные свойства дизельного топлива марки 24-2000, выпускаемого ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез». Установлено, что синтезированные полимеры могут быть использованы в качестве присадок, снижающих температурный интервал застывания экологически чистого дизельного топлива, при этом молекулярная масса полистеарилметакрилата оказывает существенное влияние на депрессорные свойства топлива.

Ключевые слова: стеарилметакрилат, полимеры, контролируемая радикальная полимеризация, комплексы меди, депрессорные свойства, присадки к топливам

SYNTHESIS OF POLYMERS BASED ON STEARYL METHACRYLATE AND THEIR USE AS ADDITIVES FOR DIESEL FUEL

K.Yu. Simanskaya, I.D. Grishin, D.F. Grishin

Ksenia Yu. Simanskaya*, Ivan D. Grishin, Dmitry F. Grishin
Department of Petroleum Chemistry (of petrochemical synthesis), Lobachevsky National Research State University, pr. Gagarina, 23, Nizhny Novgorod, 603950, Russia
E-mail: ms.simanskaya@mail.ru*, grishin_i@ichem.unn.ru, grishin@ichem.unn.ru

In this article the features of controlled radical polymerization of stearyl methacrylate in the presence of copper-based compounds in combination with nitrogen-containing ligands such as tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine and tris[(2-pyridyl)methyl]amine were studied. The ethyl 2-bromoisobutyrate was used as the initiator of the polymerization process. The synthesized polymers were characterized by gel permeation chromatography and MALDI-TOF time-of-flight mass spectrometry. It was found that the proposed catalytic systems allow conducting controlled radical polymerization of stearyl methacrylate according to the Atom Transfer Radical Polymerization mechanism at relatively mild temperature conditions. It was revealed that the nature of the organic ligand has a significant effect on the rate of polymerization and the molecular-weight characteristics of the synthesized samples. Using the copper(I) bromide catalytic system in combination with tris[(2-pyridyl)methyl]amine as a ligand at reagents molar ratio of 1:4, the polymerization of stearyl methacrylate proceeded with high reaction rate to deep conversions in a wide range of molecular weights. The observed linear growth of the molecular weight of the polymer with increasing conversion and low polydispersity index of the synthesized polymers being at the level of 1.19-1.29, considered as an evidence of the controlled mode of polymerization. The influence of the molecular weight characteristics of polymers based on stearyl methacrylate on the low-temperature properties of diesel fuel of specification 24-2000 produced by OOO «LUKOIL-Nizhegorodnefteorgsintez» was evaluated using a low-temperature analyzer MX-700 (PE-7200I) in accordance with the requirements of Russian (GOST 5066-91 and GOST 20287-91) and the international (ISO-3016) standards for the quality of petroleum products. It was established that the synthesized polymers can be used as additives that reduce the temperature range of solidification of environmentally clean diesel fuels, while the molecular weight of polystearyl methacrylate has a significant effect on the depressor properties of the fuel.

Key words: stearyl methacrylate, polymers, controlled radical polymerization, copper complexes, depressor properties, additives to fuels

Для цитирования:

Симанская К.Ю., Гришин И.Д., Гришин Д.Ф. Синтез полимеров на основе стеарилметакрилата и их применение в качестве присадок к дизельному топливу. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 83–90

For citation:

Simanskaya K.Yu., Grishin I.D., Grishin D.F. Synthesis of polymers based on stearyl methacrylate and their use as additives for diesel fuel. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 7. P. 83–90

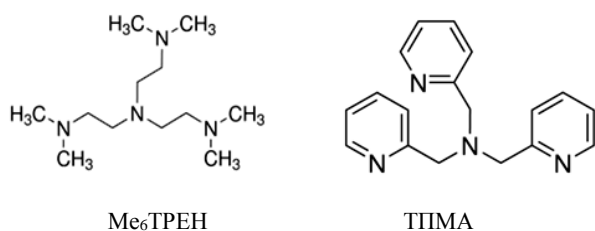
ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее актуальных областей использования высших алкилметакрилатов является производство многофункциональных присадок для нефтепродуктов на основе их гомо- и сополимеров [1-3]. В частности, на базе алкилметакрилатных полимеров производят депрессорные присадки, которые способствуют улучшению низкотемпературных показателей дизельного топлива (ДТ) с низким и ультранизким содержанием серы. Эффективность действия полиалкилметакрилатов в качестве присадок в значительной степени зависит от строения их молекул, в частности, от длины и степени разветвленности углеводородной цепи, а также от молекулярно-массовых характеристик и структуры соответствующих гомо- и сополимеров.

Как известно [4-6], наиболее перспективным методом макромолекулярного дизайна и синтеза полимеров с заданным комплексом свойств и

характеристик является контролируемая радикальная полимеризация (КРП), которая позволяет направлено регулировать не только молекулярно-массовое распределение (ММР), но и открывает широкие возможности синтеза макромолекул с точно управляемой архитектурой, включая блок-сополимеры, а также всевозможные разветвленные, сетчатые, звездообразные и циклические структуры. При этом наиболее эффективным способом проведения КРП является полимеризация по механизму с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP). Высокую эффективность в процессах КРП по механизму с переносом атома демонстрируют каталитические системы на основе соединений меди в сочетании с азотсодержащими лигандами. При этом путем варьирования лигандного окружения атома металла можно осуществить «точную настройку» катализатора для проведения конкретного процесса [4,6].

В данной работе нами исследованы особенности полимеризации стеарилметакрилата (СМА) в условиях радикального инициирования по механизму с переносом атома и разработаны методики синтеза высокомолекулярных соединений, которые могут быть использованы в качестве присадок к гидроочищенным дизельным топливам (ГОДТ). Для проведения контролируемого синтеза полистеарилметакрилата (ПСМА) были применены каталитические системы на основе бромида меди (I) в сочетании с азотсодержащими лигандами – трис[2-(диметиламино)этил]амином (Me_6TREN) и трис[(2-пиридил)метил]амином (ТПМА):



Инициатором полимеризации служил этил-2-бромоизобутират (ЭБИБ), который содержит в своем составе относительно лабильную связь углерод – бром и нередко используется в качестве источника углеродцентрированных радикалов при проведении полимеризации в режиме «живых» цепей [7].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Органические растворители, использованные при проведении экспериментов, очищали по общепринятым методикам. Физико-химические константы растворителей соответствуют литературным данным [7].

ТПМА был получен в соответствии с известной методикой [8]. СМА, ЭБИБ и Me_6TREN – коммерческие продукты фирмы Aldrich.

В колбу Шленка помещали взвешенное и предварительно рассчитанное количество СМА (4,5 г), растворенного в толуоле (13 мл), а также определенную навеску катализатора бромида меди – CuBr(I) . Колбу дегазировали и заполняли аргоном. После этого, добавляли заранее рассчитанные количества инициатора, активатора и органического соединения, выступающего в качестве лиганда. Полученную смесь разливали по приготовленным ампулам, замораживали, многократно дегазировали, запаивали и помещали в термостат на определенное время при заданной температуре (60 и 80 °С). По истечении заданного времени ампулу вынимали из термостата и высаживали содержимое в этиловый спирт. С целью очистки полимера

от остатков катализатора и мономера, образцы дважды растворяли в толуоле и высаживали этанолом, сушили в вакууме до постоянной массы.

Молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров определяли методом гелепроникающей хроматографии на жидкостном хроматографе (Knauer) с линейной колонкой (PhenomenexPhenogellinear). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр RIDetektorK-2301 и УФ-детектор с рабочей длиной волны 254 нм. Элюентом служил тетрагидрофуран (ТГФ). Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты на основе полиметилметакрилата (ПММА). Хроматографические данные интерпретировали с помощью программы ChomGate.

Исследование синтезированных полимеров методом времяпролетной масс-спектрометрии MALDI-TOF выполняли в линейном режиме на приборе BrukerMicroflex LT, снабженном азотным лазером (длина волны 337,1 нм). Калибровку спектрометра осуществляли по пикам ($\text{ПММА}+\text{Na}$)⁺ узкодисперсных стандартов ПММА (Waters, $M_n = 2,58 \cdot 10^3$ и $8,2 \cdot 10^3$). Калибровочная зависимость аппроксимирована полиномом третьей степени. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения BrukerflexControl и flexAnalysis. Матрицей служил транс-2-[3-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малонитрил. Пробы образцов готовили путем смешения в микропробирке 5 мкл раствора полимера ($10 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$), 10 мкл раствора матрицы ($20 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$) и 3 мкл трифторацетата натрия ($5 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$) в ТГФ. Полученный раствор в количестве 2 мкл наносили на подложку из нержавеющей стали и проводили анализ.

Исследование низкотемпературных свойств ГОДТ проводили на низкотемпературном анализаторе МХ – 700 (ПЭ – 7200И) в соответствии с требованиями ГОСТ 5066-91, ГОСТ 20287-91 и международного стандарта качества нефтепродуктов ISO-3016. Точность измерения составляла 0,5 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Системы на основе галогенидов меди и тетраденатных азотсодержащих лигандов являются весьма эффективными в процессах полимеризации метилакрилата и его аналогов по механизму с переносом атома [9, 10]. Вместе с тем, сведения о возможности использования данного типа каталитических систем для синтеза полимеров на основе высших эфиров акриловой кислоты в литературе крайне немногочисленны [11]. В связи с этим нами была исследована возможность применения CuBr(I) в сочетании с Me_6TREN и ТПМА для получения

ПСМА в широком диапазоне молекулярных масс (ММ). Выбор указанных лигандов как комплексообразователей обусловлен тем, что они содержат в своем составе углеводородные фрагменты и имеют молекулярную массу, соизмеримую с ММ стеарил-метакрилата (338 гр/моль), что оказывает немаловажное влияние на растворимость комплекса в среде мономера и эффективность действия каталитической системы. Кроме того, представлялось интересным провести сравнительный анализ влияния алкильных и арильных заместителей, входящих в состав однопипных азотсодержащих лигандов, на активность комплексов меди в процессах ATRP.

Установлено, что предложенные каталитические системы позволяют эффективно проводить полимеризацию СМА в относительно мягком и традиционном для радикального иницирования температурном интервале 60-80 °С (табл. 1). Как и следовало ожидать, повышение температуры приводит к увеличению скорости полимеризации. Так, на примере композиции [ЭБИБ + CuBr/Me₆TREN] показано, что при проведении процесса при 60 °С в течение 3 и 10 ч конверсия мономера составляет 20 % и 40% соответственно, в то время как при 80 °С за аналогичный период времени выход полимера достигает 41% и 65%. При этом молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров СМА не сильно зависят от температуры.

Таблица 1

Результаты полимеризации СМА при различных температурных условиях

Table 1. SMA polymerization results at the different temperature conditions

Температура, °С	Время, ч	Выход, %	M _n	M _w	M _w /M _n
60	3	20	13000	20600	1,58
	5	31	14000	23000	1,64
	10	40	14400	24500	1,70
	20	58	20400	40600	1,99
80	3	41	19500	34100	1,75
	5	54	22400	39700	1,77
	10	65	24600	42400	1,72
	15	76	25500	43600	1,71

Примечание: [ЭБИБ] = 6,0 мол.%; [CuBr] = 0,04 мол.%; [Me₆TREN] = 0,16 мол.%

Note: [EBiB] = 6.0 mol.%; [CuBr] = 0.04 mol.%; [Me₆TREN] = 0.16 mol.%

Зависимости конверсии мономера от времени (рис. 1) свидетельствуют о том, что полимеризация СМА протекает равномерно вплоть до высоких степеней превращения и не сопровождается характерным для радикальных процессов автоускорением (гель-эффектом). Как известно [4-6],

отсутствие гель-эффекта и равномерный характер полимеризации во времени присущи именно процессам, протекающим в режиме «живых» цепей.

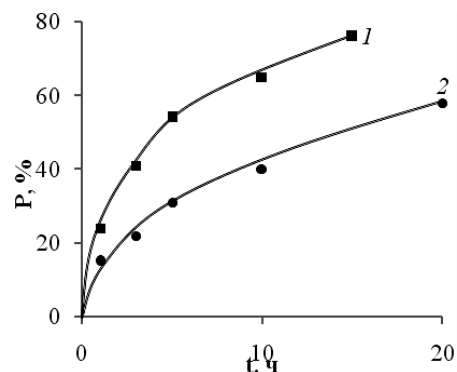


Рис. 1. Зависимость конверсии мономера (P) от времени (t) при полимеризации СМА при (1) - 80 °С и (2) - 60 °С, растворитель – толуол. [ЭБИБ] = 6,0 мол. %; [CuBr] = 0,04 мол. %; [Me₆TREN] = 0,16 мол. %

Fig. 1. The dependence of the monomer (P) conversion on time (t) at the polymerization of SMA at (1) - 80 °С and (2) - 60 °С, solvent is toluene. [EBiB] = 6.0 mol. %; [CuBr] = 0.04 mol. %; [Me₆TREN] = 0.16 mol. %

Варьирование соотношения количества мономера и инициатора позволило существенно повысить степень контроля молекулярно-массовых характеристик синтезируемого ПСМА (табл. 2). В частности, сравнительный анализ данных, приведенных в табл. 1 и 2, свидетельствует о том, что при снижении концентрации инициатора на порядок коэффициент полидисперсности (M_w/M_n) ПСМА на высоких конверсиях значительно снижается и имеет значения, менее 1,5, что характерно для процессов, протекающих в контролируемом режиме [12].

Таблица 2

Результаты полимеризации СМА при различных концентрациях инициатора

Table 2. SMA polymerization results at the different concentrations of the initiator

[ЭБИБ], мол. %	Время, ч	Выход, %	M _n	M _w	M _w /M _n
1,35	1	20	22600	37600	1,66
	15	73	26500	39300	1,48
	20	78	29400	44700	1,52
0,67	1	17	12900	17400	1,35
	5	35	20100	27000	1,34
	10	63	26700	35800	1,34
	20	80	40600	56100	1,38

Примечание: T=80 °С. [CuBr] = 0,04 мол. %; [Me₆TREN] = 0,16 мол. %

Note: T=80 °С. [CuBr] = 0.04 mol. %; [Me₆TREN] = 0.16 mol. %

Линейная зависимость ММ ПСМА с ростом конверсии также подтверждает протекание процесса полимеризации в режиме «живых» цепей (рис. 2).

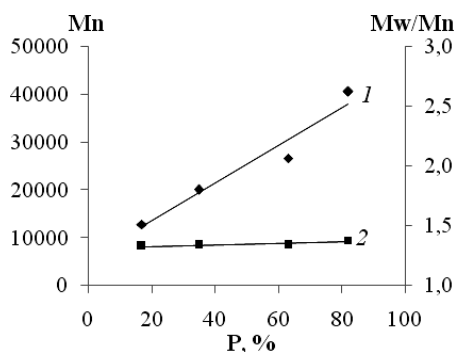


Рис. 2. Зависимость ММ (1) и коэффициента полидисперсности образцов (2) от конверсии мономера при полимеризации СМА при 80 °С. Растворитель - толуол. [ЭБИБ] = 0,67 мол.%; [CuBr] = 0,04 мол.%; [Me₆ТРЕН] = 0,16 мол.%

Fig. 2. The dependence of MM (1) and molecular weight distributions of samples (2) from monomer conversion at the polymerization of SMA at 80 °C, solvent is toluene. [EBiB] = 0.67 mol.%. [CuBr] = 0.04 mol.%. [Me₆TRPN] = 0.16 mol. %

Аналогичные закономерности обнаружены при использовании каталитической системы, содержащей в своем составе трис[(2-пиридил)метил]амин в качестве лиганда (табл. 3). При этом следует отметить, что полимеры СМА, синтезированные с участием ТПМА, характеризуются более низкими значениями коэффициентов полидисперсности (табл. 3), чем аналогичные образцы, полученные в присутствии Me₆ТРЕН (табл. 2).

Таблица 3

Полимеризация СМА при различных концентрациях инициатора

Table 3. SMA polymerization results at the different concentrations of the initiator

[ЭБИБ], мол.%	Время, ч	Выход, %	M _n	M _w	M _w /M _n
6,0	1	16	4300	5500	1,29
	5	45	5000	5900	1,19
	10	70	6100	7800	1,28
	15	80	6600	8400	1,27
1,35	1	15	13400	17300	1,29
	5	44	18300	23000	1,26
	10	70	22300	28500	1,28
	20	83	24000	29700	1,24

Примечание: T=80 °C. [CuBr]=0,04 мол. %; [ТПМА]=0,16 мол. %
Note: T=80 °C. [CuBr] = 0.04 mol. %; [TPMA] = 0.16 mol. %

Кривые ММР образцов ПСМА, синтезированного в указанных выше условиях, являются достаточно узкими и унимодальными (рис. 3). При этом с ростом степени превращения мономера мода последовательно смещается в высокомолекулярную область, что подтверждает протекание полимеризации СМА в контролируемом режиме, характерном для процессов АТРП [13].

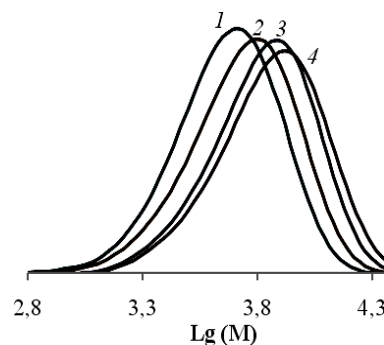


Рис. 3. Кривые молекулярно-массового распределения образцов ПСМА, выделенных на различных конверсиях: 1 – 15%, 2 – 44%, 3 – 70%, 4 – 83%. [EBiB] = 1,35 мол. %; [CuBr] = 0,04 мол. %; [TPMA] = 0,16 мол. %

Fig. 3. Curves of molecular weight distribution of PSMA samples at different conversion degree: 1 – 15%, 2 – 44%, 3 – 70%, 4 – 83%. [EBiB] = 1.35 mol.%, [CuBr] = 0.04 mol.%. [TPMA] = 0.16 mol. %

С целью подтверждения протекания полимеризации СМА в присутствии каталитической системы CuBr/ТПМА по механизму АТРП нами был проведен анализ синтезированного ПСМА методом масс-спектрометрии MALDI-TOF.

Установлено, что абсолютные значения масс молекулярных ионов соответствуют теоретически рассчитанным величинам, исходя из предположения, что макрокатион содержит в голове цепи фрагмент взятого инициатора, а на хвосте – атом брома. Так пик, отвечающий макромолекуле из 6 звеньев, теоретически должен иметь значение молекулярной массы $M = (115,15 + (2 \cdot 310,52) + (6 \cdot 338,57) + 79,9 + 22,9) = 2193,1$ Да (учитывая, что в составе основного продукта коммерческого СМА в качестве примеси содержится цетилметакрилат ~ 10 масс.%, с ММ 310 Да). Действительно, в результате расшифровки MALDI спектра мы регистрируем линию с ММ = 2192,7 Да, что хорошо соотносится с теоретически рассчитанным значением. Необходимо отметить, что в спектре нет сигналов, соответствующих макромолекулам «мертвого» полимера. Это свидетельствует о высокой эффективности предложенной каталитической системы и возможности ее применения для получения ПСМА в контролируемом режиме по механизму АТРП.

Таким образом, каталитическая система на основе ТРМА позволяет осуществлять более эффективный контроль молекулярно-массовых характеристик при полимеризации СМА, чем аналогичный комплекс меди с Me₆ТРЕН как лигандом. С одной стороны, это может быть связано с высокой пространственной затрудненностью комплекса меди с ТПМА за счет наличия трех пиридиновых колец в его структуре. Как известно [5, 13], про-

странственно затрудненные лиганды в составе металлокомплекса приводят к снижению скорости полимеризации, однако способствуют синтезу полимеров с узким ММР. С другой стороны, комплекс меди с пиридиновыми азотсодержащими фрагментами, входящими в состав ТПМА, обладает более высокой растворимостью в неполярных реакционных средах, по сравнению с $\text{Me}_6\text{ТРЕН}$, что также оказывает положительное влияние на эффективность каталитической системы при полимеризации высших алкилметакрилатов.

В ранее опубликованных работах показано, что молекулярно-массовые характеристики полимеров на основе высших метакрилатов оказывают существенное влияние на низкотемпературные свойства нефтепродуктов [14-16]. В этой связи, в присутствии каталитической системы на основе CuBr/ТПМА нами были синтезированы образцы ПСМА в широком диапазоне ММ с целью исследования их влияния на низкотемпературные свойства ГОДТ марки 24-2000, выпускаемого на ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез. Следует отметить, что синтез полимеров, используемых в данной работе в качестве полимерных присадок, был проведен с использованием предельно низкой концентрации катализатора, что обусловлено как экологическими соображениями в плане уменьшения выбросов в атмосферу металлов, так и для устранения возможного нежелательного влияния металлсодержащего катализатора на эксплуатационные показатели экологически чистого ДТ.

В связи с тем, что в настоящее время товарные депрессорные присадки вводят в ДТ в достаточно низких концентрациях (~ 200 ppm), нам представилось интересным исследовать низкотемпературные свойства ДТ при использовании концентрации синтезированных присадок на уровне 0,02 масс. %. В результате проведенных исследований выявлена зависимость изменения температуры застывания ДТ от молекулярной массы полимерной присадки (табл. 4). Установлено, что при введении в топливо ПСМА с $M_n = 6100$, температура застывания (T_z) ГОДТ не изменяется и составляет -18 °С. Повышение ММ присадки до 34800 последовательно снижает температуру застывания ДТ до -22 °С. Однако дальнейшее увеличение ММ полимерной присадки не оказывает существенного влияния на снижение T_z ГОДТ.

Влияние синтезированной присадки на температуру помутнения (T_n) ГОДТ менее значительно. Введение в состав топлива ПСМА с M_n в диапазоне от 6100 до 40600 снижает температуру помутнения с -12 °С до -13 °С. Данное воздействие

объясняется наличием длинных полиметиленовых сегментов в макромолекулах ПСМА, идентичных по размеру с *n*-алканами топлива. Эта особенность позволяет полимерам «удерживать» *n*-парафины топлива «на плаву», мешая их кристаллизации и, тем самым, понижая температуру помутнения дизельного топлива [17]. Дальнейший рост ММ полимерной присадки ПСМА несколько повышает T_n ГОДТ, что может быть связано с тем, что полиметиленовые сегменты, входящие в состав ПСМА-присадок, сами начинают играть роль «зародышей» кристаллообразования [18].

Таблица 4

Низкотемпературные свойства исследуемого дизельного топлива. Концентрация присадок - 200 ppm
Table 4. Low-temperature properties of the investigated diesel fuel. The concentration of additives is 200 ppm

ГОДТ	ММ полимера, M_n	Низкотемпературные свойства ГОДТ	
		T_n , °С	T_z , °С
без присадок	-	-12	-18
с ПСМА	6100	-13	-18
	13300	-13	-20
	19900	-13	-21
	24000	-13	-21
	29800	-13	-22
	34800	-13	-22
	40600	-13	-22
	85200	-12	-22
	92600	-12	-22

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований показано, что каталитическая система на основе одновалентной меди CuBr(I) и трис[(2-пиридил)метил]амин в качестве органического лиганда может быть успешно использована для получения ПСМА с заданными молекулярно-массовыми характеристиками в контролируемом режиме по механизму с переносом атома. Установлено, что введение в ДТ в качестве присадок полимеров стеарилметакрилата с определенным значением молекулярной массы оказывает влияние на снижение температуры застывания дизельного топлива. Таким образом, полимеры на основе высших эфиров метакриловых кислот, синтезированные в условиях контролируемой радикальной полимеризации, представляют определенный интерес в плане их использования в качестве депрессорных присадок для гидроочищенного дизельного топлива.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №17-03-00498) и гранта Президента РФ (МК-1142.2017.3).

ЛИТЕРАТУРА

1. **James G.S.** Chemistry and Technology of Petroleum. London: Taylor & Francis Group, LLC. 2014. 206 p.
2. **Soldi R.A., Oliveira A.R.S., Barbosa R.V., Cesar-Oliveira V.A.F.** Polymethacrylates: Pour point depressants in diesel oil. *Eur. Polymer J.* 2007. V. 43. N 8. P. 3671–3678. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2006.07.021.
3. **Симанская К.Ю., Гришин И.Д., Гришин Д.Ф.** Синтез комплексной присадки для экологически чистого дизельного топлива на основе стеарилметакрилата и винилацетата. *Журн. приклад. химии.* 2016. Т. 89. № 7. С. 927–934. DOI: 10.1134/S1070427216070119.
4. **Matyjaszewski K., Tsarevsky N.V.** Macromolecular Engineering by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 6513–6533. DOI: 10.1021/ja408069v.
5. **Ouchi M., Terashina T., Sawamoto M.** Transition Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Toward Perfection in Catalysis and Precision Polymer synthesis. *Chem. Rev.* 2009. V. 109. N 11. P. 4963–5050. DOI: 10.3390/polym6030860.
6. **Гришин Д.Ф., Гришин И.Д.** Контролируемая радикальная полимеризация: перспективы практического применения в условиях промышленного синтеза полимеров. *Журн. приклад. химии.* 2011. Т. 84. № 12. С. 1937–1945. DOI: 10.1134/S1070427211120019.
7. **Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.** Органические растворители. М.: Иностр. лит. 1958. 520 с.
8. **Tyeklar Z., Jacobson R.R., Wei N., Murthy N.N., Zubieta J., Karlin K.D.** Reversible reaction of dioxygen (and carbon monoxide) with a copper (I) complex. X-ray structures of relevant mononuclear Cu (I) precursor adducts and the trans-(μ -1, 2-peroxo) dicopper (II) product. *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. N 7. P. 2677–2689. DOI: 10.1021/ja00060a017.
9. **Tang W., Kwak Y., Braunecker W., Tsarevsky N.V.** 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. DOI: 10.1021/ja802290a.
10. **Street G., Illsley D., Holder S.J.** Optimization of the synthesis of poly (octadecyl acrylate) by atom transfer radical polymerization and the preparation of all comb like amphiphilic diblock copolymers. *J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem.* 2005. V. 43. N 6. P. 1129–1143. DOI: 10.1002/pola.20582.
11. **Braun D., Cherdron H., Rehahn M., Ritter H., Voit B.** Polymer Synthesis: Theory and Practice. Fundamentals, Methods, Experiments. Springer. 2004. 385 p.
12. **Matyjaszewski K., di Lena F.** The influence of the activating agent on the controlled synthesis of polyacrylonitrile using systems based on copper (I) bromide and tris(2-pyridylmethyl)amine. *Prog. Polym. Sci.* 2010. V. 35. N 8. P. 959–1021. DOI: 10.1134/S1560090417030071.
13. **Axel H.E., Matyjaszewski K.** Controlled and Living Polymerization: Methods and Materials. London: Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press. 2014. 466 p.
14. **Speight J., Douglas I.E.** Refining Used Lubricating Oils. London: Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press. 2014. 466 p.

REFERENCES

1. **James G.S.** Chemistry and Technology of Petroleum. London: Taylor & Francis Group, LLC. 2014. 206 p.
2. **Soldi R.A., Oliveira A.R.S., Barbosa R.V., Cesar-Oliveira V.A.F.** Polymethacrylates: Pour point depressants in diesel oil. *Eur. Polymer J.* 2007. V. 43. N 8. P. 3671–3678. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2006.07.021.
3. **Simanskaya K.Yu., Grishin I.D., Grishin D.F.** Synthesis of a complex additive for environmentally friendly diesel fuel based on stearyl methacrylate and vinyl acetate. *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 7. P. 1119–1125. DOI: 10.1134/S1070427216070119.
4. **Matyjaszewski K., Tsarevsky N.V.** Macromolecular Engineering by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 6513–6533. DOI: 10.1021/ja408069v.
5. **Ouchi M., Terashina T., Sawamoto M.** Transition Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Toward Perfection in Catalysis and Precision Polymer synthesis. *Chem. Rev.* 2009. V. 109. N 11. P. 4963–5050. DOI: 10.3390/polym6030860.
6. **Grishin D.F., Grishin I.D.** Controlled radical polymerization: prospects of practical application in conditions of industrial synthesis of polymers. *Russian J. Appl. Chem.* 2011. V. 84. N 12. P. 2021–2029. DOI: 10.1134/S1070427211120019.
7. **Weissberger A., Proskauer E., Riddick J., Toops E.** Organic Solvents. M: Izd. Inostr. lit. 1958. 520 p
8. **Tyeklar Z., Jacobson R.R., Wei N., Murthy N.N., Zubieta J., Karlin K.D.** Reversible reaction of dioxygen (and carbon monoxide) with a copper (I) complex. X-ray structures of relevant mononuclear Cu (I) precursor adducts and the trans-(μ -1, 2-peroxo) dicopper (II) product. *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. N 7. P. 2677–2689. DOI: 10.1021/ja00060a017.
9. **Tang W., Kwak Y., Braunecker W., Tsarevsky N.V.** 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. DOI: 10.1021/ja802290a.
10. **Street G., Illsley D., Holder S.J.** Optimization of the synthesis of poly (octadecyl acrylate) by atom transfer radical polymerization and the preparation of all comb like amphiphilic diblock copolymers. *J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem.* 2005. V. 43. N 6. P. 1129–1143. DOI: 10.1002/pola.20582.
11. **Braun D., Cherdron H., Rehahn M., Ritter H., Voit B.** Polymer Synthesis: Theory and Practice. Fundamentals, Methods, Experiments. Springer. 2004. 385 p.
12. **Matyjaszewski K., di Lena F.** The influence of the activating agent on the controlled synthesis of polyacrylonitrile using systems based on copper (I) bromide and tris(2-pyridylmethyl)amine. *Prog. Polym. Sci.* 2010. V. 35. N 8. P. 959–1021. DOI: 10.1134/S1560090417030071.
13. **Axel H.E., Matyjaszewski K.** Controlled and Living Polymerization: Methods and Materials. London: Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press. 2014. 466 p.
14. **Speight J., Douglas I.E.** Refining Used Lubricating Oils. London: Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press. 2014. 466 p.

15. **Казанцев О.А., Сивохин А.П., Самодурова С.И., Каморин Д.М., Орехов Д.В.** Исследование свойств новых азотсодержащих поли(мет)акриловых загущающих присадок для масел. *Журн. приклад. химии*. 2012. Т. 85. № 5. С. 805–812. DOI: 10.7868/S0028242114060070.
16. **Казанцев О.А., Волкова Г.И., Прозорова И.В., Литвинец И.В., Орехов Д.В., Самодурова С.И., Каморин Д.М., Мойкин А.А., Меджибовский А.С.** Полиалкил(мет)акрилатные депрессорные присадки для парафинистых нефтей. *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 1. С. 76–80. DOI: 10.7868/S0028242115040073.
17. **Long Fang, Xiaodong Zhang, Jinhai Ma, Botao Zhang.** Investigation into a Pour Point Depressant for Shengli Crude Oil. *Am. Chem. Soc.* 2014. V. 118. N 1. P. 42–48. DOI: 10.1021/ie301018r.
18. **Мухторов Н.Ш., Карпов С.А., Капустин В.М.** Эффективность депрессорных и диспергирующих присадок в зависимости от фракционного состава дизельных топлив. *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2012. № 10. С. 46–48.
15. **Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Samodurova S.I., Kamorin D.M., Orekhov D.V.** Investigation of the properties of novel nitrogen-containing poly (meth) acrylic thickening additives for oils. *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. N 5. P. 804–811. DOI: 10.7868/S0028242114060070.
16. **Kazantsev O.A., Volkova G.I., Prozorova I.V., Litvinets I.V., Orekhov D.V., Samodurova S.I., Kamorin D.M., Moikin A.A., Medzhibovsky A.S.** Polyalkyl (meth)acrylate depressant additives for paraffinic oils. *Neftekhimiya*. 2016. V. 56. N 1. С. 76–80 (in Russian). DOI: 10.7868/S0028242115040073.
17. **Long Fang, Xiaodong Zhang, Jinhai Ma, Botao Zhang.** Investigation into a Pour Point Depressant for Shengli Crude Oil. *Am. Chem. Soc.* 2014. V. 118. N 1. P. 42–48. DOI: 10.1021/ie301018r.
18. **Mukhtorov N.Sh., Karpov S.A., Kapustin V.M.** The effectiveness of depressant and dispersant additives depending on the fractional composition of diesel fuels. *Neftepererabotka i Neftekhimiya*. 2012. N 10. P. 46–48 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 11.12.2017
Принята к опубликованию (Accepted) 15.05.2018