

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Нижегородский государственный технический
университет им. Р.Е. Алексеева»
Дзержинский политехнический институт (филиал)

На правах рукописи



АРИФУЛЛИН ИЛЬДАР РАИСОВИЧ

**СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНЫХ АМИНО- И
ОЛИГО(ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ)СОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИАЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ И ИХ СВОЙСТВА В КАЧЕСТВЕ
ПРИСАДОК ДЛЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ**

1.4.7. – высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор,
Казанцев О.А.

Нижний Новгород - 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	8
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	14
1.1 Закономерности радикальной растворной сополимеризации алкил(мет)акрилатов с амино- и олиго(этиленгликоль)содержащими (мет)акриловыми эфирами	14
1.2 Закономерности радикальной растворной сополимеризации алкил(мет)акрилатов с амидными виниловыми мономерами	21
1.3 Синтез амино(мет)акриламидных мономеров и полимеров с использованием реакции Манниха	29
1.3.1 Синтез и применение (мет)акриламидных оснований Манниха	31
1.3.2 Синтез поли(мет)акриламидных оснований Манниха	34
1.4 Применение (со)полимеров высших алкил(мет)акрилатов в качестве присадок для нефтепродуктов.....	38
1.4.1 Присадки для растворной низкотемпературной депарафинизации нефтяных масляных рафинатов.....	39
1.4.2 Вязкостно-диспергирующие присадки для нефтяных масел на основе азотсодержащих (мет)акриловых полимеров.....	42
1.4.3 Поли(мет)акрилатные присадки для трубопроводной перекачки проблемных нефтей.....	45
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	48
2.1 Характеристика исходных веществ.....	48
2.2 Методики проведения экспериментов.....	49
2.2.1 Синтез N,N-диалкиламинометанолов и N,N,N',N'-тетраалкилметилendiаминов.....	49
2.2.2 Синтез N-(дибутиламинометил)(мет)акриламида.....	50
2.2.3 Синтез высших алкил(мет)акрилатов.....	50

2.2.4 Синтез алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов.....	51
2.2.5 Синтез сополимеров додецил(мет)акрилата и N-(дибутиламинометил)(мет)акриламида.....	52
2.2.6 Синтез сополимеров додецил(мет)акрилата и алкокси(олигоэтиленгликоль)метакрилатов.....	52
2.2.7 Синтез полиалкил(мет)акрилатных присадок для масел и нефтей.....	54
2.3 Методы анализа.....	54
2.3.1 Определение межфазного натяжения и свободной энергии адсорбции на границе фаз.....	54
2.3.2 Определение коэффициента распределения и свободной энергии распределения.....	55
2.3.3 Методика жидкостной хроматографии.....	56
2.3.4 Методика газовой хроматографии.....	57
2.3.5 Методика гель-проникающей хроматографии.....	57
2.3.6 Методика ИК-спектроскопии.....	57
2.3.7 Методика ЯМР-спектроскопии.....	58
2.3.8 Определение температуры фазового перехода полимеров.....	58
2.3.9 Методика измерения динамического светорассеяния.....	58
2.3.10 Определение критической концентрации мицеллообразования.....	59
2.3.11 Методика бромид-броматного титрования.....	59
2.3.12 Методика испытаний присадок для низкотемпературной депарафинизации масляных рафинатов.....	60
2.3.13 Измерение кинематической вязкости.....	61
2.3.14 Измерение динамической вязкости нефтей.....	62
2.3.15 Определение температуры застывания масел и нефтей.....	62
2.3.16 Определение степени ингибирования асфальтосмолопарафиновых отложений в нефтях.....	62
2.3.17 Методика оценки диспергирующей способности присадок в масле.....	63
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	65

3.1 Исследование синтеза, свойств высших N-(диалкиламинометил)(мет)акриламидов и их сополимеризации с додецил(мет)акрилатом	65
3.1.1 Влияние строения реагентов и условий на синтез высших N-(диалкиламинометил)(мет)акриламидов по реакции Манниха	65
3.1.2 Исследование сополимеризации додецил(мет)акрилата и N-(дибутиламинометил)метакриламида	90
3.2 Закономерности синтеза и растворные свойства сополимеров додецил(мет)акрилата и алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов	98
3.2.1 Закономерности сополимеризации додецил(мет)акрилата и алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов	102
3.2.2 Свойства сополимеров додецил(мет)акрилата и алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов в растворах	114
3.3 Влияние введения amino- и олиго(этиленгликоль)содержащих фрагментов на эффективность полиалкил(мет)акрилатов в качестве присадок для нефтепродуктов	128
3.3.1 Гомополимеры алкилакрилатов и их amino- или олиго(этиленгликоль)содержащие сополимеры в качестве присадок для низкотемпературной растворной депарафинизации масляных рафинатов	129
3.3.2 Влияние введения amino- и олиго(этиленгликоль)содержащих фрагментов на диспергирующие свойства полиалкил(мет)акрилатов в нефтяных маслах	140
3.3.3 Влияние amino- и олиго(этиленгликоль)содержащих компонентов на эффективность депрессорных полиалкилакрилатных присадок для нефтей	148
ВЫВОДЫ	162
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	163
ПРИЛОЖЕНИЕ	196

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АА	– <i>n</i> -алкилакрилат
ААм	– акриламид
АИБН	– 2,2'-азоизобутиронитрил
АК	– акриловая кислота
АМА	– <i>n</i> -алкилметакрилат
АОЭГМ	– алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилат
АСПО	– асфальтосмолопарафиновые отложения
БА	– <i>n</i> -бутилакрилат
БАЦ	– <i>n</i> -бутилацетат
БМА	– <i>n</i> -бутилметакрилат
<i>m</i> -БМА	– <i>трет</i> -бутилметакрилат
N-ВП	– N-винилпирролидон
ВМ	– выход масла
ВЭЖХ	– высокоэффективная жидкостная хроматография
N-ГДАА	– N-(<i>n</i> -гексадецил)акриламид
ГЖХ	– газо-жидкостная хроматография
ГМА	– <i>n</i> -гексилметакрилат
ГПХ	– гель-проникающая хроматография
ДБА	– ди- <i>n</i> -бутиламин
ДБАММА	– N-(дибутиламинометил)метакриламид
ДДА	– <i>n</i> -додецилакрилат
ДДАм	– <i>n</i> -додециламин
ДДМА	– <i>n</i> -додецилметакрилат
ДМА	– диметиламин
N,N-ДМАА	– N,N-диметилметакриламид
ДМАЭМ	– 2-(N,N-диметиламино)этилметакрилат
ДМАПА	– N-[(3-диметиламино)пропил]акриламид

ДМАПМА	– N-[(3-диметиламино)пропил]метакриламид
ДМСО	– диметилсульфоксид
ДМФА	– диметилформамид
ДОА	– ди- <i>n</i> -октиламин
ДЭА	– диэтиламин
ДЭАЭМ	– 2-(N,N-диэтиламино)этилметакрилат
ДЭТА	– диэтиленetriамин
ИВ	– индекс вязкости
ИК	– инфракрасная спектроскопия
N-ИПАА	– N-изопропилакриламид
K_f	– коэффициент фильтрации
ККА	– критическая концентрация агрегатообразования
ККМ	– критическая концентрация мицеллообразования
M_r	– содержание масла в гаче
M_n	– среднечисловая молекулярная масса
M_w	– среднемассовая молекулярная масса
МА	– метилакрилат
МАО	– метакриламид
МАК	– метакриловая кислота
МиБ	– метилизобутират
ММ	– молекулярная масса
ММА	– метилметакрилат
МОЭГА	– метоксиолиго(этиленгликоль)акрилат
МОЭГМ	– метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилат
МП	– N-метилпирролидон
МЩ	– молекулярная щетка
МЭК	– метилэтилкетон
<i>m</i> -НАО	– <i>трет</i> -нонилакриламид
НКТР	– нижняя критическая температура растворения

ОДА	– <i>n</i> -октадецилакрилат
N-ОДАА	– N-(<i>n</i> -октадецил)акриламид
ОДМА	– <i>n</i> -октадецилметакрилат
ОЭГА	– олиго(этиленгликоль)акрилат
ОЭГМА	– олиго(этиленгликоль)метакрилат
ПАА	– полиалкилакрилат
ПАА _м	– полиакриламид
ПАВ	– поверхностно-активное вещество
ПАМА	– полиалкилметакрилат
СИ	– степень ингибирования
ТФП	– температура фазового перехода
ТГФ	– тетрагидрофуран
N-ФМАА	– N-(фенил)метакриламид
ЦГ	– циклогексан
N-ЦГАА	– N-(циклогексил)акриламид
ЦДК	– 4-циано-4-(додецилсульфанилтиокарбонил)сульфанилпента- новая кислота
ЭА	– этилакрилат
ЭМА	– этилметакрилат
ЭЭМА	– 2-этоксиэтилметакрилат
ЯМР	– ядерно-магнитный резонанс
P	– коэффициент полидисперсности
ATrP	– atom transfer radical polymerization
RAFT	– reversible addition-fragmentation chain-transfer

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В последние десятилетия одним из перспективных направлений получения водо- или органорастворимых (мет)акриловых полимеров с заданными характеристиками стала оптимизация их амфифильных свойств. В случае органорастворимых полимеров высших алкил(мет)акрилатов, широко применяемых в качестве присадок для нефтепродуктов, повышение амфифильности за счет введения в макромолекулы оптимального количества полярных фрагментов (при сохранении растворимости в углеводородных средах) может позволить усилить диспергирующие свойства полимеров, резко повысить эффективность их действия в водо-нефтяных эмульсиях и других нефтяных системах. Большинство известных к настоящему времени водорастворимых «умных» (мет)акриловых полимеров являются амфифильными, и они при определенных условиях способны контролируемо и обратимо самоорганизовываться, что предложено использовать для решения практических задач – например, формирования наноконтейнеров для контролируемой доставки лекарственных веществ в организм, нанокаталитических систем и т.д.

Использование для синтеза указанных типов полимеров потенциально доступных и активных в радикальной полимеризации новых или мало исследованных мономеров разной структуры, имеющих в своем составе полярные группы, открывает дополнительные возможности для получения водо- или маслорастворимых функциональных материалов с заданными свойствами, в том числе, присадок для нефтепродуктов. Для этого необходимы систематические исследования взаимосвязи между составом, молекулярно-массовыми и другими характеристиками амфифильных полимеров и их свойствами в растворителях разной природы. В случае присадок эта задача неразрывно связана и с более общей проблемой – отсутствием данных о зависимостях между параметрами полимеров и эффективностью их действия в нефтепродуктах, имеющих определенный набор ключевых показателей (вязкость, температура застывания,

содержание высших *n*-парафинов, смол, асфальтенов и др.). В результате выбор присадок разного типа (из большого количества предлагаемых на рынке) по-прежнему проводится на основе их экспериментальной лабораторной проверки в каждом нефтепродукте, что усугубляется довольно динамичным изменением состава и свойств извлекаемых и перерабатываемых нефтей.

Данная диссертация посвящена разработке синтеза и изучению свойств новых амфифильных (мет)акриловых полимеров. Работа выполнена при финансовой поддержке ФГБОУ ВО НГТУ им. Р.Е. Алексеева в рамках внебюджетного софинансирования гранта Научно-образовательного центра Нижегородской области «Техноплатформа 2035» (соглашение № 16-11-2021/51), гранта РНФ № 21-73-20212, гранта РФФИ № 18-33-01021, государственного задания №10.2326.2017/ПЧ Минобрнауки России.

Цель и задачи работы. Целью диссертации является исследование синтеза амфифильных сополимеров высших алкил(мет)акрилатов, содержащих аминные или олигоэтиленгликолевые (ОЭГ) фрагменты, определение влияния состава таких полимеров на их растворные свойства, а также эффективности действия полимеров в качестве присадок для нефтепродуктов.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- разработка метода синтеза органорастворимого аминосодержащего мономера N-(диалкиламинометил)(мет)акриламида по реакции Манниха (взаимодействием (мет)акриламида, формальдегида и высшего вторичного амина) и исследование его свойств;
- определение закономерностей синтеза сополимеров додецил(мет)акрилата с N-(диалкиламинометил)метакриламидом методом растворной радикальной сополимеризации;
- определение закономерностей синтеза амфифильных ОЭГ-содержащих поли(мет)акриловых молекулярных щеток методом «прививка через» — радикальной сополимеризацией додецил(мет)акрилата с макромономерами: метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатами (МОЭГМ) или высшими алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатами (АОЭГМ);

- определение влияния характеристик синтезированных молекулярных щеток (сополимеров додецил(мет)акрилата с МОЭГМ или высшим АОЭГМ) на их поведение в воде, органических растворителях и смесях углеводород-вода;

- выявление влияния характеристик сополимеров высших алкил(мет)акрилатов, содержащих аминные или ОЭГ-фрагменты, на их эффективность в качестве модификаторов кристаллов при депарафинизации нефтяных масляных рафинатов, диспергаторов для нефтяных масел, депрессоров, модификаторов вязкости и ингибиторов асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) для нефтей и водо-нефтяных смесей (в том числе, выявление взаимосвязи эффективности полимеров и состава нефтепродуктов).

Объекты исследования. В работе исследовались синтез и свойства полимеров на основе следующих основных (мет)акриловых мономеров: МОЭГМ и высшие АОЭГМ общей формулы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}$, обозначаемые соответственно как $\text{C}_1\text{E}_n\text{M}$ и $\text{C}_{12}\text{E}_n\text{M}$ ($n = 3-11$, в высших АОЭГМ среднее фактическое значение $\text{R} = \text{C}_{12,3}$); *n*-додецилакрилат (ДДА), *n*-додецилметакрилат (ДДМА), другие *n*-алкилакрилаты и *n*-алкилметакрилаты обозначены соответственно АА и АМА с указанием количества атомов углерода в алкильных группах – АМА8-10, АМА12-15, АА16-20 (полимеры на их основе обозначены ПАА16-20 и т.п.), акриловая кислота (АК), 2-(*N,N*-диметиламино)этилметакрилат (ДМАЭМ), 2-(*N,N*-диэтиламино)этилметакрилат (ДЭАЭМ), *N*-(дибутиламинометил)метакриламид (ДБАММА), *N*-[3-(*N',N'*-диметиламино)пропил]метакриламид (ДМАПМА). Для исследования реакции Манниха использовались акриламид (ААм), метакриламид (МАА), формальдегид, ди-*n*-бутиламин (ДБА), ди-*n*-октиламин (ДОА).

Методы исследования. В работе использовались газовая, жидкостная и гель-проникающая хроматография, ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопия, метод динамического светорассеяния, вискозиметрия, турбидиметрия, химические методы анализа, стандартные и оригинальные методы испытаний эффективности присадок в нефтепродуктах.

Научная новизна:

- определено влияние различных факторов (строение и соотношение реагентов, температура, содержание воды) на протекание конкурирующих реакций при синтезе N-(дибутиламинометил)(мет)акриламида в гетерофазной системе (мет)акриламид-дибутиламин-CH₂O-вода и эффектов автомицеллярного катализа и «внешнего» мицеллярного катализа при синтезе ДБАММА в данной системе;

- описаны амфифильные свойства ДБАММА в сравнении с другими аминосодержащими метакриловыми мономерами (ДЭАЭМ, ДМАПМА);

- определены относительные активности сомономеров при радикальной сополимеризации в толуоле ДДМА и ДБАММА, ДДА и ДБАММА, ДДМА и C₁E₇M, ДДМА и C₁₂E₆M, ДДА и C₁₂E₉M, показано отсутствие значительного влияния концевых радикалов на активность АОЭГМ и классический (не «особый») характер сополимеризации в указанных системах, позволяющий адекватно рассчитывать состав полимеров на основе мономерных констант;

- выявлены зависимости от состава сополимеров ДДМА с МОЭГМ или высшими АОЭГМ их поведения в воде, органических растворителях, смесях вода-углеводород – растворимости или распределения между фазами, термочувствительных свойств (в воде), мицеллообразования, межфазной активности;

- показано влияние введения аминных или ОЭГ-фрагментов на эффективность высших полиалкил(мет)акрилатов в качестве модификаторов кристаллов при депарафинизации масляных рафинатов, диспергаторов для нефтяных масел, депрессоров, модификаторов вязкости и ингибиторов АСПО для нефтей.

Практическая значимость:

- определены условия синтеза в мягких условиях и с высоким выходом (95-96 %) перспективного аминосодержащего метакриламидного мономера ДБАММА и предложена принципиальная технологическая схема малоотходного и энергоэффективного получения этого мономера;

- определено влияние состава нефтяных масляных рафинатов на эффективность применения полиалкилакрилатных добавок, повышающих скорость фильтрации образующихся суспензий парафинов и выход депарафинированных масел в процессе низкотемпературной растворной депарафинизации масляных рафинатов разного состава; на основе этого разработана и прошла опытно-промышленные испытания присадка для депарафинизации нефтяных масел;

- определены составы азот- и ОЭГ-содержащих высших полиалкил(мет)акрилатов, обеспечивающие их высокую диспергирующую активность в нефтяных маслах;

- определено влияние состава и характеристик нефтей на эффективность применения в них полиалкилакрилатных добавок в качестве депрессоров, модификаторов вязкости и ингибиторов АСПО для нефтей и водо-нефтяных смесей, что может быть использовано при выборе присадок для трубопроводной транспортировки нефтей.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Публикации и апробация работы. По теме диссертации автором (в соавторстве) опубликовано 19 научных работ, в том числе 10 статей, 5 из которых – в журналах, входящих в базы данных Web of Science (Core Collection) и Scopus, а также 8 тезисов докладов в сборниках материалов конференций и 1 патент Российской Федерации на изобретение № 2692770 («Способ получения N-[(дибутиламино)метил]метакриламида»).

Описанные в диссертации результаты докладывались на XIX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 17-19 мая, 2016), Всероссийской научно-практической конференции «Инновационные технологии в промышленности: образование, наука и производство» (Стерлитамак, 16 декабря, 2016), Международной научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири» (Тюмень, 2-3 ноября, 2017), Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки и техники – 2021» (Уфа, 15-19 марта, 2021).

Личный вклад автора. Автором выполнены обзор литературных источников по теме диссертации, постановка задач, проведение экспериментов – кроме получения ЯМР-спектров, данных по светорассеянию, а также части лабораторных анализов нефтей, испытаний разработанных присадок в нефтях и всех испытаний в водо-нефтяных эмульсиях, которые были проведены в лаборатории реологии нефти Института химии нефти СО РАН (г. Томск) и по результатам которых были опубликованы две совместные с автором статьи (см. разд. 3.3.3). Анализ и описание остальных полученных результатов, формулировка выносимых на защиту положений и выводов проведены автором при участии научного руководителя. Подготовка всех публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы (305 наименований), она изложена на 197 страницах машинописного текста, включает 74 рисунка и 46 таблиц.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа соответствует пп. 1, 2, 7, 9 паспорта специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения.

Благодарности. Автор выражает благодарность к.х.н. Щегравиной Е.С. и к.х.н. Малышевой Ю.Б. за регистрацию ЯМР-спектров, Симагину А.С. за проведение экспериментов по светорассеянию.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Закономерности радикальной растворной сополимеризации алкил(мет)акрилатов с амино- и олиго(этиленгликоль)содержащими (мет)акриловыми эфирами

Полиалкил(мет)акрилаты являются гидрофобными органорастворимыми полимерами. Введение полярных звеньев в состав указанных полимеров придает им амфифильность и изменяет их свойства, что может обеспечить новые области применения или повысить эффективность применения в традиционных областях. В последние десятилетия наиболее часто в качестве исходных реагентов для введения полярных звеньев используются амино- и олиго(этиленгликоль)содержащие (мет)акриловые эфиры. Это связано как с доступностью таких мономеров, так и с возможностью варьирования в широких пределах их амфифильных свойств за счет изменения длины олигоэтиленгликолевых (ОЭГ) цепочек или строения алкильных заместителей в спиртовой части молекул.

Общая структурная формула олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов (ОЭГ(М)А), содержащих обычно до 50 оксиэтильных звеньев (n) и концевую гидроксильную или алкильную группу (R_2), представлена на рисунке 1. В случае низших ОЭГ(М)А (когда $R_2 = H$ или CH_3), гомополимеры, полученные радикальной полимеризацией таких метакриловых ($R_1 = CH_3$) или акриловых ($R_1 = H$) макромономеров хорошо растворяются в воде.

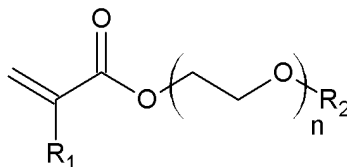


Рисунок 1 – Общая структура олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов.

Сополимеры низших ОЭГ(М)А, содержащие ограниченное количество звеньев высших алкил(мет)акрилатов, обладают термочувствительными свойствами в водных растворах (т.е. осуществляют при определенных температурах резкие обратимые фазовые переходы) и считаются многими исследователями перспективными контейнерами для направленной доставки лекарственных средств в организм человека [1-3], компонентами теплосберегающих материалов с изменяющимся фазовым состоянием [4], эмульгаторами для водно-органических систем [5, 6]. Гомополимеры высших алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов ($R_2 = C_8H_{17}$ и более) и их сополимеры с алкилметакрилатами являются органорастворимыми, в нескольких патентах такие полимеры предложены в качестве диспергаторов и загустителей нефтяных масел [7, 8].

Для ряда систем типа ОЭГ(М)А – алкил(мет)акрилат ранее были исследованы закономерности радикальной растворной сополимеризации. При сополимеризации двух метакриловых или двух акриловых мономеров в большинстве случаев фиксировались близкие реакционные способности. Такие данные получены, например, для контролируемой радикальной сополимеризации двух акриловых мономеров – додецилакрилата (ДДА) и метоксиолиго(этиленгликоль)акрилата (МОЭГА, $R_2 = CH_3$, $n=9$) (рисунок 2а) [6].

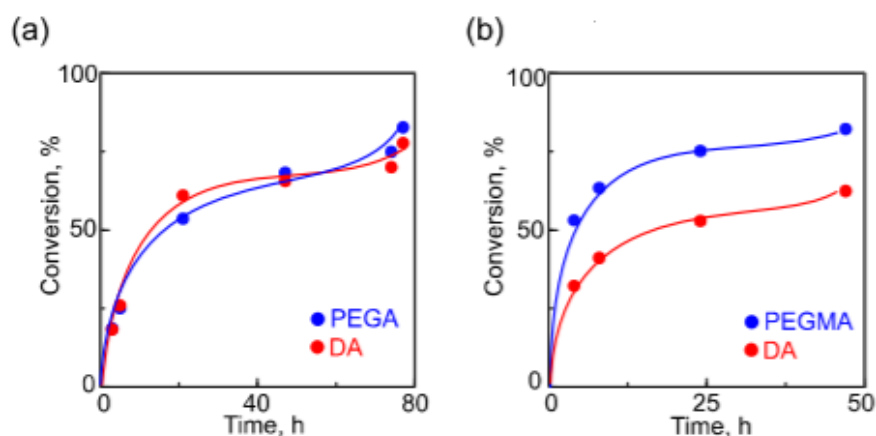


Рисунок 2 – Зависимость конверсии мономеров при сополимеризации МОЭГА-ДДА (а) и МОЭГМ-ДДА (б) от времени [6].

Аналогичные результаты получены для нескольких метакриловых пар. В работе [9] для катализируемой рутением псевдоживой сополимеризации различных алкилметакрилатов (АМА) (C_1 - C_{18}) и метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилата (МОЭГМ, $R_2 = CH_3$, $n = 8,5$) в толуоле установлено, что оба мономера расходуются с одинаковой скоростью (независимо от длины алкильного радикала в АМА) вплоть до конверсий 80-90 %. На рисунке 3 приведен пример кинетических кривых, полученных при сополимеризации МОЭГМ и додецилметакрилата (ДДМА).

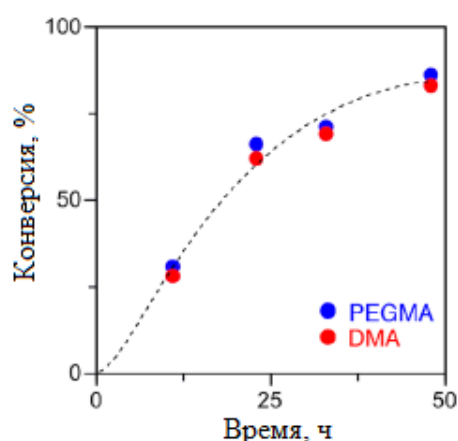


Рисунок 3 – Зависимость конверсии МОЭГМ и ДДМА от времени при их радикальной сополимеризации в толуоле [9].

В работе [10] для ATRP-полимеризации *n*-октадецилметакрилата (ОДМА) и МОЭГМ с более длинной оксиэтильной цепью ($n=23$) тоже зафиксированы практически одинаковые скорости расходования сомономеров до конверсий около 80 %, что свидетельствует об образовании полимеров со случайным распределением звеньев. При неконтролируемой сополимеризации 2-этоксипропилметакрилата (ЭЭМА) и низшего метилметакрилата (ММА) в среде 1,4-диоксана также получены близкие значения относительных активностей мономеров: $r_{ЭЭМА} = 0,84$ и $r_{ММА} = 0,77$ [11]. При сополимеризации ММА и *m*-октилфенилолиго(этиленгликоль)метакрилатов с разным числом оксиэтильных звеньев ($n=1, 10$) в толуоле (АИБН, 60 °C) [12] установлено, что реакционная способность макромономеров не зависит от показателя n , а константы

сополимеризации имеют близкие значения (составляют соответственно 0,95 и 0,97).

Из этого ряда «выбиваются» результаты контролируемой сополимеризации (ATRP) гидроксиолиго(этиленгликоль)метакрилата (ОЭГМ, $R_2=H$, $n=9$) с ММА в смеси анизола и метанола (9:1 об.) [2], для которой получена заметно большая активность макромономера – $r_{ОЭГМ} = 1,27$, $r_{ММА} = 0,79$; а также данные по неконтролируемой сополимеризации ЭЭМА и ДДМА в толуоле – $r_{ЭЭМА} = 1,26$ и $r_{ДДМА} = 0,82$.

При сополимеризации акриловых эфиров с метакриловыми во всех случаях гораздо более реакционноспособными были метакрилаты. Так, для неконтролируемой сополимеризации ММА и гидроксиолиго(этиленгликоль)акрилата (ОЭГА, $R_2=H$ $n=181$) в среде ТГФ получены следующие коэффициенты относительной активности мономеров: $r_{ОЭГА} = 0,74$ и $r_{ММА} = 0,38$ [4]. Произведение $r_{ОЭГА} \cdot r_{ММА}$ значительно меньше единицы (0,28), что свидетельствует о тенденции к чередованию мономерных звеньев. На рисунке 4 представлены кривые состава полученных сополимеров, определенные методом 1H ЯМР-спектроскопии. Гораздо более высокая активность метакрилатов была зафиксирована и для контролируемой сополимеризации МОЭГМ ($n=23$) с n -октадецилакрилатом (ОДА) – $r_{МОЭГМ} = 1,30$ и $r_{ОДА} = 0,58$ [10], а также для контролируемой сополимеризации МОЭГМ ($n=9$) ДДА (рисунок 2б) [6].

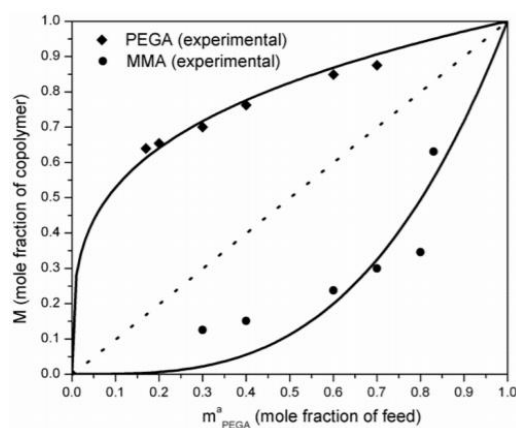


Рисунок 4 – Зависимость состава сополимеров ММА и ОЭГА (обозначение на диаграмме – PEGA) от состава исходных мономерных смесей [4].

Различия в константах сополимеризации должны приводить к образованию сополимеров градиентного состава при доведении реакции до глубоких конверсий. Однако на сополимеризацию с участием макромономеров могут влиять также диффузионные факторы. На это указывают авторы [13], которые исследовали неконтролируемую радикальную сополимеризацию алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилата (АОЭГМ, $R_2 = C_3H_8$, $n=48$) и метилакрилата (МА) в среде бензола. На рисунке 5 представлен пример полученных кинетических кривых и зависимость состава сополимера от времени.

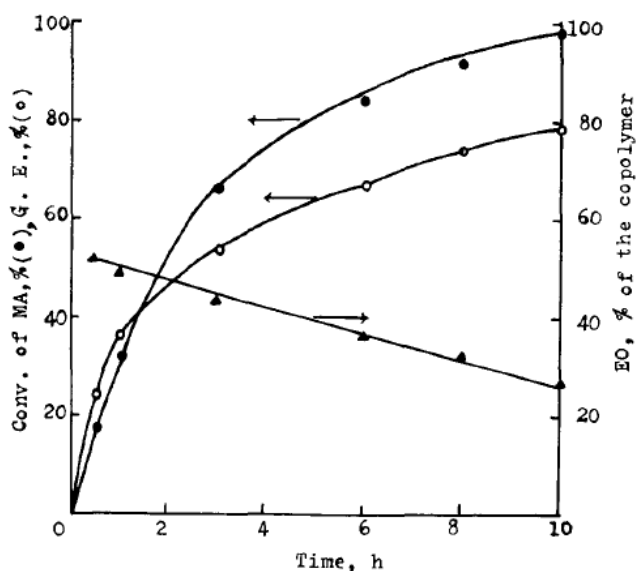


Рисунок 5 – Зависимость конверсии МА (●) и АОЭГМ (○) и состава сополимера от времени [13].

Из приведенных данных видно, что на начальном этапе (примерно до достижения 40%-ной конверсии) скорость расходования макромономера несколько выше, но в дальнейшем гораздо более активным сомономером становится МА. Авторы объясняют полученные результаты диффузионными эффектами – с увеличением конверсии вязкость системы увеличивается, что ограничивает диффузию макромономера в большей степени, чем диффузию МА. По этой же причине с увеличением конверсии снижается содержание звеньев оксиэтилированного мономера в синтезированных сополимерах.

Вторым типом сомономеров, довольно часто используемых для получения амфифильных органорастворимых полиалкил(мет)акрилатов, являются

аминосодержащие эфиры (мет)акриловой кислоты, в первую очередь, 2-(N,N-диметиламино)этилметакрилат (ДМАЭМ). Сополимеры высших алкил(мет)акрилатов и ДМАЭМ предлагаются, например, в качестве присадок для нефтепродуктов [14, 15], что подробнее рассмотрено в разделе 1.4.

Особенности сополимеризации ДМАЭМ и алкил(мет)акрилатов заметно зависят не только от типа сомономерных пар (метакрилат – метакрилат или метакрилат – акрилат), но и от условий проведения процесса. В частности, для неконтролируемой сополимеризации ДМАЭМ и ММА в массе и 1,4-диоксане установлено, что получаемые сополимеры обогащены звеньями аминометакрилата – константы сополимеризации составили соответственно 1,30 и 0,74 в массе [16], 0,96 и 0,42 в 1,4-диоксане [17]. Но в других исследованиях активности указанных сомономеров при неконтролируемой сополимеризации были близки – 0,85 и 0,86 [15], 0,71 и 0,67 [18]. В условиях контролируемой полимеризации (RAFT) также зафиксированы близкие реакционные способности мономеров – 0,85 и 0,75 в 1,4-диоксане [19], 0,92 и 0,85 в N,N-диметилформамиде (ДМФА) [20]. Однако при проведении контролируемой полимеризации в режиме ATRP в среде ДМФА ДМАЭМ оказался гораздо более активным – $r_{\text{ДМАЭМ}} = 2,76$ и $r_{\text{ММА}} = 0,36$ [21].

В работе [22] проведено сравнительное исследование сополимеризации ДМАЭМ с ММА, МА, *n*-бутилметакрилатом (БМА), *n*-бутилакрилатом (БА) в одинаковых условиях в среде хлороформа. Представленные в таблице 1 результаты показывают, что изменение алкильного радикала от метильного до бутильного немного повышает активность алкилметакрилата, однако в целом в двух парах типа метакрилат - метакрилат константы сополимеризации были близки (и образующиеся сополимеры являются статистическими), а в парах аминометакрилат – акрилат образующиеся сополимеры обогащены звеньями ДМАЭМ, и наблюдается тенденция к блочному распределению аминных звеньев. Схожие данные по относительным активностям ДМАЭМ и бутил(мет)акрилата получены в работах [18] ($r_{\text{ДМАЭМ}} = 0,71$ и $r_{\text{БМА}} = 0,66$) и [23] ($r_{\text{ДМАЭМ}} = 1,8$ и $r_{\text{БА}} = 0,5$).

Таблица 1 – Константы сополимеризации ДМАЭМ с М(М)А или Б(М)А в хлороформе [22]

M_1	M_2	r_1	r_2
ДМАЭМ	ММА	1,13	1,07
ДМАЭМ	БМА	0,77	0,84
ДМАЭМ	МА	1,54	0,09
ДМАЭМ	БА	0,71	0,14

При сополимеризации ДМАЭМ и *трет*-бутилметакрилата в хлороформе константы сополимеризации составили 0,97 и 1,26 [24] соответственно, т.е. разветвление алкильного радикала C4 несколько повысило активность алкилметакрилата. При сополимеризация ДМАЭМ с ДДМА, содержащим линейный алкильный радикал C12, в толуольном растворе константы сополимеризации составили $r_{\text{ДМАЭМ}} = 1,57$ и $r_{\text{ДДМА}} = 0,83$ [14], что свидетельствует о снижении относительной активности алкилметакрилата и об обогащении образующегося сополимера звеньями аминметакрилата.

При сополимеризации акрилового аналога ДМАЭМ – диметиламиноэтилакрилата – с МА в среде 1,4-диоксана (режим RAFT) относительные активности оказались близки – 1,18 и 1,08 соответственно [19]. Замена в ДМАЭМ метильных заместителей на более объемные влияет на реакционную способность аминметакрилата – при блочной сополимеризации 2-(N,N-диэтиламино)этилметакрилата (ДЭАЭМ) и ММА константы составили 1,27 и 0,89, а для пары бензиламиноэтилметакрилата - ММА – соответственно 0,34 и 0,59 [16].

Кроме представленных выше закономерностей, анализ литературных данных по сополимеризации алкил(мет)акрилатов с амфифильными (мет)акриловыми эфирами показал, что особенности сополимеризации высших алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов с высшими алкил(мет)акрилатами ранее не изучались.

1.2 Закономерности радикальной растворной сополимеризации алкил(мет)акрилатов с амидными виниловыми мономерами

Сополимеры различных (мет)акриловых эфиров с амидными виниловыми мономерами находят применение в качестве флокулянтов [25, 26], в биомедицине [27], в нефтехимии [28, 29] и других областях. Первой рассматриваемой группой являются сополимеры, содержащие звенья акриламида (ААм), метакриламида (ММА) и их N-замещенных производных. Полимерные системы алкил(мет)акрилат (А(М)А) – (мет)акриловые амиды исследовались во многих работах, и для удобства рассмотрения литературные данные сведены в таблицы 2-5. В таблице 2 представлены литературные данные по константам сополимеризации А(М)А и ААм.

Таблица 2 – Константы сополимеризации акриламида (M_1) с А(М)А (M_2)

(M_2)	Растворитель	r_1	r_2	Источник
ММА	ДМСО-вода (9:1)	1,00	3,20	[32]
ММА	ДМСО	0,20	3,30	[32]
ММА	ДМСО	0,03	0,59	[33]
ММА	Циклогексанон	0,90	2,53	[30]
ММА	Циклогексанон-1,4-диоксан (1:1,16)	1,07	1,96	[30]
ММА	Циклогексанон-бензол (1:1,16)	3,64	2,57	[30]
ММА	Хлороформ	1,00	0,30	[32]
ММА	Хлороформ-вода (99:1)	3,50	0,25	[32]
ММА	Этанол	0,44	2,60	[31]
ММА	1,4-диоксан	2,45	2,55	[17]
ММА	1,4-диоксан	2,45	2,55	[31]
ММА	1,4-диоксан	1,82	1,98	[30]
ММА	Диоксан-этанол (7:3)	0,82	2,53	[31]
ЭА	ДМФА	0,59	0,91	[34]
БА	ДМФА	0,71	1,27	[34]
БА	ДМФА	0,32	1,35	[35]
БА	ДМФА	0,29	1,75	[35]

Наиболее подробно изучена сополимеризация в системе ММА-ААм [17, 30-33], для которой выявлено значительное влияние природы растворителей на относительные активности сомономеров. Например, высокие значения $r_{\text{ААм}}$ в системах, содержащих циклогексанон, связывают со специфическим взаимодействием этого растворителя с ААм, а в присутствии бензола еще одним влияющим фактором является усиление самоассоциации ААм, что приводит к увеличению локальной концентрации его двойных связей [30]. В работе [32] для системы ММА-ААм показано, что добавки воды к органическому растворителю (диметилсульфоксид (ДМСО), хлороформ) повышают активность амида, в то время как активность метакрилового эфира практически не изменяется.

В таблице 3 приведены литературные данные по константам сополимеризации N-монозамещенных (мет)акриламидов с А(М)А. На рисунке 6 представлены диаграммы состава сополимеров N-(метил)акриламида (N-ММА) и ММА, полученных в различных растворителях [36]. Реакционная способность амидного мономера возрастает по мере усиления его самоассоциации в ряду растворителей: бензол > 1,4-диоксан > ацетонитрил > этанол > ДМФА, т.е. активность амида снижается по мере усиления его ассоциативных взаимодействий с молекулами растворителя.

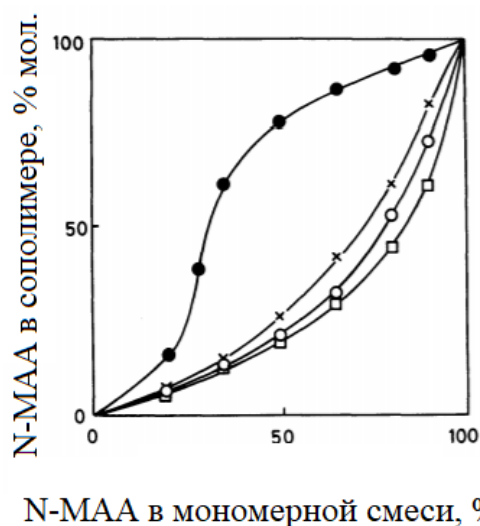


Рисунок 6 – Кривые состава сополимеров N-ММА-ММА. Растворитель: ● – бензол, ○ – ацетонитрил, □ – ДМФА, × – бензол-ДМФА (3:1).

Таблица 3 – Константы сополимеризации N-монозамещенных (мет)акриламидов (M_1) с A(M)A (M_2) в разных растворителях

M_1	M_2	Растворитель	r_1	r_2	Источник
N-МАО	ММА	Бензол	2,43	0,45	[36]
N-МАО	ММА	1,4-диоксан	0,17	1,20	[17]
N-МАО	ММА	1,4-диоксан	1,03	3,50	[36]
N-МАО	ММА	Бензол-ДМФА (3:1)	0,59	3,55	[36]
N-МАО	ММА	Ацетонитрил	0,32	3,88	[36]
N-МАО	ММА	Этанол	0,28	3,30	[36]
N-МАО	ММА	ДМФА	0,13	3,59	[36]
N-ГДАА*	ММА	Хлороформ	0,49	3,05	[37]
N-ОДАА*	ММА	Хлороформ	0,42	4,13	[37]
N-ОДАА	ММА	Бензол	0,44	3,85	[38]
N-ЦГАА*	БА	ДМФА	0,37	1,77	[39]
N-ММАО	ММА	Бензол	1,92	0,96	[36]
N-ММАО	ММА	1,4-диоксан	0,81	2,45	[36]
N-ММАО	ММА	Бензол-ДМФА (3:1)	0,57	2,49	[36]
N-ММАО	ММА	Ацетонитрил	0,56	2,52	[36]
N-ММАО	ММА	Этанол	0,24	2,45	[36]
N-ММАО	ММА	ДМФА	0,24	2,66	[36]
N-ФМАО*	ММА	ДМФА	0,16	0,78	[40]
N-ФМАО	ЭМА	ДМФА	0,94	0,90	[41]

* N-(*n*-гексадецил)акриламид (N-ГДАА), N-(*n*-октадецил)акриламид (N-ОДАА), N-(циклогексил)акриламид (N-ЦГАА), N-(фенил)метакриламид (N-ФМАО)

В случае N-замещенных акриламидов, содержащих в амидной группе объемные заместители (*n*-гексадецил-, *n*-октадецил-, циклогексил-), самоассоциация затруднена, и такие акриламиды имеют более низкую реакционную способность по сравнению с ММА в любых растворителях [37-39]. Аналогичная картина наблюдается для N-изопропилакриламида (N-ИПАА), который содержит небольшую, но разветвленную алкильную группу – при сополимеризации N-ИПАА и ММА найденные различными методами относительные активности составили в 1,4-диоксане 0,26-0,29 и 2,78-2,92 [42], в ДМСО – 0,50-0,80 и 1,78-2,33 соответственно. Похожие результаты получены при RAFT-полимеризации N-ИПАА и *трет*-бутилметакрилата (*m*-БМА) в ДМФА: $r_{N-ИПАА} = 0,28$ и $r_{m-БМА} = 1,8$ [43].

В таблице 4 приведены значения констант сополимеризации N,N-диметилакриламида (N,N-ДМАА) и ММА. При сополимеризации с участием N,N-дизамещенного метакриламида природа растворителя также не оказывает влияния на относительные активности мономеров – во всех случаях амид является менее активным, чем ММА.

Таблица 4 – Константы сополимеризации N,N-ДМАА (M_1) и А(М)А (M_2)

M_2	Растворитель	r_1	r_2	Источник
ММА	ДМФА	0,46	2,53	[36]
ММА	Этанол	0,42	2,30	[46]
ММА	1,4-диоксан	0,22	2,65	[17]
ММА	1,4-диоксан	0,51	2,04	[17]
ММА	Бензол	0,71	1,39	[36]
ММА	Толуол	0,45	1,80	[47]
БА	Толуол	1,16	1,01	[44]

Соотношение активностей меняется при переходе от системы акриловый амид – метакриловый эфир к системам других типов. Так, при сополимеризации N,N-ДМАА с *n*-бутилакрилатом в режиме ATRP оба акриловых мономера имеют близкую реакционную способность [44]. Не имеющий алкильных заместителей в амидной группе ААм при сополимеризации с этилакрилатом (ЭА) и БА в среде ДМФА был значительно менее активен, что связано с его ассоциацией с молекулами растворителя (см. таблицу 2). Но при замене ААм на метакриловый аналог картина меняется – МАА был гораздо активнее, чем ЭА при их сополимеризации в среде ДМФА ($r_{МАА}=1,18-1,24$, $r_{ЭА} = 0,20-0,21$) [45].

Введение в амидные мономеры аминогрупп позволяет получать такие сополимеры с А(М)А, которые находят применение в качестве присадок к нефтяным маслам [48-50], диспергаторов красок [51], термочувствительных гидрогелей [52]. Однако в литературе имеется немного данных по активностям мономеров в соответствующих полимеризационных системах [14, 53, 54], и все данные связаны с применением промышленно выпускаемых мономеров - N-[(3-диметиламино)пропил]метакриламида (ДМАПМА) и N-[(3-

диметиламино)пропил]акриламида (ДМАПА). В работе [53] определены константы сополимеризации указанных аминоксидов с ММА и МА в бензоле (таблица 5). Амидный мономер был несколько активнее лишь в системе ДМАПМА-МА, в остальных случаях гораздо более активными были эфиры.

Таблица 5 – Константы сополимеризации ДМАП(М)А (M_1) с М(М)А (M_2)

M_1	M_2	r_1	r_2
ДМАПМА	ММА	0,33	1,38
ДМАПМА	МА	0,74	0,54
ДМАПАА	ММА	0,36	1,65
ДМАПАА	МА	0,25	0,74

Сополимеризация ДМАПМА с додецил(мет)акрилатом в толуоле изучалась в работе [14]. На рисунке 7 приведены расчетные и экспериментальные кривые состава сополимеров ДДМА и ДМАПМА.

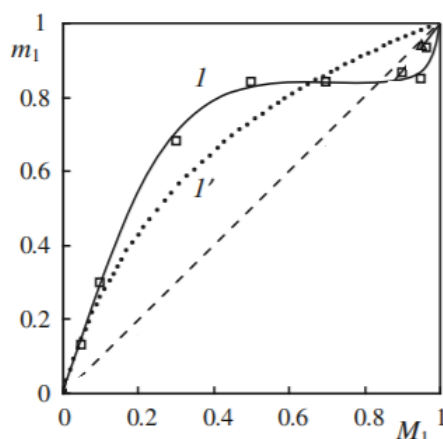


Рисунок 7 – Кривые состава сополимеров ДДМА (M_1) и ДМАПМА (M_2): 1 – экспериментальные данные, 1' – расчетные данные.

Экспериментальная кривая имеет форму, характерную для случаев, когда $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$. Однако авторы отмечают, что при вычислении коэффициентов активности по методу Файнмена-Росса для константы ДДМА была получена недопустимо большая опогрешность ($r_{\text{ДМАПМА}} = 0,29 \pm 0,05$ и $r_{\text{ДДМА}} = 2,54 \pm 1,25$), это проявляется на рисунке 7 – теоретическая кривая 1' не совпадает с кривой, построенной по экспериментальным данным. Авторы связывают это с

концентрационным эффектом: при увеличении концентрации мономерной смеси активность ДМАПМА снижалась. При сополимеризации ДМАПМА с ДДА наблюдался аналогичный эффект.

При сополимеризации эквимольных количеств ДД(М)А и ряда N-замещенных (мет)акриламидов (ДМАПМА [55], N-алкилакриламидов с длиной алкильного радикала C4-C9 [56]) в толуоле были выявлены сильные концентрационные эффекты, обусловленные амидными ассоциациями в концентрированных растворах, приводящие к отклонениям от закономерностей классической радикальной полимеризации. Например, для пары ДМАПМА-ДДМА при повышении общей начальной концентрации мономеров с 20 до 100 % (масс.) содержание амидных звеньев в сополимере снижалось более чем в два раза [55].

Известно, что амиды в растворах существуют в трех основных формах – свободная мономерная форма, циклические димерные структуры и линейные агрегаты, образованные двумя и более молекулами [57, 58] (рисунок 8). В ходе исследований гомополимеризации ДМАП(М)А [55] и высших N-алкилакриламидов [56] было показано, что характер зависимости начальной приведенной скорости гомополимеризации указанных мономеров в среде толуола от их исходных концентраций определяется различной структурой предреакционных амидных ассоциатов (см. рисунок 8).

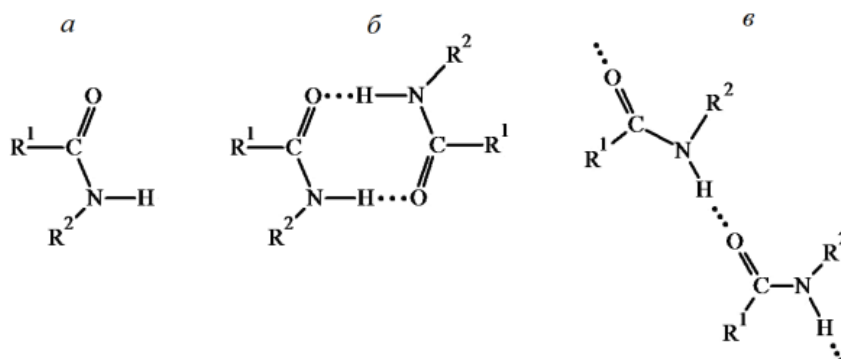


Рисунок 8 – Мономерная форма амидов (а), циклическая димерная структура (б) и фрагмент линейного амидного полиассоциата (в).

Установлено также, что при мономерной концентрации выше 10 % (масс.) амиды преимущественно находятся в растворах в форме линейных агрегатов. Преобладающая структура амидных ассоциатов в полимеризационных системах типа (мет)акриловый амид – (мет)акриловый эфир также зависит от исходной концентрации амидов, что влияет на зависимости составов сополимеров от начальных мономерных концентраций.

Кроме (мет)акриламидов, к практически важным амидным виниловым мономерам относится N-винилпирролидон (N-ВП), сополимеры которого нашли применение в медицине и биотехнологии [59-62]. В работах [63-75] исследована сополимеризация N-ВП с ММА. При сополимеризации указанных мономеров в массе константы сополимеризации составили: $r_{MMA} = 4,7$, $r_{N-ВП} = 0,005$ [59], $r_{MMA} = 4,6$, $r_{N-ВП} = 0,02$ [64], $r_{MMA} = 4,16$, $r_{N-ВП} = 0,103$ [65], $r_{MMA} = 1,3$, $r_{N-ВП} = 0,16$ [66], $r_{MMA} = 5,15$, $r_{N-ВП} = 0,02$ [67], т.е. образующиеся сополимеры очень сильно обогащены звеньями метакрилового мономера.

Для повышения активности амида сополимеризацию N-ВП с ММА [68] или этилметакрилатом (ЭМА) [69] проводили в массе в присутствии комплексообразующего агента ($ZnCl_2$). Это позволило увеличить активность амида лишь в системе N-ВП-ММА (см. таблицу 6).

Таблица 6 – Константы сополимеризации N-ВП с ММА [68] и ЭМА [69]

[$ZnCl_2$]/ [мономеры]	N-ВП – ММА			N-ВП – ЭМА		
	$r_{N-ВП}$	r_{MMA}	$r_{N-ВП} \cdot r_{MMA}$	$r_{N-ВП}$	$r_{ЭМА}$	$r_{N-ВП} \cdot r_{ЭМА}$
0,00	0,044	1,866	0,082	0,068	0,879	0,060
0,05	0,088	1,444	0,127	0,025	4,328	0,108
0,10	0,297	0,858	0,255	0,026	6,330	0,165

В работах [70-75] исследована растворная сополимеризация N-ВП и ММА. При проведении реакции в бензоле сообщается [71, 72] о протекании «идеальной» (азеотропной) сополимеризации ($r_{N-ВП} = 0,97$ и $r_{MMA} = 0,94$). Однако эти данные не получили подтверждений другими авторами. Например, в работе [70] при

сополимеризации в гексане относительные активности составили 4,4 и 0,05 для ММА и N-ВП соответственно.

В более полярном растворителе (1,4-диоксане) были получены сополимеры N-ВП и ММА с высокой степенью чередования звеньев – $r_{N-ВП} = 0,016$ и $r_{ММА} = 0,043$ [73], $r_{N-ВП} = 0,02$ и $r_{ММА} = 0,01$ [74], т.е. произведение $r_{N-ВП} \cdot r_{ММА}$ стремится к нулю. В работе [75] для той же пары сомономеров установлено, что скорость полимеризации снижается в ряду N-метилпирролидон (МП) > циклогексан (ЦГ) > метилизобутират (МиБ) (рисунок 9). Это объяснено влиянием вязкости растворов (0,325, 0,53 и 1,03 мПа·с для МиБ, ЦГ и МП соответственно) на константы скорости роста и иницирования.

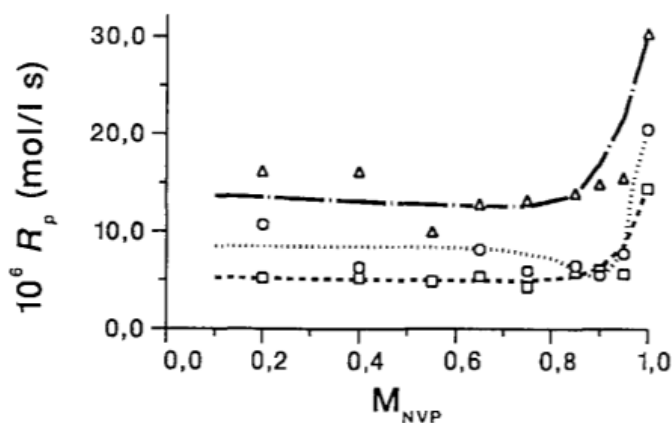


Рисунок 9 – Зависимость скорости сополимеризации N-ВП-ММА от мольной доли N-ВП в мономерной смеси (M_{NVP}) в растворителях: МП (Δ); ЦГ ($\circ$); МиБ ($\square$).

В работах [67, 76-78] исследованы закономерности сополимеризации N-ВП с АМА, содержащими *n*-алкильные радикалы C4-C18. При сополимеризации N-ВП и *n*-бутилметакрилата в массе [67] относительные активности мономеров составили $r_{N-ВП} = 0,11$ и $r_{БМА} = 0,54$, при сополимеризации в циклогексаноне – $r_{N-ВП} = 0,02$ и $r_{БМА} = 0,80$ [76], т.е. как и в случае с ММА, метакриловый мономер является гораздо более активным. Еще большая разница наблюдалась при неконтролируемой сополимеризации N-ВП и *n*-гексилметакрилата (ГМА) в среде изопропанола ($r_{N-ВП} = 0,065$, $r_{ГМА} = 20,2$) [77], а также при RAFT-полимеризации N-

ВП и высших АМА – константы сополимеризации составили 0 и 1,35-1,56 (N-ВП-ГМА), 0,006-0,185 и 0,656-1,002 (N-ВП-стеарилметакрилат) соответственно [78].

При сополимеризации с акриловыми эфирами N-ВП был также малоактивен, как и в случае метакриловых эфиров (см. таблицу 7).

Таблица 7 – Значения констант сополимеризации N-ВП (M_1) с алкилакрилатами (M_2)

M_2	Растворитель	r_1	r_2	Источник
МА	-	0,09	0,44	[77]
БА	Циклогексанон	0,02	0,80	[64]
БА	-	0,05	0,86	[75]

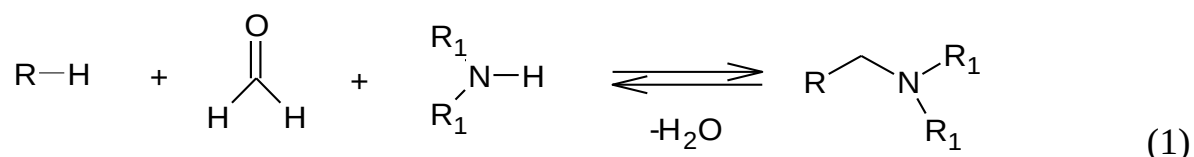
В целом, анализ литературных данных показал, что амидные виниловые мономеры проявляют ряд специфических особенностей при сополимеризации с алкил(мет)акрилатами. При этом круг исследуемых систем с участием аминокрилатных мономеров очень узок и ограничен лишь двумя промышленно выпускаемыми аминокрилатами – ДМАПМА и ДМАПА.

1.3 Синтез аминокрилатных мономеров и полимеров с использованием реакции Манниха

N-Аминокрилатные мономеры могут быть синтезированы известными методами на основе (мет)акриловой кислоты или ее эфиров, ангидрида, хлорангидрида, нитрила, амида [79-83]. Как отмечалось выше, в промышленных масштабах из группы аминокрилатных мономеров в настоящее время выпускаются только водорастворимые ДМАПМА и ДМАПА, которые производятся высокотемпературным каталитическим амидированием метил(мет)акрилата N,N-диметиламинопропиламином. Выпуск аминокрилатных мономеров с более объемными углеводородными заместителями при аминном азоте может значительно расширить возможности получения разнообразных амфифильных и гидрофобных катионных полимеров с

заданными свойствами [84]. Основными причинами отсутствия производства гидрофобных аминосодержащих (мет)акриламидов являются многостадийность и сложность аппаратного оформления известных технологий, необходимость использования дорогостоящего сырья, высоких температур, недостаточно высокие выходы и селективности получения целевых продуктов, а также низкая экологичность.

Одним из перспективных вариантов получения указанных мономеров может стать реакция Манниха, представляющая собой конденсацию соединений, содержащих один или несколько лабильных атомов водорода, с формальдегидом (или любым другим альдегидом) и аммиаком, первичными или вторичными аминами, в результате которой образуются так называемые основания Манниха [85]:



Поскольку основания Манниха можно рассматривать как производные субстрата, полученного путем замещения в нем атома водорода аминометильным фрагментом, часто реакцию Манниха также называют реакцией аминометилирования [86]. Структурное разнообразие оснований Манниха связано с различными типами субстратов, альдегидов и аминов, которые потенциально могут участвовать в реакции [87]. Реакция Манниха широко используется для аминометилирования кетонов, альдегидов, кислот, эфиров, фенолов, амидов и других классов органических веществ [86, 88]. При использовании в качестве субстратов амидов продукты называют N-основаниями Манниха.

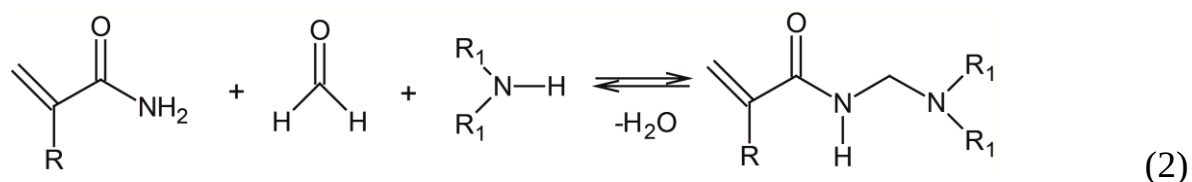
В качестве многофункциональных аминосодержащих органических соединений низкомолекулярные основания Манниха находят широкое применение. Целый ряд циклических оснований Манниха предложен в качестве биологически активных веществ или прекурсоров для синтеза фармацевтических препаратов [88-97]. Органорастворимые основания Манниха в промышленных масштабах используются в нефтехимии – в частности, во многих патентах

основания Манниха представлены в качестве компонентов к диспергирующим присадкам для масел [98-104], ингибиторов коррозии [105-109], моюще-диспергирующих присадок к нефтяным маслам [110-112] и бензинам [113], компонентов загущающей присадки для нефтяных масел [114].

Одним из направлений исследований является применение оснований Манниха в полимерной химии (см., например, обзор [115]), в которой рассматриваемая реакция может применяться для синтеза исходных мономеров или для модификации полимерных соединений.

1.3.1 Синтез и применение (мет)акриламидных оснований Манниха

В данном подразделе рассмотрены методы и условия синтеза оснований Манниха, относящихся к группе аминосодержащих (мет)акриламидных мономеров, получаемых взаимодействием (мет)акриламида, формальдегида и вторичного амина:



Считается, что аминометилирование многих субстратов, в том числе амидов, лучше протекает в условиях кислотного катализа [116]. Так, в работе [117] были получены основания Манниха (N-[(диметиламино)метил]метакриламид, N-[(диаллиламино)метил]акриламид и N-[(диэтиламино)метил](мет)акриламид) в условиях кислотного катализа в водной среде. На первой стадии проводили взаимодействие формальдегида и вторичного амина при температуре не выше 45 °С, затем при рН 2 вводили акриламид, и через 2 ч при 65 °С выход N-(диметиламинометил)акриламида составил 85 %. Увеличение времени реакции до 11 ч приводило к уменьшению выхода до 75 %, повышение рН до 3 также снижало выход до 65 % (при времени 2 ч). Показано также влияние порядка загрузки реагентов – если на первой стадии проводить взаимодействие формальдегида и ААм с промежуточным образованием N-

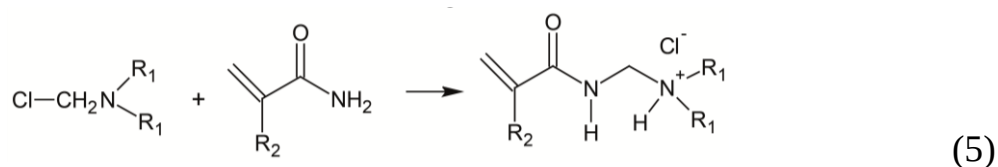
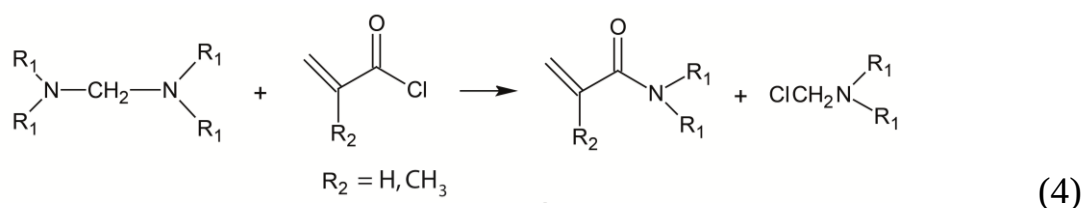
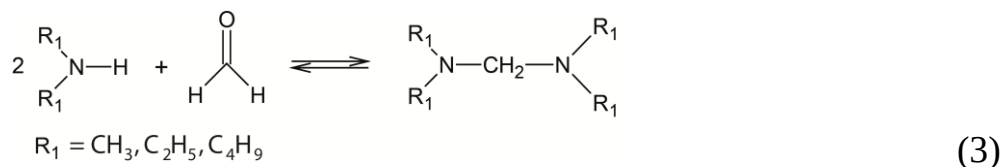
метилолакриламида (при pH 11,5, 24 ч), а затем проводить его реакцию с диметиламином (ДМА) (pH 2, 65 °C, 3 ч), то выход N-[(диметиламино)метил]акриламида составил всего 50 %. При использовании в качестве субстрата вместо ААм метакриламида выход мономерного основания Манниха в оптимальных условиях составил 75 %.

В работах [118-121] сообщается, что реакцию (2) можно проводить в воде и в отсутствие кислот, но выходы полученных продуктов при этом не указаны, за исключением описания синтеза N-[(морфолино)метил]метакриламида с выходом 87,5 % при реагировании эквимольных количеств ААм и формальдегида на первом этапе и введении морфолина на втором этапе с последующей отгонкой воды под вакуумом [121].

Синтез (мет)акриламидных оснований Манниха предлагается проводить также в органических средах. Например, авторы [122] использовали четыреххлористый углерод и на первой стадии проводили взаимодействие параформальдегида и вторичных аминов при температуре 40-50 °C, затем при 60 °C порционно вводили эквимольное количество МАА. Выходы мономерных оснований Манниха составили 29-62 %, причем с увеличением длины алкильного радикала амина выходы понижались. В работе [123] предложен синтез акриламидных оснований Манниха на основе ААм, ароматических альдегидов и первичного амина в среде этанола, но данные о выходе продуктов не указаны. В работе [124] сообщается о получении N-[(дифениламино)метил]акриламида с выходом 83 % в водно-спиртовых растворах. Максимальные достигнутые выходы N-(дибутиламинометил)метакриламида (ДБАММА) по классической реакции Манниха составили 29 % (в водно-этанольной среде) и 40 % (в четыреххлористом углероде) [122].

Как отмечается в обзоре [125], несмотря на то, что реакция Манниха известна давно, разными исследователями продолжают поиски новых возможностей повышения выходов получаемых продуктов. В частности, для синтеза аминоксодержащих (мет)акриламидов предложен модифицированный вариант реакции Манниха. Так, авторами [126] сообщается о синтезе

аминометакриламидных производных по модифицированной реакции Манниха с предварительным синтезом N,N-диалкилхлорметиламина на основе вторичного амина (ДМА, диэтиламина (ДЭА), ди-*n*-бутиламина (ДБА)), формальдегида и ацилхлорида:



Достигнутые выходы продуктов приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Условия синтеза и выходы мономерных оснований Манниха [126]

№	Амид	Амин	Растворитель	t, °C	Выход, %
1	МАО	ДЭА	ацетонитрил	20	93,0
2	МАО	ДЭА	ацетонитрил	20	99,8
3	МАО	ДЭА	ацетонитрил	10	99,9
4	МАО	ДМА	хлороформ	50	85,0
5	МАО	ДМА	1,2-дихлорэтан	20	97,0
6	МАО	ДБА	ацетонитрил	20	89,0
7	ААм	морфолин	ацетонитрил	20	91,0
8	ААм	пиперидин	ацетонитрил	20	92,0

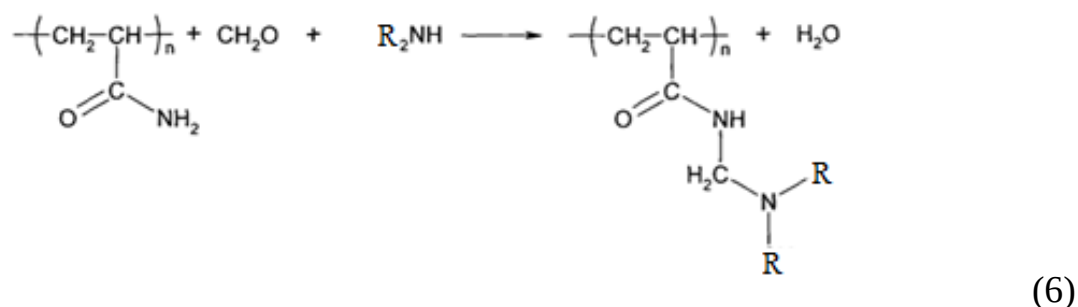
Аналогичный метод с использованием предварительно синтезированных иминиевых солей был применен для получения N-[(циклоалкиламино)метил](мет)акриламидов и N-[(диалкиламино)метил](мет)акриламидов с выходами 65-92 % в недавних

работах [84, 127]. На первой стадии взаимодействием ацилхлорида и аминаля в этаноле при температуре 0 °С в течение 30 минут получали основания Шиффа.

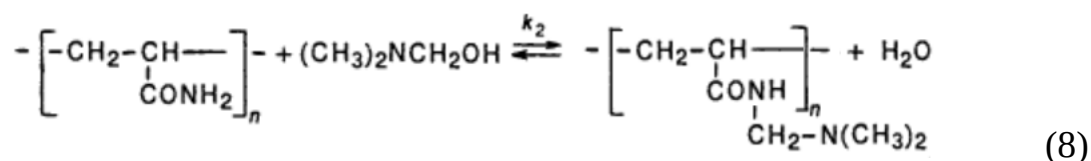
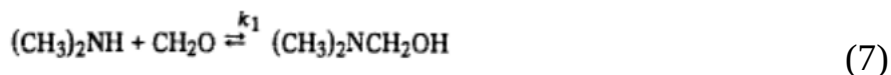
Однако синтез аминок(мет)акриламидов по модифицированной реакции Манниха является многостадийным и низкоэкологичным, поскольку связан с использованием ацилхлоридов. Таким образом, до проведения данной работы в литературе отсутствовали данные по синтезу по классической реакции Манниха аминок(мет)акриламидов на основе высших аминов с высокими выходами.

1.3.2 Синтез поли(мет)акриламидных оснований Манниха

Основным применяемым способом синтеза полимеров на основе (мет)акриламидных оснований Манниха в настоящее время является модификация полиакриламида (ПААм) [128-138] путем взаимодействия между амидными звеньями полимера, формальдегидом и вторичным амином:



Из-за высокой полярности исходного ПААм реакцию проводят в воде, причем в случае высоких молекулярных масс полимера (более 1 млн Да) приходится использовать их низко концентрированные растворы (для снижения вязкости). В большинстве случаев в качестве аминного компонента при аминометилировании ПААм использовался ДМА [131-136]. В работе [131] процесс проводился в 20%-ных водных растворах ПААм с молекулярной массой (ММ) порядка 10^5 при температуре 25 °С и рН 10. С помощью ЯМР-спектроскопии было установлено, что на первой стадии происходит взаимодействие ДМА с формальдегидом, затем образовавшийся аддукт (аминоспирт) вступает в реакцию с ПААм:



На рисунке 10 приведена зависимость выхода модифицированного полиакриламида от исходного мольного соотношения ДМА и ПААм, из которого видно, что наибольшая конверсия (96 %) достигается при эквимольном соотношении реагентов, а избыток амина приводит к снижению выхода продукта.

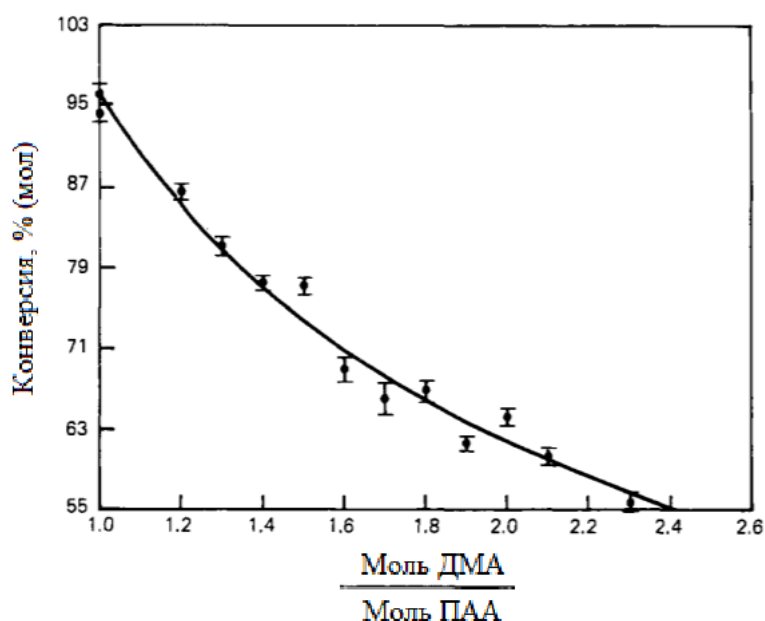


Рисунок 10 – Зависимость выхода модифицированного ПААм от мольного соотношения ДМА и ПААм [131].

В работе [136] на первой стадии процесса предварительно получали N,N-диметиламинометанол путем взаимодействия формальдегида и ДМА (1:1,4). На второй стадии полученный продукт использовался для аминотетилирования ПААм с ММ $8,5 \cdot 10^5$ при температуре 35-40 °С в течение 4 ч. Степень аминотетилирования амидных групп полимера составила 82 %. В работе [132] аминотетилирование низкомолекулярного ПААм (ММ $3 \cdot 10^5$) осуществлялось в 20%-ном водном растворе при 40 °С, степень модификации полученного продукта составила 90 %. Авторами [133] сообщается, что была достигнута практически

100%-ная степень модификации акриламидных звеньев при модификации ПААм при pH 10,5 и температуре 32 °C в течение 9 ч.

Рассматриваемую реакцию можно проводить и в кислотной среде. Например, аминотилирование высокомолекулярного ПААм (ММ $1,5 \cdot 10^6$) формальдегидом и ДМА осуществлялось при pH 2-5 и температуре 40-60 °C в воде [134]. В работе [135] модификация ПААм проводилась при pH 5 и температуре 50 °C с использованием загрузки сначала раствора формальдегида, а затем ДМА. Однако достигнутая степень аминотилирования авторами [134, 135] не оценивалась.

В работе [137] было проведено аминотилирование ПААм (ММ $6,9 \cdot 10^6$) другими аминами – ДЭА, диэтилентриамином (ДЭТА) и морфолином. Для предотвращения побочного образования метилольных производных ПААм на первой стадии также были синтезированы аминотанолы (взаимодействием формалина и вторичного амина), которые вводили в водный раствор ПААм (60-70 °C, pH 11-12, 40-50 мин). Авторами [138] модификация полиакриламида с молекулярной массой $2-5 \cdot 10^6$ по реакции Манниха с применением ДМА или морфолина проводилась в гомогенных водно-ацетоновых растворах, а с применением ДЭА – в водном метаноле (30:70 масс.) при температуре 40-45 °C в течение 60-90 мин. Степень модификации ПААм составила 17-25 % (мол.).

Для повышения концентрации ПААм в исходных смесях в некоторых патентах процесс осуществляется в эмульсиях [139-141]. Так, в работе [139] готовили 31%-ную эмульсию ПААм в смеси воды и органической фазы (состоящей из 75 % алифатических, 24,5 % нафтеновых и около 0,5 % ароматических углеводородов) в соотношении 2:3 (масс.) в присутствии ПАВ – оксиэтилированного эфира стеариновой кислоты ($n=10$). В полученную смесь затем вводили эмульсии ДМА и формалина в органическом растворителе и проводили синтез в течение 5 ч при 40 °C. О выходе полученного продукта не сообщается. В работе [140] реакцию между ПААм (ММ $3 \cdot 10^6$), формальдегидом и ДМА проводили в водно-ксилольной эмульсии при интенсивном перемешивании эмульсии в течение 3,5 ч при температуре 35 °C. В данной работе, кроме ДМА, в

качестве аминного компонента использовали также пиперидин, метиламиноэтанол, диэтаноламин и морфолин. Выход модифицированного ПААм составил 95 %.

Реакция Манниха является обратимой, часто для стабилизации полученных водных растворов полимерных оснований Манниха (или их сополимеров с ААм) проводят нейтрализацию аминогрупп сильными кислотами [137] или кватернизацию различными алкилирующими агентами – диметилсульфатом, изобутилхлоридом, метилхлоридом и другими [142-145].

Следует отметить, что, благодаря простой технологии получения, синтезированные аминометилированием ПААм водорастворимые катионные сополимеры давно известны и применяются как эффективные флокулянты для очистки сточных вод [128]. Однако метод модификации ПААм по реакции Манниха имеет существенные недостатки, основными из которых являются сложность удаления из полимерных растворов непрореагировавших реагентов и побочных продуктов, а также ограниченность состава получаемых полимеров и их свойств (синтезируются лишь водорастворимые полимеры).

Другим способом получения полимерных оснований Манниха является непосредственная радикальная (со)полимеризация с участием соответствующих мономеров. Однако опубликовано лишь несколько работ по этому направлению. Сообщается о гомополимеризации диметиламино-, дипропиламино- и морфолинометилметакриламида в среде углеводородных растворителей с выходами полимеров 76-84 % [118]; для нескольких мономеров с различной длиной алкильных радикалов в аминогруппе в работе [122] достигнутые выходы составили 30-35 %.

Опубликовано несколько работ по сополимеризации аминометил(мет)акриламидов с другими сомономерами. Сообщается об успешной сополимеризации N-[(диметиламино)метил]акриламида с акриламидом (1:9) в воде [119]. В работе [25] были синтезированы терполимеры акриламида, N-[(диметиламино)метил]акриламида и ММА в смеси вода-изопропанол (содержание спирта 9-12 % масс.). В этих работах выходы продуктов не были

указаны. Методом RAFT-полимеризации синтезированы блок-сополимеры N,N-диметилакриламида и N-[(циклоалкиламино)метил]акриламидов или их гидрохлоридов [127]. Полимеризацию проводили в воде (для несолевых форм Манних-мономеров) или в смеси ДМФА/вода в соотношении 6:4 (для солевых форм). Достигнуты конверсии мономеров 97-99 %, молекулярные массы полученных сополимеров были невысокими ($M_n=12750-34850$, $P=1,22-1,80$). Авторами [121] изучена сополимеризация акриловой кислоты (АК) с N-[(морфолино)метил]метакриламидом или его гидрохлоридом в воде. Найденные константы сополимеризации в первом случае составили 0,45 и 0,62, во втором – 0,40 и 1,90 соответственно. Данные по (со)полимеризации ДБАММА до выполнения данной диссертации в литературе отсутствовали.

В большинстве работ, связанных с полимеризацией аминометил(мет)акриламидов, сообщается о перспективности полученных полимерных оснований Манниха. Например, в недавних работах [84, 127] такие полимеры предлагаются в качестве потенциальных стимулчувствительных материалов. Однако кроме применения в качестве флокулянтов, в литературе отсутствуют результаты испытаний сополимеров аминометил(мет)акриламидов в других областях.

1.4 Применение (со)полимеров высших алкил(мет)акрилатов в качестве присадок для нефтепродуктов

(Со)полимеры высших алкил(мет)акрилатов с алкильными группами C8-18 еще с середины 20 века широко используются в нашей стране и за рубежом в качестве депрессорных и загущающих присадок для нефтяных масел [146-149]. Введение в состав полимеров полярных групп позволяет придать таким присадкам дополнительные диспергирующие свойства. Кроме того, несколько зарубежных поли(мет)акрилатных присадок используется для повышения эффективности растворной низкотемпературной депарафинизации нефтяных масляных рафинатов, а также в качестве депрессоров и ингибиторов

асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) при трубопроводной перекачке тяжелых нефтей [146, 150]. Ниже рассмотрены несколько направлений потенциального применения исследуемых в данной работе органорастворимых сополимеров А(М)А, содержащих полярные звенья, в качестве присадок для нефтепродуктов.

1.4.1 Присадки для растворной низкотемпературной депарафинизации нефтяных масляных рафинатов

Низкотемпературная растворная депарафинизация масляных рафинатов является одной из самых дорогих стадий производства базовых нефтяных масел [151-154]. Это связано с высокой энергоемкостью данной технологии, которая представляет собой экстрактивную кристаллизацию высокомолекулярных *n*-алканов в смеси растворителей с различной полярностью (в настоящее время обычно применяются смеси толуола и метилэтилкетона), осуществляемую при температурах от -10 до -65 °С [155-157]. Одним из способов повышения эффективности низкотемпературной растворной депарафинизации масляных рафинатов является использование полимерных присадок (добавок) [150]. Их применение в ряде случаев позволяет значительно улучшить основные показатели процесса: увеличить скорость фильтрования парафинового осадка (гача), повысить выход депарафинированного масла и уменьшить содержание масла в выделенном парафине (гаче). Этого удастся достичь в случае благоприятного воздействия присадок на структуру образующихся кристаллов парафинов, поэтому вводимые присадки иногда называют модификаторами структуры кристаллов [158-160].

В литературе в качестве депарафинирующих добавок было предложено множество различных (со)полимеров олефинов, эфиров акриловой, метакриловой, малеиновой, фумаровой, стеариновой и пальмитиновой кислот, сополимеры олефинов с малеиновым ангидридом, стиролбутадиеновые сополимеры, полимеры винилпиридиновых мономеров, сополимеры этилена с пропиленом,

оксидом углерода, ненасыщенными кетонами, простыми и сложными виниловыми эфирами [161-173]. Однако лучшие результаты чаще всего были достигнуты при использовании полиалкил(мет)акрилатов. В более ранних работах было изучено влияние промышленных полиалкил(мет)акрилатных депрессорных присадок (применяемых для снижения температуры застывания нефтяных масел) на ключевые показатели процесса депарафинизации. В частности, установлено [174, 175], что промышленная депрессорная присадка марки ПМА Д на основе полиалкилметакрилатов (ПАМА) с длиной *n*-алкильного радикала C12-18 улучшает показатели процесса депарафинизации дистиллятного и остаточного рафинатов в смеси ацетона и толуола.

Показано, что при введении 0,5 % (масс.) ПМА Д выход легкого дистиллятного масла повышается на 2,1 %, и увеличивается скорость фильтрования осадка в 1,6 раза. Однако использование этой добавки не оказало положительного эффекта при депарафинизации тяжелых остаточных рафинатов. В более поздних работах [160, 176] сообщалось о низкой эффективности в депарафинизации присадки ПМА Д и зарубежной депрессорной присадки для масел марки SAP-110 (которая также представляет собой ПАМА C12-18). Введение этих полимеров при депарафинизации средневязкого, высоковязкого и остаточного рафинатов не оказывало влияние на выход депарафинированного масла, а в некоторых случаях даже несколько его снижало.

Более высокую эффективность проявили полиалкил(мет)акрилаты с более длинными алкильными боковыми цепочками [177-179]. Так, в работе [178] сообщается о повышении скорости фильтрования в 1,5-2 раза и снижении содержания масла в гаче на 15-45 % при использовании полиалкилакрилатов (ПАА) C18-20. По сообщению [179], введение вместо ПАА полиалкилметакрилатов с такой же длиной алкильного радикала позволило дополнительно улучшить данные показатели. В работах [161, 162, 164] в качестве добавки для депарафинизации дистиллятных и остаточных рафинатов использовали зарубежную депрессорную присадку марки LZ-7749В на основе высших ПАМА. Для остаточного рафината лучшие результаты были достигнуты

при дозировке присадки 0,05 % масс. (выход масла и скорость фильтрования увеличились на 5 % и 35 % соответственно, остаточное содержание масла в парафине снизилось на 4 %). Близкие результаты для дистиллятной фракции были достигнуты при гораздо более низкой концентрации добавки – 0,01 % (масс.).

Для повышения эффективности депарафинизации во многих работах предлагались и сополимеры алкил(мет)акрилатов более сложного состава [169, 180, 181]. Например, авторами [181] исследовались сополимеры бегенилакрилата (С22) с *n*-бутилметакрилатом, изононилметакрилатом, а также смеси данных сополимеров с ПАМА С12-14, С12-18, С16-18; в работах [182-184] – сополимеры алкилакрилата С18-22 и метакрилатов с различной длиной алкильной группы. В серии работ [161, 183, 184] описываются результаты исследований эффективности присадки марки ДН-МА (см. рисунок 11) при депарафинизации масляных фракций различных нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ).

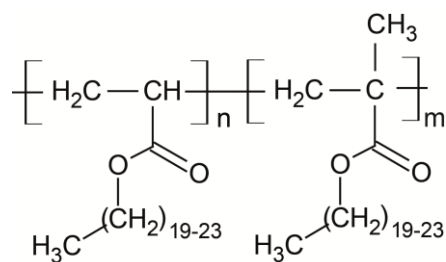


Рисунок 11 – Структурная формула присадки ДН-МА.

Эффективность очень сильно зависит от состава используемого нефтяного сырья – скорость фильтрации возрастает в 2,0-4,8 раза, выход депарафинированного масла увеличивается на 1,6-12,7 %, остаточное содержание масла в парафинах уменьшалось в 2-3 раза. Кроме того, использование присадки ДН-МА позволило повысить температуру проведения процесса депарафинизации с минус 25 °С до минус 20 °С.

В патенте [185] представлена эффективность бинарной смеси полимеров – ПАА С10-26 и ПАМА С10-20. Введение 0,1-0,2 % (масс.) данной добавки повышает скорость фильтрования на 10-30 %, а выход масла на 5-8 %. Другими авторами [186] в качестве присадок для процесса депарафинизации предложена

смесь, состоящая из четырех полимеров (ПАА С12-18, ПАМА С12-18, ПАА С12-15, ПАМА С6-10), взятых в различном соотношении. Добавка указанной смеси в концентрации 0,2 % (масс.) позволяет повысить скорость фильтрования в 3,6 раза, а выход депарафинированного масла – на 18 %. При использовании в качестве присадки смеси полиалкилакрилата С12-18 с сополимером другого типа (содержащим звенья диалкилфумарата С18-22 и винилацетата) скорость фильтрации образовавшихся кристаллов парафинов выросла на 15-30 %, а выход масла увеличился на 2-10 % [187-189].

Систематические исследования влияния введения в полиалкил(мет)акрилаты amino- или ОЭГ-содержащих звеньев на эффективность таких полимеров в качестве присадок для депарафинизации масляных рафинатов до выполнения данной диссертации в литературе отсутствовали.

1.4.2 Вязкостно-диспергирующие присадки для нефтяных масел на основе азотсодержащих (мет)акриловых полимеров

Базовые нефтяные масла, получаемые после стадий селективной очистки масляных фракций и их депарафинизации, не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к товарным гидравлическим, моторным, трансформаторным и другим видам масел. Для регулирования вязкостных характеристик базовых масел при разных температурах широко используются различные загущающие полимерные присадки (называемые также вязкостными присадками и модификаторами вязкости масел). Такие присадки должны значительно увеличивать вязкость масел при повышенных температурах, соответствующих условиям работы механизмов, при этом в минимальной степени повышая вязкость при температурах хранения масел и запуска механизмов в работу. Принцип действия вязкостных присадок основан на снижении степени свернутости полимерных молекул в углеводородных системах при увеличении температуры [190, 191]. Чем больше объем, занимаемый макромолекулами, тем выше их загущающий эффект, который выражается показателем индекса вязкости

(ИВ). Степень загущающего эффекта полимеров зависит от их состава и ММ (чем она выше, тем больше достигаемая вязкость).

Одним из применяемых типов вязкостных присадок являются (со)полимеры А(М)А [148, 192-203]. Полимеры со значительным содержанием низших А(М)А С1-4 (т.е. содержащих в спиртовой части алкильные группы С1-4) плохо растворимы в минеральных маслах [204], поэтому в качестве присадок обычно используются полиалкил(мет)акрилаты С8-15. Во многих работах в полиалкил(мет)акрилатные загустители предлагается вводить и звенья другой природы – например, стирола [196, 200-202] или тетрадецена [197, 198]. Кроме того, полиалкил(мет)акрилаты с длиной радикала больше С12 проявляют в нефтяных маслах депрессорные свойства, т.е. снижают температуру застывания масел [194, 195]. Поэтому соответствующие добавки принято называть депрессорно-вязкостными.

Известно также, что введение в состав вязкостных поли(мет)акрилатных присадок азотсодержащих звеньев способно придавать им диспергирующие свойства [205-219]. Диспергирующий эффект проявляется в способности полимеров удерживать во взвешенном состоянии нерастворимые в масле загрязнения и препятствовать их осаждению, а также удалять отложения с поверхностей двигателя. Так, на основе ДДМА, *n*-октадецилметакрилата, стирола и ДМАЭМ синтезированы сополимерные присадки к смазочным маслам, проявляющие вязкостные, депрессорные и диспергирующие свойства [205, 206, 219]. При увеличении доли звеньев ДМАЭМ с 2 до 10 % (мол.) средневесовая молекулярная масса сополимеров (M_w) уменьшилась со 120000 до 60000, но показатель ИВ загущенного масла стал больше, а температура застывания снизилась.

В работе [207] показано, что введение в масла низкомолекулярных сополимеров ДДМА с ДМАЭМ (15 % мол.) приводит к более высокой устойчивости к сдвигу по сравнению с промышленными модификаторами вязкости. Авторами [208] установлено, что введение 5-15 % (мол.) звеньев ДЭАЭМ улучшает диспергирующие свойства загущающих присадок на основе

децил(мет)акрилата и приводит к повышению ИВ индустриального масла марки И-20А, но оказывает отрицательное влияние на стойкость полимеров к механической деструкции. В патентах [209, 210] в качестве вязкостно-диспергирующей присадки с хорошими высоко- и низкотемпературными характеристиками предложены сополимеры АМА С12-15, ММА, БМА и ДМАЭМ или N,N-диметиламинопропилметакрилата (3,5 % масс. аминных звеньев).

Кроме аминметакрилатов в качестве полярных азотсодержащих сомономеров предлагаются также (мет)акриламидные производные. Так, в работе [218] предложены вязкостно-диспергирующие присадки на основе АМА С9-18, содержащие 2,7 % одного из азотсодержащих (мет)акриловых сомономеров (ААм, *m*-октилакриламид, *m*-бутилакриламид, метоксипропилметакриламид). Показано, что все синтезированные полимеры при среднечисловой молекулярной массе $M_n = (60-80) \cdot 10^3$ эффективно повышают ИВ нефтяного масла (со 100 до 173-185).

В качестве загущающих присадок, улучшающих одновременно диспергирующие и низкотемпературные свойства масел, предложены терполимеры ДДМА, *n*-стеарилметакрилата и ДМАПМА (3,8 % масс. амидных звеньев) [215]. Сополимеризацией фракций А(М)А С10-15, АМА С16-20 и ДМАПМА [213] получены многофункциональные (вязкостные, диспергирующие, депрессорные, противоизносные) присадки для смазочных масел. В качестве вязкостно-диспергирующей добавки для минеральных масел предложены также сополимеры изодецилакрилата с N-(1,1-диметил-3-диметиламинопропил)акриламидом [211, 212], сополимеры АМА С9-18, ММА, БМА и ДМАПМА (1,8-5,6 % масс.) [217].

Таким образом, во многих работах показано, что загущающим поли(мет)акрилатным присадкам для нефтяных масел можно придать дополнительные диспергирующие свойства (без ухудшения других характеристик) за счет введения полярных азотсодержащих звеньев. Однако сравнительные количественные данные по улучшению диспергирующих

характеристик за счет введения в ПА(М)А различных полярных групп ранее не были описаны.

1.4.3 Поли(мет)акрилатные присадки для трубопроводной перекачки проблемных нефтей

В последние десятилетия в нефтедобыче все более значимой становится тенденция повышения доли высокозастывающих и высоковязких нефтей [220, 221]. Транспортировка таких нефтей по трубопроводам сопряжена с большими проблемами. Эти проблемы связаны с высоким содержанием высших парафинов, смол и асфальтенов в высоковязких и парафинистых нефтях [222]. Например, наиболее высокая вязкость характерна для нефтей с высоким содержанием смол, а легкое образование осадков и повышение температуры застывания – для нефтей с большим содержанием парафинов. Для указанных проблемных нефтей характерно повышение энергозатрат при перекачке, снижение пропускной способности трубопроводов, необходимость их периодической очистки от АСПО [222-224].

Для решения проблем, связанных с трубопроводной перекачкой высоковязких и парафинистых нефтей, предлагаются самые разные методы: подогрев нефтей, разбавление тяжелых нефтей более легкими нефтями, газоконденсатами, введение синтетических растворителей (например, спиртов), полимеров, поверхностно-активных веществ (ПАВ), образование водо-нефтяных эмульсий, механическое выскабливание осадков из трубопроводов, физические воздействия (электрические, электромагнитные, магнитные, вибрационные, акустические) [222, 223, 225].

Наиболее эффективным считается введение в проблемные нефти полимерных присадок. Большое количество работ посвящено подбору эффективных присадок депрессорного типа [226-232], которые часто рассматриваются в качестве добавок, понижающих как температуру застывания, так и низкотемпературную вязкость нефтей, а также снижающих (ингибирующих)

образование АСПО при трубопроводной перекачке проблемных нефтей. За последние десятилетия в качестве депрессоров для разных нефтей были исследованы многие типы полимеров, в частности, сополимеры этилена и винилацетата, различные сополимеры малеинового ангидрида, модифицированные спиртами или высшими аминами, сополимеры алкил(мет)акрилатов, высших олефинов, диенов и др. [233-240]. Действие полимеров основано на различных взаимодействиях алкильных и полярных групп полимеров с алкильными фрагментами высших парафинов, а также с полярными группами растворимых в нефти смол, асфальтенов и образующихся кристаллов АСПО [233, 234, 238, 241, 242].

Наиболее изученными депрессорами для нефтей являются сополимеры этилена и винилацетата [243-247], однако в литературе встречается также немало работ, посвященных применению (со)полимеров высших алкил(мет)акрилатов [242]. Считается, что такие полимеры должны содержать максимально длинные боковые *n*-алкильные группы для лучшей сокристаллизации с линейными высшими парафинами нефтей, приводящей к изменению структуры и затруднению дальнейшего роста таких кристаллов [234, 238, 242]. Во многих исследованиях показано, что ПАА-присадки для нефтей должны содержать алкильные группы не менее C16, а большинство авторов считают, что эффективность ПАА увеличивается при повышении длины алкильных групп до C20-24 и даже более [234, 240, 248-250].

Нередко ПАА-присадки проявляют недостаточно высокую эффективность в качестве депрессоров и ингибиторов АСПО тяжелых нефтей [233], что связано с большими отличиями в составе нефтей. Для ее повышения в состав ПАА предлагается введение различных полярных звеньев – например, винилацетата [251], малеинового ангидрида [234, 252, 253], акрилонитрила и акриловой кислоты [249], сульфолена [254] и др. В частности, положительный эффект проявился при введении аминных или амидных звеньев винилпиридинов, *N*-винилпирролидона, акриламида [249, 255, 256]. На примерах нескольких нефтей

показано, что такие звенья усиливают диспергирующие свойства полимеров и препятствуют укрупнению кристаллизующихся парафиновых частиц.

По влиянию молекулярной массы полимеров на их эффективность в качестве депрессоров и ингибиторов АСПО в литературе имеются противоречивые сведения [257-260]. Это связано как с различиями в составе используемых полимеров, так и с отсутствием систематических исследований с использованием нефтей разного состава. Например, в работе [257] нефть с широкой фракцией *n*-парафинов и более низким средним числом атомов углерода рекомендуется обрабатывать высокомолекулярными сополимерами алкилфумарата и винилацетата, тогда как сополимеры с низким молекулярным весом рекомендуются для нефти с узкой фракцией *n*-парафинов и более высоким средним числом атомов углерода. Для ПАА-присадок, напротив, показано [259], что с увеличением степени полидисперсности полимеров повышается их эффективность в качестве депрессоров и ингибиторов АСПО. Это говорит о положительном эффекте совместного присутствия полимеров с разной молекулярной массой.

Систематическое изучение влияния введения в высшие полиалкилакрилаты amino- или ОЭГ-содержащих метакриловых звеньев на эффективность полимеров в качестве депрессоров для нефтей различного состава ранее не проводилось, поэтому один из следующих разделов данной диссертации посвящен таким исследованиям.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика исходных веществ

Формалин технический марки ФМ	ГОСТ 1625-2016
Параформальдегид	ТУ 6-09-141-03-89
<i>n</i> -Дибутиламин	фирмы «Aldrich»
<i>n</i> -Диоктиламин	фирмы «Aldrich»
<i>n</i> -Додециламин	фирмы «Aldrich»
Метакриламид	фирмы «Acros Organics»
Акриламид	фирмы «Aldrich»
<i>n</i> -Децилакрилат	фирмы «Aldrich»
<i>n</i> -Децилметакрилат	фирмы «Aldrich»
<i>n</i> -Додецилакрилат	фирмы «Aldrich»
<i>n</i> -Додецилметакрилат	фирмы «Aldrich»
МОЭГМ марки Bisomer MPEG 350 МА	фирмы «Cognis»
МОЭГМ марки Bisomer MPEG 550 МА	фирмы «Cognis»
АОЭГ марки АЛМ-3	ТУ 2483-005-71150986-2012
АОЭГ марки АЛМ-7	ТУ 2483-004-71150986-2012
АОЭГ марки АЛМ-10	ТУ 2483-003-71150986-2012 с изм. 1
2-(<i>N,N</i> -Диметиламино)этилметакрилат	фирмы «Aldrich»
<i>N</i> -[3-(<i>N'</i> , <i>N'</i> -Диметиламино)пропил] метакриламид	фирмы «Aldrich»
ВЖС марки Nafol 8-10	фирмы «Sasol»
ВЖС марки Nafol 12-15	фирмы «Sasol»
ВЖС марки Nafol 16-20	фирмы «Sasol»
Акриловая кислота	ТУ 2431-001-52470063-2002
<i>n</i> -Толуолсульфокислота, ч	ТУ 6-09-3668-77

Серная кислота, ч.д.а.	ГОСТ 4204-77
2,2'-Азобисизобутиронитрил, ч.	ТУ 6-09-3840-74
Метакриловая кислота	ТУ 2431-027-55856863-2003
Толуол, ч.д.а.	ГОСТ 5789-78
Метилэтилкетон, ч.	ТУ 2633-084-44493179-02
Гексан, ч.д.а.	ТУ 2631-003-05807999-98
Петролатум	ТУ 38.401166-90
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Калий йодистый, ч.	ГОСТ 4232-74
Гидроксид натрия, х.ч.	ГОСТ 4328-77
Тиосульфат натрия, ч.	ТУ 6-09-01313-75
Соляная кислота, х.ч.	ГОСТ 3118-77
Ацетонитрил, х.ч.	ТУ 2636-092-44493179-04

2.2 Методики проведения экспериментов

Предварительная очистка реагентов: для удаления ингибитора полимеризации МОЭГМ и высшие АОЭГМ предварительно пропускали через колонку, заполненную активированным оксидом алюминия второй степени активности; остальные мономеры перед использованием перегонялись при пониженном давлении; инициатор полимеризации 2,2'-азобисизобутиронитрил (АИБН) предварительно дважды перекристаллизовывали из этанола. Остальные реагенты использовались без дополнительной очистки.

2.2.1 Синтез N,N-диалкиламинометанолов и N,N,N',N'-тетраалкилметилендиамина

Синтезы N,N-диалкиламинометанолов и N,N,N',N'-тетраалкилметилендиамина осуществлялись в реакторе, снабженном охлаждающей рубашкой, перемешивающим устройством и термометром. К 37%-

ному водному раствору формальдегида (формалину) прикапывали заданное количество амина (ДБА или ДОА) в течение 10 минут при температуре 20-25 °С и интенсивном перемешивании. Затем полученную гетерофазную смесь продолжали перемешивать при той же температуре в течение 1 ч. Исходное мольное соотношение формальдегида и амина варьировалось от 2:1 до 1:2. При использовании параформа в качестве источника формальдегида в систему вводилась вода в количестве 300 % от массы параформа, а реакция проводилась при температуре 65 °С в течение 1-4 ч. После окончания синтеза органическую фазу отделяли от водной центрифугированием и проводили анализ обеих фаз методом ^1H ЯМР-спектроскопии.

2.2.2 Синтез N-(диалкиламинометил)(мет)акриламида

Синтезы N-(диалкиламинометил)(мет)акриламида проводились в реакторе, снабженном охлаждающей рубашкой, перемешивающим устройством и термометром. К продукту взаимодействия формальдегида и ди-*n*-алкиламина (см. п. 2.2.1) добавлялся водный раствор МАА или ААм заданной концентрации. Реакция проводилась при интенсивном перемешивании при заданных температуре и времени реакции. По окончании синтеза органический слой (продукт) отделялся от водной фазы центрифугированием и анализировался с помощью методов жидкостной хроматографии и ^1H ЯМР-спектроскопии. Контроль за протеканием побочной реакции нуклеофильного присоединения амина к двойной $\text{C}=\text{C}$ связи (мет)акриламида осуществлялся методом бромид-броматного титрования.

2.2.3 Синтез высших алкил(мет)акрилатов

Высшие алкил(мет)акрилаты были синтезированы этерификацией акриловой или метакриловой кислот высшими жирными спиртами (ВЖС) фракций C8-10, C12-15, C16-20. Начальный избыток (мет)акриловой кислоты по

отношению к ВЖС составлял 3 % (масс.). В качестве катализатора применялась *n*-толуолсульфокислота (*n*-ТСК) в количестве 1 % (масс.), для предотвращения реакции полимеризации – гидрохинон (0,2 % масс.). Этерификацию проводили при температуре 120-130 °С в присутствии 30 % (масс.) толуола. Образующаяся в ходе синтеза вода отгонялась из реакционной смеси в виде азеотропа с толуолом. Конверсию мономеров определяли с помощью метода газовой хроматографии (ГЖХ). Далее проводили нейтрализацию толуольного раствора алкил(мет)акрилата (эфиризата). В качестве нейтрализующего агента использовали NaOH или *n*-додециламин. Щелочную нейтрализацию проводили при температуре 40-60 °С с помощью 5-7%-ного водного раствора NaOH при постоянном перемешивании реакционной массы. Аминную нейтрализацию эфиризата проводили путем постепенного дозирования *n*-додециламина до полного связывания всех свободных кислотных групп (катализатора и непрореагировавшей (мет)акриловой кислоты). Полученные продукты нейтрализации (эфиризаты) использовали для последующей (со)полимеризации.

2.2.4 Синтез алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов

Алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилаты были синтезированы путем этерификации метакриловой кислоты алкоксиолигоэтиленгликолями (АОЭГ) с использованием кислотного катализа по методике, описанной в работе [261]. В качестве АОЭГ использовались промышленные оксиэтилированные высшие жирные спирты фракции C12-14 со средним числом атомов углерода 12,3 (массовое соотношение C12:C14 =3,4:1) и средней степенью оксиэтилирования $n=3-9$. Синтез осуществлялся в изотермическом периодическом реакторе, снабженном перемешивающим устройством, термометром, насадкой Дина-Старка, устройством для отбора проб, капилляром для подачи воздуха. Реакцию проводили при температуре 130 °С и мольном соотношении МАК : АОЭГ 1,5-2,5 : 1 в присутствии 10 % (масс.) толуола с удалением воды в виде азеотропа при постоянной температуре кипения реакционной смеси. В качестве катализатора

использовалась *n*-ТСК (2 % масс.), в качестве ингибитора полимеризации – гидрохинон (0,5 % масс.). Выделение полученных макромономеров осуществлялось согласно методике [261]. Далее в работе макромономеры АОЭГМ обозначаются как «C_mE_nM», где *m* – число атомов углерода в концевой *n*-алкильной группе (C1 или C12), *n* – среднее содержание этокси-групп в олигоэтиленгликолевом фрагменте.

2.2.5 Синтез сополимеров додецил(мет)акрилата и N-(дибутиламинометил)метакриламида

Сополимеры додецил(мет)акрилата и N-(дибутиламинометил)метакриламида синтезировали методом неконтролируемой радикальной полимеризации в среде толуола при температуре 70 °С в присутствии 2,5 % (мол.) АИБН. Общая начальная концентрация мономеров в растворе составляла 30-70 % (масс.). Перед проведением полимеризации реакционную смесь продували азотом в течение 30 минут. Продолжительность процесса составляла 1-4 ч. Конверсию мономеров отслеживали методом жидкостной хроматографии. По расходу сомономеров рассчитывался состав полученных полимеров.

2.2.6 Синтез сополимеров додецил(мет)акрилата и алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов

Сополимеры алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов и додецил(мет)акрилата синтезировали методом традиционной свободнорадикальной и контролируемой (RAFT) сополимеризации в среде толуола в присутствии АИБН при 70-80 °С и начальной концентрации мономеров 40 % (масс.). Исходное содержание АОЭГМ варьировалось в диапазоне 20-80 % (мол.). При синтезе методом неконтролируемой полимеризации концентрация АИБН составляла 1 % (мол.) от общего количества мономеров. В случае RAFT-

полимеризации в качестве агента передачи цепи использовалась 4-циано-4-(додецилсульфанилтиокарбонил)сульфанилпентановая кислота (ЦДК), структурная формула которой представлена на рисунке 12. Мольное соотношение мономеров, агента обратимой передачи цепи и инициатора ($[M]:[ЦДК]:[АИБН]$) составляло 200:4:(1-2).

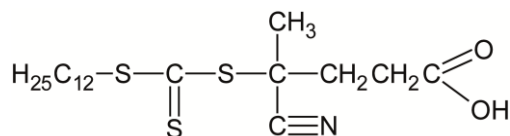


Рисунок 12 – Структурная формула ЦДК.

Исходные реагенты и толуол помещали в реактор, оборудованный мешалкой, термометром, обратным холодильником и барботером газа. Реакционную смесь продували азотом в течение 30 минут, а затем, не прекращая подачи азота, нагревали до температуры процесса и вводили раствор инициатора. Время полимеризации составляло 4 часа. Полученные полимеры очищали многократным осаждением из раствора ацетонитрилом с последующей сушкой в вакууме. Концентрацию мономеров контролировали методом жидкостной хроматографии. Состав полученных сополимеров определялся по расходу сомономеров. На рисунке 13 приведен пример ^1H ЯМР-спектра сополимера ДДМА- $\text{C}_{12}\text{E}_6\text{M}$ (30:70 мол.).

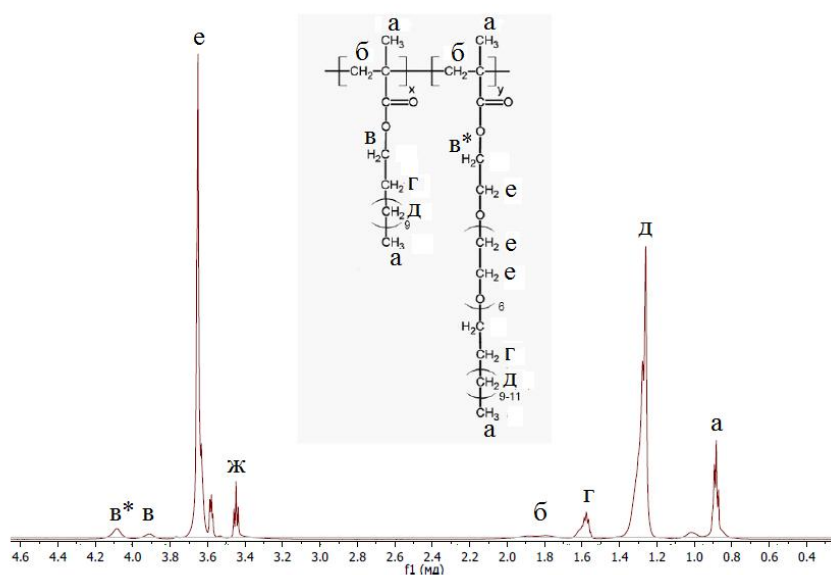


Рисунок 13 – ^1H ЯМР-спектр сополимера ДДМА- $\text{C}_{12}\text{E}_6\text{M}$ (30:70 мол.).

2.2.7 Синтез полиалкил(мет)акрилатных присадок для масел и нефтей

Присадки на основе гомополимеров алкил(мет)акрилатов, а также их сополимеров с АОЭГМ, ДБАММА, ДМАЭМ, ДЭАЭМ, ДМАПМА, N-ВП, *m*-НАА синтезировали методом неконтролируемой радикальной полимеризации в среде толуола при температуре 70-90 °С в присутствии 0,5-2,5 % мол. АИБН. Общая начальная концентрация мономеров в растворе составляла 30-70 % масс., количество азот- и ОЭГ-содержащих сомономеров варьировалось в диапазоне 5-30 % мол. Перед проведением полимеризации реакционную смесь продували азотом в течение 30 минут. Инициатор загружался в виде толуольного раствора тремя порциями с интервалом в 1 ч. Продолжительность процесса составляла 4-6 ч. Конверсия мономеров, определенная методами газовой и жидкостной хроматографии, при синтезе присадок составляла не менее 95 %. По расходу сомономеров рассчитывался состав полученных полимеров.

2.3 Методы анализа

2.3.1 Определение межфазного натяжения и свободной энергии адсорбции на границе фаз

Измерения межфазного натяжения проводили в соответствии с ГОСТ 50097-92 «Вещества поверхностно-активные. Определение межфазного натяжения. Метод объема капли». Метод заключается в измерении объема капли водной фазы, образованной на конце вертикальной капиллярной трубки в момент ее отрыва от трубки при взаимодействии с органической фазой. Межфазное натяжение между двумя жидкими фазами определяли при равномерном распределении массы капли с силой межфазного натяжения, поддерживающей ее, при использовании коэффициента коррекции. Межфазное натяжение γ , выраженное в миллиньютонах на метр, вычисляли по формуле:

$$\gamma = \frac{V\Delta e g}{2\pi r f}, \quad (9)$$

где V – объем падающей капли, см^3 ; Δe – различие в плотности между двумя жидкими фазами при температуре определения; g – ускорение свободного падения, равное $9,81 \text{ м/с}^2$; r – наружный радиус используемой капиллярной трубки, см ; f – коэффициент коррекции.

Для определения стандартной свободной энергии адсорбции Δf_{ads} на границе фаз использовалась формула [262]:

$$\Delta f_{\text{ads}} = \ln \left[1 + \frac{\alpha}{RT\tau} \right], \quad (10)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура эксперимента, K ; τ – толщина мономолекулярного слоя мономера (принята равной $0,6 \text{ нм}$ [262]); α – производная межфазного давления по концентрации мономеров (C) при концентрации, стремящейся к нулю:

$$\alpha = \left(\frac{\gamma_0 - \gamma}{C} \right) \Big|_{C \rightarrow 0}, \quad (11)$$

где γ_0 и γ – межфазное натяжение на границе вода-гексан в отсутствии и присутствии мономера соответственно, мН/м .

2.3.2 Определение коэффициента распределения и свободной энергии распределения

Для определения коэффициентов распределения ДБАММА в системе вода-гексан, МАА в системе вода-дибутиламин, а также сополимеров ДДМА-МОЭГМ в системе вода-толуол (во всех случаях объемное соотношение водной и органической фаз составляло 1:1) при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ приготовленные смеси выдерживались в течение 1-2 суток до достижения постоянных концентраций исследуемых веществ в обеих фазах. Для определения концентраций ДБАММА и МАА применялась жидкостная хроматография, для измерения соотношения

концентраций сополимеров ДДМА-МОЭГМ в двух фазах – гель-проникающая хроматография.

Значение свободной энергии распределения (Δf_{part}) ДБАММА в системе вода-гексан рассчитывали на основе данных по равновесным концентрациям мономера в воде и гексане по формуле [262]:

$$\Delta f_{\text{расп}} = \ln P, \quad (12)$$

где P – коэффициент распределения, равный отношению равновесных концентраций мономера в воде (C_B) и гексане (C_G):

$$P = \frac{C_B}{C_G}. \quad (13)$$

2.3.3 Методика жидкостной хроматографии

Определение концентраций МАА, ААм, ДБАММА, ДБАМАА и контроль за протеканием побочных реакций при проведении синтеза аминокетимидов по реакции Манниха осуществлялись методом жидкостной хроматографии на приборе «Хромос ЖХ-301», оснащённом спектрофотометрическим детектором ECD2600 (ЕСОМ, Чехия), термостатом и колонкой Cosmosil 5C₁₈-MS-II 4.6 × 150 мм, при длине волны 229 нм. В качестве элюента использовалась смесь ацетонитрил-вода (85:15 масс.) с расходом 0,5 мл/мин.

Определение содержания остаточных мономеров (МОЭГМ, АОЭГМ, ДД(М)А, ДБАММА) в реакционных смесях при сополимеризации ДД(М)А и ДБАММА, ДД(М)А и МОЭГМ, ДД(М)А и высших АОЭГМ проводилось с использованием хроматографической системы «Shimadzu Prominence», оснащённой рефрактометрическим и матричным детекторами, термостатом, колонкой Kromasil 100-5-C18 4.6×250 мм. В качестве элюента использовался ацетонитрил, расход 0,9 мл/мин, температура колонки 55 °С.

2.3.4 Методика газовой хроматографии

Концентрации реагентов в реакционных смесях при этерификации АК и МАК высшими жирными спиртами, а также состав *n*-парафинов, содержащихся в масляных рафинатах, и содержание растворителя в депарафинированном масле определяли методом газовой хроматографии на приборе «Хромос ГХ-1000» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке ValcoBond VB-1 (длина – 60 м, диаметр – 0,32 мм, пленка – 0,50 мкм).

Состав масляных рафинатов определяли на хроматографе «ГРАДИЕНТ-М».

2.3.5 Методика гель-проникающей хроматографии

Молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров определялись методом гель-проникающей хроматографии с использованием прибора «Хромос ЖК-301» с рефрактометрическим детектором Waters 410 и двумя последовательными эксклюзионными колонками Phenogel 10E4A и 10E6A фирмы Phenomenex (с диапазоном измерений молекулярной массы полимеров от $5 \cdot 10^3$ до 10^6), элюент – тетрагидрофуран. Для расчета молекулярной массы полимеров применялась калибровка по полистирольным стандартам.

2.3.6 Методика ИК-спектроскопии

ИК-спектры регистрировались на ИК-Фурье-спектрометре «Shimadzu IRAffinity-1» в диапазоне волновых чисел от 500 до 4000 см^{-1} с разрешением 1 см^{-1} , число сканирований – 20. Спектры мономеров были измерены с помощью метода капли жидкости, зажатой между пластинами селенида цинка.

2.3.7 Методика ЯМР-спектроскопии

^1H ЯМР-спектры регистрировались при 25 °С на спектрометре «AgilentDD2 400», работающем в резонансной частоте 400 МГц. В качестве растворителя использовался CDCl_3 . Измерения проводились без использования дополнительных эталонов с привязкой частоты к сигналу дейтерированного растворителя.

2.3.8 Определение температуры фазового перехода полимеров

Для определения температуры фазового перехода полимеров (ТФП), т.е. их низшей критической температуры растворения (НКТР), использовались водные растворы полимеров с концентрацией 0,1-1,0 % (масс.), нагреваемые со скоростью 0,3 °С/мин. Значение ТФП определялось по положению максимума первой производной S-образной зависимости оптического пропускания растворов полимеров от температуры [263]. Оптическое светопропускание измеряли с использованием колориметра «КФК-2МП» при длине волны 540 нм.

2.3.9 Методика измерения динамического светорассеяния

Измерения динамического светорассеяния проводились с использованием спектрометра динамического и статического рассеяния света «Photocor Complex» (Photocor Ltd., Россия), оснащенного термостабилизированным полупроводниковым лазером ($\lambda=659$ нм, 25 мВт) и термоэлектрическим контроллером температуры Пельтье (температурный интервал 5-100 °С, погрешность 0,1 °С). После приготовления растворы полимеров заданной концентрации оставляли при комнатной температуре на 24 ч для достижения равновесия. Перед началом измерений полученные растворы пропускали через шприцевой фильтр CHROMAFIL PET (0,45 мкм). Для каждого образца проводилось не менее трех измерений для получения усредненных значений

гидродинамического радиуса (R_h). Эксперименты по светорассеянию проводились при температурах 25, 55 и 75 °C. Для расчета гидродинамических радиусов полимерных клубков и агрегатов использовалось уравнение Стокса-Эйнштейна.

2.3.10 Определение критической концентрации мицеллообразования

Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) полимеров в водных растворах определяли с использованием пирена в качестве зонда-флюорофора. После растворения полимера в водном растворе пирена (1×10^{-7} М) растворы озвучивались в ультразвуковой ванне в течение 5 мин и затем выдерживались сутки при комнатной температуре. Все стационарные флуоресцентные спектры были записаны на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000 при следующих условиях: ширина щели возбуждения 3 нм, ширина щели эмиссии 3 нм, скорость сканирования 200 нм/мин, длина волны возбуждения 335 нм, длина волны эмиссии 350-500 нм, температура 25 и 37 °C. Соотношение интенсивностей первой (I_1 , ~ 373 nm) и третьей (I_3 , ~ 384 nm) колебательных полос излучения пирена были нанесены в виде функции концентрации полимера. Значение ККМ определяли как концентрацию, при которой соотношение I_1 / I_3 начинает уменьшаться.

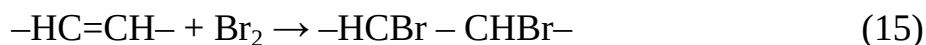
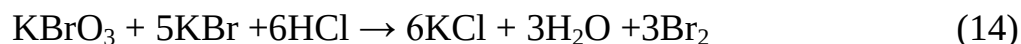
2.3.11 Методика бромид-броматного титрования

Контроль за протеканием реакции нуклеофильного присоединения амина к двойной C=C связи (мет)акриламида при синтезе ДБАММА и ДБАМАА осуществлялся методом бромид-броматного титрования, основанным на присоединении брома по двойной углерод - углеродной связи.

Навеску анализируемого вещества помещали в колбу с 25 мл воды, приливали 25 мл 0,1 Н раствора бромид-бромата, 10 мл концентрированной соляной кислоты. Закрытую колбу со смесью выдерживали в темноте 15 минут,

после чего добавляли 10 мл раствора йодистого калия и титровали 0,1 Н раствором тиосульфата натрия до исчезновения желтой окраски.

При этом протекает ряд реакций:



Избыток брома определяется йодометрически:



Расчет концентрации двойных связей проводился по формуле

$$C_{\text{дв}} = \frac{(V_X - V_P) \cdot N \cdot K}{2000 \cdot g}, \quad (18)$$

где V_X , V_P – объем 0,1 Н раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование холостой и рабочей проб соответственно, мл;

K – поправочный коэффициент к нормальности;

N – нормальность раствора тиосульфата натрия;

g – навеска вещества, г.

2.3.12 Методика испытаний присадок для низкотемпературной депарафинизации масляных рафинатов

Оценку эффективности присадок для депарафинизации масляных рафинатов проводили на лабораторной установке, основным элементом которой является металлическая воронка с фильтрующим элементом и рубашкой для термостатирования при заданной температуре, которая обеспечивается циркуляцией охлаждаемого хладагента. Фильтрующий элемент представляет собой металлическую сетку, на которую укладывается фильтровальная бумага.

Смесь 50 г масляной фракции, 200 г растворителя (смесь метилэтилкетона и толуола в массовм соотношении 1:1 и 0,1 % (масс.) от масляной фракции присадки нагревали до температуры 70 °С при перемешивании, затем раствор переносили в воронку, охлажденную до +10 °С и охлаждали до температуры

кристаллизации (минус 20 °С) со скоростью 2-3 °С/мин при постоянном перемешивании. После термостатирования при данной температуре в течение 30 минут полученную суспензию фильтровали под вакуумом (0,6-0,7 кгс/см²). Для характеристики скорости фильтрации измеряли время накопления 100 мл фильтрата ($\tau_{\text{ф}}$, с). По завершению процесса фильтрации фильтрат опаривали на роторно-пленочный испаритель для отгонки растворителя от масла. Полученный гач и масло анализировались.

Выход депарафинированного масла рассчитывали по формуле:

$$B = \frac{m_{\text{деп}}}{m_{\text{исх}}} \cdot 100\%, \quad (19)$$

где $m_{\text{деп}}$ – масса депарафинированного масла, г; $m_{\text{исх}}$ – масса исходного масла, г.

Анализ полученного парафинового гача проводился после сушки при температуре 50-70 °С в вакууме до постоянного веса. Содержание масла в гаче определяли, растворяя его при нагревании в метилэтилкетоне (15 мл на 1 г гача), с последующей кристаллизацией при температуре минус 32 °С. Содержание остаточного масла в гаче ($M_{\text{г}}$, % масс.) вычисляли по формуле:

$$M_{\text{г}} = \frac{m_1}{m} \cdot 100\% \quad (20)$$

где m_1 – масса полученного масла, г; m – масса исходного гача, г.

2.3.13 Измерение кинематической вязкости

Определение кинематической вязкости масляных рафинатов и нефтей проводилось в соответствии с ГОСТ 33-2000.

Кинематическую вязкость растворов сополимеров ДДМА и высших АОЭГМ в гептане определяли с помощью стеклянных вискозиметров ВПЖ-2 при температуре 50 °С.

2.3.14 Измерение динамической вязкости нефтей

Данные по динамической вязкости образцов нефтей были получены с помощью вискозиметра Brookfield LVDV-II+Pro, снабженного адаптером малой пробы и шпинделем № 31, при температуре от +12 до минус 20 °С. Перед измерением динамической вязкости образцы нефтей подвергались предварительной термообработке при 80 °С в течение 1 ч.

2.3.15 Определение температуры застывания масел и нефтей

Для определения температуры застывания нефтяных масел и нефтей использовался прибор «Измеритель низкотемпературных показателей нефтепродуктов (ИНПН) SX-800». Перед измерением температуры застывания образцы нефтей подвергались предварительной термообработке при 80 °С в течение 1 ч.

2.3.16 Определение степени ингибирования асфальтосмолопарафиновых отложений в нефтях

Оценка степени ингибирования АСПО в модельных смесях или образцах нефтей проводилась по методу «холодного стержня» [264].

Степень ингибирования рассчитывалась по формуле:

$$СИ = 1 - \frac{B_1}{B_0}, \quad (21)$$

где СИ – степень ингибирования АСПО, %;

B_0 – масса осадка на «холодном стержне» в отсутствие присадки, г;

B_1 – масса осадка на «холодном стержне» в присутствии присадки, г.

Перед определением степени ингибирования АСПО образцы нефтей подвергались предварительной термообработке при 80 °С в течение 1 ч.

2.3.17 Методика оценки диспергирующей способности присадок в масле

Для определения диспергирующей способности использовался метод высокотемпературного каталитического окисления.

Предварительно готовился раствор исследуемой присадки в масле И-20А (30 г раствора). При необходимости смесь подогревали для лучшего растворения полимерных добавок. Кроме исследуемой присадки в масло также вводилась известная промышленная антиокислительная присадка ДФ-11 в количестве 1 % для минимизации термоокислительных превращений масляной основы. Данная присадка является зольной и при термообработке превращается в дисперсную фазу, которая должна поддерживаться во всем объеме масла вводимым диспергатором.

В реактор с мешалкой и терморегулятором помещали полученный образец, нагревали до 230 °С и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч при непрерывном перемешивании. Далее образец охлаждали до комнатной температуры, интенсивно перемешивали для полного попадания всех взвешенных частиц в кювету и измеряли оптические плотности термообработанного масла с присадками на красном (D_K) и синем (D_C) светофильтрах. Для измерений использовалась кювета толщиной 3 мм.

Дисперсность рассчитывалась по формуле:

$$S = D_C \cdot D_K \cdot 100, \quad (22)$$

где S – количественный показатель, характеризующий высаживание дисперсной фазы;

D_C – оптическая плотность масла на синем светофильтре;

D_K – оптическая плотность масла на красном светофильтре.

Величина D_C характеризует суммарное содержание в масле частиц, накапливающихся в нем в процессе окисления, в то время как величина D_K определяет содержание в масле исключительно крупных частиц.

Диспергирующую способность присадок оценивали по изменению показателя S (ΔS_{Σ}). Для этого определялись оптические плотности и вычислялось

значение S для исследуемых образцов после центрифугирования при 3000 об/мин в течение 10 минут. Показатель $\Delta S_{ц}$ определялся по формуле:

$$\Delta S_{ц} = \frac{S - S_{ц}}{S} \cdot 100\%, \quad (23)$$

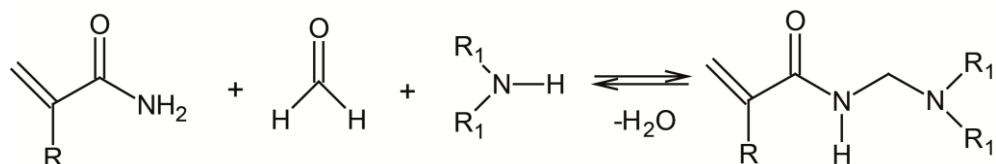
где $S_{ц}$ – показатель дисперсности масла после центрифугирования;
 S – показатель дисперсности масла до центрифугирования.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Исследование синтеза, свойств высших N-(диалкиламинометил)(мет)акриламидов и их сополимеризации с додецил(мет)акрилатом

3.1.1 Влияние строения реагентов и условий на синтез высших N-(диалкиламинометил)(мет)акриламидов по реакции Манниха

Как было указано в разделах 1.2-1.4, полимеры, содержащие звенья N-аминоалкил(мет)акриламидов, применяются в настоящее время и имеют хорошие практические перспективы. Однако одним из ограничений развития данного направления является высокая стоимость и сложность синтеза таких мономеров. В частности, до настоящего времени не были разработаны ресурсосберегающие и экологичные методы синтеза N-(диалкиламиноалкил)(мет)акриламидов с длинными алкильными заместителями в аминогруппе. С учетом проведенного анализа литературных данных (раздел 1.3.1), в данной работе были исследованы возможности разработки промышленно перспективного синтеза таких мономеров из доступного сырья по реакции Манниха – взаимодействием (мет)акриламида, формальдегида и высших вторичных аминов (см. схему 1).



где R= H, CH₃; R₁=C₄H₉, C₈H₁₇.

Схема 1 – Синтез N-(диалкиламинометил)(мет)акриламидов по реакции Манниха.

3.1.1.1 Исследование взаимодействия вторичных высших аминов с формальдегидом

Взаимодействие вторичных аминов с формальдегидом является первой стадией при двухступенчатом получении оснований Манниха или промежуточной реакцией при одноступенчатом синтезе таких соединений. Основные направления превращений с участием таких высоко реакционноспособных соединений, как формальдегид и первичные или вторичные амины, давно известны [265, 266]. Однако взаимодействие высших алифатических вторичных аминов с формальдегидом ранее практически не исследовалось. Поэтому в данной работе были изучены особенности взаимодействия формальдегида с ди-*n*-бутиламином (ДБА) или ди-*n*-октиламином (ДОА) в водных средах (при использовании формальдегида в виде промышленного формалина или после деполимеризации параформа в воде).

Известно [265, 266], что реакция формальдегида с низшими вторичными аминами приводит к образованию *N,N*-диалкиламинометанолов (I) и *N,N,N',N'*-тетраалкилметилендиаминов (II) (далее – аминоспирт и аминаль соответственно) в соответствии со схемой 2.

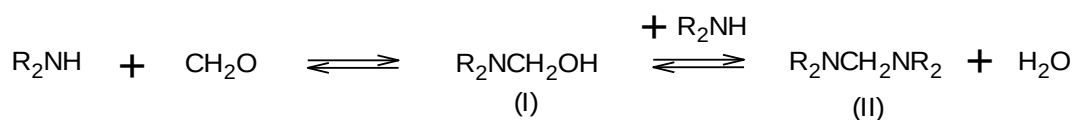


Схема 2 – Взаимодействие вторичных аминов и формальдегида с образованием аминоспирта (I) и аминаля (II).

В связи с пониженной термической стабильностью продуктов (I) и (II) их разделение ректификацией, а также количественный анализ методом ГЖХ не могут быть эффективными. Поэтому в данной работе анализ реакционных смесей осуществлялся методом ^1H ЯМР-спектроскопии. Установлено, что при всех исходных соотношениях ДБА и формальдегида полученная после проведения реакции органическая фаза содержала непрореагировавший амин, аминоспирт (I)

и аминаль (II). На рисунке 14 представлены примеры ^1H ЯМР-спектров, полученных при эквимольном исходном мольном соотношении ДБА и CH_2O , а также при полуторном и двукратном избытке амина.

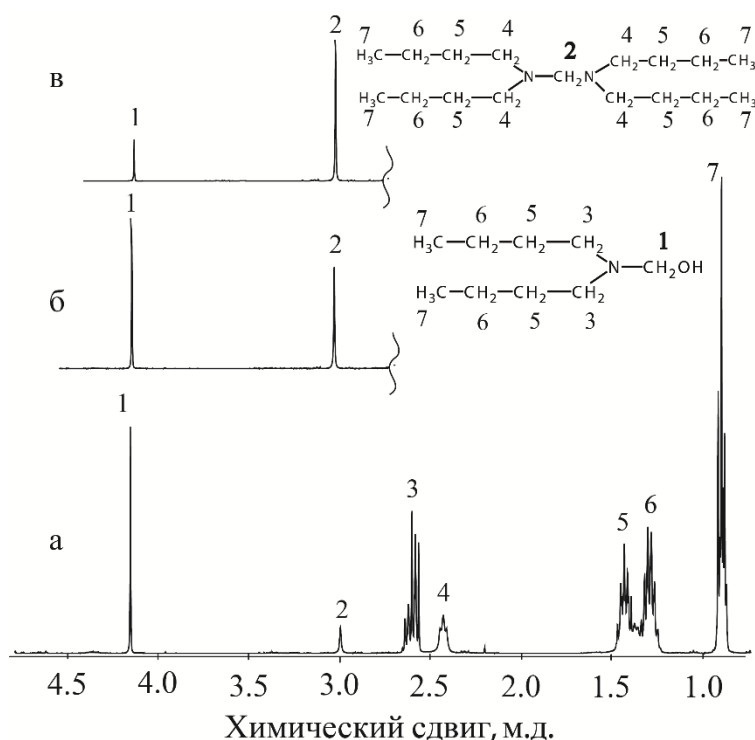


Рисунок 14 – ^1H ЯМР-спектры органической фазы, полученной при исходных мольных соотношениях ДБА: CH_2O : а – 1:1; б – 1,5:1; в – 2:1.

На спектрах наблюдаются сигналы протонов бутильного радикала, имеющегося как в исходном амине, так и в продуктах: сигнал 7 относится к концевой метильной группе бутильного радикала (0,86 м.д.); сигналы 5 и 6 – к метиленовым протонам этого радикала (1,25-1,34 м.д. и 1,40-1,47 м.д., соответственно); сигнал 3 (2,58-2,65 м.д.) соответствует метиленовым протонам при атоме азота аминоспирта и исходного амина; сигнал 4 (2,44 м.д.) – протонам α -углеродных атомов бутильной группы аминаля.

Для расчета относительных интенсивностей характерных сигналов продуктов были использованы сигнал оксиметиленовой группы при атоме азота аминоспирта $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{O}-$ (сигнал 1, 4,15 м.д.) и сигнал метиленовой группы между двумя атомами азота аминаля $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}-$ (сигнал 2, 3,0 м.д.). Таким образом, данные ^1H ЯМР-спектроскопии позволили определить соотношение

образующихся продуктов (I), (II) и непрореагировавшего ДБА. Данные по составам органических фаз, полученных при различных мольных соотношениях исходных реагентов и при использовании разных источников формальдегида, представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Влияние соотношения реагентов на составы органических фаз, полученных при взаимодействии ДБА с формальдегидом

Соотношение ДБА:CH ₂ O	Равновесный состав реакционной смеси, % мол.		
	Продукт I	Продукт II	ДБА
0,5	34,5	-	65,5
0,66	48,9	-	51,1
1,0	41,9	32,3	25,8
1,5	36,0	41,1	22,9
2,0	13,3	56,3	30,4
1,0 [*]	51,8	24,1	24,1
2,0 [*]	17,7	56,2	26,1
1,0 ^{**}	61,2	23,9	14,9

^{*}Источник формальдегида – параформ (условия - 65 °С, 1 ч).

^{**}Источник формальдегида – параформ (условия - 65 °С, 4 ч).

Установлено, что равновесное содержание аминспирта и аминаля в продуктах реакции определяется соотношением реагентов. Было отмечено, что при использовании параформа в качестве источника формальдегида при взаимодействии с ДБА достигнуты несколько более высокие равновесные содержания продуктов в реакционной смеси, что связано с наличием метанола (стабилизатора) в промышленном формалине. Максимальное содержание аминспирта достигнуто при эквимольном соотношении исходных реагентов и составило 61,2 %, этому соотношению соответствует и наибольшее суммарное образование аминспирта и аминаля (85,1 %). Максимальное содержание аминаля, равное 56,3 %, получено при исходном двукратном избытке амина.

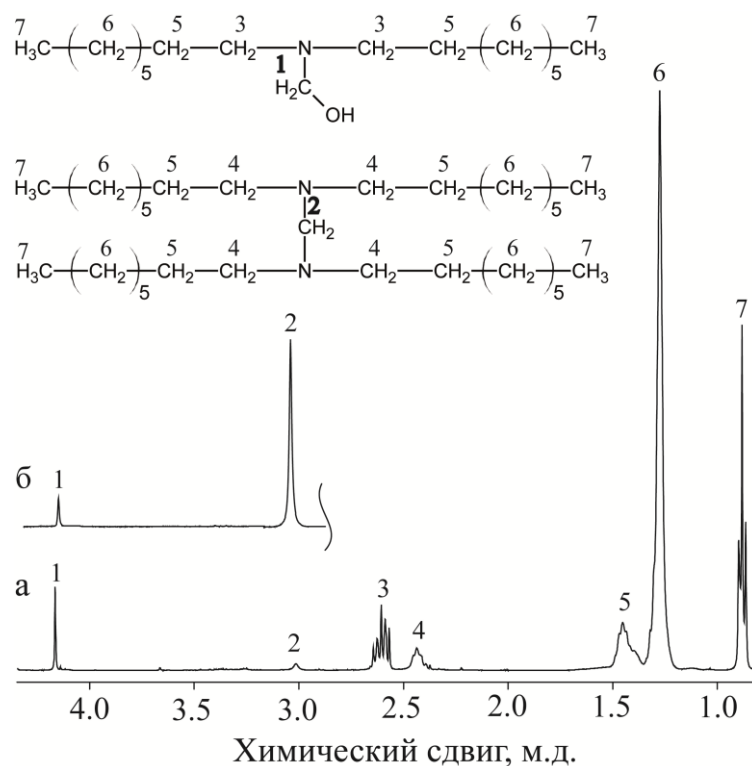


Рисунок 15 – ^1H ЯМР-спектры органической фазы, полученной при исходных мольных соотношениях ДОА: CH_2O : а – 1:1; б – 2:1.

Аналогичные подходы были использованы для исследования взаимодействия формальдегида с более высокомолекулярным амином – ДОА. В этом случае ^1H ЯМР-спектры содержали такие же наборы сигналов, как в синтезах с применением ДБА (рисунок 15). Отличием является соотношение сигналов, поскольку в ДОА и продуктах на его основе содержится гораздо больше метиленовых групп в γ -положении от атома азота (1,27 м.д.), соответствующих сигналу 6 в химических структурах на рисунке 15. Данные по составам органических фаз, полученных при различных мольных соотношениях ДОА и формальдегида, представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Влияние мольного соотношения реагентов на составы органических фаз, полученных при взаимодействии ДОА с формальдегидом

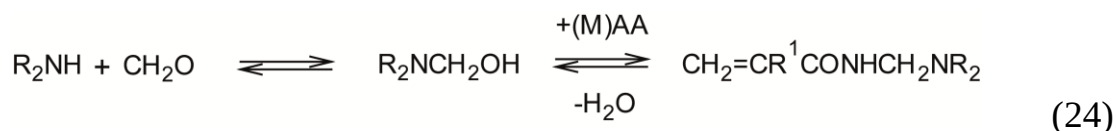
Соотношение ДОА: CH_2O	Равновесный состав реакционной смеси, % мол.		
	Продукт I	Продукт II	ДОА
1,0	42,4	22,6	35,0
2,0	8,3	53,9	37,8

Равновесная конверсия в аминспирт при эквимольном соотношении исходных реагентов составила 42,4 %, этому соотношению соответствует суммарное образование аминспирта и аминаля 65 % (на 9 % меньше, чем в случае ДБА при аналогичных условиях синтеза). При исходном двукратном избытке ДОА содержание аминаля составило 53,9 %, что близко к результату для ДБА в таких же условиях (но суммарное содержание аминспирта и аминаля было на 7 % ниже).

Таким образом, исследование взаимодействия высших вторичных аминов с формальдегидом в водной среде позволило оценить влияние основных факторов на равновесные конверсии образования N,N-диалкиламинометанолов и N,N,N',N'-тетраалкилметилендиаминов при взаимодействии двух высших линейных вторичных аминов с формальдегидом. Показано, что увеличение длины алкильного радикала во вторичных аминах (переход от ДБА к ДОА) снижает суммарное равновесное содержание продуктов (I) и (II) на 7-9 %.

3.1.1.2 Синтез N-(дибутиламинометил)(мет)акриламида по реакции Манниха

Второй стадией при двухступенчатом синтезе N-(диалкиламинометил)(мет)акриламидов по реакции Манниха является взаимодействие N,N-диалкиламинометанолов с (мет)акриламидом:



Однако, как и на первой стадии, протекающие основные и побочные реакции являются равновесными, поэтому для получения целевых мономеров с высокими выходами все эти превращения надо рассматривать в комплексе. На схеме 3 на примере синтеза ДБАММА представлены равновесные реакции, возможность протекания которых необходимо учитывать после введения в

мягких условиях МАА в смесь, полученную взаимодействием формальдегида и ДБА на первой стадии.

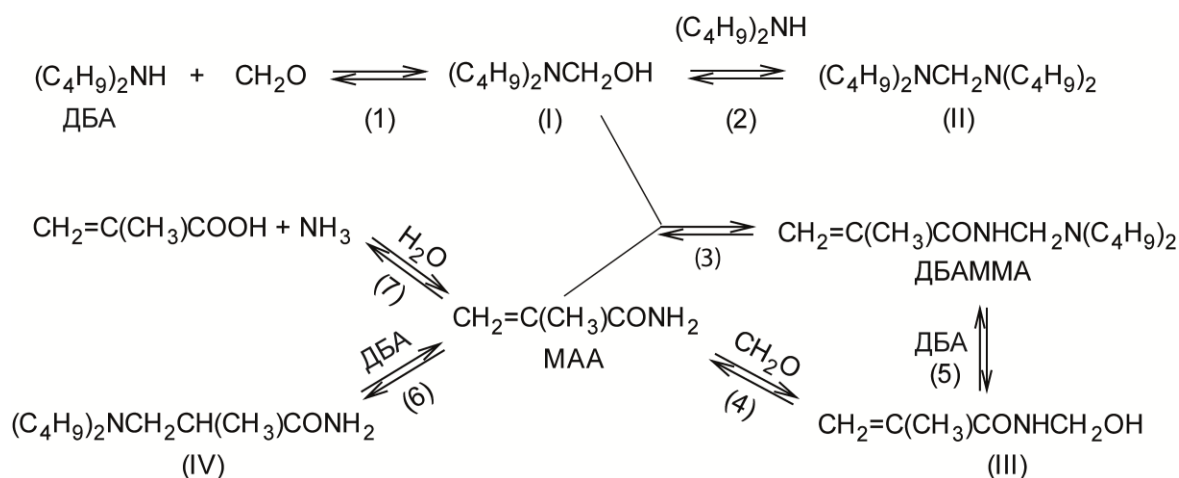


Схема 3 – Комплекс основных и побочных реакций в системе ДБА-формальдегид-МАО.

На данной схеме представлены рассмотренные выше реакция (1) получения аминспирта (I) и реакция (2) получения аминаля (II), а также реакция (3) – образование целевого продукта ДБАММА. Кроме них могут протекать побочные превращения МАА:

- образование N-метилолметакриламида (реакция (4)), который далее потенциально может конденсироваться с ДБА с образованием ДБАММА по реакции (5);
- нуклеофильное присоединение ДБА к C=C-связи МАА (реакция (6));
- катализируемый аминами или кислотами (в случае их введения в систему) гидролиз МАА с образованием метакриловой кислоты и аммиака (реакция (7)).

Возможность протекания и соотношение показанных выше реакций зависит от строения амина и амида, полярности растворителя, температуры, pH и даже от порядка введения реагентов. Например, в работе [117] показано, что при взаимодействии амида, формальдегида и диметиламина в гомогенном водном растворе выход аминокотида значительно снижается, если амин вводится в систему последним. Это связано с быстрым протеканием реакции (4) и низкой активностью образовавшегося N-метилоламида (III) в реакции (5) – конденсации

со вторичным амином. Поэтому в проводимых в данной работе синтезах, во избежание реакции (4), МАА вводился в систему только после проведения взаимодействия формальдегида и ДБА по реакциям (1) и (2).

Использованный комплекс методов анализа (^1H ЯМР-спектроскопия, ВЭЖХ, ГЖХ, химические методы) позволил в ходе проведения экспериментов контролировать протекание всех побочных реакций и подобрать условия для их минимизации. В частности, метод ВЭЖХ показал отсутствие сигнала N-метилолметакриламида (III) в реакционных смесях, а в ^1H ЯМР-спектре отсутствовал характерный для N-метилоламидов сигнал $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{O}-$ (сигнал f) в области 4,8 м.д. (рисунок 16).

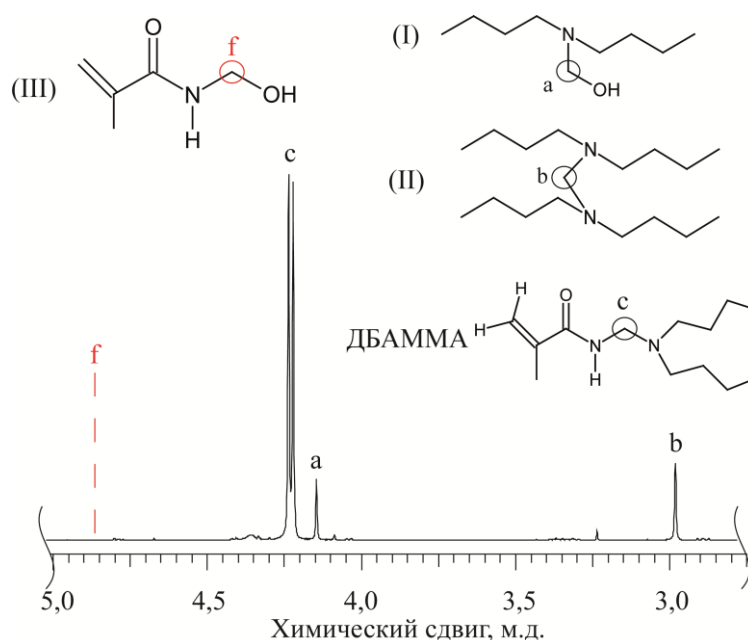


Рисунок 16 – Фрагмент ^1H ЯМР-спектра реакционной смеси (после проведения второй стадии синтеза) с сигналами метиленовых групп аминоспирта (I), аминаля (II), ДБАММА, N-метилолметакриламида (III) (a, b, c, f соответственно).

Эксперименты показали, что при температуре до 40 °C побочная реакция (6) не проходит – общая концентрация C=C-связей в системе не снижается. Причиной является наличие препятствующих нуклеофильному присоединению двух объемных бутильных заместителей при атоме азота амина в молекуле ДБА и метильного заместителя при C=C-связи в молекуле МАА. В кислой среде ДБА не

присоединяется к С=С-связям МАА и при более высоких температурах (65 °С), так как атом азота амина теряет нуклеофильные свойства в результате солеобразования.

В исследуемых системах в случае использования кислой среды может протекать гидролиз МАА (реакция (7)), но в более жестких условиях по сравнению с используемыми (проверялась температура до 65 °С). В то же время гидролиз амидов в присутствии аминов может протекать при относительно низких температурах, однако ДБА, аминоспирт (I) и аминаль (II) не растворяются в воде (поэтому аминный катализатор в водной фазе фактически отсутствует). В результате гидролиз амидных групп в ходе проведения синтезов ДБАММА также не был зафиксирован (при используемых температурах до 40 °С).

Вопреки известным данным о более легком протекании реакции Манниха в кислых средах [116], было выявлено, что при подкислении реакционной среды целевая реакция (3) протекает намного медленнее, а равновесная конверсия МАА в целевой продукт в 2 раза снижается по сравнению с синтезом в отсутствие кислот (рисунок 17).

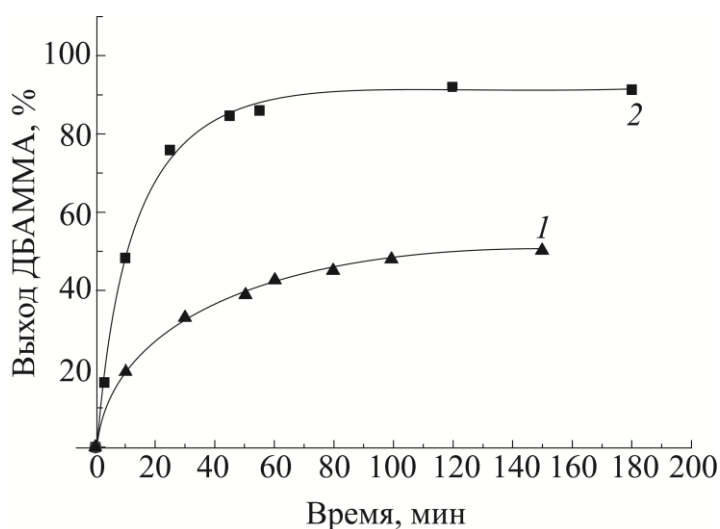


Рисунок 17 – Кинетика образования ДБАММА на второй стадии синтеза в кислой среде (1) и в отсутствие кислоты (2). Условия синтезов представлены в таблице 11 – эксперимент №3 (кривая 1), эксперимент №2 (кривая 2).

При этом реакционная система становится гомогенной, что связано с растворимостью солей имеющихся в системе аминов. В отсутствие кислот система является гетерофазной, поскольку гидрофобные ДБА, аминоспирт (I), аминаль (I) и ДБАММА нерастворимы в воде и практически полностью находятся в органической фазе. По мере протекания целевой реакции (3) на второй стадии процесса реакционные и фазовые равновесия смещаются, и в системе происходят изменения, показанные на схеме 4.

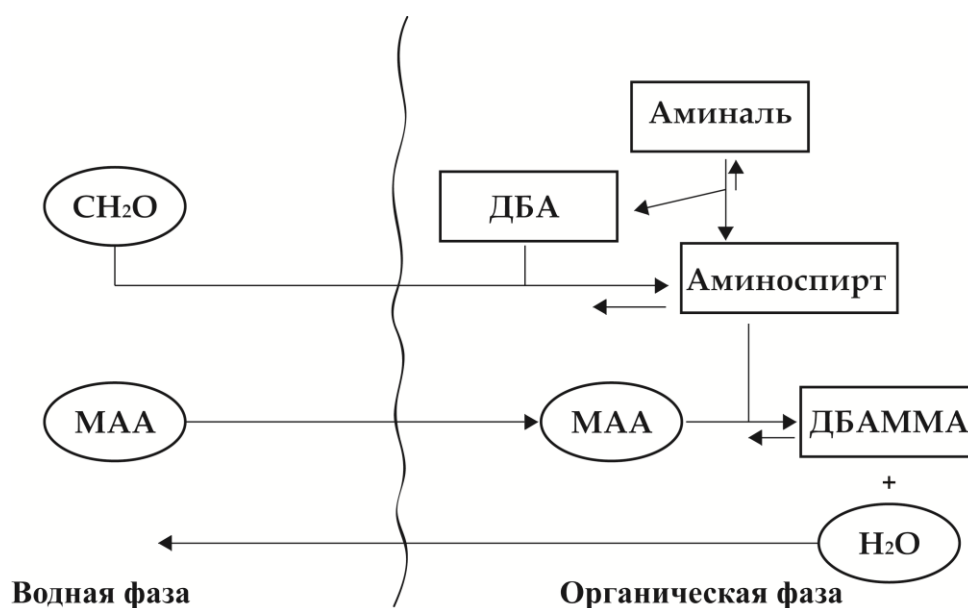


Схема 4 – Межфазные переходы веществ в результате протекания реакции (3) на второй стадии синтеза ДБАММА. Гидрофобные вещества указаны в прямоугольниках, гидрофильные – в овалах.

Образующаяся по целевой реакции (3) вода переходит из органической фазы в водную, способствует сдвигу равновесия в целевой реакции в сторону образования ДБАММА. По мере расходования МАА в органической фазе по целевой реакции происходит переход дополнительной части МАА из водной фазы в органическую.

Расход аминоспирта (I) смещает равновесие в реакциях (1) и (2) в сторону его образования. Например, на первой стадии при эквимольных начальных количествах ДБА и формальдегида (20 °С) в равновесном состоянии 41,9 % исходного амина расходуется на образование аминоспирта (I), 32,3 %

превращается в аминаль (II), 25,8 % амина остается непрореагировавшим. Однако после введения МАА в полученную гетерогенную смесь и протекания реакции Манниха (3) достигаемый выход ДБАММА (90 % и более) значительно превышает 41,9 %, а также превышает суммарное образование аминспирта (I) и аминаля (II) после первой стадии (74,2 %). Это доказывает смещение равновесия в реакциях (1) и (2) в ходе второй стадии синтеза.

С учетом выявленных особенностей реакций в исследуемой системе получение ДБАММА далее осуществлялось в две последовательные стадии в режиме «one-pot» (последовательное введение реагентов в один реактор для проведения всех стадий синтеза). На первой стадии проводили реакции получения аминспирта (I) и аминаля (II) взаимодействием ДБА и формальдегида, после достижения равновесных конверсий полученную смесь без дополнительного разделения использовали на второй стадии.

На этой стадии в систему вводился водный раствор МАА для проведения реакции (3). Основными факторами, влияющими на образование ДБАММА, являются соотношение реагентов, температура и соотношение водной и органической фаз на второй стадии (в экспериментах в отсутствие кислот). Для предотвращения побочных реакций первую стадию проводили при температуре 20 °С, вторую стадию – при температуре не более 40 °С. При выборе температурных условий учитывалось также возникновение проблемы недостаточно высокой растворимости МАА в реакционной смеси при температуре ниже 30 °С.

Принимая во внимание эти факторы и результаты предварительных экспериментов, для проведения второй стадии была выбрана температура 35 °С и продолжительность 4 ч. В таблице 11 представлены результаты, полученные при варьировании начального соотношения реагентов и содержания воды в реакционной смеси (указано начальное содержание воды после загрузки раствора МАА).

Таблица 11 – Условия синтезов и достигнутые выходы ДБАММА (условия стадии 1 – 20 °С, 1 ч, условия стадии 2 – 35 °С, 4 ч)

№	МАО:ДБА:СН ₂ О (мол.)	МАО*, % масс.	Вода*, % масс.	Выход ДБАММА, %
1	1:1:1	19,4	46,5	95,9
2	1:1:1	12,7	64,9	90,8
3**	1:1:1	12,7	64,9	38,3
4	1:1:1	4,6	87,3	74,5
5	2:1:1	14,4	72,1	83,9
6	4:1:1	15,4	77,4	81,7
7	1:2:1	10,7	55,3	34,3
8	1:1:1	11,4	68,5	88,8

* Начальная концентрация в реакционной смеси на стадии 2

** Синтез в присутствии серной кислоты (рН 2)

Исходное содержание воды в реакционных системах в начале проведения второй стадии зависит от количества введенного формалина. МАО ограничено растворим в воде и имеет низкую растворимость в аминной органической фазе реакционной смеси. Это лимитировало начальную концентрацию МАО в экспериментах и обуславливало разное содержание МАО в синтезах с различным соотношением реагентов.

Для исследуемой гетерофазной системы, в которой протекает комплекс взаимосвязанных равновесных реакций, выявлены интересные эффекты. Во-первых, эквимольное соотношение реагентов оказалось наиболее благоприятным для повышения выхода ДБАММА. Кроме данных ¹Н ЯМР-спектроскопии, высокий выход ДБАММА в таких условиях был подтвержден методом ВЭЖХ (на рисунке 18 представлена хроматограмма после проведения синтеза №1 в таблице 11).

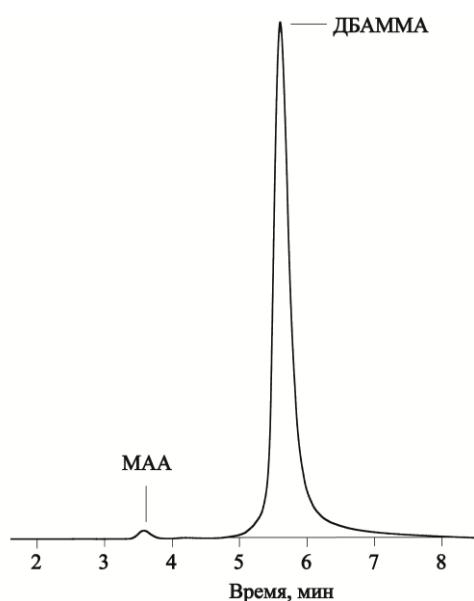


Рисунок 18 – ВЭЖХ-хроматограмма синтезированного ДБАММА, полученного двухстадийным «one-pot» синтезом.

Во-вторых, выход ДБАММА заметно возрастает при понижении содержания воды в исходной гетерогенной смеси (на второй стадии). Поэтому при сравнении результатов экспериментов в таблице 11 необходимо учитывать оба фактора – соотношение реагентов и содержание воды. Сравнение опытов № 2, 5, 6 и 7 (таблица 11) показывает тенденцию снижения выхода целевого продукта при использовании начального избытка МАА или ДБА. Кроме того, при избытке одного из реагентов не только снижается выход ДБАММА, но и возникает проблема последующего отделения непрореагировавших реагентов от целевого продукта. Поэтому отклонение от эквимольного соотношения реагентов не является оправданным.

Влияние содержания воды в исходной реакционной системе (на второй стадии) на равновесный выход ДБАММА наглядно показано на рисунке 19.

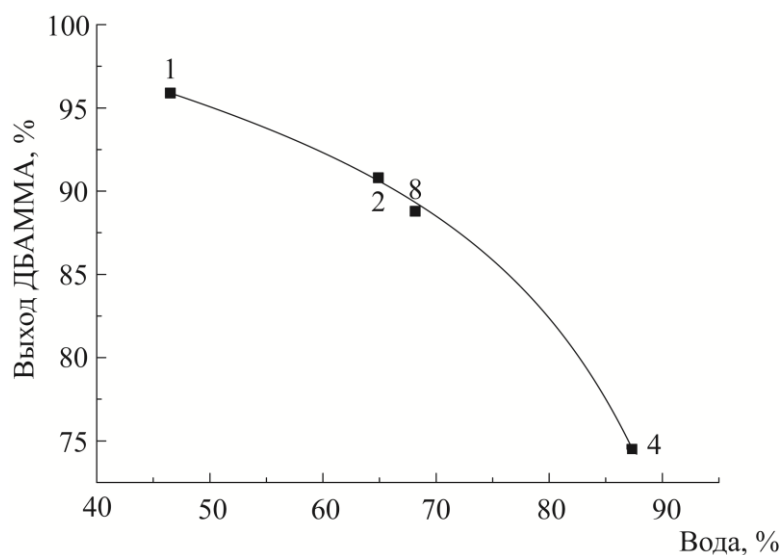


Рисунок 19 – Влияние содержания воды в исходной реакционной смеси (на второй стадии) на выход ДБАММА. Нумерация соответствует номерам опытов в таблице 11.

Это влияние связано с распределением МАА между водной и органической фазами. Чем меньше в системе воды, тем большая доля МАА переходит в органическую фазу. Модельные эксперименты по распределению МАА в системе вода-ДБА показали, что при повышении концентрации воды с 50 до 90 % доля МАА в органической фазе снижается с 38 до 8 % (рисунок 20).

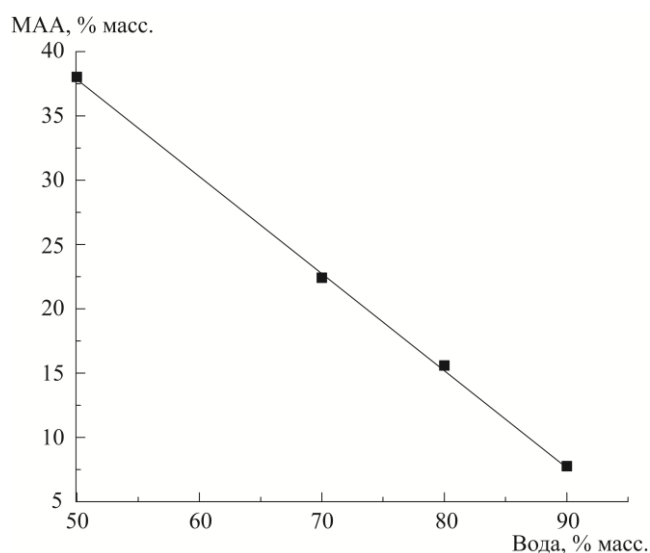


Рисунок 20 – Зависимость доли МАА, находящейся в органической фазе, от состава модельной смеси вода-ДБА при температуре 35 °С.

При достижении равновесия в исследуемых реакционных системах в случае повышенного начального содержания воды увеличивается доля МАА, которая остается в водной фазе и не вступает в реакцию (3). Это приводит к снижению выхода ДБАММА.

С учетом гетерофазности исследуемой реакционной системы и важности фазовых переходов для протекания реакции был исследован вариант использования мицеллярного катализа для повышения эффективности синтеза ДБАММА. С этой целью на второй стадии синтеза в исходные реакционные смеси вводились промышленные ПАВ различной природы (и в разных концентрациях). В таблице 12 представлены структурные формулы и обозначения использованных ПАВ.

Таблица 12 – ПАВ, используемые для мицеллярного катализа исследуемой реакции Манниха

№	ПАВ	Структура	Обозначение
1	Оксиэтилированный нонилфенол		Неонол АФ 9-10
2	Лаурилтриметил- аммоний хлорид		ЛТМАХ
3	Додецилсульфат натрия		ДСН
4	Смесь оксиэтилированных высших жирных спиртов фракции C12-C14		АЛМ-3
5	Смесь оксиэтилированных высших жирных спиртов фракции C12-C14		АЛМ-10

Таблица 13 – Условия синтезов и достигнутые выходы ДБАММА при использовании различных ПАВ (35 °С, 4 ч, $\text{CH}_2\text{O}:\text{ДБА}:\text{ММА} = 1:1:1$, содержание воды 64,9 % масс.)

ПАВ	Концентрация ПАВ (% масс. от водной фазы)	Выход ДБАММА, %
Неонол АФ 9-10	0,00	90,8
	0,02	91,2
	0,05	93,0
	0,10	94,1
	0,20	95,0
	0,20	93,2
	0,40	93,6
	1,00	91,4
ЛТМАХ	0,20	95,6
ДСН	0,20	93,7
АЛМ-3	0,20	95,6
АЛМ-10	0,20	96,4

В таблице 13 показаны условия синтезов с добавками ПАВ и достигнутые выходы ДБАММА. Было выявлено, что зависимость равновесного выхода ДБАММА от концентрации введенных ПАВ проходит через максимум (рисунок 21). Наибольший выход ДБАММА (95-96%) достигается при введении 0,2 % (масс.). ПАВ, причем структура ПАВ практически не оказывает влияния на выход целевого продукта. Однако использование мицеллярного катализа не дает заметного увеличения равновесной конверсии в целевой мономер по сравнению с оптимальными условиями синтеза в отсутствие ПАВ.

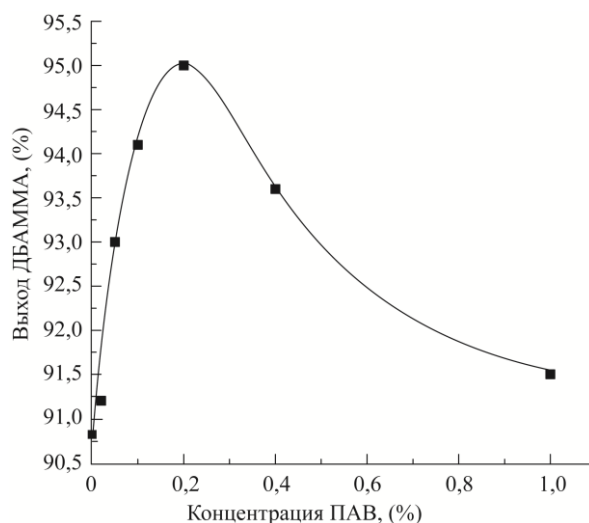


Рисунок 21 – Влияние концентрации ПАВ на выход ДБАММА (35 °С, 4 ч).

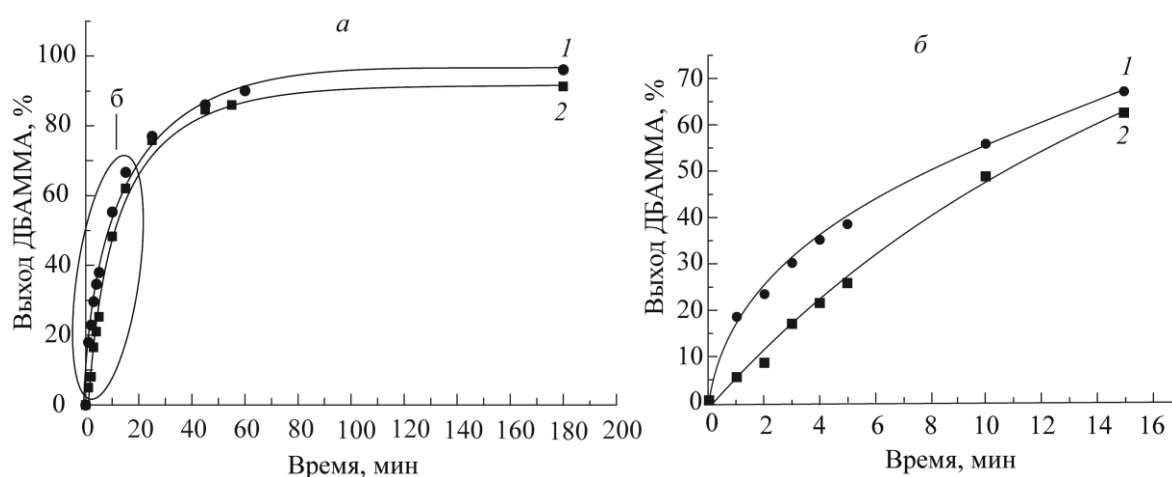


Рисунок 22 – Кинетические кривые синтеза ДБАММА: 1 – с добавкой Неонола АФ 9-10 (0,2 % масс.), 2 – без использования добавок ПАВ.

Причина этого была установлена с помощью дополнительных экспериментов. На рисунке 22 приведены кинетические кривые синтеза ДБАММА без использования ПАВ и с добавкой Неонола АФ 9-10 (0,2 % масс.). Установлено, что введение ПАВ позволяет значительно ускорить реакцию на начальном этапе (до достижения конверсии 20-25 %), однако затем каталитический эффект нивелируется. Это связано с амфифильным характером образующегося целевого мономера (ДБАММА), который, как будет показано в следующем подразделе, проявляет довольно сильные поверхностно-активные свойства. Поэтому, по мере протекания реакции, в реакционной системе

фактически накапливается ПАВ и проявляется эффект мицеллярного автокатализа. Это приводит к выравниванию достигаемых равновесных конверсий по сравнению с опытами, в которых изначально вводились традиционные ПАВ. Поэтому добавление «внешних» ПАВ практически не дает повышения выхода целевого продукта.

При использовании в синтезах ДОА вместо ДБА было установлено, что увеличение объема заместителей в исходном ди-*n*-алкилаmine приводит к подавлению протекания реакции Манниха. Так, при проведении синтеза в тех же условиях (стадия 1 – 20 °С, 1 ч; стадия 2 – 35 °С, 4 ч) в ^1H -ЯМР спектре органической фазы реакционной смеси не были обнаружены сигналы в области 4,3 м.д. (соответствующие фрагменту $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{N}-$) и в области 5,36-5,53 м.д. (соответствующие фрагменту $\text{CH}_2=\text{C}-$) (рисунок 23).

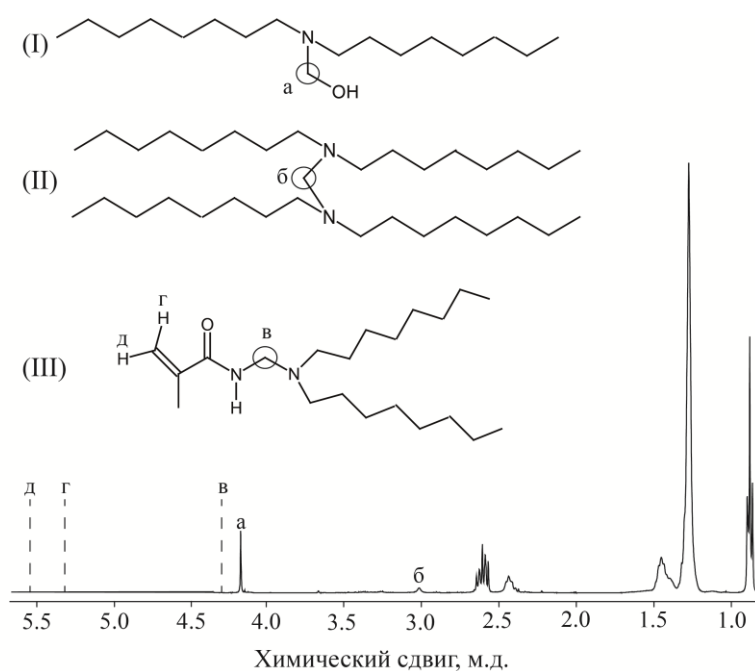


Рисунок 23 – Фрагмент ^1H ЯМР-спектра органической фазы реакционной смеси после второй стадии синтеза.

Следовательно, образование N-(диоктиламинометил)метакриламида в такой системе не происходит. Вероятно, что это связано с возрастанием стерических затруднений в аминоспиртовом реагенте, поскольку известно [85], что протекание

реакции Манниха значительно затрудняется при использовании аминов с объемными заместителями. Отсутствие в ^1H -ЯМР спектре сигналов непрореагировавшего МАА свидетельствует о том, что этот реагент остается в водной фазе, не переходя в органическую (при использовании ДБА ее гидрофобность еще выше, чем в случае ДБА). Следовательно, увеличение в исходном амине длины *n*-алкильных радикалов от C4 до C8 не позволяет синтезировать соответствующий аминотетилметакриламид по реакции Манниха.

Еще одно направление исследований было связано с использованием ААм вместо МАА и синтезом N-(дибутиламинометил)акриламида (ДБАМАА) по реакции Манниха. Общие закономерности протекания целевых реакций в системе ААм-формальдегид-ДБА были аналогичны рассмотренным выше для системы МАА-формальдегид-ДБА. Однако существенным отличием является гораздо более легкое протекание побочной реакции нуклеофильного присоединения ДБА к C=C-связи исходного ААм (схема 3, реакция 7) или аналогичного присоединения к C=C-связи образовавшегося ДБАМАА. Это связано с отсутствием метильного заместителя при C=C-связи в молекулах этих акриловых мономеров.

Таблица 14 – Условия синтезов и достигнутые выходы ДБАМАА (условия стадии 1 – 20 °С, 1 ч; условия стадии 2 – 35 °С, 4 ч; ПАВ – Неонол АФ 9-10)

№	ААм:ДБА:CH ₂ O (мол.)	ААм*, % масс.	Вода *, % масс.	ПАВ, % масс.	Выход ДБАМАА, %
1	1:1:1	25,1	18,3	0,2	82,7
2	1:1:1	23,6	23,3	0,2	83,7
3	1:1:1	16,5	34,8	-	80,0
4	1:1:1	11,3	63,3	-	72,5
5	1:1:1	11,2	63,5	0,2	68,9
6	1:1:1	11,3	63,3	0,2**	74,5
7	2:1:1	40,1	14,6	-	59,5
8	2:1:1	40,2	14,6	0,2	50,3

* Начальная концентрация в реакционной смеси на стадии 2

** ПАВ – АЛМ-3

Результатом протекания этой побочной реакции (легко контролируемой по расходу С=С-связей в системе) является снижение выхода ДБАММА, что показано в таблице 14. Так, при условиях, когда выход ДБАММА составил 91 % (таблица 11, № 2), был получен выход ДБАММА 73 % (таблица 14, №4), что на 18 % ниже. Введение ПАВ не привело к повышению выхода (таблица 14, № 5, 6). Выход ДБАММА увеличивался до 80-84 % (таблица 14, № 1-3) при снижении начальной концентрации воды. При увеличении начального избытка ААм до двукратного выход целевого мономера снижался, причем в присутствии ПАВ в более заметной степени (таблица 14, № 7, 8).

Таким образом, только в случае синтеза ДБАММА были получены приближенные к количественным выходы аминокриламидного мономера, что позволяет рассматривать данный вариант проведения реакции Манниха как перспективный для практической реализации. Это связано с оптимальным сочетанием физико-химических свойств исходных МАА, ДБА и получаемых аминных полупродуктов и целевого продукта для проведения реакции Манниха в гетерогенной водно-органической системе. Двухстадийный синтез ДБАММА на основе МАА, формальдегида и ДБА позволяет получить аминокриламидный мономер с выходом 95-96 % при температуре 35 °С. Полученный выход значительно превышает результаты, достигнутые ранее при проведении синтеза указанного мономера в других условиях.

С учетом найденных условий синтеза ДБАММА в мягких условиях с высоким выходом была предложена следующая принципиальная технологическая схема производства этого аминокриламидного мономера с использованием синтеза в режиме «one-pot» (рисунок 24). Предварительное получение водного раствора формальдегида (37 % масс.) и водного раствора МАА (33 % масс.) проводится в смесителях 2 и 3 с использованием рецикла водной фазы.

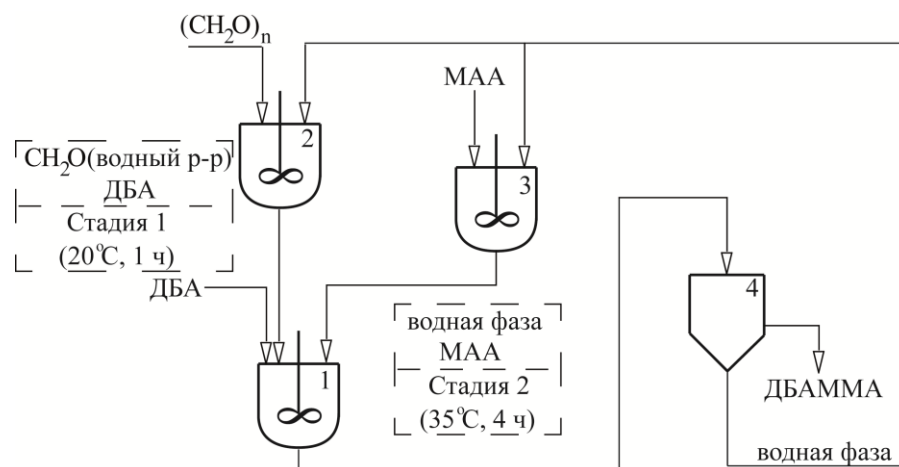


Рисунок 24 – Принципиальная технологическая схема синтеза ДБАММА на основе МАА, формальдегида и ДБА. Обозначения: 1 – реактор, 2 и 3 – смесители, 4 – сепаратор (фазоразделитель).

Основные реакции проводятся последовательно в две стадии в реакторе 3 при непрерывном перемешивании смесей. На первой стадии в реактор вводятся водный раствор формальдегида и ДБА при мольном соотношении 1:1. После достижения равновесных содержаний аминспирта и аминаля (20 °С, 1 ч) в реактор вводится эквимольное (с другими исходными реагентами) количество МАА в виде водного раствора. После проведения второй стадии (35 °С, 4 ч) реакционная смесь подается в фазоразделитель 4, где целевая органическая фаза отделяется от водной. Небольшая часть последней должна выводиться на очистку, а основная часть – возвращаться в рецикл. Органическая фаза содержит 96-97 % (масс.). ДБАММА и может использоваться без дополнительной очистки для синтеза полимеров. Основными примесями являются по 1-2 % (масс.) непрореагировавших МАА (участвующего в полимеризации и входящего в состав получаемых полимеров) и амина (его наличие и содержание необходимо учитывать при выборе областей применения синтезированных полимеров).

Предлагаемый синтез ДБАММА может иметь практические перспективы, поскольку высокий выход достигается в очень мягких условиях при эквимольном соотношении исходных реагентов и отсутствии побочных продуктов. В качестве растворителя для двух исходных реагентов (МАА и формальдегида) используется

рециркулируемая вода, что повышает экологичность производства. Целевой продукт нерастворим в воде и легко выделяется из реакционной смеси за счет быстрого отделения от водной фазы в отсутствие перемешивания. Для организации процесса требуется простое технологическое оборудование. Таким образом, разработанный вариант синтеза ДБАММА удовлетворяет таким важным принципам «зеленой химии», как высокий выход продукта при минимальном количестве стадий и аппаратов, низкая энергозатратность, отсутствие неэкологичных растворителей и отходов.

3.1.1.3 Исследование свойств N-(дибутиламинометил)метакриламида

Поскольку ранее физические свойства ДБАММА в литературе не были описаны, ниже представлен ряд данных, важных для оценки перспективных вариантов применения данного мономера: растворимость, термостабильность, поверхностно-активные свойства. Эксперименты показали, что ДБАММА практически не растворим в воде и хорошо растворим в таких неполярных и полярных органических растворителях, как толуол, хлороформ, ацетон, спирты.

Для оценки перспектив использования ДБАММА в качестве сомономера для радикальной растворной сополимеризации была проверена его устойчивость к воздействию повышенных температур (в интервале температур 50-80°C) в среде толуола и ацетонитрила.

На рисунке 25 представлены результаты проведенных экспериментов, которые показывают, что в исследуемых условиях концентрация ДБАММА остается постоянной в течение 5 часов, что свидетельствует о его термостабильности в данных условиях. Это позволяет использовать ДБАММА в радикальной растворной полимеризации.

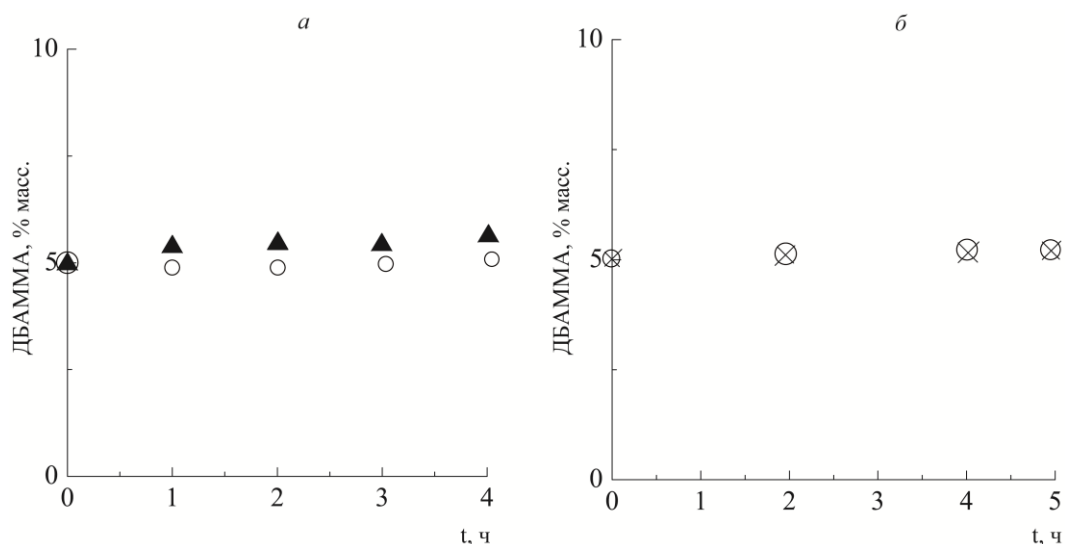


Рисунок 25 – Концентрация ДБАММА в растворах толуола (а) и ацетонитрила (б) при нагреве при температурах 50 °С (○), 65 °С (×), 80 °С (▲).

Как было показано в разделе 3.1.1.2, при синтезе ДБАММА по реакции Манниха наблюдается эффект автоускорения реакции по мере накопления целевого продукта, из чего было сделано предположение, что образующийся мономер обладает поверхностно-активными свойствами. Классические неионные ПАВ могут в качестве компонента гидрофильного фрагмента содержать амидную группу, но ее гидрофильные свойства усилены с помощью этоксилирования, а гидрофобные алкильные группы должны иметь не менее 8 атомов углерода [267]. Молекулу ДБАММА, содержащую гидрофильную амидную группу и гидрофобный фрагмент $C_4H_9-N-C_4H_9$ (ответственный за нерастворимость мономера в воде), нельзя отнести к классическим ПАВ. Тем не менее, как было показано ранее на примере ДМАПМА и ДМАПА [268], амфифильные соединения такого типа проявляют поверхностно-активные свойства.

Поэтому была проведена количественная оценка амфифильных свойств (включая определение межфазной активности) ДБАММА по методике, предложенной в работе Хохлова и Охупкина [262]. Суть метода заключается в следующем. Для исследуемых соединений определяются распределение между водной и органической фазами в системе вода-гексан, а также межфазная активность соединений на границе раздела фаз в указанной системе. На основе

этого определяются вспомогательные коэффициенты P , α , которые позволяют вычислить значения стандартной свободной энергии распределения исследуемых веществ между водной и органической фазами (Δf_{part}) и стандартной свободной энергии адсорбции веществ на границе фаз (Δf_{ads}), соответствующие методики расчетов представлены в разделе 2.3. Положительные значения Δf_{ads} указывают на высокую межфазную активность веществ, отрицательные значения – на низкую; положительные величины Δf_{part} характерны для веществ с преобладающей гидрофильностью, отрицательные значения – с преобладающей гидрофобностью.

На рисунке 26 представлена зависимость межфазного натяжения в системе вода-гексан от концентрации ДБАММА, а в таблице 15 – значения промежуточных коэффициентов и вычисленных на их основе параметров Δf_{part} и Δf_{ads} . Для сравнения получены также результаты для классического неионного ПАВ марки АЛМ-10 и двух других N,N-(диалкиламиноалкил)метакриламидов, содержащих отличные от ДБАММА алкильные группы – 3-(N,N-диэтиламиноэтил)метакриламид (ДЭАЭМА) и ДМАПМА (данные для этого мономера взяты из работ [55, 268]).

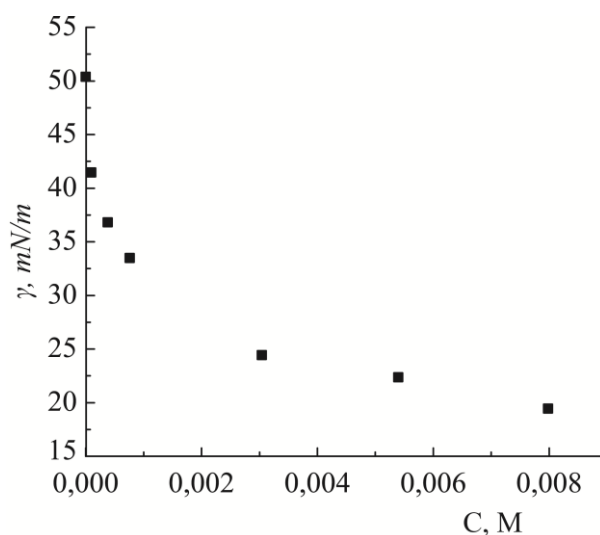


Рисунок 26 – Зависимость межфазного натяжения (γ) в системе вода-гексан от концентрации (C) ДБАММА.

Таблица 15 – Значения P , α , Δf_{part} , Δf_{ads} для ДБАММА и сравниваемых соединений

Мономер	P	Δf_{part}	α	Δf_{ads}
ДБАММА	0,31	-1,15	145510	11,49
АЛМ-10	5,15	1,64	4071817	14,82
ДЭАЭМА	3,40	1,23	30642	7,63
ДМАПМА	458,40	6,12	1521	6,93

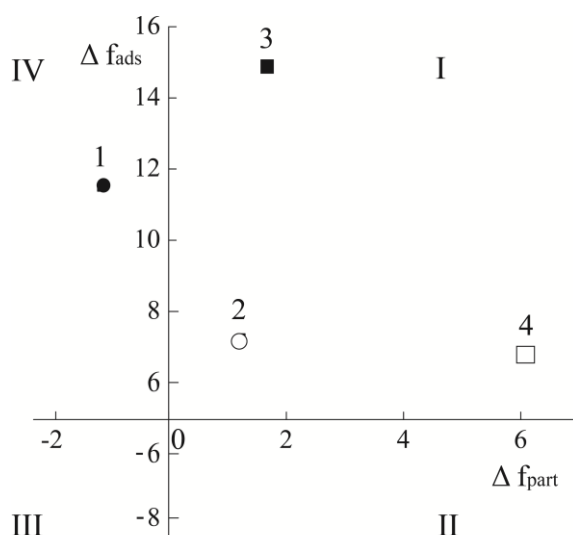


Рисунок 27 – Двумерная диаграмма межфазной активности различных аминометакриламидов и традиционного ПАВ. 1 – ДБАММА, 2 – ДЭАЭМА (3-(N,N-диэтиламиноэтил)метакриламид), 3 – АЛМ-10, 4 – ДМАПМА (3-(N,N-диметиламинопропил)метакриламид).

На рисунке 27 представлена двумерная диаграмма межфазной активности, на которую нанесены значения Δf_{part} и Δf_{ads} ДБАММА и сравниваемых соединений в системе вода-гексан. Из полученных данных видно, что ДБАММА находится в секторе IV диаграммы амфифильности и относится к типу гидрофобных межфазно-активных соединений с преобладающими гидрофобными свойствами. По поверхностно-активным свойствам ДБАММА несколько уступает АЛМ-10, но значительно превосходит ДМАПМА и ДЭАЭМА.

С учетом найденных характеристик ДБАММА можно отнести к гидрофобным сурфоперам (поверхностно-активным мономерам). Поэтому одной из потенциальных сфер их применения являются полимерные присадки для

нефтепродуктов, которые должны быть хорошо растворимы в углеводородах и эффективность которых во многих случаях повышается при усилении амфифильности (см. раздел 1.4).

3.1.2 Исследование сополимеризации додецил(мет)акрилата и N-(дибутиламинометил)метакриламида

С учетом имеющихся литературных данных (см. разделы 1.2, 1.4) изучение закономерностей сополимеризации ДБАММА с высшими А(М)А представляет как научный, так и практический интерес. В частности, в таких системах важно знать активность сомономеров, на которую могут влиять не только непосредственная активность винильных групп, но и возможное участие амидов в ассоциативных взаимодействиях. Сильное влияние таких взаимодействий, проявляющееся в значительной зависимости состава сополимеров от исходных концентраций сомономеров, было ранее описано для сополимеризации додецил(мет)акрилата и ДМАПМА в толуоле [14] (см. раздел 1.2). При синтезе полиалкил(мет)акрилатных присадок для нефтепродуктов обычно используется растворная радикальная полимеризация в углеводородных растворителях. С учетом этого были исследованы особенности сополимеризации ДБАММА с додецилметакрилатом или додецилакрилатом в толуоле.

Для оценки влияния ассоциативных амидных взаимодействий в таких системах была определена динамика изменения состава сополимеров ДБАММА-ДДМА и ДБАММА-ДДА с ростом конверсии при различных исходных концентрациях мономеров (30 и 70 % масс.) в толуоле (при эквимольном начальном соотношении мономеров). Заметные концентрационные эффекты не проявились, в качестве примера см. рисунок 28. В системах ДМАПМА-ДДМА и ДМАПМА-ДДА в аналогичных случаях начальный состав сополимеров изменялся более чем на 10 % мол. [14].

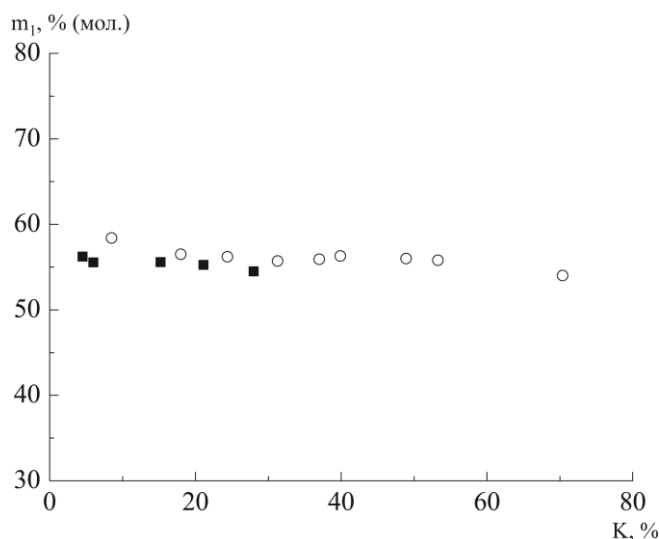


Рисунок 28 – Зависимость содержания аминных звеньев (m_1) от конверсии (K) для сополимеров ДБАММА-ДДА, полученных в толуоле при различной общей начальной концентрации мономеров. 70 °С, [ДБАММА]₀:[ДДА]₀=1:1, [АИБН]₀ = 2,5 % (мол.), $\Sigma[M]_0$ (% масс.): 30 (■), 70 (○).

Такое различие может быть связано с тем, что в молекулах ДБАММА через один атом углерода от амидной группы имеется объемный разветвленный дибутиламиновый фрагмент. Это может создавать стерические препятствия для ассоциаций с участием амидного азота по сравнению с молекулами ДМАПМА, в которых гораздо менее объемный разветвленный диметиламиновый фрагмент отделен тремя метиленовыми группами от амидной группы (см. рисунок 29).

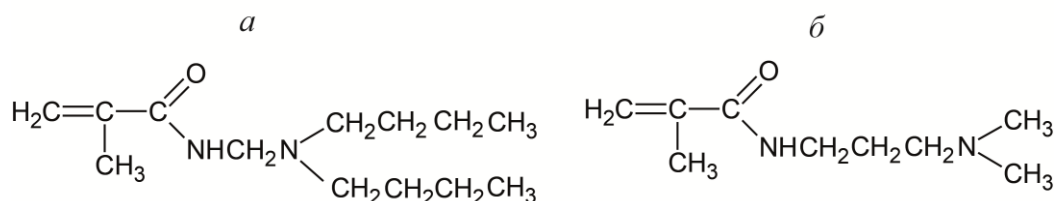


Рисунок 29 – Структурные формулы ДБАММА (*a*) и ДМАПМА (*б*).

Полученные данные позволяют считать, что для систем ДБАММА-ДДА и ДБАММА-ДДМА, в отличие от многих других систем типа (мет)акриловый амид – (мет)акриловый эфир, закономерности сополимеризации должны достаточно

строго подчиняться классической схеме Майо-Льюиса (не учитывающей ассоциативные взаимодействия с участием мономеров).

Поэтому далее для двух исследуемых пар сомономеров были определены константы сополимеризации. Для этого проведены эксперименты при различном мономерном составе смеси и постоянной общей концентрации мономеров в толуоле (30 % масс.). На рисунке 30 представлены кинетические зависимости, полученные при сополимеризации ДБАММА с ДДМА, на рисунке 31 – при сополимеризации ДБАММА с ДДА.

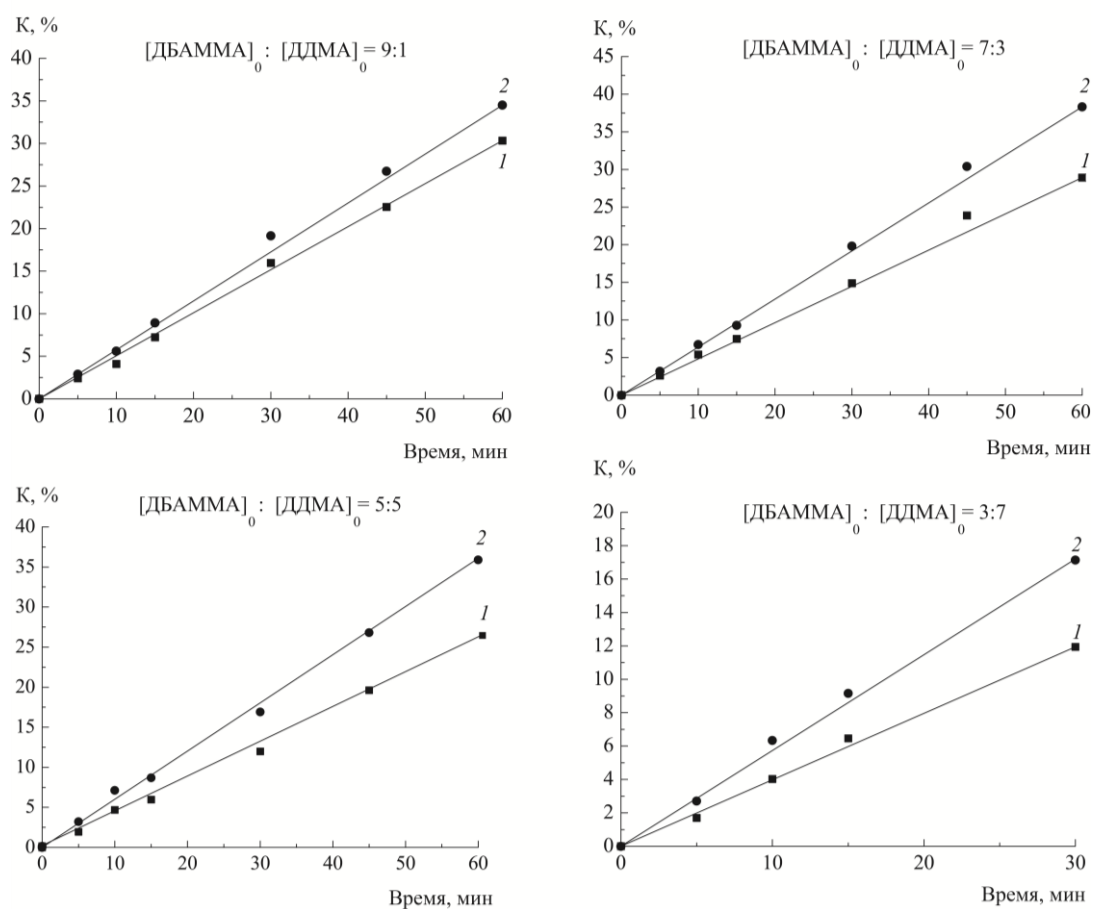


Рисунок 30 – Зависимость конверсии (K) мономеров от времени при сополимеризации ДДМА (1) и ДБАММА (2). $\Sigma[M]_0 = 30$ % (масс.), 70 °С.

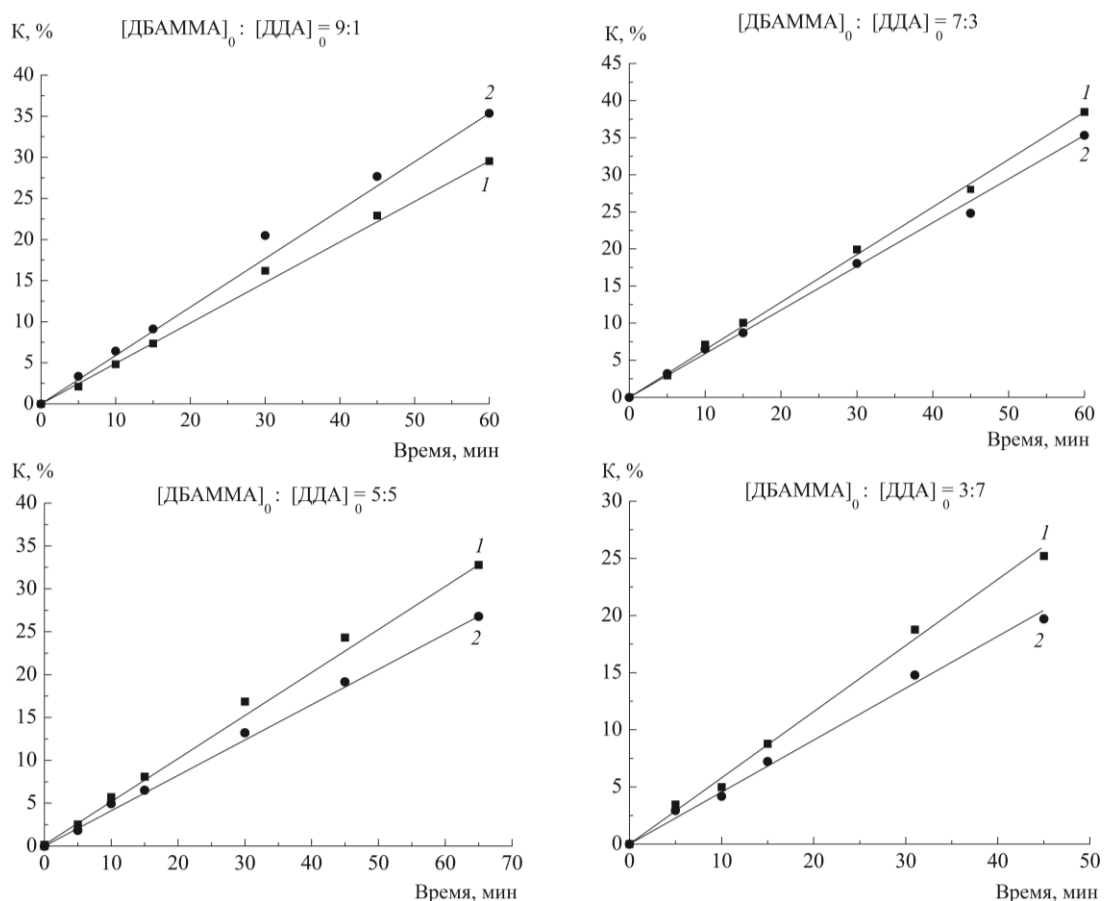


Рисунок 31 – Зависимость конверсии (K) мономеров от времени при сополимеризации ДДА (1) и ДБАММА (2). $\Sigma[M]_0 = 30\%$ (масс.), 70 °С.

Константы сополимеризации ДБАММА (M_1) и ДДМА или ДДА (M_2) были определены тремя графическими способами (методами Майо-Льюиса, Файнмена-Росса и Келена-Тьюдоша) с использованием экспериментальных данных по составам исходных мономерных смесей и сополимеров, образующихся при начальных конверсиях. Дифференциальное уравнение сополимеризации (25), связывающее указанные параметры, имеет вид:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{r_1 \cdot M_1 + M_2}{r_2 \cdot M_2 + M_1}, \quad (25)$$

где m_1 , m_2 – содержание соответствующих мономерных звеньев в сополимерах; M_1 , M_2 – содержание соответствующих мономеров в исходной смеси.

При определении констант сополимеризации методом пересечений Майо-Льюиса уравнение (25) приводилось к следующему виду [269]:

$$r_2 = \frac{M_1}{M_2} \cdot \left(\frac{m_2}{m_1} - 1 \right) + r_1 \cdot \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \cdot \frac{m_2}{m_1}, \quad (26)$$

С использованием экспериментальных данных и заданных значений r_1 был построен ряд прямых в координатах $r_2 - r_1$ (рисунок 32), усредненная точка пересечения которых соответствует значениям $r_1 = 0,87$ и $r_2 = 1,60$.

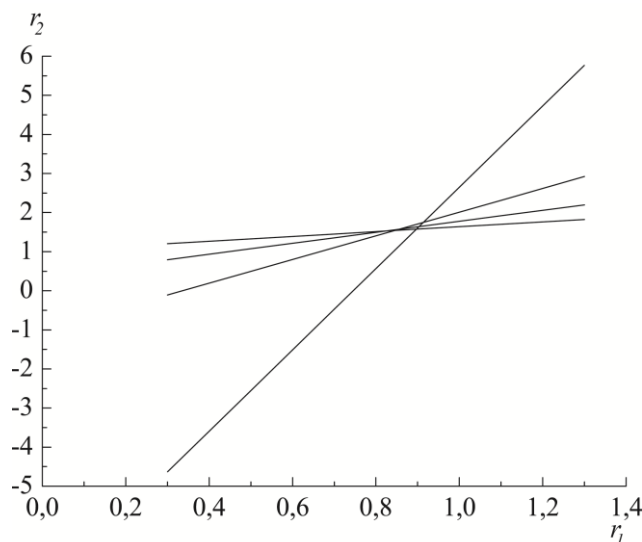


Рисунок 32 – Определение констант сополимеризации в паре ДБАММА-ДДМА в координатах $r_2 - r_1$ (метод Майо-Льюиса).

Для вычисления констант сополимеризации в соответствии с методом Файнмена-Росса уравнение (25) использовалось в линеаризованной форме, которая имеет вид [270]:

$$\frac{f-1}{F} = -r_2 \cdot \frac{f}{F^2} + r_1, \quad (27)$$

где $f = m_1/m_2$, $F = M_1/M_2$.

Для определения констант полимеризации была построена прямая в координатах $\frac{f-1}{F} - \frac{f}{F^2}$ (рисунок 33), при этом отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен r_1 , а угловой коэффициент полученной прямой соответствует значению $(-r_2)$.

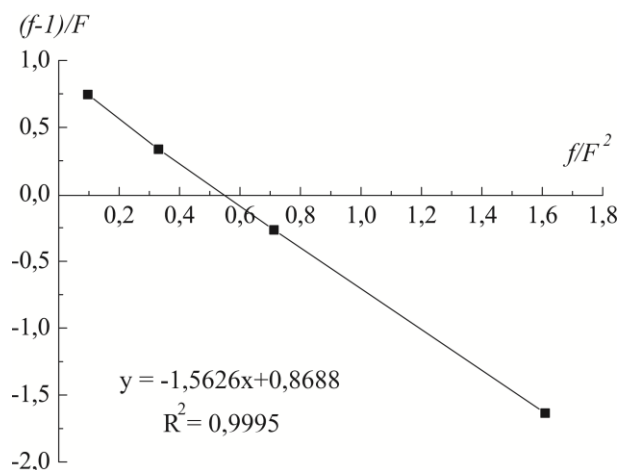


Рисунок 33 – Параметры линейризованного уравнения по методу Файнмена-Росса для сополимеризации ДБАММА и ДДМА.

При расчете констант сополимеризации методом Келена-Тьюдоша уравнение (27) приводилось к следующему виду [271]:

$$\eta = r_1 \cdot \zeta - \frac{r_2}{\alpha} \cdot (1 - \zeta), \quad (28)$$

где

$$\eta = \frac{F \cdot (f - 1)}{f} \div \left(\alpha + \frac{F^2}{f} \right), \quad (29)$$

$$\zeta = \frac{F^2}{f} \div \left(\alpha + \frac{F^2}{f} \right), \quad (30)$$

$$\alpha = \sqrt{\left(\frac{F^2}{f} \right)_{\min}} \cdot \sqrt{\left(\frac{F^2}{f} \right)_{\max}} \quad (31)$$

Для определения констант сополимеризации была построена прямая в координатах $\eta - \zeta$ (рисунок 34), при этом константа r_1 определялась как величина η при $\zeta = 1$, а r_1 – как произведение $(-\alpha)$ на величину η при $\zeta = 0$.

В таблицах 16 и 17 представлены данные по составам исходных мономерных смесей, составам сополимеров, полученных при низких конверсиях (менее 10 %), а также параметры линейризованных уравнений (27) и (28) для обеих исследованных полимеризационных систем.

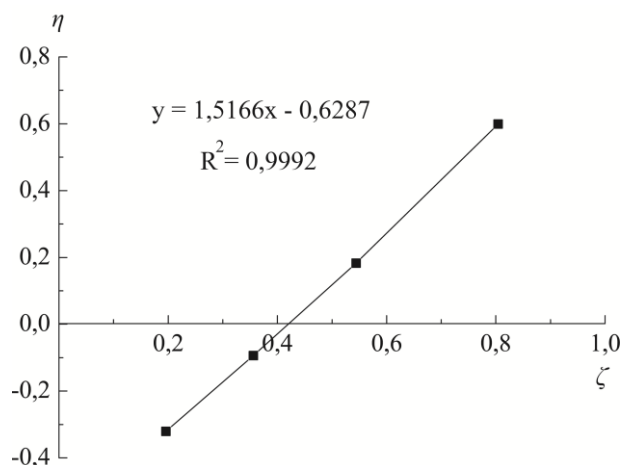


Рисунок 34 – Параметры линейризованного уравнения по методу Келена-Тюдоса для сополимеризации ДБАММА и ДДМА.

Таблица 16 – Составы исходных мономерных смесей, образующихся сополимеров и параметры линейризованных уравнений состава при сополимеризации ДБАММА и ДДМА

M_1	M_2	m_1	m_2	F	f	$(f-1)/F$	f/F^2	η	ζ
0,899	0,101	0,884	0,116	8,918	7,648	0,745	0,096	0,599	0,804
0,699	0,301	0,641	0,359	2,325	1,783	0,337	0,330	0,183	0,544
0,503	0,497	0,422	0,578	1,013	0,731	-0,265	0,712	-0,094	0,356
0,301	0,699	0,229	0,771	0,430	0,297	-1,634	1,609	-0,321	0,196

Таблица 17 – Составы исходных мономерных смесей, образующихся сополимеров и параметры линейризованных уравнений состава при сополимеризации ДБАММА и ДДА

M_1	M_2	m_1	m_2	F	f	$(f-1)/F$	f/F^2	η	ζ
0,901	0,099	0,883	0,117	9,106	7,518	0,716	0,091	0,609	0,851
0,700	0,300	0,718	0,282	2,335	2,541	0,660	0,466	0,381	0,577
0,501	0,499	0,554	0,446	1,004	1,240	0,239	1,231	0,081	0,341
0,300	0,700	0,350	0,650	0,429	0,540	-1,073	2,933	-0,191	0,178

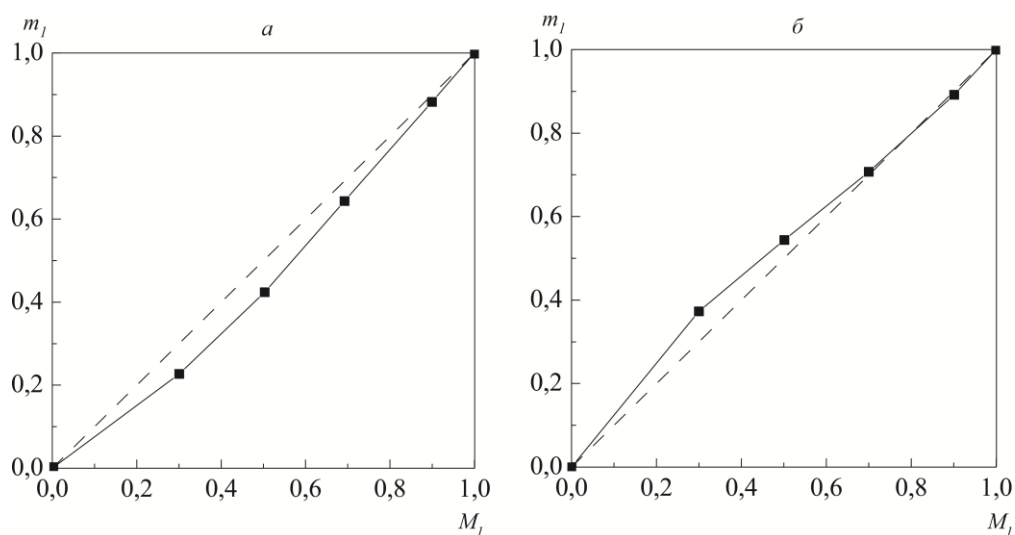


Рисунок 35 – Зависимость мгновенного начального содержания амидных звеньев (m_1) от состава мономерной смеси при сополимеризации ДБАММА с ДДМА (а) или ДДА (б) в толуоле. $[M]_0 = 30$ % (масс.), 70 °С, Точки – результаты экспериментов, кривая – расчетные данные.

Вычисленные тремя разными методами (Майо-Льюиса, Файнмена-Росса и Келена-Тьюдоша) значения констант сополимеризации для пар ДБАММА-ДДМА и ДБАММА-ДДА приведены в таблице 18, а диаграммы составов полученных сополимеров представлены на рисунке 35. В обоих случаях значения констант сополимеризации, определенные разными методами, оказались достаточно близки, а найденные по значениям констант расчетные составы сополимеров хорошо соответствовали экспериментальным данным.

Таблица 18 – Значения констант сополимеризации ДБАММА (M_1) и ДД(М)А (M_2), определенные разными методами

M_2	Метод определения	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
ДДМА	Метод Майо-Льюиса	$0,87 \pm 0,04$	$1,65 \pm 0,05$	1,39
	Метод Файнмена-Росса	$0,87 \pm 0,01$	$1,56 \pm 0,01$	1,36
	Метод Келена-Тьюдоша	$0,89 \pm 0,01$	$1,60 \pm 0,01$	1,42
ДДА	Метод Майо-Льюиса	$0,85 \pm 0,12$	$0,5 \pm 0,17$	0,43
	Метод Файнмена-Росса	$0,90 \pm 0,11$	$0,64 \pm 0,15$	0,58
	Метод Келена-Тьюдоша	$0,80 \pm 0,03$	$0,53 \pm 0,08$	0,43

Установлено, что при сополимеризации аминокотида с ДДМА образующийся сополимер обогащен звеньями метакрилового эфира при любом составе мономерной смеси, а произведение $r_1 \cdot r_2 > 1$ указывает на тенденцию к формированию блоков более активного сомономера вдоль полимерной цепи. В паре ДБАММА-ДДА несколько более активным сомономером является амид, а произведение констант сополимеризации $r_1 \cdot r_2 < 1$, что свидетельствует об образовании статистического сополимера с выраженной тенденцией к чередованию звеньев. Можно отметить, что похожие соотношения констант были получены в работе [53] при изучении сополимеризации в бензоле ДМАПМА и ММА ($r_1 = 0,33$, $r_2 = 1,38$), ДМАПМА и МА ($r_1 = 0,74$, $r_2 = 0,54$).

Невысокие погрешности определения констант сополимеризации подтверждают, что в исследуемых полимерных системах ассоциативные взаимодействия с участием амидов не оказывают заметного влияния. В противном случае константы не позволили бы описать с высокой точностью составы сополимеров, полученных при низких и высоких начальных содержаниях амидов (т.к. амидная ассоциация сильно зависит от их концентрации в растворах). Еще одним важным выводом являются достаточно близкие относительные активности сомономеров в обеих исследуемых системах, т.е. при проведении сополимеризации до высоких конверсий синтезируемые сополимеры высших алкил(мет)акрилатов и ДБАММА должны иметь высокую степень композиционной однородности.

Результаты проведенных автором диссертации исследований, описанных в разделе 3.1, были опубликованы в статьях [272-274], а также в патенте [275].

3.2 Закономерности синтеза и растворные свойства сополимеров додецил(мет)акрилата и алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов

Как было указано в разд. 1.1, ранее не проводились систематические исследования закономерностей сополимеризации алкил(мет)акрилатов с алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатами и влияния состава таких

сополимеров на их свойства в разных растворителях. Синтезируемые сополимеры, получаемые при высоком содержании звеньев АОЭГМ, могут быть отнесены к амфифильным молекулярным щеткам, поскольку содержат много боковых олигомерных цепочек. Вариант синтеза молекулярных щеток методом радикальной полимеризации макромономеров, содержащих олигомерные фрагменты, в литературе обозначается как «прививка через» ("grafting through") [276]. Амфифильность рассматриваемых макромолекул связана с наличием в них как гидрофильных олигоэтиленгликолевых, так и гидрофобных высших алкильных групп.

В разделе 3.2 представлены результаты по синтезу и растворным свойствам сополимеров додецил(мет)акрилата и АОЭГМ, содержащих от 3 до 11 оксиэтильных звеньев (n), связанных с концевой метильной или додецильной группой. В последнем случае АОЭГМ фактически содержат некоторое количество и n -алкильных групп $C_{14}H_{29}$ (см. разд. 2.2.4), поэтому среднее количество атомов углерода составляет 12,3, но для упрощения далее при обсуждении будет говориться о n -додецильных группах. Структуры и обозначения исходных мономеров и получаемых сополимеров представлены на схемах 5 и 6.

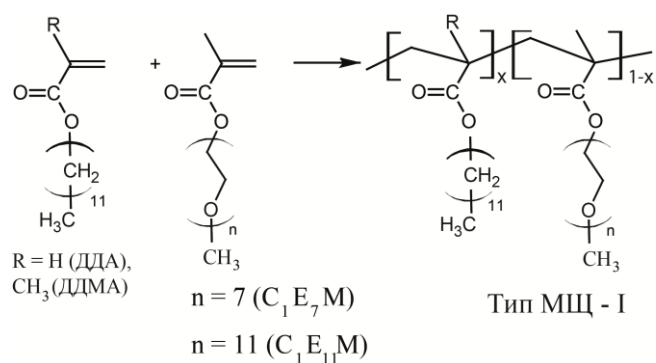


Схема 5 – Реакция сополимеризации додецил(мет)акрилата и МОЭГМ с получением молекулярных щеток типа I (МЩ- I).

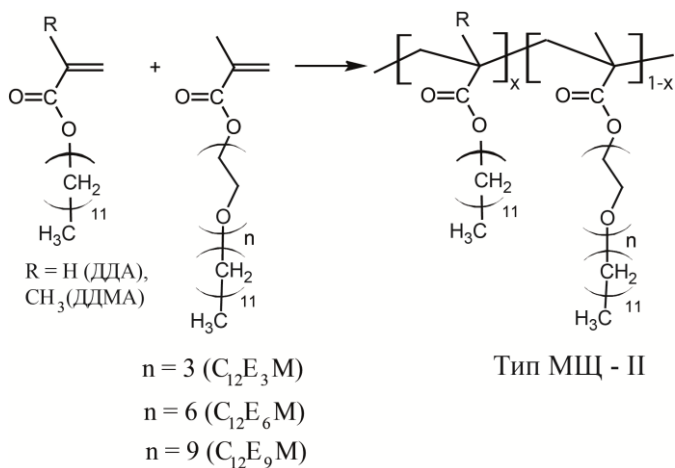


Схема 6 – Реакция сополимеризации додецил(мет)акрилата и высших АОЭГМ с получением молекулярных щеток типа II (МЩ- II).

Представленные на схемах 5 и 6 сополимеры соответствуют молекулярным щеткам двух типов. В молекулярных щетках типа МЩ-I содержатся как гидрофильные (олигоэтиленгликолевые), так и гидрофобные (*n*-додецильные) боковые цепочки, которые распределены по длине макромолекул статистически. В молекулярных щетках типа МЩ-II вместо гидрофильных боковых цепочек содержатся амфифильные диблочные, которые имеют и олигоэтиленгликолевый, и *n*-додецильный фрагменты. В этом случае в молекулярных щетках гидрофильный фрагмент является спейсером между гидрофобной основной цепочкой полимерной молекулы и концевым гидрофобным углеводородным радикалом боковой цепочки.

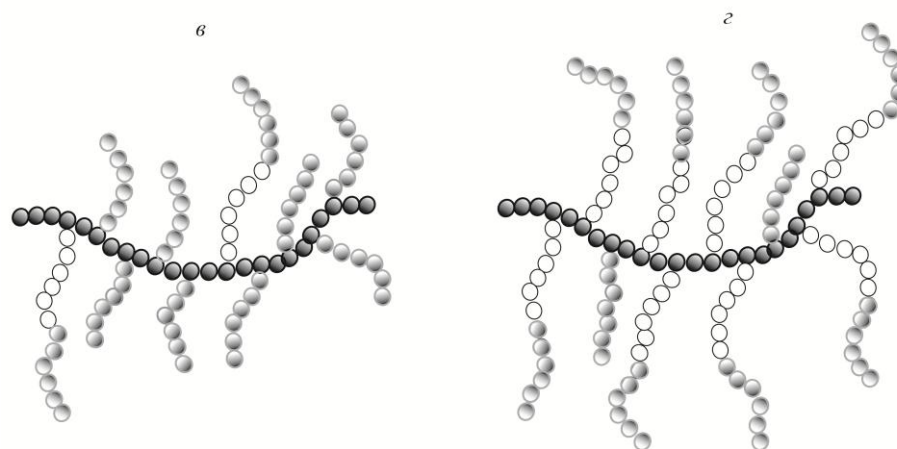
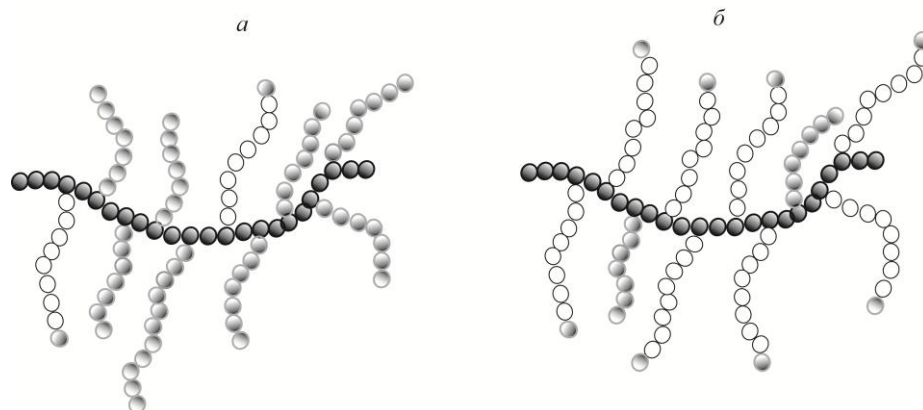


Рисунок 36 – Схематичное изображение молекулярных щеток типа I с преобладанием гидрофобных (а) или гидрофильных (б) боковых цепочек, молекулярных щеток типа II с преобладанием гидрофобных фрагментов (в) или со сравнимым содержанием гидрофильных и гидрофобных боковых фрагментов (г). Обозначения: $\circ$ – звенья гидрофильных боковых фрагментов, $\bullet$ – звенья гидрофобных боковых фрагментов, $\bullet$ – элементы основной гидрофобной цепочки макромолекул.

В разделе 3.2.1 представлены результаты исследований закономерностей синтеза молекулярных щеток с различным соотношением гидрофильных и гидрофобных фрагментов в боковых цепочках (рисунок 36). Получаемые щетки обоих типов являются амфифильными и содержат однотипные гидрофильные и гидрофобные фрагменты, но по-разному распределенные в макромолекулах. Отличия в характеристиках исследуемых полимеров (длина ОЭГ-фрагментов и их

расположение в макромолекулах, общее соотношение гидрофильных и гидрофобных фрагментов в боковых цепочках) могут влиять на их растворные свойства и самоорганизацию в растворителях разной полярности, что будет рассмотрено в разд. 3.2.2.

Известно, например, что полимеры высших алкил(мет)акрилатов при определенных условиях способны в органических средах образовывать упорядоченные ассоциативные структуры за счет дисперсионных взаимодействий с участием боковых длинных *n*-алкильных групп [277]. Упорядоченные структуры могут формироваться и в водных растворах олиго(этиленгликоль)метакрилатов [278], а также различных полимеров на их основе [1, 3, 5, 6, 9].

Результаты проведенных автором диссертации исследований по данному направлению были опубликованы в статье [279].

3.2.1 Закономерности сополимеризации додецил(мет)акрилата и алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов

Как указано в разделе 1.1, ранее многими авторами отмечались близкие константы сополимеризации сомономеров при радикальной сополимеризации алкилметакрилатов (или алкилакрилатов), имеющих разные углеводородные радикалы в спиртовой части молекулы. Причиной индифферентности алкилметакрилатов к строению алкильной группы является одинаковое строение фрагмента $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2-$, который непосредственно участвует в реакциях роста цепи при радикальной полимеризации. Ввиду удаленности алкильной группы спиртовой части таких эфирных молекул количество метиленовых звеньев в ней не влияет на активность $\text{C}=\text{C}$ -связей посредством индуктивного или стерического эффектов. Одинаковое распределение электронной плотности в метакрилоильном (или акрилоильном) фрагменте и отсутствие различий в стерической доступности винильной группы приводят к

одинаковой активности алкилметакрилатов (или алкилакрилатов) при их радикальной сополимеризации.

Однако, в случае значительной склонности длинных *n*-алкильных групп (мет)акриловых мономеров к ассоциативным взаимодействиям (в частности, в малополярных углеводородных растворителях), возможны отклонения от классических закономерностей радикальной полимеризации [277, 280]. Используемые в данной работе для синтеза молекулярных щеток метакриловые эфиры содержат *n*-додецильные фрагменты, которые потенциально могут ассоциироваться в углеводородах. В случае сильного влияния ассоциативных взаимодействий, которые зависят от условий полимеризации, константы сополимеризации определяются с высокой погрешностью и не могут быть использованы для адекватного расчета состава сополимеров [281]. Поэтому оценка точности вычисления констант сополимеризации для сомономеров, а также сравнение вычисленных с их использованием и экспериментальных составов сополимеров являются одними из методов оценки степени влияния дополнительных нековалентных взаимодействий на радикальную сополимеризацию.

Для полимерных систем $C_{12}E_7M$ -ДДМА, $C_{12}E_6M$ -ДДМА, $C_{12}E_9M$ -ДДА сополимеризацию проводили в толуольных растворах в неконтролируемом режиме при различных начальных соотношениях сомономеров и определяли составы образующихся сополимеров как при начальных (до 10 %), так и при высоких конверсиях. На рисунках 37-39 показаны примеры кинетических кривых расхода каждого из мономеров. В полимеризационных системах метакриловый эфир – акриловый эфир гораздо более активным был метакрилат (что наблюдается практически всегда при сополимеризации метакрилатов с акрилатами и связано со стабилизирующим действием метильного α -заместителя на радикал, образующийся из метакрилового эфира).

При сополимеризации двух метакриловых эфиров активности сомономеров были близки вплоть до достижения высоких конверсий.

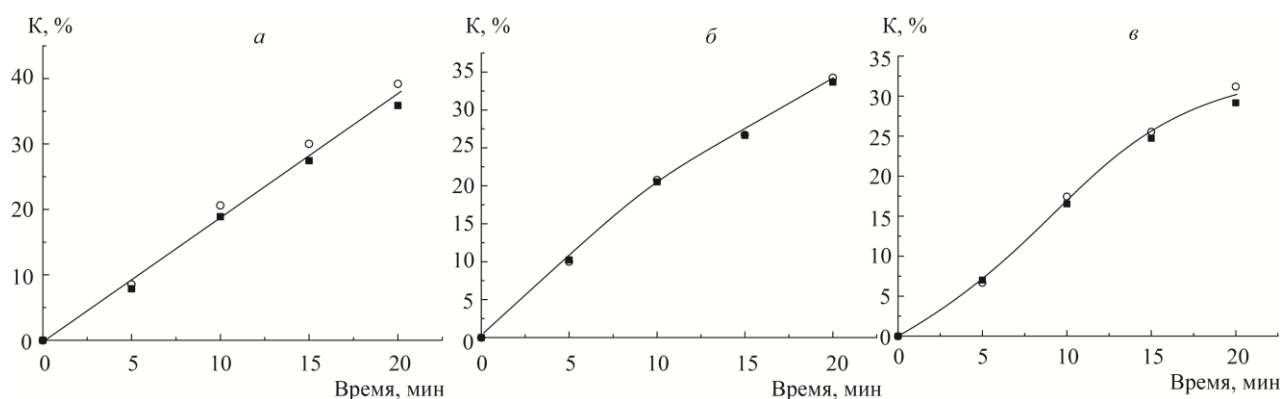


Рисунок 37 – Зависимость конверсии C_1E_7M (●) и ДДМА (○) от времени при их сополимеризации. Условия: 80 °C, $\Sigma[M]_0 = 40$ % масс., $[C_1E_7M]_0 : [ДДМА]_0 = 80:20$ (а), 50:50 (б), 30:70 (в) мол.

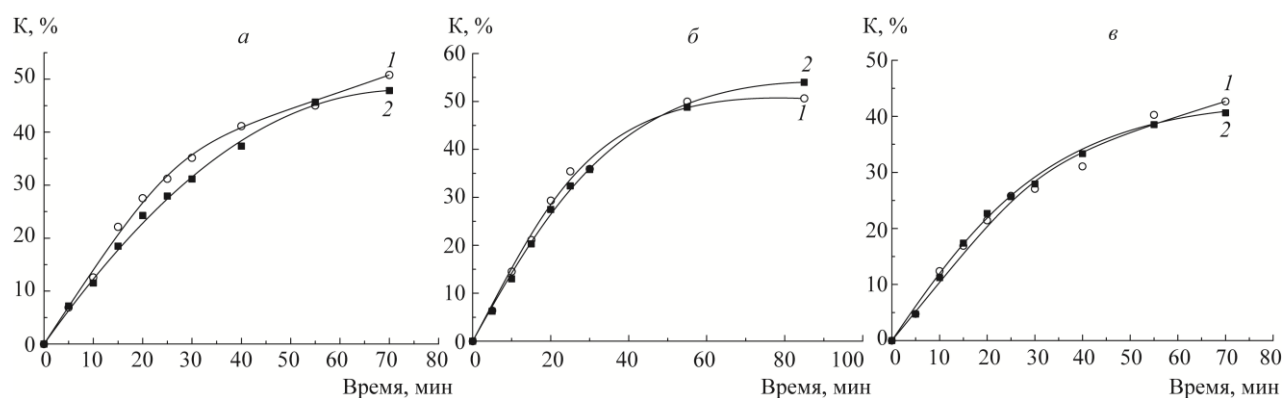


Рисунок 38 – Зависимость конверсии $C_{12}E_6M$ (1) и ДДМА (2) от времени при их сополимеризации. Условия: 80 °C, $\Sigma[M]_0 = 40$ % масс., $[C_{12}E_6M]_0 : [ДДМА]_0 = 80:20$ (а), 50:50 (б), 30:70 (в) мол.

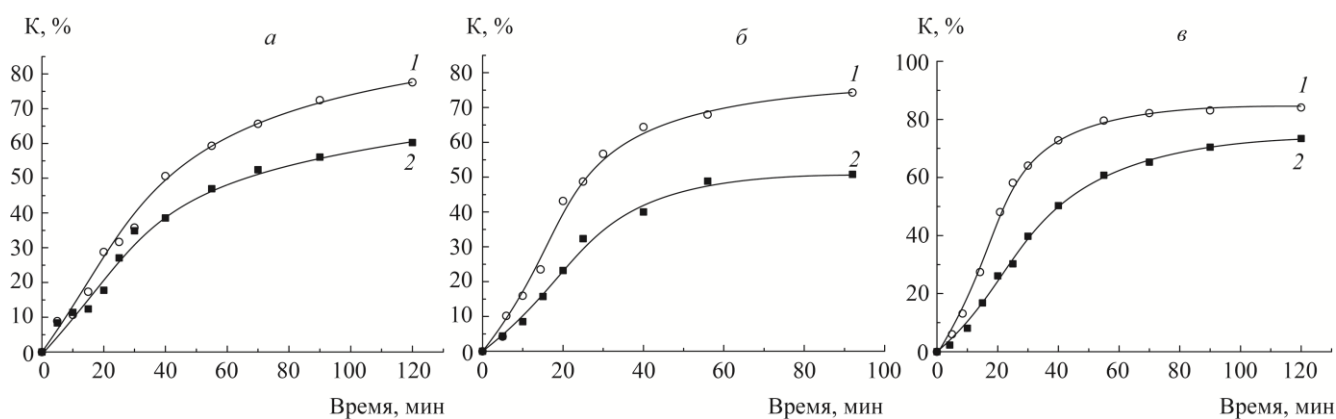


Рисунок 39 – Зависимость конверсии $C_{12}E_9M$ (1) и ДДА (2) от времени при их сополимеризации. Условия: 80 °C, $\Sigma[M]_0 = 40$ % масс., $[C_{12}E_9M]_0 : [ДДА]_0 = 80:20$ (а), 50:50 (б), 30:70 (в) мол.

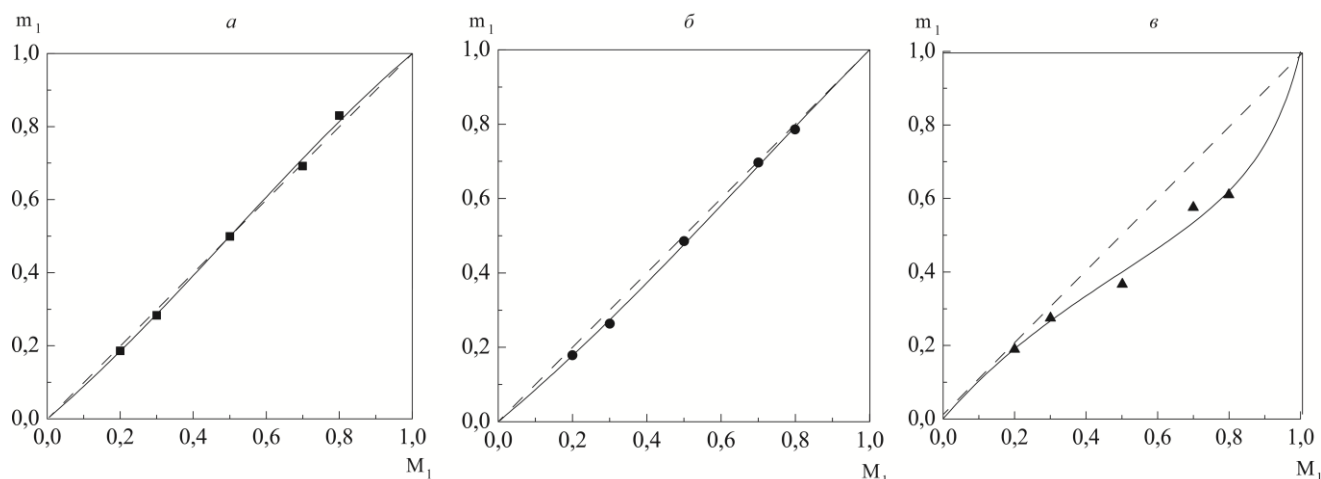


Рисунок 40 – Зависимости мгновенного содержания додецил(мет)акрилатных звеньев (m_1) в сополимерах ДДМА- C_1E_7M (а), ДДМА- $C_{12}E_6M$ (б), ДДМА- $C_{12}E_9M$ (в) от состава исходных мономерных смесей (при конверсиях не более 10 %).

Экспериментальные диаграммы состава сополимеров АОЭГМ и додецил(мет)акрилата, полученные при низких конверсиях сомономеров, представлены на рисунке 40. Для вычисления на их основе констант сополимеризации был использован метод Файнмена-Росса (см. уравнение 27 и его обработку в разделе 3.2). В таблицах 19-21 представлены параметры линеаризованных уравнений, полученные для разных полимеризационных систем, а на рисунке 41 – соответствующие графические представления, позволившие определить константы сополимеризации и коэффициенты корреляции.

Таблица 19 – Составы исходных мономерных смесей, образующихся при низких конверсиях сополимеров и параметры линеаризованных уравнений состава для сополимеризации ДДМА (M_1) и $C_{12}E_6M$ (M_2)

M_1	M_2	m_1	m_2	F	f	$(f-1)/F$	f/F^2
0,20	0,80	0,18	0,82	0,25	0,22	-3,13	3,51
0,30	0,70	0,26	0,74	0,43	0,36	-1,50	1,95
0,50	0,50	0,49	0,51	1,00	0,94	-0,06	0,94
0,70	0,30	0,70	0,30	2,33	2,30	0,56	0,42
0,80	0,20	0,79	0,21	3,97	3,66	0,67	0,23

Таблица 20 – Составы исходных мономерных смесей, образующихся при низких конверсиях сополимеров и параметры линеаризованных уравнений состава для сополимеризации ДДМА (M_1) и C_1E_7M (M_2)

M_1	M_2	m_1	m_2	F	f	$(f-1)/F$	f/F^2
0,20	0,80	0,19	0,81	0,25	0,23	-3,08	3,66
0,30	0,70	0,28	0,72	0,43	0,40	-1,41	2,16
0,50	0,50	0,50	0,50	1,00	1,00	0,00	0,99
0,70	0,30	0,69	0,31	2,33	2,25	0,54	0,41
0,80	0,20	0,83	0,17	4,00	4,89	0,97	0,31

Таблица 21 – Составы исходных мономерных смесей, образующихся при низких конверсиях сополимеров и параметры линеаризованных уравнений состава для сополимеризации ДДА (M_1) и $C_{12}E_9M$ (M_2)

M_1	M_2	m_1	m_2	F	f	$(f-1)/F$	f/F^2
0,20	0,80	0,19	0,81	0,25	0,23	-3,07	3,74
0,30	0,70	0,27	0,73	0,43	0,38	-1,45	2,05
0,50	0,50	0,37	0,63	1,01	0,58	-0,42	0,57
0,70	0,30	0,58	0,42	2,33	1,36	0,15	0,25
0,80	0,20	0,61	0,39	3,99	1,56	0,14	0,10

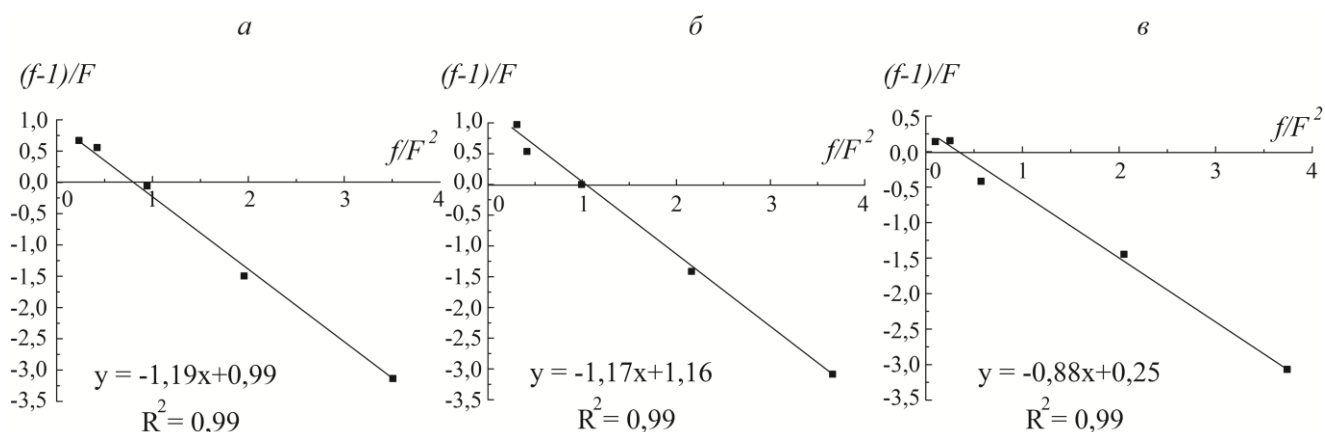


Рисунок 41 – Графические представления определения констант сополимеризации и коэффициентов корреляции по методу Файнмена-Росса для мономерных систем ДДМА- $C_{12}E_6M$ (*a*), ДДМА- C_1E_7M (*б*), ДДА- $C_{12}E_9M$ (*в*).

Вычисленные константы сополимеризации додецил(мет)акрилата и АОЭГМ разного строения представлены в таблице 22.

Таблица 22 – Вычисленные константы сополимеризации додецил(мет)акрилата и АОЭГМ для исследуемых систем

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
ДДМА	$C_{12}E_7M$	$1,16 \pm 0,09$	$1,17 \pm 0,05$	1,36
ДДМА	$C_{12}E_6M$	$1,00 \pm 0,04$	$1,19 \pm 0,08$	1,19
ДДА	$C_{12}E_9M$	$0,25 \pm 0,08$	$0,88 \pm 0,04$	0,22

Относительные активности сомономеров в парах ДДМА - $C_{12}E_7M$ и ДДМА - $C_{12}E_6M$ весьма близки. Во-первых, это соответствует многочисленным данным о близкой относительной активности сомономеров при радикальной сополимеризации разных алкилметакрилатов, которая близка к идеальной (или азеотропной). Например, отмечается [282], что разными авторами были получены близкие (с учетом уровня ошибок измерений, характерных для соответствующих исходных экспериментальных исследований в XX веке) константы сополимеризации метилметакрилата и бутилметакрилата: 0,96 и 1,04; 1,27 и 1,20; 0,91 и 1,09.

Полученные результаты говорят о том, что введение в метакриловый эфир олигоэтиленгликолевого фрагмента не влияет на активность такого мономера при его сополимеризации с алкилметакрилатом в толуоле. Можно предположить, что аналогичная картина будет наблюдаться и в других малополярных растворителях (в воде появление гидрофильного олигоэтиленгликолевого фрагмента кардинально меняет поведение метакриловых эфиров). Во-вторых, как показали полученные результаты, длина концевой алкильной радикала (метильного или *n*-додецильного) в молекулах АОЭГМ также не оказывает значительного влияния на его реакционную способность при сополимеризации с ДДМА. Из этого можно сделать вывод, что представленные в таблице 22 константы с достаточной предсказательной точностью могут быть использованы для описания сополимеризации высших алкилметакрилатов и АОЭГМ различного строения. При этом получаемые метакриловые молекулярные щетки типа МЦ-I или МЦ-II относятся к статистическим полимерам.

В случае сополимеризации акрилового эфира (ДДА) с метакриловым ($C_{12}E_9M$) константа сополимеризации второго гораздо выше, что является характерным для систем подобного типа и связано со стабилизирующим действием метильного заместителя (в α -положении исходной винильной группы) на радикал, образующийся из метакрилового эфира [283, 284]. Вычисленные константы обоих сомономеров ниже 1, а значение $r_1 \cdot r_2$ значительно отличается от 1 (т.е. не относится к идеальной). Близкая к азеотропной полимеризация протекает при содержании ДДА в мономерной смеси 30 % (мол.). Можно также отметить, что найденная разница в относительных активностях ДДА и $C_{12}E_9M$ заметно превышает полученную в работе [10] (см. раздел 1.1).

С использованием найденных констант сополимеризации по методике [285] были определены расчетные составы сополимеров АОЭГМ с додецил(мет)акрилатом для высоких конверсий. Эти составы соответствовали найденным экспериментальным составам сополимеров, примеры представлены на рисунке 42. Это указывает на то, что значения r_1 и r_2 могут быть использованы для расчета состава сополимеров и степени композиционной неоднородности сополимеров при заданной конверсии мономеров.

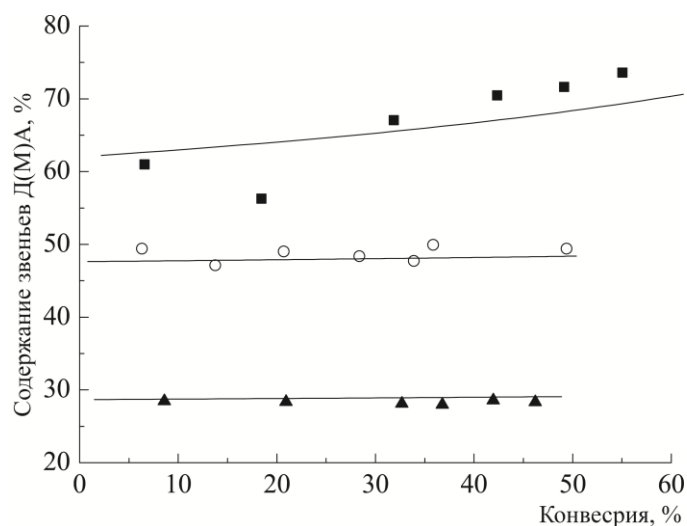


Рисунок 42 – Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) зависимости состава сополимеров (содержания звеньев ДД(М)А) от конверсии при сополимеризации в системах: $C_{12}E_9M$ -ДДА (20:80, ■), $C_{12}E_6M$ -ДДМА (50:50, ○), C_1E_7M -ДДМА (70:30, ▲).

В таблице 23 представлены значения начальных скоростей полимеризации (v_0) и достигнутых общих конверсий (К) мономеров (при их разных исходных соотношениях), а также молекулярных масс и коэффициентов полидисперсности (Р) полученных сополимеров. Можно отметить, что при сополимеризации с участием высших АОЭГМ молекулярные массы и коэффициенты полидисперсности повышались по мере снижения содержания этих макромономеров в исходных мономерных смесях. Такую же тенденцию имела и начальная общая скорость полимеризации (при использовании МОЭГМ такой эффект отсутствовал).

Таблица 23 – Влияние состава мономерных смесей на скорость полимеризации*, достигаемые конверсии, составы и молекулярно-массовые характеристики сополимеров

№	M ₁	M ₂	M ₁ :M ₂ (мол.)	$v_0 \cdot 10^{-3}$, ммоль/(г·мин)	К, %	m ₁ :m ₂ (мол.)	M _w	M _n	Р
1	ДДА	C ₁₂ E ₉ M	20:80	9,1	74,1	16:84	12000	9000	1,33
2	ДДА	C ₁₂ E ₉ M	30:70	8,4	73,2	25:75	13000	10000	1,30
3	ДДА	C ₁₂ E ₉ M	50:50	16,1	62,5	41:59	16000	12000	1,33
4	ДДА	C ₁₂ E ₉ M	70:30	19,2	76,6	67:33	23000	15000	1,53
5	ДДА	C ₁₂ E ₉ M	80:20	28,3	79,5	77:23	30000	18000	1,66
6	ДДМА	C ₁₂ E ₆ M	20:80	11,6	50,2	19:81	18000	16000	1,13
7	ДДМА	C ₁₂ E ₆ M	50:50	16,0	52,3	52:48	26000	15000	1,73
8	ДДМА	C ₁₂ E ₆ M	70:30	13,4	41,2	69:31	37000	19000	1,95
9	ДДМА	C ₁₂ E ₆ M	80:20	22,0	30,8	71:29	46000	20000	2,30
10	ДДМА	C ₁ E ₇ M	20:80	23,3	38,5	19:81	-	-	-
11	ДДМА	C ₁ E ₇ M	30:70	30,1	46,2	28:72	-	-	-
12	ДДМА	C ₁ E ₇ M	50:50	24,9	34,0	50:50	-	-	-
13	ДДМА	C ₁ E ₇ M	70:30	27,9	29,8	69:31	-	-	-
14	ДДМА	C ₁ E ₇ M	80:20	26,1	36,9	82:18	-	-	-

* Условия полимеризации: [ΣM] = 40 % (масс.) в толуоле, [АИБН]₀ = 1 % (масс.), 70 °С.

Интересной особенностью являются также низкие коэффициенты полидисперсности синтезированных сополимеров, вычисленные на основе данных гель-проникающей хроматографии. Для большинства образцов эти значения находились в интервале 1,1-1,7, что сравнимо со значениями, достигаемыми для контролируемой радикальной полимеризации, и не характерно для используемого метода неконтролируемой полимеризации.

Сополимеризация АОЭГМ с алкилметакрилатами, проводимая до глубоких конверсий, за счет близкой реакционной способности сомономеров приводит к образованию композиционно однородных сополимеров. При сополимеризации АОЭГМ с алкилакрилатами при низких конверсиях образуются сополимеры, значительно обогащенные звеньями макромономера, а после расхода большей части макромономеров образуются сополимеры, содержащие преимущественно звенья акрилового мономера. Характеристикой неоднородности сополимеров по составу является предложенный в работе [286] показатель Φ – фактор композиционной гетерогенности, вычисляемый по формуле:

$$\Phi = \sum_{i=1}^k \omega_i \cdot \alpha_i^2 - \left(\sum_{i=1}^k \omega_i \cdot \alpha_i \right)^2 \quad (32)$$

где α_i – состав сополимера на i -м участке конверсии;

ω_i – массовая доля сополимера, полученного на i -м участке конверсии.

Чем выше значение Φ , тем более неоднороден химический состав сополимера (при $\Phi = 0$ продукт полностью однороден). На рисунке 43 представлены экспериментальные данные по средним составам сополимеров ДДА-С₁₂Е₉М с различным начальным мольным соотношением мономеров в реакционной смеси, образующихся на трех участках конверсии: I – от 0 до 33%, II – от 33 до 66%, III – выше 66 %.

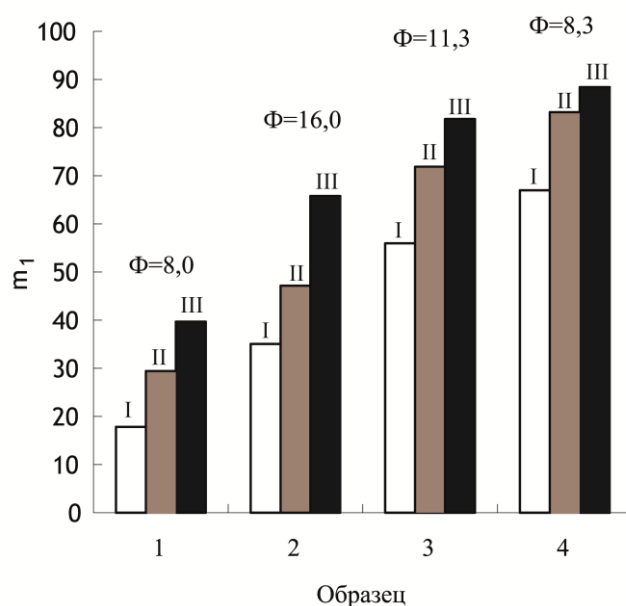


Рисунок 43 – Влияние конверсии на средний состав (m_1 , мол. %) сополимеров ДДА (M_1) и $C_{12}E_9M$ (M_2), полученных при следующих исходных соотношениях мономеров (мол. %) : 70:30 (1), 50:50 (2), 30:70 (3) и 20:80 (4). Конверсия, %: 0-33 (I), 33-66 (II), 66-100 (III).

Значения Φ для представленных полимеров составили от 8,0 до 16,0, и наибольшие значения наблюдаются для тех составов сополимера, при которых на диаграмме состава содержание $C_{12}E_9M$ в сополимере в наибольшей степени удалено от линии азеотропного состава.

Для синтеза молекулярных щеток типа МЩ-II методом неконтролируемой полимеризации в качестве растворителя, кроме толуола, были проверены тетрагидрофуран (ТГФ) и *n*-бутилацетат (БАЦ). На примере сополимеризации ДДМА и $C_{12}E_6M$ показано (см. рисунок 44), что такая замена растворителя не приводит к существенному изменению относительных активностей сомономеров. Однако отмечено, что в аналогичных условиях (температура, концентрации мономеров и инициатора) в растворах БАЦ достигается более высокая конверсия мономеров, несколько возрастают молекулярная масса и коэффициент полидисперсности получаемых сополимеров (1,60 по сравнению с 1,32 в ТГФ и 1,22 в толуоле).

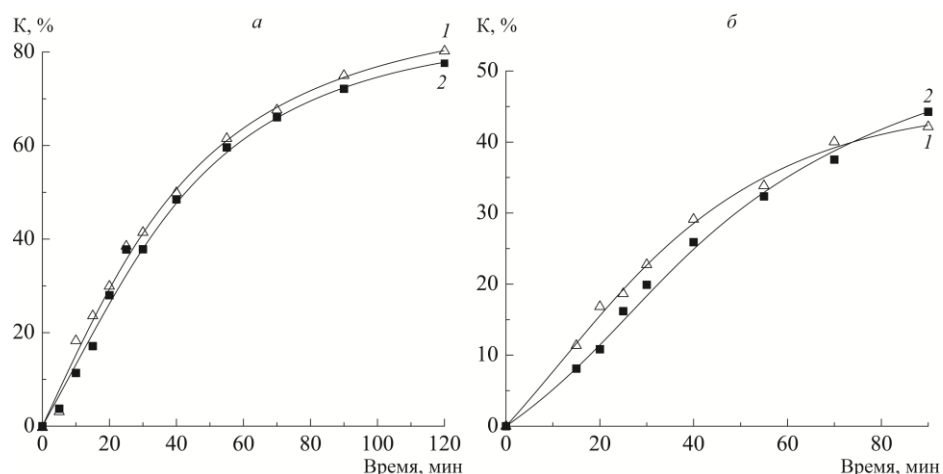


Рисунок 44 – Зависимость конверсии $C_{12}E_6M$ (1) и ДДМА (2) от времени при их сополимеризации в БАЦ (а) и ТГФ (б). Условия: 80 °С, $\sum[M]_0 = 40$ % (масс.), $[C_{12}E_6M]_0:[ДДМА]_0 = 20:80$ мол.

Кроме неконтролируемой полимеризации, для синтеза молекулярных щеток типа МЦ-II была использована также контролируемая радикальная сополимеризация в режиме обратимой передачи цепи по механизму присоединения – фрагментации (RAFT). С учетом литературных данных [287, 288] в качестве инициатора был использован АИБН, в качестве агента обратимой передачи цепи – ЦДК (см. формулу в разделе 2.2.6). Предварительные опыты показали, что в толуольных растворах при температуре 70 °С и мольных соотношениях мономеров, агента обратимой передачи цепи и инициатора $[M]:[ЦДК]:[I]$, равных 600:4:1 и 400:4:1, гомополимеризация ДД(М)А или его сополимеризация с АОЭГМ практически не протекает. При использовании соотношений 200:4:(1-2) достигаются достаточно высокие конверсии мономеров (50-85 %).

В таблице 24 представлены условия экспериментов и характеристики полученных полимеров, на рисунке 45 – примеры изменения молекулярно-массовых характеристик сополимеров в ходе контролируемой полимеризации. Близкое к линейному увеличение молекулярных масс с ростом конверсии и низкие значения коэффициентов полидисперсности полученных сополимеров

(1,2-1,3) являются подтверждениями протекания радикальной полимеризации в контролируемом режиме.

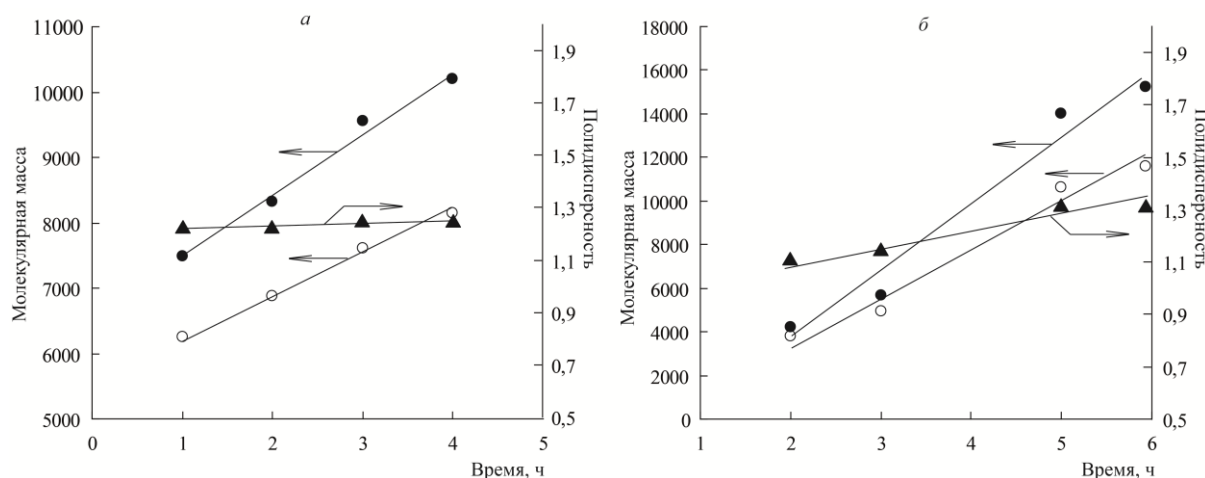


Рисунок 45 – Изменение молекулярно-массовых характеристик сополимеров ДДА и C₁₂E₉M в ходе RAFT-полимеризации в толуоле при начальных мольных соотношениях мономеров 20:80 (а) и 80:20 (б). Обозначения: M_w (●), M_n (○), P (▲). Условия экспериментов – см. таблицу 24.

Таблица 24 – Основные условия RAFT-сополимеризации A(M)A (M_1) и АОЭГМ (M_2) в толуоле, достигнутые конверсии мономеров, составы и молекулярно-массовые характеристики сополимеров

№	M_1	M_2	$M_1:M_2$ (мол.)	$[M]:[ЦДК]:[I]$	К, %	$m_1:m_2$ (мол.)	M_w	M_n	P
1	ДДМА	-	-	200:4:1,5	52,1	-	9900	12000	1,21
2	ДДМА	C ₁₂ E ₆ M	50:50	200:4:1,5	69,0	38:62	24500	30000	1,22
3	ДДМА	C ₁₂ E ₆ M	80:20	200:4:1	58,5	70:30	18700	22900	1,22
4	ДДМА	C ₁₂ E ₆ M	20:80	200:4:1	83,5	14:86	24100	30500	1,26
5	ДДА	C ₁₂ E ₉ M	80:20	200:4:2	81,3	-*	12200	15700	1,28
6	ДДА	C ₁₂ E ₉ M	50:50	200:4:1	52,3	52:48	18400	24000	1,30
7	ДДА	C ₁₂ E ₉ M	20:80	200:4:1,5	24,6	-*	8000	10100	1,26

* Состав сополимеров не определялся

3.2.2 Свойства сополимеров додецил(мет)акрилата и алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов в растворах

Известно [289, 290], что амфифильные молекулярные щетки на основе гомополимеров МОЭГМ в водных растворах могут образовывать, в зависимости от различных факторов, моно- или мультимолекулярные мицеллы, ядра которых сформированы гидрофобными основными углеродными цепями, а внешние оболочки – гидрофильными боковыми олигоэтиленгликолевыми цепочками. В сополимерах МОЭГМ с высшими алкил(мет)акрилатами или высшими АОЭГМ длинные алкильные группы, содержащиеся в боковых цепочках макромолекул, также стремятся включиться в гидрофобные ядра мицелл [3, 5, 9, 287]. В случае (со)полимеров МОЭГМ, не содержащих звенья высших АОЭГМ, в водных растворах формируются классические («звездообразные») полимерные мицеллы. Такой тип мицелл должны образовывать исследуемые статистические сополимеры МОЭГМ и высших алкил(мет)акрилатов (молекулярные щетки типа МЩ-I), см. рисунок 46а. Для водорастворимых сополимеров высших АОЭГМ, гидрофильные олигоэтиленгликолевые фрагменты которых размещены между основной гидрофобной цепочкой и гидрофобными концевыми алкильными группами, в водных растворах гидрофильные фрагменты обоими концами связаны с гидрофобным ядром мицеллы, и такие мицеллы получили название «цветочных» («flower micelle»), см. рисунок 46б [3, 9, 291].

По строению высшие АОЭГМ (и звенья полимеров на их основе) достаточно близки к таким распространенным неионогенным ПАВ, как оксиэтилированные высшие жирные спирты. Известно, что в малополярных органических растворителях такие ПАВ способны к образованию обратных мицелл и более развитых ассоциативных структур с гидрофильной «сердцевинкой» [292, 293]. Для гомополимеров олиго(этиленгликоль)метакрилатов и их сополимеров с алкил(мет)акрилатами также сообщается о способности образовывать в углеводородных средах обратные мицеллы [290, 294].

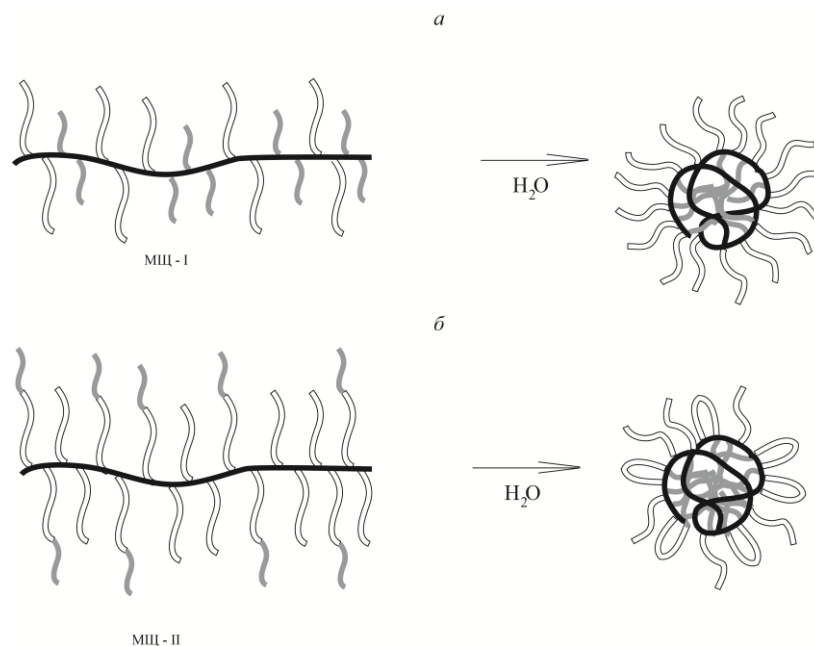


Рисунок 46 – Образование в водных растворах «звездообразных» мицелл сополимерами МОЭГМ-ДДМА (*a*) и «цветочных» мицелл сополимерами МОЭГМ-высший АОЭГМ (*б*).

В данном разделе описано влияние строения сополимеров низших или высших АОЭГМ с ДДМА (или ДДА) на их растворимость и поведение в воде и органических растворителях разной полярности. В таблице 25 представлены составы и молекулярно-массовые характеристики использованных полимеров на основе ДДМА.

Таблица 25 – Составы исходных мономерных смесей, конверсии сомономеров, составы и молекулярно-массовые характеристики полученных сополимеров ДДМА (M_1) и АОЭГМ (M_2), для которых исследовались растворные свойства

№	M_2	$M_1:M_2$	$K, \%$	$m_1:m_2$	M_n	M_w	P
1	-	100:0	92,5	-	38300	168900	4,41
2	C_1E_7M	83:17	92,2	83:17	24100	57700	2,39
3	C_1E_7M	30:70	—	—	34800	21400	1,62
4	$C_1E_{11}M$	80:20	87,9	81:19	9800	17900	1,83
5	$C_1E_{11}M$	75:25	88,9	76:24	9500	13200	1,39
6	$C_1E_{11}M$	70:30	88,5	71:29	2500	6100	2,46
7	$C_1E_{11}M$	60:40	88,5	61:39	2200	5400	2,44
8	$C_1E_{11}M$	50:50	82,3	51:49	2400	3600	1,52

Продолжение таблицы 25 – Составы исходных мономерных смесей, конверсии сомономеров, составы и молекулярно-массовые характеристики полученных сополимеров ДДМА (M_1) и АОЭГМ (M_2), для которых исследовались растворные свойства

№	M_2	$M_1:M_2$	$K, \%$	$m_1:m_2$	M_n	M_w	P
9	$C_{12}E_3M$	80:20	93,6	80:20	42200	184900	4,38
10	$C_{12}E_6M$	95:5	78,2	95:5	30000	103000	3,43
11	$C_{12}E_6M$	80:20	83,7	80:20	42000	116000	2,76
12	$C_{12}E_6M$	70:30	98,2	70:30	18600	29900	1,61
13	$C_{12}E_6M$	50:50	81,1	49:51	19000	30000	1,58
14	$C_{12}E_6M$	30:70	42,3	29:71	12000	17000	1,42
15	$C_{12}E_9M$	80:20	60,9	80:20	13000	18000	1,38
16	$C_{12}E_9M$	30:70	82,8	29:71	48700	55300	1,13

Поскольку составы полученных сополимеров были близки к составам исходных мономерных смесей, то в данном разделе для упрощения восприятия для сополимеров указаны начальные соотношения мономеров в исходных мономерных смесях.

Синтезированные молекулярные щетки типа МЩ-1 на основе макромономеров C_1E_7M и $C_1E_{11}M$ при содержании звеньев олиго(этиленгликоль)метакрилата 30 % (мол.) и более растворялись в воде, ацетонитриле, ацетоне и были нерастворимы в *n*-гексане (таблица 26). В бинарной системе вода-толуол наличие сополимеров $C_1E_{11}M$ в обеих фазах было зафиксировано при содержании гидрофильных звеньев 25-40 % (мол.), причем переход молекулярной щетки в водную фазу скачкообразно повышался в интервале содержания таких звеньев 25-30 % (рисунок 47).

Таблица 26 – Растворимость сополимеров ДДМА и МОЭГМ (M_2) в растворителях различной полярности и в бинарной системе вода-толуол

МОЭГМ	M_2 , % мол.	Вода	Ацетонитрил	Ацетон	н-Гексан	Распределение в бинарной системе, %	
						Вода	Толуол
$C_1E_{11}M$	50	+	+	+	-	100,0	0
$C_1E_{11}M$	40	+	+	+	-	97,8	2,2
$C_1E_{11}M$	30	+	+	+	-	89,7	10,3
$C_1E_{11}M$	25	-	+	+	+	0,9	99,1
$C_1E_{11}M$	20	-	+	+	+	0	100,0
C_1E_7M	80	+	+	+	-	100,0	0
C_1E_7M	70	+	+	+	-	100,0	0
C_1E_7M	17	-	+	+	+	0	100,0

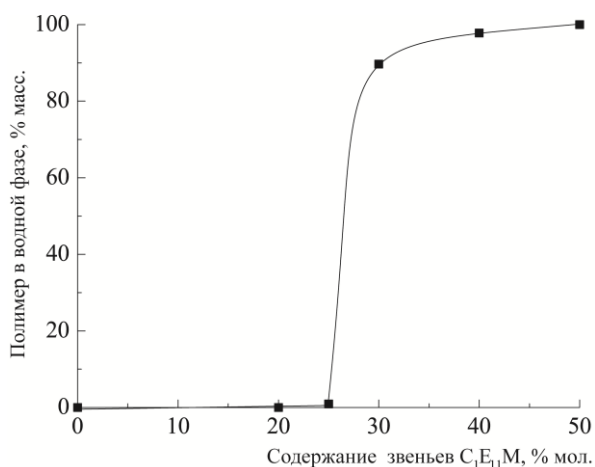


Рисунок 47 – Влияние содержания звеньев МОЭГМ на долю сополимеров ДДМА- $C_1E_{11}M$, перешедших в водную фазу в смесях воды и толуола.

Все синтезированные молекулярные щетки типа МЩ-2 (образцы сополимеров $C_{12}E_9M$ или $C_{12}E_6M$ с ДДМА или ДДА) не растворялись в воде, ацетонитриле и были растворимы в *n*-гексане, толуоле, ТГФ, 1,4-диоксане, *n*-октаноле. В ацетоне оказались растворимы лишь сополимеры, содержащие не менее 50 % (мол.) звеньев АОЭГМ. Далее были исследованы особенности поведения молекулярных щеток такого типа в органических растворителях.

Известно (см., например, работу по исследованию ассоциации МОЭГМ [278]), что изменение структуры макромолекулярных ассоциатов в растворах

часто сопровождается переломами изотерм вязкости (вязкостно-концентрационных зависимостей). На рисунке 48 показаны полученные для гептановых растворов полимеров изотермы кинематической вязкости, которые представляли собой линейные зависимости как для сополимеров высших АОЭГМ с ДДМА (кр. 2-5), так и для гомополимера ДДМА (кр. 1). Таким образом, данный метод не показал образование или изменение структуры макромолекулярных ассоциатов в растворах

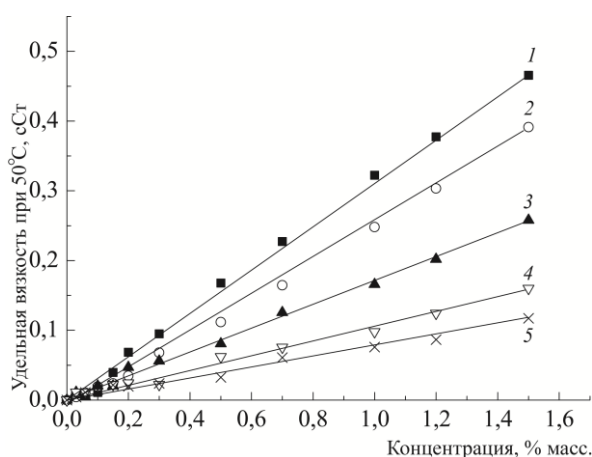


Рисунок 48 – Зависимости удельной вязкости от концентрации для растворов в гептане (50 °C) полиДДМА (кр. 1), сополимеров C₁₂E₆M-ДДМА (20:80, кр. 2), C₁₂E₆M-ДДМА (70:30, кр. 5), C₁₂E₉M-ДДМА (20:80, кр. 3), C₁₂E₉M-ДДМА (70:30, кр. 4).

Однако для амфифильных полимеров, способных в растворах к образованию мицелл, значения ККМ часто являются очень низкими, причем при отсутствии точных данных о структуре образующихся макромолекулярных структур нередко говорят об определении не ККМ, а критической концентрации агрегатообразования (ККА) [295, 296]. Для исследования низкоконтрированных растворов молекулярных щеток был использован более чувствительный, чем вискозиметрия, метод измерения динамического рассеяния света. Примеры полученных зависимостей интенсивности рассеяния света от концентрации полимеров в *n*-гептане представлены на рисунках 49 и 50. На первом из них показаны линейные зависимости, которые были получены для

гомополимера ДДМА и сополимера с небольшим (20 % мол.) содержанием звеньев $C_{12}E_3M$ (т.е. имеющих очень короткий гидрофильный спейсер).

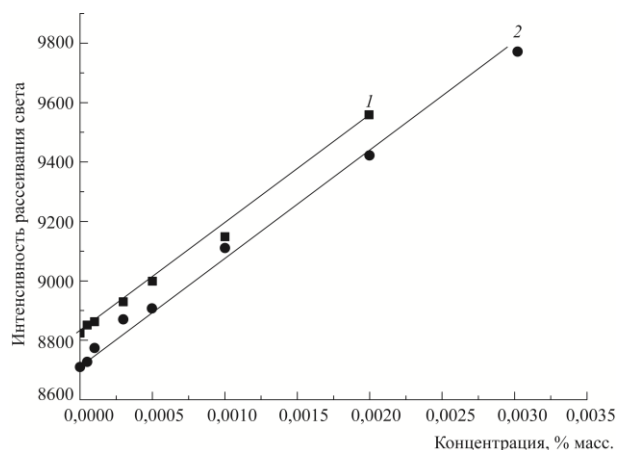


Рисунок 49 – Зависимость интенсивности рассеяния света от концентрации гомополимера ДДМА (кр. 1) и сополимера ДДМА- $C_{12}E_3M$ (80:20, кр. 2) в гептане.

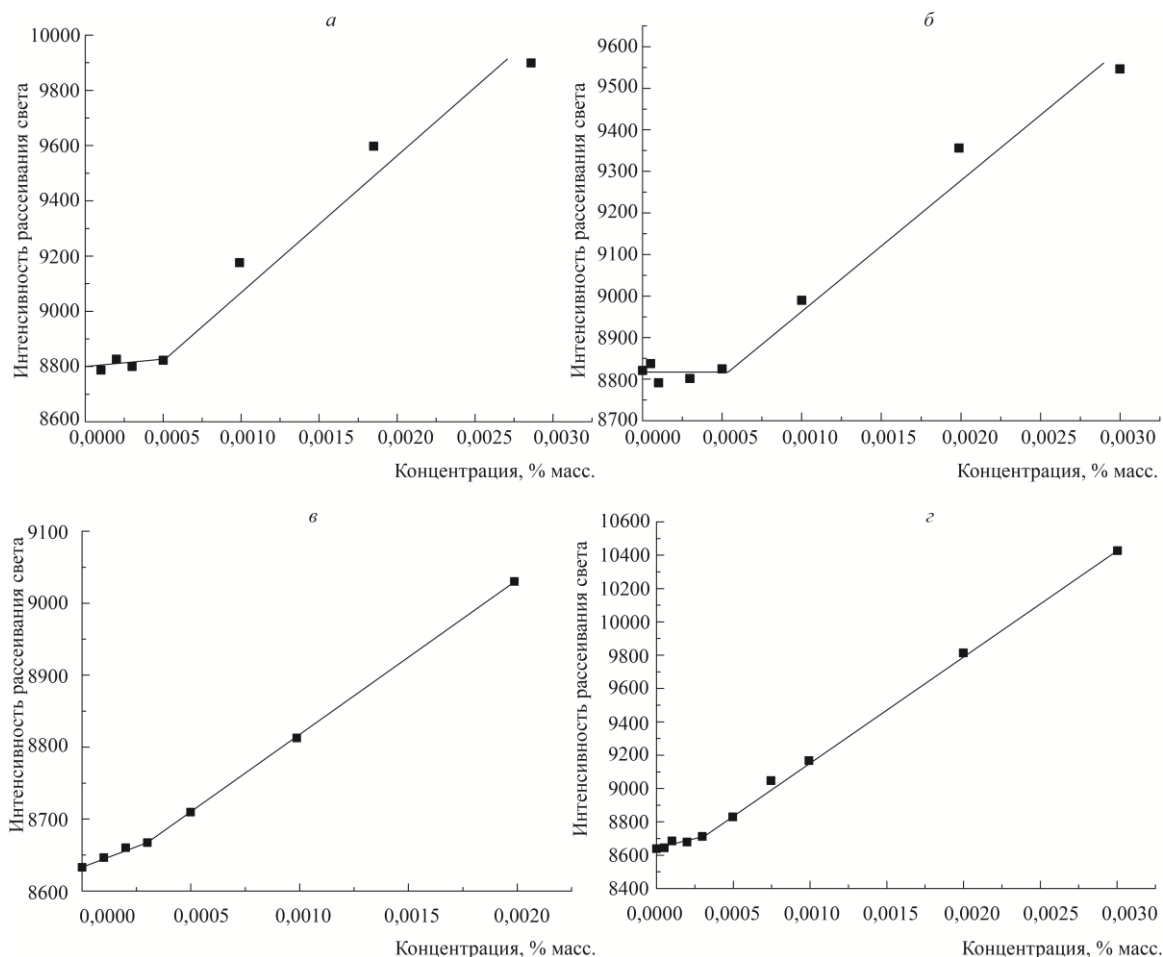


Рисунок 50 – Зависимости интенсивности рассеяния света от концентрации для гептановых растворов сополимеров ДДМА- $C_{12}E_6M$ (80:20, а), ДДМА- $C_{12}E_9M$ (80:20, б); ДДМА- $C_{12}E_6M$ (70:30, в); ДДМА- $C_{12}E_6M$ (30:70, г).

На втором рисунке показано наличие изломов на изотермах светорассеяния растворов сополимеров, содержащих 30-70 % (мол.) звеньев АОЭГМ с гидрофильными спейсерами из 6-9 оксиэтильных групп. Такие изломы соответствуют ККА 0,0003-0,0005 % (масс.). При этом следует отметить, что зафиксированные изменения интенсивности рассеяния света были на границе точности работы прибора, но вид зависимостей повторялся при многократном воспроизведении и усреднении данных.

Таблица 27 – Гидродинамические размеры (R_h) макромолекулярных образований сополимеров ДДМА и АОЭГМ в органических растворителях

АОЭГМ (% мол.)	Растворитель	С, % масс.	R_h , нм		
			25 °С	50 °С	75 °С
-*	<i>n</i> -гептан	0,50	10,2	10,0	9,5
C ₁₂ E ₃ M (20)	<i>n</i> -гептан	0,50	7,8	7,6	7,2
C ₁₂ E ₆ M (20)	ТГФ	0,50	13,0	12,7	-
C ₁₂ E ₆ M (20)	<i>n</i> -гептан	0,25	13,4	13,1	12,4
C ₁₂ E ₆ M (30)	<i>n</i> -гептан	0,25	8,3	7,6	7,5
C ₁₂ E ₆ M (50)	<i>n</i> -гептан	0,25	9,5	9,4	9,1
C ₁₂ E ₆ M (65)	<i>n</i> -гептан	0,25	8,3	7,6	7,5
C ₁₂ E ₉ M (20)	<i>n</i> -гептан	0,25	10,0	9,8	9,3
C ₁₂ E ₉ M (20)	1,4-диоксан	0,50	9,6	9,1	9,4
C ₁₂ E ₉ M (20)	ТГФ	0,50	8,8	8,5	-
C ₁₂ E ₉ M (20)	<i>n</i> -октанол	0,50	7,3	9,3	10,2

* Гомополимер ДДМА

Методом светорассеяния были также определены гидродинамические радиусы макромолекул (или их агрегатов) в мало- и среднеполярных органических растворителях (таблица 27). Были использованы растворители со следующими значениями показателя диэлектрической проницаемости (ϵ) – 1,9 (*n*-гептан), 2,2 (1,4-диоксан), 7,6 (ТГФ) и 10,3 (*n*-октанол). Из полученных результатов следует, что для образца молекулярной щетки типа МЩ-II (сополимера ДДМА-C₁₂E₉M с долей звеньев АОЭГМ 20 % мол.)

гидродинамические размеры при температуре 25 °С монотонно снижаются по мере увеличения диэлектрической проницаемости растворителей (рисунок 51). Для растворов молекулярных щеток в *n*-гептане и ТГФ при повышении температуры в ряду 25-50-75 °С значения R_h снижаются, в *n*-октаноле – напротив, увеличиваются, а в 1,4-диоксане определенная тенденция не проявилась. В результате при температуре 50-75 °С отличия в размерах макромолекул снижаются.

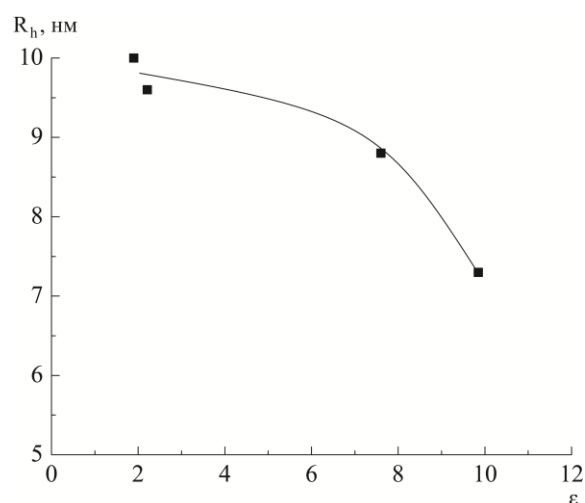


Рисунок 51 – Влияние диэлектрической проницаемости растворителей (ϵ) на гидродинамические размеры (R_h , nm) макромолекулярных образований сополимера ДДМА- $C_{12}E_9M$ (80:20 мол.).

Но в целом, представленные данные указывают на то, что в исследуемых условиях сополимеры ДДМА и АОЭГМ не претерпевают значительных конформационных изменений при варьировании малополярных растворителей или температуры. Не выявлено принципиальных различий и при варьировании длины олигоэтиленгликолевых фрагментов (от 3 до 9 оксиэтильных звеньев) в звеньях АОЭГМ и содержания этих звеньев (0-50 % мол.).

Для молекулярных щеток типа МЩ-I было исследовано поведение в водных растворах. ККМ полимеров в водных растворах определяли с использованием зависимости соотношения интенсивностей первой (I_1 , ~ 373 nm) и третьей (I_3 , ~ 384 nm) колебательных полос излучения пирена, применяемого в качестве зонда-флюорофора, от концентрации полимера. Значение ККМ определяли как

концентрацию, при которой соотношение I_1/I_3 начинает уменьшаться (см. разд. 2.3.10). Пример полученной зависимости представлен на рисунке 52.

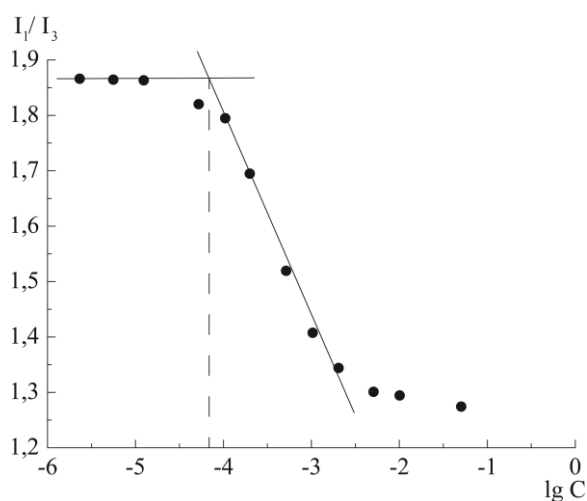


Рисунок 52 – Пример определения ККМ для водного раствора сополимера ДДМА-С₁Е₁₁М (50:50 мол.).

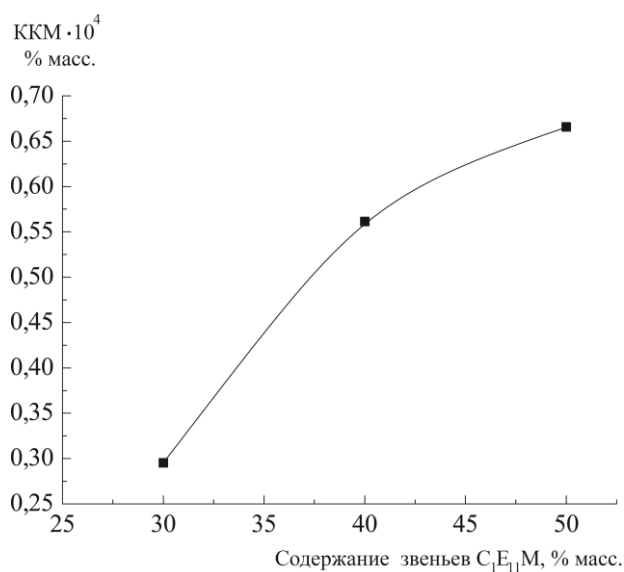


Рисунок 53 – Зависимость значений ККМ сополимеров ДДМА-С₁Е₁₁М в водных растворах от содержания звеньев МОЭГМ.

Для сополимеров ДДМА и С₁Е₁₁М показано (рисунок 53), что значения ККМ значительно (более чем в 2 раза) снижаются при уменьшении доли звеньев МОЭГМ с 50 до 30 % (мол.). Следует отметить, что сополимер, содержащий 20 % (мол.) таких звеньев, становился водонерастворимым. Указанные водорастворимые молекулярные щетки проявили в воде термочувствительные

свойства – в определенных (узких) температурных интервалах они подвергались обратимым фазовым переходам, переходя из растворимого состояния в нерастворимое или обратно. Это легко фиксируется с помощью построения кривых зависимостей светопропускания от температуры (см. примеры на рисунке 54). Найденные температуры фазовых переходов (ТФП) для сополимеров ДДМА и МОЭГМ хорошо коррелируются с долей звеньев ДДМА (или МОЭГМ), см. рисунок 55 (кривая 1 построена на основе литературных данных [291]). Из этого рисунка также следует, что значения ТФП можно регулировать также длиной олигоэтиленгликолевых фрагментов в звеньях МОЭГМ. Например, при доле таких звеньев 50 % (мол.) значение ТФП составляет 60 °С в случае использования $C_{12}E_{8,5}M$ и 80 °С при использовании $C_{12}E_{11}M$.

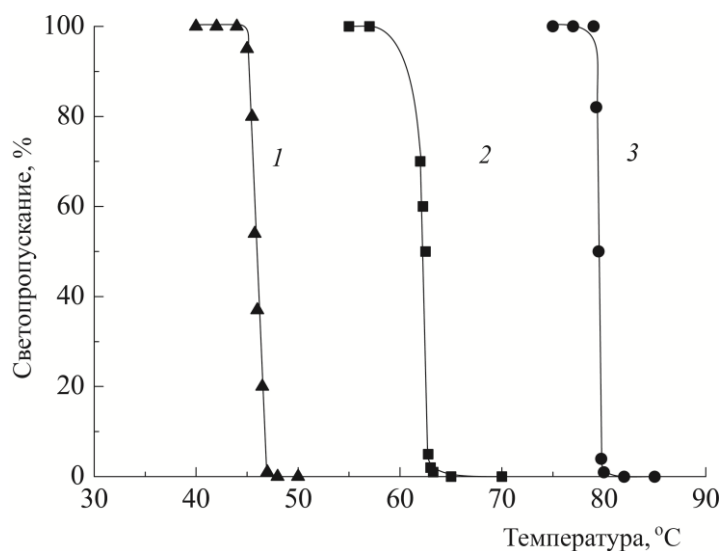


Рисунок 54 – Кривые светопропускания водных растворов на примерах сополимеров $C_{12}E_{11}M$ и ДДМА при соотношениях звеньев 50:50 (1), 40:60 (2), 30:70 (3).

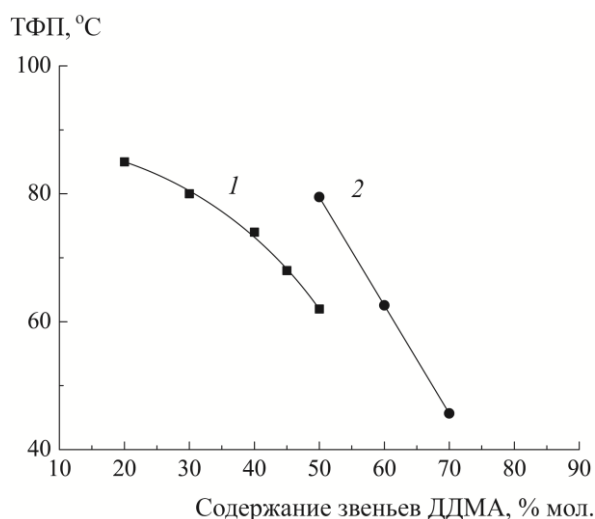


Рисунок 55 – Зависимости значений ТФП в водных растворах от состава сополимеров ДДМА-С₁Е_{8,5}М (1) и ДДМА-С₁Е₁₁М (2). Концентрация полимеров 0,4 % (масс.).

Кроме молекулярных щеток типа МЦ-I водорастворимыми являются и другие полиметакриловые молекулярные щетки, боковые цепочки которых также состоят из ОЭГ- и *n*-додецильных блоков – это изученные в последние годы в ряде работ сополимеры МОЭГМ и высших АОЭГМ. Такие полимеры тоже являются термочувствительными, и использование их для сравнения с сополимерами ДДМА-МОЭГМ позволяет оценить еще один фактор (кроме длины ОЭГ-цепочки и соотношения олигоэтиленгликолевых и *n*-додецильных блоков). Таким фактором является расположение ОЭГ-цепочек в боковых цепочках молекулярных щеток – в виде гидрофильных спейсеров (как в звеньях высших АОЭГМ) или не связанных с одной стороны цепочек (как в звеньях МОЭГМ).

Для того чтобы исключить влияние первых двух факторов, были построены зависимости ТФП от массовой доли ОЭГ-цепочек относительно всех боковых цепочек макромолекул (см. рисунок 56).

Наряду с полученными экспериментальными данными для сополимеров ДДМА-С₁Е₁₁М, для построения зависимостей использовались также опубликованные ранее результаты для следующих сополимеров: ДДМА-С₁Е_{8,5}М [9, 291], С₁₂Е₁₀М-С₁Е_{8,5}М [9], С₁₂Е₉М-С₁Е₇М. При этом все экспериментальные

точки на рисунке 56 разделились на две зависимости – тренд 1 объединил все сополимеры типа ДДМА-МОЭГМ, а тренд 2 – все сополимеры типа высший АОЭГМ-МОЭГМ.

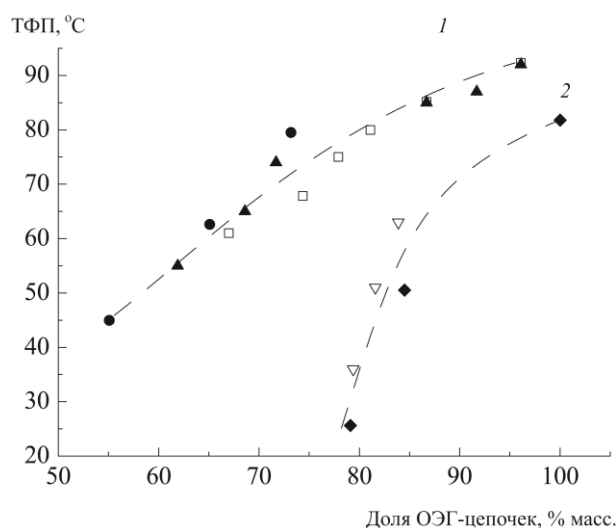


Рисунок 56 – Зависимость ТФП от массовой доли ОЭГ-цепочек относительно всех боковых цепочек макромолекул молекулярных щеток: ДДМА- $C_{12}E_{8,5}M$ (□ и ▲), ДДМА- $C_{12}E_{11}M$ (●), $C_{12}E_{10}M$ - $C_{12}E_{8,5}M$ (▽) и $C_{12}E_9M$ - $C_{12}E_7M$ (◆).

Оказалось, что спейсерный (мостичный) вариант расположения ОЭГ-цепочек в макромолекулах приводит к значительному снижению значений ТФП по сравнению с моносвязанным вариантом (при одинаковой общей доле этокси-групп). Причем наибольшая разница наблюдается при содержании ОЭГ-цепочек 78-85 % (масс.). Соплимеры высших АОЭГМ и МОЭГМ имеют ТФП более 20 °C при массовой доле ОЭГ-цепочек более 75 %. Соплимеры ДДМА-МОЭГМ сохраняют растворимость в воде при гораздо большей массовой доле гидрофобных углеводородных цепочек. Кроме того, такие сополимеры имеют на рисунке 56 гораздо более пологую зависимость, что облегчает получение полимеров с заданными значениями ТФП.

Поскольку синтезированные и исследуемые молекулярные щетки типов I и II являются ярко выраженными амфифильными полимерами, то они потенциально способны к проявлению ПАВ-свойств. Для сравнительной оценки этих свойств как органорастворимых, так и водорастворимых молекулярных

щеток, были использованы изотермы межфазного натяжения на границе раздела смесей *n*-гексан-вода (полученные при варьировании количества введенных полимеров). Изотермы представлены на рисунках 57 и 58. Первый из них позволяет оценить влияние содержания звеньев $C_{12}E_6M$ в сополимерах этого мономера с ДДМА. Введение в гомополимер ДДМА 20 % (мол.) указанных звеньев и повышение их доли с 20 до 30 и далее до 50 % (мол.) приводит к последовательному снижению межфазного натяжения. Но повышение этого содержания до 70 % приводит уже к понижению межфазной активности. Следовательно, близкое к эквимольному соотношение гидрофильных и гидрофобных звеньев является предпочтительным для усиления ПАВ-свойств сополимеров ДДМА и $C_{12}E_6M$, что в наглядной форме показано на рисунке 56 б.

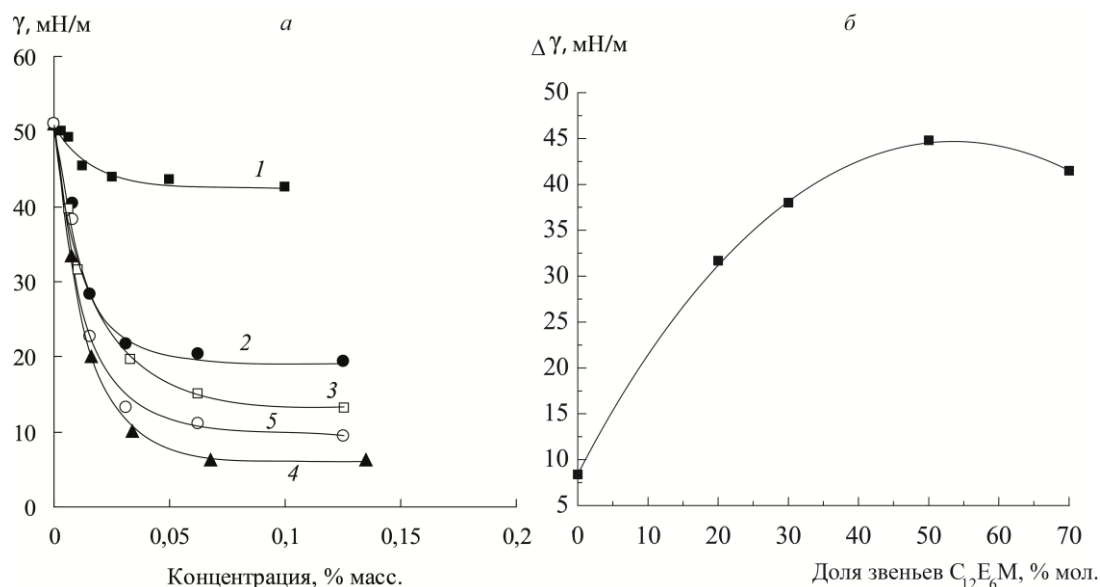


Рисунок 57 – Изотермы межфазного натяжения (γ , рис. а) и величина снижения этого показателя ($\Delta\gamma$, рис. б) в системе вода-гексан (25 °С) в присутствии молекулярных щеток типа II – влияние содержания звеньев $C_{12}E_6M$ в сополимерах: полиДДМА (1), сополимерах ДДМА- $C_{12}E_6M$ (80:20) (2), ДДМА- $C_{12}E_6M$ (70:30) (3), ДДМА- $C_{12}E_6M$ (50:50) (4), ДДМА- $C_{12}E_6M$ (30:70) (5).

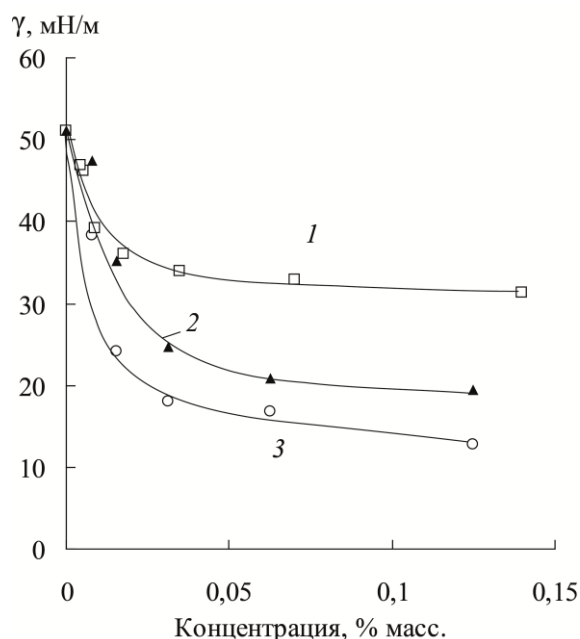


Рисунок 58 – Изотермы межфазного натяжения (γ) в системе вода-гексан (25 °С) в присутствии сополимеров ДДМА-С₁₂Е₃М (30:70) (1), ДДМА-С₁Е₇М (80:20) (2), ДДМА-С₁₂Е₉М (80:20) (3).

Данные, показанные на рисунках 57 и 58, позволяют также сравнить ПАВ-свойства сополимеров разного состава – например, по значениям снижения межфазного натяжения ($\Delta\gamma$) при концентрации полимеров 0,03 % масс. (см. таблицу 28). При одинаковых мольных соотношениях гидрофильных и гидрофобных звеньев увеличение длины гидрофильного спейсера в звеньях АОЭГМ (в ряду 3-6-9 оксиэтильных звеньев) приводит к усилению поверхностно-активных свойств (см. №1 и №2, №3 и №4 в таблице 28). Интересно, что при таком же мольном соотношении звеньев замена концевой углеводородного радикала в звене АОЭГМ с С₁₂ (С₁₂Е₉М) на С₁ (С₁Е₇М) несколько снизила межфазную активность (см. №4 и №6 в таблице 28).

Таблица 28 – Степень снижения межфазного натяжения сополимерами разного состава на границе раздела фаз системы вода-гексан (концентрация полимеров 0,03 % масс.)

№	АОЭГМ	ДДМА : АОЭГМ (мол.)	Массовая доля ОЭГ-цепочек*	$\Delta\gamma$, мН/м
1	C ₁₂ E ₃ M	30:70	35,0	19,6
2	C ₁₂ E ₆ M	30:70	52,6	41,5
3	C ₁₂ E ₆ M	80:20	31,7	31,7
4	C ₁₂ E ₉ M	80:20	34,9	38,3
5	C ₁₂ E ₆ M	70:30	33,2	38,0
6	C ₁ E ₇ M	80:20	28,8	31,7

* Относительно всей массы боковых цепочек

Таким образом, сополимеры ДДМА и АОЭГМ обладают ярко выраженными ПАВ-свойствами, и полученные данные позволяют прогнозировать тенденции усиления или ослабления этих свойств при изменении строения и содержания звеньев АОЭГМ. В целом, описанные в разд. 3.2.2 результаты создают основу для регулирования поведения в растворах или гетерофазных смесях вода-углеводород молекулярных щеток, получаемых на основе высших алкил(мет)акрилатов и МОЭГМ или высших алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов.

3.3 Влияние введения amino- и олиго(этиленгликоль)содержащих фрагментов на эффективность полиалкил(мет)акрилатов в качестве присадок для нефтепродуктов

Как было показано в разделе 1.4, гомополимеры высших алкил(мет)акрилатов известны как эффективные присадки для улучшения свойств разных типов нефтепродуктов. В ряде работ сообщается о возможности повышения эффективности таких присадок в случае появления в них звеньев другой природы, в т.ч. полярных. В данном разделе впервые систематически рассмотрено влияние введения аминных и олигоэтиленгликолевых фрагментов в

полиалкил(мет)акрилаты на их действие в качестве добавок при депарафинизации масляных рафинатов, диспергаторов нефтяных масел, присадок для трубопроводной перекачки проблемных нефтей. Для этого использовались как полимеры, исследованные в разделах 3.1 и 3.2, так и другие синтезированные сополимеры высших алкил(мет)акрилатов с разработанными или промышленно выпускаемыми амино- и ОЭГ-содержащими (мет)акриловыми мономерами. Результаты исследований по данному направлению отражены в 6 статьях, опубликованных с участием автора диссертации [297-302].

3.3.1 Гомополимеры алкилакрилатов и их амино- или олиго(этиленгликоль)содержащие сополимеры в качестве присадок для низкотемпературной растворной депарафинизации масляных рафинатов

На основе анализа литературных данных по известным присадкам для депарафинизации (см. раздел 1.4.1) в качестве базового варианта полимерной добавки в данной работе был выбран полиалкилакрилат, содержащий 16-20 атомов углерода в алкильном фрагменте (полимер обозначен как П-I). Исследования проводились в двух направлениях. Первым был анализ эффективности базового полимера П-I в зависимости от вязкости и состава исходных промышленных нефтяных рафинатов (очищенных методом селективной экстракции масляных фракций) разных российских НПЗ.

По второму направлению проводилось сравнение с присадкой П-I аминоэфир-, аминокамид- и ОЭГ-содержащих сополимеров алкилакрилатов АА16-20 (их обозначения, строение и характеристики представлены на рисунке 59 и в таблице 29) в масляных рафинатах с разными характеристиками.

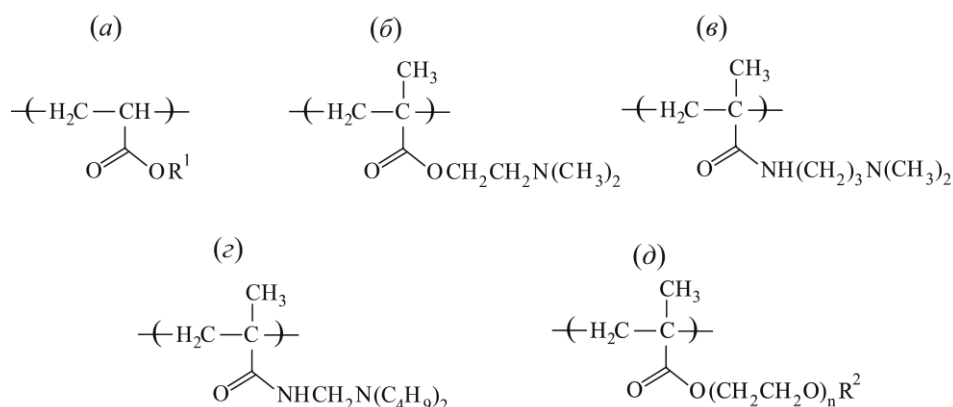


Рисунок 59 – Структуры звеньев в исследованных полимерах: (а) звенья алкилакрилатов ($R^1 = \text{C16-20}$); (б) звенья ДМАЭМ; (в) звенья ДМАПМА; (г) звенья ДБАММА; (д) звенья алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (значения n и R указаны в таблице 29 - ниже).

Таблица 29 – Обозначения и характеристики сополимеров АА16-20 (M_1) и сомономеров (M_2), использованных в качестве присадок для депарафинизации масляных рафинатов

Обозначение (со)полимера	M_2	M_2 , мол. %	M_n	M_w	P
П-I-1	—	—	39000	104000	2,7
П-II-1	ДМАЭМ	5	20000	40000	2,0
П-II-2	ДМАЭМ	10	19000	33000	1,7
П-III-1	ДМАПМА	10	4000	8000	2,0
П-IV-1	ДБАММА	8	19000	44000	2,3
П-IV-2	ДБАММА	15	14200	31500	2,2
П-IV-3	ДБАММА	30	15000	31000	2,1
П-V-1	$\text{C}_{11}\text{E}_{11}\text{M}$	10	28000	44000	1,6
П-V-2	$\text{C}_{11}\text{E}_{17}\text{M}$	20	10000	12000	1,2
П-V-3	$\text{C}_{11}\text{E}_{23}\text{M}$	5	18000	30000	1,7
П-V-4	$\text{C}_{11}\text{E}_{23}\text{M}$	10	7000	10000	1,4
П-V-5	$\text{C}_{12}\text{E}_6\text{M}$	5	31000	109000	3,5
П-V-6	$\text{C}_{12}\text{E}_9\text{M}$	10	35000	56000	1,6

В ходе лабораторных экспериментов по описанной в разделе 2.3.12 методике проводилась низкотемпературная растворная депарафинизация нефтяных рафинатов в отсутствие или в присутствии полимерных добавок и определялись следующие параметры, показывающие эффективность присадок:

1. коэффициент фильтрации K_f , равный отношению времен фильтрации суспензий *n*-парафинов, полученных после стадии охлаждения в присутствии и в отсутствие присадок;

2. изменение выхода депарафинированного масла (ΔM , %) – разница полученных в присутствии и в отсутствие присадок отношений массы депарафинированного масла к массе исходного рафината;

3. разница содержания масляной фракции (ΔM_g , %) в парафиновых лепешках (гачах), полученных при депарафинизации в присутствии и в отсутствие присадок.

В таблице 30 представлены характеристики использованных исходных масляных рафинатов, а на рисунке 60 – примеры ГЖХ-хроматограмм, иллюстрирующих разные составы масел, и определенные на их основе содержания разных *n*-парафинов для рафинатов М-1 (а), имеющего наименьшую вязкость, и М-12 (б), имеющего наибольшую вязкость.

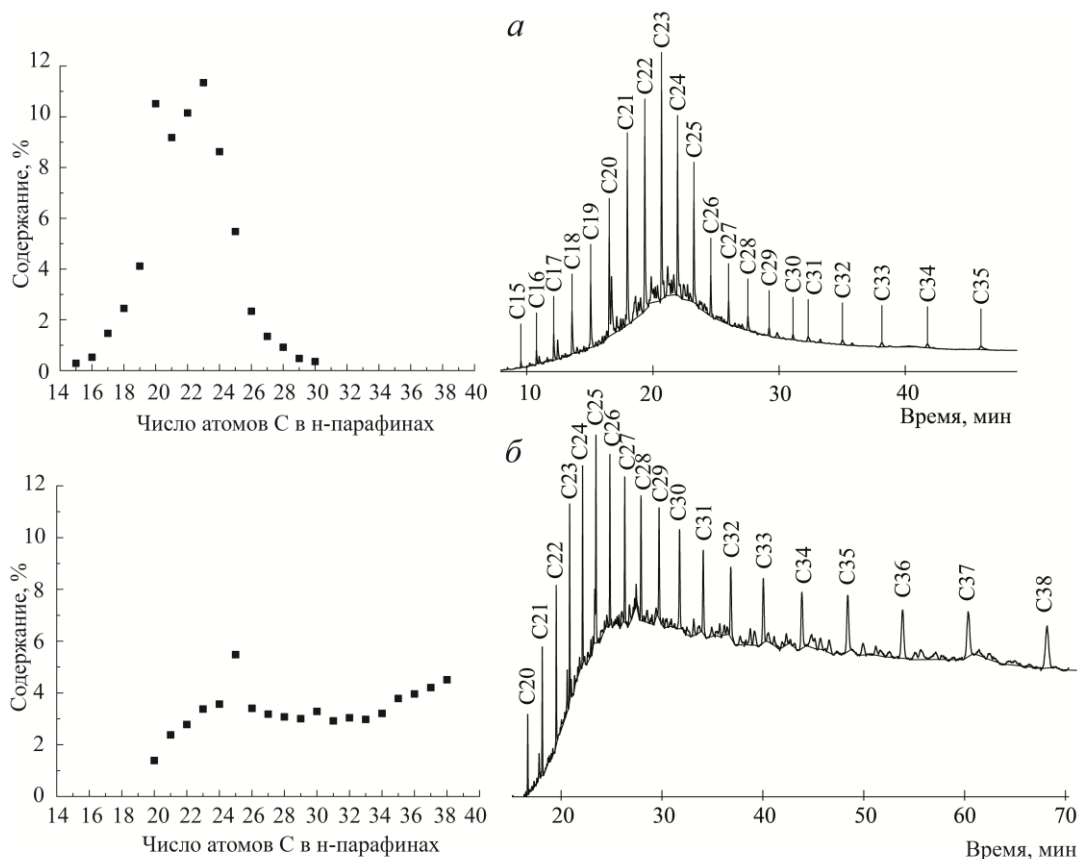


Рисунок 60 – ГЖХ-хроматограммы и углеродный состав *n*-парафинов рафинатов М-1 (а) и М-12 (б).

Таблица 30 – Обозначения, вязкости и составы исходных масляных рафинатов (расположены в порядке повышения значений v_{100} – кинематической вязкости при температуре 100 °C)

Масляный рафинат	Показатели исходного масла					
	v_{40} , мм ² /с	v_{100} , мм ² /с	$n\Pi^*$, %	ΣAU^{**} , %	TA^{***} , %	Смолы****, %
М-1	13,90	3,56	88,1	11,4	2,6	0,5
М-2	22,13	4,35	75,3	24,3	отс.	0,4
М-3	24,19	4,72	92,0	7,7	0,7	0,3
М-4	24,61	4,82	86,9	12,7	2,5	0,4
М-5	26,10	4,97	85,8	13,7	3,0	0,5
М-6	42,85	6,54	–	–	–	–
М-7	56,03	7,37	83,6	15,8	3,4	0,6
М-8	–	7,94	85,5	14,0	3,3	0,5
М-9	–	8,09	67,5	32,0	отс.	0,5
М-10	85,02	8,76	68,4	27,7	10,1	3,9
М-11	–	18,06	60,8	37,9	отс.	1,3
М-12	–	23,89	59,1	38,7	9,5	2,2

* Содержание нормальных парафинов.

** Содержание суммы ароматических углеводородов.

*** Содержание тяжелых ароматических углеводородов.

**** Асфальтены отсутствовали во всех рафинатах.

В опубликованных литературных данных при оценке эффективности полимерных присадок в качестве ключевого параметра исходных рафинатов обычно указывается кинематическая вязкость. На рисунке 61 полученные нами результаты депарафинизации в отсутствие присадок представлены в комплексе с данными по вязкости исходных масляных фракций. Рисунок показывает, что в одинаковых условиях для масел с близкими значениями v_{100} получены значительно отличающиеся выходы депарафинированного масла (BM_0), т.е. отсутствует корреляция между вязкостями и эффективностью процесса удаления высших *n*-парафинов (сразу можно отметить, что аналогичная картина наблюдалась и в экспериментах с использованием полимерных присадок).

Более того, при сравнении результатов по выходам масел, полученных для разных фракций сырья одного производителя, в ряде случаев зафиксированы

противоположные тенденции при переходе от менее вязких к более вязким рафинатам. Например, без использования присадок (рисунок 62) для масел М-4, М-8, М-12 (одного из НПЗ) значения BM_0 мало изменялись при росте вязкости, для масел М-1, М-5, М-7 (другого НПЗ) – возрастали, а в серии М-2, М-9, М-11 (третьего производителя) – снижались.

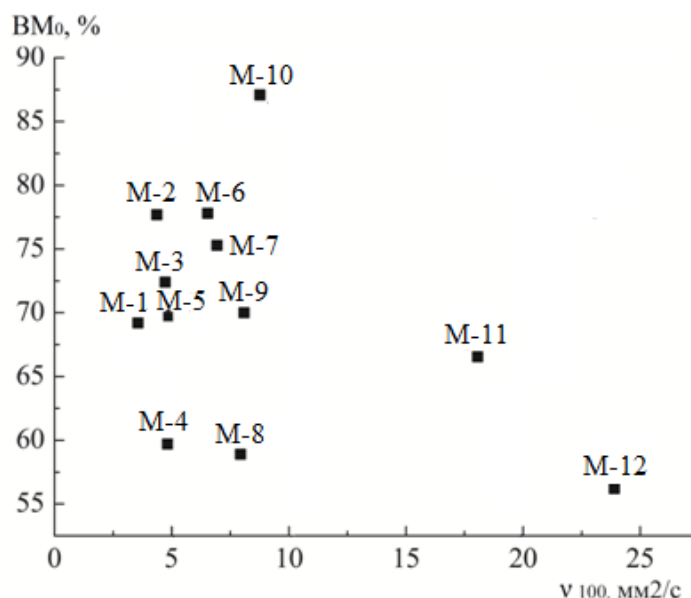


Рисунок 61 – Значения выходов депарафинированных масел (BM_0) для исходных рафинатов различной вязкости в отсутствие присадок.

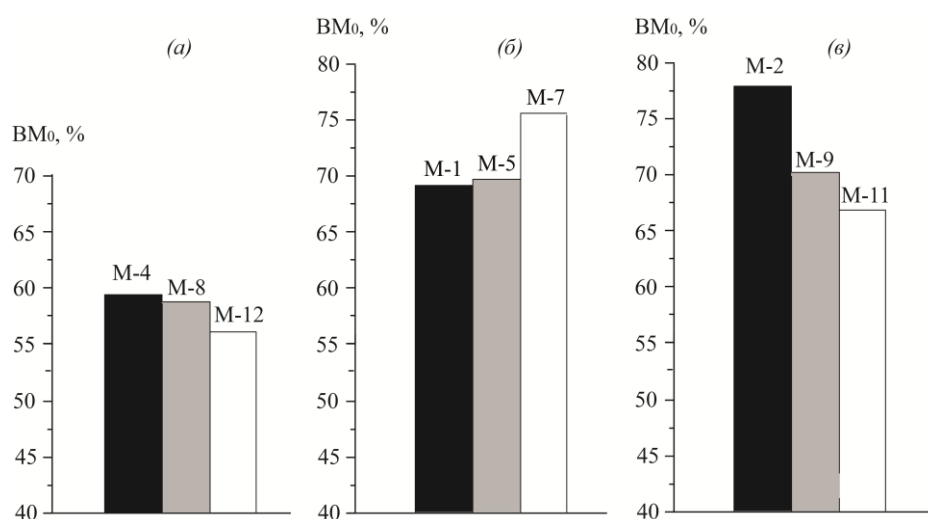


Рисунок 62 – Выходы депарафинированных масел, полученные в отсутствие присадок при использовании масляных рафинатов М-4, М-8, М-12 (а), М-1, М-5, М-7 (б) и М-2, М-9, М-11 (в).

Согласно [155], влияние вязкости рафинатов на процесс их депарафинизации не является однозначным. С одной стороны, рост вязкости масел затрудняет диффузию углеводородов к образовавшимся центрам кристаллизации, что снижает селективность кристаллообразования. Поэтому часто при использовании высоковязких остаточных рафинатов достигаются меньшие выходы депарафинированных масел. С другой стороны, при депарафинизации низковязких фракций, содержащих много *n*-парафинов, слишком большая скорость кристаллообразования также может стать негативным фактором. Это связано с тем, что в условиях очень быстрого роста кристаллов в гач вовлекается часть углеводородов с более низкой температурой кристаллизации, которые при более медленном кристаллообразовании могли бы стать компонентами депарафинированного масла.

Поэтому повышенные выходы депарафинированных масел достигаются в случае оптимизации скорости роста кристаллов, которая происходит при определенных сочетаниях вязкости и концентрации легкокристаллизующихся углеводородов, а также зависит от их строения. К указанным углеводородам, кроме высших *n*-парафинов и церезинов, относятся многие тяжелые ароматические углеводороды. Тяжелые арены рафинатов участвуют в кристаллизации, но нарушают форму растущих кристаллов и несколько замедляют их рост. В результате скорость роста может стать ближе к оптимальной, что приводит к снижению содержания некристаллизующихся углеводородов в гаче и, соответственно, повышает выход депарафинированного масла.

Иллюстрацией такого эффекта является рафинат М-10, который содержит относительно немного (по сравнению с другими исследуемыми рафинатами) нормальных парафинов и много тяжелых аренов, а также имеет «умеренную» вязкость – $\nu_{100} = 8,76 \text{ мм}^2/\text{с}$. Такое сочетание обеспечило очень высокое значение ВМ_0 – 87 %. Для рафинатов М-1, М-5, М-7, имеющих низкое содержание тяжелых аренов и большой показатель *n*П, значения ВМ_0 гораздо ниже (69-76 %), причем более высокий показатель достигнут для более вязкого рафината М-7. Для

рафинатов М-2, М-9, М-11, также содержащих мало тяжелых аренов, но имеющих более низкое содержание $n\Pi$, оптимизация роста кристаллов наблюдается, напротив, для менее вязкого рафината М-2, а наиболее вязкий рафинат М-11 в отсутствие присадки дает наименьший выход депарафинированного масла.

Для трех фракций М-4, М-8, М-12 достигнуты примерно одинаковые значения BM_0 , несмотря на высокую вязкость остаточного рафината М-12 и низкие вязкости дистиллятных рафинатов М-4 и М-8. Это можно объяснить тем, что в первом случае неблагоприятный фактор высокой вязкости частично компенсируется двумя благоприятными – пониженным содержанием $n\Pi$ и повышенным содержанием тяжелых аренов. А в рафинатах М-4 и М-8, напротив, «хорошей» вязкости противоречат высокая концентрация $n\Pi$ и низкая концентрация тяжелых ароматических углеводородов.

Таким образом, значения BM_0 зависят не только от вязкости рафинатов, но и от их состава. Это касается и депарафинизации в присутствии присадок. Полученные в присутствии присадки П-I-1 значения BM для масел М-2, М-4, М-8, М-9, М-11 и М-12 уменьшались при росте вязкости исходного рафината, а для масел М-1, М-5 и М-7 практически не изменялись (рисунок 63).

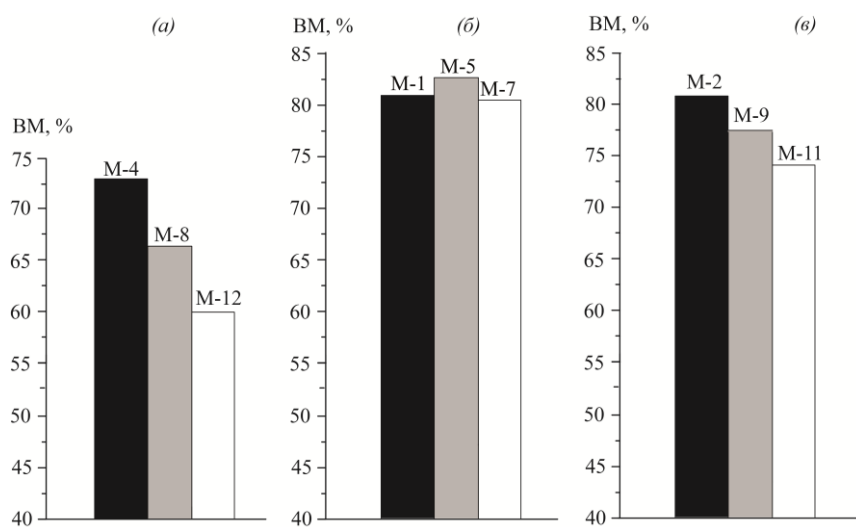


Рисунок 63 – Выходы депарафинированных масел (BM), полученных в присутствии присадки ПАА16-20 (0,1 % масс.) при использовании масляных рафинатов М-4, М-8, М-12 (а), М-1, М-5, М-7 (б) и М-2, М-9, М-11 (в).

Логично предположить, что введение способной к сокристаллизации присадки должно давать более высокий эффект в тех случаях, когда полимер будет снижать слишком высокую скорость образования кристаллов, приближая ее к оптимальной. А в тех случаях, когда высокий выход масел достигается и в отсутствие присадки или скорость депарафинизации низка из-за очень высокой вязкости масла, эффективность введения присадки должна снижаться. Полученные результаты (которые в обобщенном виде представлены в таблице 31) соответствуют такому предположению.

Оптимизация роста кристаллов и упорядочивание их структуры приводит не только к повышению выхода депарафинированных масел, но и к улучшению таких важных параметров процесса, как скорость фильтрации образующегося гача и содержание в нем масляных компонентов, имеющих пониженную температуру кристаллизации, но вовлекаемых в гач в случае быстрого и малоупорядоченного роста кристаллов. Данные таблицы 31 показывают, что введение присадки П-I-1 позволяет значительно (в 2,4-15,6 раз) увеличить скорость фильтрации парафиновой лепешки и на 8-29 % снизить содержание в ней низкозастывающих масляных компонентов.

Таблица 31 – Показатели эффективности присадки П-I-1 в различных масляных рафинатах

Масляный рафинат	ВМ ₀ , %	ВМ %	К _ф	ΔМ _г , %
М-1	69,2	81,3	3,3	20,8
М-2	77,7	81,3	2,7	—
М-3	72,4	77,8	5,1	21,8
М-4	59,7	72,2	15,6	19,0
М-5	69,8	82,4	12,2	29,3
М-6	77,8	79,3	2,4	—
М-7	75,5	81,0	3,4	22,1
М-8	58,9	66,7	3,0	18,1
М-9	70,0	77,4	4,3	—
М-10	87,1	90,8	4,5	17,5
М-11	66,5	74,1	1,4	—
М-12	56,2	59,4	1,3	—

Для сравнительной оценки эффективности присадки П-I-1 для 6 исходных масляных рафинатов были получены также данные по достигаемым улучшениям процесса в присутствии широко известной промышленной поли(мет)акриловой присадки для депарафинизации марки «Viscoplex 9-303». Данные таблиц 31 и 32 показывают, что присадка П-I-1 обладает небольшим преимуществом во всех сравниваемых рафинатах.

Таблица 32 – Показатели эффективности промышленной присадки «Viscoplex 9-303» в различных масляных рафинатах

Масляный рафинат	ВМ ₀ , %	ВМ %	К _ф	ΔМ _г , %
М-2	77,7	79,6	1,8	–
М-3	72,4	75,8	2,9	8,0
М-4	59,7	62,8	5,5	4,6
М-6	77,8	80,4	2,4	–
М-8	58,9	66,6	2,5	18,0
М-10	87,8	89,7	3,1	8,8

Обобщение полученных результатов по зависимости достигаемой в присутствии присадки П-I-1 степени повышения выхода депарафинированных масел от состава рафинатов позволило разделить исходные рафинаты на 3 группы (таблица 33). В группу ΔВМ-1 вошли 3 рафината с наибольшим эффектом от введения присадки (ΔВМ более 12 %). Они сочетают небольшие значения ВМ₀ (не более 70 %) и низкие вязкости (v_{100} до 5,0 мм²/с). Группу ΔВМ-2 составили 5 рафинатов с умеренной эффективностью присадки (ΔВМ= 5-8 %). Эти исходные масла сочетают более высокие значения ВМ₀ (72-76 %) и низкие вязкости, или имеют низкие ВМ₀ (менее 72 %) при повышенной вязкости v_{100} (8-18 мм²/с). В группу ΔВМ-3 (повышение выхода депарафинированного масла менее 4 %) вошли 4 рафината с большими значениями ВМ₀ (78 % и более), или с сочетанием более низких значений ВМ₀ и очень высокой вязкости (v_{100} более 20 мм²/с).

Таблица 33 – Разделение рафинатов по повышению выхода депарафинированных масел в присутствии присадки П-I-1

Группа	Рафинат	ВМ ₀ , %	ν_{100} , мм ² /с	Δ ВМ, %
Δ ВМ-1	М-4	59,7	4,8	12,5
	М-5	69,8	5,0	12,6
	М-1	69,2	3,6	12,1
Δ ВМ-2	М-8	58,9	7,9	7,8
	М-11	66,5	18,1	7,6
	М-9	70,0	8,1	7,4
	М-3	72,4	4,7	5,4
	М-7	75,5	7,4	5,5
Δ ВМ-3	М-2	77,7	4,4	3,6
	М-12	56,2	23,8	3,2
	М-10	87,1	8,8	3,7
	М-6	77,8	6,5	1,5

Далее была проведена оценка влияния введения аминных или олигоэтиленгликолевых звеньев на эффективность полиалкилакрилатных присадок. В качестве исходного масляного сырья применялись рафинат М-1 (из группы Δ ВМ-1), рафинаты М-3 и М-9 (из группы Δ ВМ-2), рафинаты М-10 и М-6 (из группы Δ ВМ-3). В таблицах 34 и 35 представлены данные по изменению выхода депарафинированных масел из разных исходных рафинатов для амфифильных сополимеров относительно результатов, достигнутых для присадки П-I-1.

Полученные выходы депарафинированных масел и другие показатели в присутствии П-I-1 и сополимерных присадок, содержащих полярные звенья, отличались незначительно. При этом была выявлена интересная закономерность. Введение в полиалкилакрилат С16-20 от 5 до 10 % (мол.) звеньев, содержащих полярные диметиламиногруппы или олигоэтиленгликолевые цепочки с концевыми малообъемными метильными заместителями, приводило к стабильному увеличению выхода депарафинированных масел (0,2-2,9 %). В случае объемных алкильных заместителей в аминогруппе (в звеньях ДБАММА)

или на конце олигоэтиленгликолевого фрагмента (в звеньях АОЭГМ) достигаемые выходы практически во всех случаях несколько снижались.

Таблица 34 – Показатели эффективности аминосодержащих присадок в различных масляных рафинатах

Рафинат	Присадка	K_{ϕ}	ВМ, %	$\Delta ВМ, \%$	$\Delta ВМ_{доп}$	$\Delta M_{г}, \%$
М-1	–	–	69,2	–		–
	П-IV-3	–	81,4	12,2	+0,1	–
	П-IV-1	3,8	80,4	11,2	-0,9	–
М-3	–	–	72,4	–		–
	П-II-2	3,7	79,4	7,0	+1,6	18,6
М-4	–	–	59,7	–		–
	П-IV-1	8,1	70,2	10,5	-2,0	15,3
	П-IV-2	8,8	70,9	11,2	-1,3	16,2
	П-IV-3	8,8	70,7	11,0	-1,5	16,0
М-10	–	–	87,1	–	–	–
	П-II-1	5,6	91,9	4,8	+1,1	20,5
	П-II-2	3,2	93,7	6,6	+2,9	23,4
	П-III-1	4,1	91,3	4,2	+0,5	–

Таблица 35 – Показатели эффективности ОЭГ-содержащих присадок в различных масляных рафинатах

Рафинат	Присадка	K_{ϕ}	ВМ, %	$\Delta ВМ, \%$	$\Delta ВМ_{доп}$	$\Delta M_{г}, \%$
М-2	–	–	77,7	–	–	–
	П-V-5	2,2	80,9	3,2	-0,4	–
	П-V-6	1,8	80,4	2,7	-0,9	–
М-3	–	1,0	72,4	–	–	–
	П-V-2	4,1	79,5	7,1	+1,7	20,5
М-9	–	–	70,0	–	–	–
	П-V-5	1,9	77,2	7,2	-0,2	–
М-10	–	1,0	87,8	–	–	–
	П-V-1	3,4	92,0	4,2	+1,2	22,5
	П-V-2	2,3	91,0	3,2	+0,2	23,0
	П-V-4	1,5	91,7	3,9	+0,9	23,3
	П-V-3	2,6	92,4	4,6	+1,6	–
М-11	–	–	66,5	–	–	–
	П-V-5	1,3	73,3	6,8	-0,8	–

Таким образом, полиалкилакрилатная присадка П-I-1 при низкотемпературной растворной депарафинизации масляных рафинатов с разными характеристиками (вязкость, состав) проявила значительно отличающуюся эффективность. Лучшие результаты по повышению выхода депарафинированного масла, увеличению скорости фильтрации суспензии и снижению содержания остаточного масла в гаче достигнуты в таких маловязких рафинатах, для которых в отсутствие присадок выходы не превышают 70 %. Наименьший эффект от введения присадки (повышение выхода менее 4 %) получен в маслах с высокими значениями BM_0 (78 % и более) или с очень высокой вязкостью. Введение в состав сополимера 5-10 % полярных групп аминоэфирных, аминокамидных, олигоэтиленгликолевых звеньев, содержащих малообъемные алкильные заместители при полярных центрах, позволяет немного дополнительно повысить выход депарафинированного масла. При наличии высокообъемных алкильных заместителей в полярных группах сополимеров выход масла, напротив, немного снижается.

На основе комплекса проведенных исследований разработана полимерная присадка для депарафинизации масляных рафинатов Д-310, выпускаемая в опытно-промышленных масштабах (см. Приложение).

3.3.2 Влияние введения amino- и олиго(этиленгликоль)содержащих фрагментов на диспергирующие свойства полиалкил(мет)акрилатов в нефтяных маслах

Как показано в разделе 1.4.2, полимеры высших алкил(мет)акрилатов широко применяются в качестве вязкостных (загущающих) присадок для нефтяных масел. Известным способом придания таким присадкам диспергирующих свойств является введение в указанные полимеры полярных фрагментов (в основном азотсодержащих звеньев). Но описанные ранее экспериментальные данные были получены в различных условиях (и, в основном,

без получения количественных результатов), что не позволяло оценить влияние строения и содержания полярных звеньев в полиалкил(мет)акрилатах.

С учетом литературных данных в качестве объектов исследований были выбраны полимеры высших АМА и АА, содержащих в *n*-алкильных фрагментах от 8 до 20 атомов углерода (в обозначениях состава полимеров эти значения указаны сразу после соответствующей аббревиатуры), а также сополимеры указанных алкил(мет)акрилатов с ММА, АОЭГМ, ДЭАЭМ, ДМАПМА, ДБАММА, N-ВП (промышленный виниловый мономер амидного типа), N-(*трет*-нонил)акриламидом (*m*-НАА). Общие структуры звеньев разного типа в испытанных сополимерах представлены на рисунке 64.

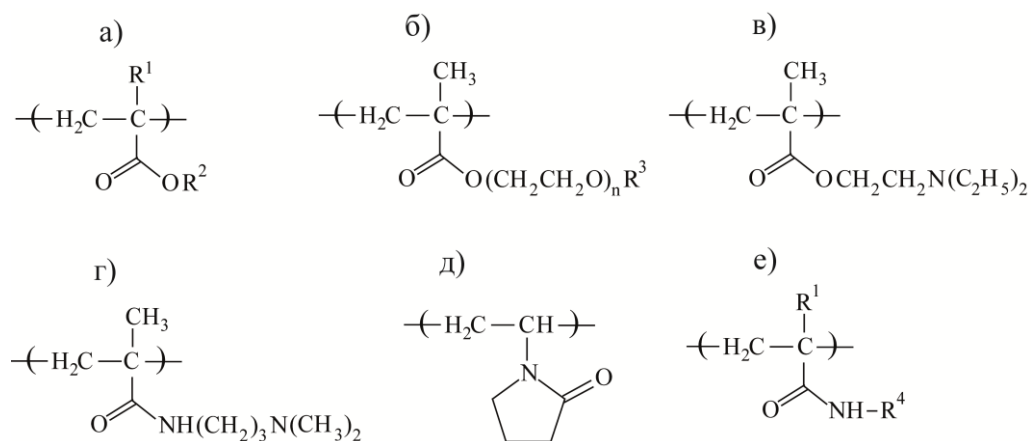


Рисунок 64 – Структуры звеньев в исследованных (со)полимерах: (а) – высших алкилметакрилатов ($\text{R}^1=\text{CH}_3$) и алкилакрилатов ($\text{R}^1=\text{H}$); (б) – алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов; (в) – N,N-диэтиламиноэтилметакрилата; (г) – N-[(3-диметиламино)пропил]метакриламида; (д) – N-винилпирролидона; (е) – N-(*трет*-нонил)акриламида ($\text{R}^4=\text{C}_9\text{H}_{19}$).

Диспергирующую способность синтезированных образцов оценивали по методике, представленной в работе [303], подробно описанной в разделе 2.3.17.

В течение длительного времени применялись варианты методик, использующих бумажную хроматографию [304, 305]. Они основаны на термостатировании масла с добавками при выбранной температуре в течение определенного времени с последующим нанесением капли пробы на хроматографическую бумагу и сравнением (после полного впитывания пробы)

диаметров двух проявившихся зон – центральной (ядра) и диффузионной. В масла в ряде случаев предварительно вводились загрязнители (сажа, битумы, асфальтены, осадки, выделенные из отработанных масел) и органические растворители. Точность и воспроизводимость таких методик была недостаточной, и более адекватным является предложенный в работе [299] для оценки эффективности сукцинимидных диспергирующих присадок показатель S . Для его определения используются описанные в разделе 2.3.17 условия обработки масел. Чем меньшее значение имеет данный показатель, тем лучше диспергирующая способность присадки.

Проведенные нами эксперименты показали, что при сравнительной оценке полимеров с различной диспергирующей способностью этот метод не всегда дает адекватные результаты. Например, показатель S для промышленной вязкостной полиметакрилатной присадки марки «Viscoplex 0-220», не позиционируемой производителем как диспергирующая добавка, был в 1,7 раза ниже, чем для сукцинимидных присадок – основных применяемых в промышленности диспергаторов нефтяных масел.

Однако степень изменения показателя S в результате центрифугирования пробы ($\Delta S_{ц}$) оказалась гораздо более объективным показателем. Сукцинимидная присадка марки С-40 имела нулевой показатель $\Delta S_{ц}$ при концентрации полимера 1,4 % масс. (выбранной с учетом интервала обычно используемых концентраций этого диспергатора) по сравнению со значением 34 для присадки «Viscoplex 0-220» при той же концентрации. Не обладающие диспергирующими свойствами полиметакрилатные присадки марок «Viscoplex 0-220» и «Viscoplex 7-610» показали высокие значения $\Delta S_{ц}$ и при гораздо более высоких концентрациях (необходимых для загущения масел до требуемых уровней). Например, для низкомолекулярной присадки «Viscoplex 0-220» ($M_n = 22000$) при концентрации 13,1 % (масс.) показатель диспергирования составил 51 %, а для более высокомолекулярной присадки «Viscoplex 7-610» ($M_n = 38000$) при концентрации 6,8 % (масс.) он был равен 64.

В то же время для вязкостно-диспергирующей полиметакрилатной присадки «Viscoplex 12-310» ($M_n = 15000$) значение $\Delta S_{ц}$, как и для диспергирующей сукцинимидной присадки, было близко к нулю. Таким образом, указанный показатель хорошо подходит именно для градации полимеров как обладающих или не обладающих хорошими диспергирующими свойствами. Кроме того, степень отклонения полученных результатов в параллельных опытах составила не более 3 %, что является хорошим показателем для измерений, проводимых в нефтяных гетерофазных системах.

Поэтому в дальнейших сериях экспериментов для сравнительной оценки диспергирующих свойств поли(мет)акрилатов разного строения определялся показатель $\Delta S_{ц}$. При анализе представленных ниже результатов необходимо иметь в виду, что все полимеры со значениями $\Delta S_{ц}$ более 20 проявляют очень плохие диспергирующие свойства, а полимеры со значением данного показателя менее 3 можно считать эффективными диспергаторами.

В первой серии были испытаны полиалкил(мет)акрилаты, не содержащие звеньев другой структуры и имеющие разные молекулярные массы, акриловые или метакриловые звенья в основной цепочке и разную длину боковых *n*-алкильных групп – от C8 до C20. Это было связано с тем, что на практике в случае необходимости повышения загущающей способности увеличивают молекулярную массу полиалкил(мет)акрилатов C8-15, для повышения стойкости к механодеструкции – понижают молекулярную массу полимеров, введение *n*-алкильных радикалов с длиной C16 и выше придает присадкам дополнительные депрессорные свойства, низкотемпературные свойства масел несколько улучшаются и при сочетании в полимерах акриловых и метакриловых звеньев. Используемые концентрации присадок также сильно изменяются в зависимости от их характеристик и предъявляемых к маслам требований. Поэтому представляло интерес оценить влияние всех этих факторов на диспергирующие свойства присадок такого типа.

Представленные в таблице 36 результаты показывают, что варьирование всех перечисленных факторов, а также изменение концентрации полимеров в

масле не оказывают принципиального влияния на диспергирующую способность, которая во всех случаях была низкой (показатель $\Delta S_{ц}$ более 20).

Таблица 36 – Характеристики и диспергирующая способность полиалкил(мет)акрилатов, не содержащих звеньев другой структуры (С – концентрация полимера в масле)

№	Состав полимеров		M_n	M_w	С, % масс.	$\Delta S_{ц}, \%$
	Сомономеры	Содержание, % мол.				
1-1	АМА8-10	100	122000	372000	1,4	49
1-2	АМА8-10	100	14000	34000	1,4	67
1-3	АМА10	100	29000	138000	1,4	43
1-4	АМА10	80	39000	155000	1,4	21
	АА10	20				
1-5	АМА12	100	38000	169000	1,4	32
1-6	АМА12-15	100	29000	45000	12,3	49
1-7	АМА12-15	88	17000	35000	12,5	34
	ММА	12				
1-8	АМА12-15	88	17000	35000	1,4	34
	ММА	12				
1-9	АА16-20	100	36000	102000	2,0	48

Лучшие результаты были достигнуты для сополимера, содержащего и метакриловые, и акриловые звенья (образец 1-4), что можно связать с несколько повышенной амфифильностью таких полимеров.

Во второй серии экспериментов были проведены сравнительные испытания полиалкил(мет)акрилатов, содержащих различные азотсодержащие звенья – только амидные (N-ВП, *m*-НАА), только аминные звенья (ДЭАЭМ) или аминные в сочетании с амидными (ДМАПМА, ДБАММА), см. таблицу 37.

Таблица 37 – Характеристики и диспергирующая способность сополимеров алкил(мет)акрилатов, содержащих азотсодержащие звенья

№	Состав полимеров		Содержание азота, % масс.	M _n	M _w	C, % масс.	$\Delta S_{ш}$, %
	Сомономеры	Содержание, % мол.					
2-1	АМА12-15	78	0,63	15000	30000	1,4	1
	ММА	12					
	N-ВП	10					
2-1	АМА12-15	78	0,63	15000	30000	12,8	0
	ММА	12					
	N-ВП	10					
2-2	АМА12	95	0,28	48000	166000	1,4	1
	<i>m</i> -НАА	5					
2-3	АМА12	95	0,56	37000	143000	1,4	0
	ДМАПМА	5					
2-4	АА16-20	95	0,46	18000	44000	2,0	9
	ДБАММА	5					
2-5	АА16-20	90	0,92	18000	34000	2,0	2
	ДБАММА	10					
2-6	АМА10	95	0,31	32000	137000	1,4	11
	ДЭАЭМ	5					
2-7	АМА10	85	0,96	37000	160000	1,4	2
	ДЭАЭМ	15					

Массовое содержание азота, которое часто используется для оценки потенциальной эффективности диспергаторов [304], в сравниваемых сополимерах существенно отличалось. Например, в случае одинакового мольного содержания сомономерных звеньев разного строения, сополимеры со звеньями ДБАММА содержат в 1,5 раза больше азота, чем сополимеры ДЭАЭМ, а сополимеры ДПАПМА – почти в 2 раза больше по сравнению с сополимерами *m*-НАА. Это связано, во-первых, с отличающейся молекулярной массой звеньев, а во-вторых, с тем, что в каждом аминоксидном звене содержится два атома азота. Как следует из таблицы 37, наблюдается тенденция зависимости диспергирующей эффективности от содержания азота, в то же время в ряде случаев прямой корреляции нет (см. образцы 2-2, 2-4 и 2-6).

Более показательным является сравнение данных при одинаковых молярных содержаниях азотсодержащих звеньев разной структуры. Примеры зависимостей значений $\Delta S_{ц}$ от молярного содержания азотсодержащих звеньев разной структуры (ДБАММА и ДЭАЭМ) представлены на рисунке 65.

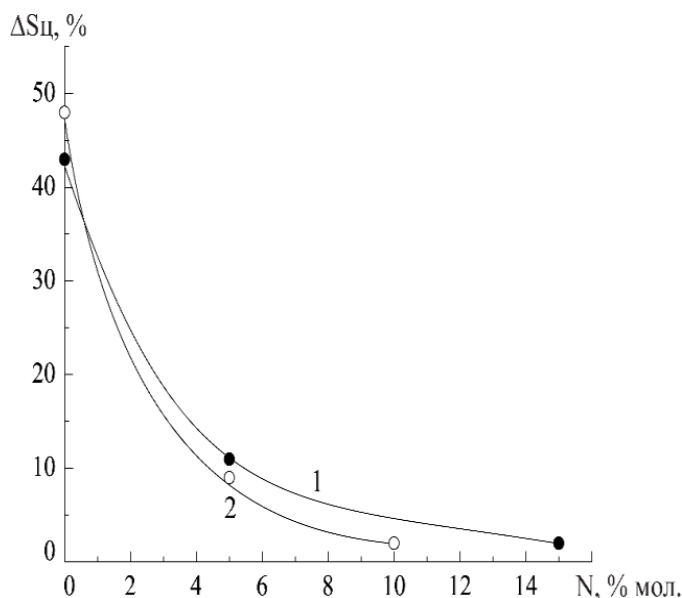


Рисунок 65 – Зависимость показателя диспергирующей способности $\Delta S_{ц}$ сополимеров АМА10-ДЭАЭМ (1) и сополимеров АА16-20-ДБАММА (2) от содержания азотсодержащих звеньев (N). Концентрация полимеров в масле И-20А, % масс.: 1,4 (1); 2,0 (2).

Показано также, что введение 5-10 % (мол.) звеньев N-ВП, *m*-НАА, ДБАММА или ДМАПМА является достаточным для достижения показателя $\Delta S_{ц}$, близкого к нулю. В случае наличия в полимерах только аминогрупп (как в звеньях ДЭАЭМ) для достижения такого показателя потребовалось введение 15 % (мол.) азотсодержащих звеньев. Следует отметить, что не выявлено улучшение диспергирующих свойств аминокридных сополимеров по сравнению с амидными (т.е. в результате дополнительного введения аминных групп в амидные звенья).

В третьей серии экспериментов оценивалось влияние введения в полиалкилметакрилаты звеньев различных АОЭГМ (см. таблицу 38). Такие полимеры не проявили улучшенных диспергирующих свойств по сравнению с гомополимерами алкилметакрилатов.

Таблица 38 – Характеристики и диспергирующая способность сополимеров полиалкилметакрилатов, содержащих звенья с простыми эфирными группами

№	Состав полимеров		M _n	M _w	C, % масс.	ΔS _ц , %
	Сомономеры	Содержание, % мол.				
3-1	АМА12	95	30000	103000	1,0	69
	C ₁₂ E ₆ M	5				
3-2	АМА12	80	17000	28000	1,4	68
	C ₁₂ E ₆ M	20				
3-3	АМА12	80	42000	185000	1,4	75
	C ₁₂ E ₃ M	20				
3-4	АМА12	60	37000	53000	1,4	74
	C ₁ E ₇ M	40				
3-5	АМА12	95	37000	65000	1,0	38
	C ₁₂ E ₉ M	5				
3-6	АМА12	85	20000	33000	1,0	41
	C ₁₂ E ₉ M	15				
3-7	АМА12	75	10000	17000	1,0	28
	C ₁₂ E ₉ M	25				
3-8	АМА12	70	4000	11000	1,0	0
	C ₁₂ E ₉ M	30				

Однако высокую диспергирующую эффективность проявил сополимер додецилметакрилата, содержащий 30 % (мол.) звеньев АОЭГМ с концевой *n*-алкильной группой C₁₂, которая соединена с основной гидрофобной макромолекулярной цепочкой длинным гидрофильным спейсером из 9 этоксильных групп (образец 3-8). Корреляция между содержанием атомов кислорода и диспергирующей способностью сополимеров алкилметакрилатов и АОЭГМ отсутствует.

Вероятной причиной низкой эффективности большинства сополимеров АОЭГМ, несмотря на высокую полярность олигоэтиленгликолевых цепочек, является образование указанными полимерами в неполярных масляных средах мицеллоподобных структур типа «ядро-оболочка». В таких структурах полярное ядро образовано гидрофильными этиленгликолевыми фрагментами, а малополярная оболочка – основной углеродной цепью и боковыми высшими *n*-алкильными группами обоих сомономеров. В результате высокополярные

фрагменты таких сополимеров имеют мало возможностей контактировать с полярными участками диспергируемых твердых частиц. Можно предположить, что при высокой доле в сополимере звеньев АОЭГМ, содержащих длинные полярные спейсеры, термодинамически благоприятным становится контакт этих спейсеров с полярными участками твердых частиц, что и является предпосылкой для проявления полимерами диспергирующих свойств.

Таким образом, сравнительное исследование влияния состава (со)полимеров высших алкил(мет)акрилатов на значения количественного параметра их диспергирующих свойств в нефтяном масле И-20А показало, что повышение амфифильности полимеров за счет введения 5-15 % (мол.) азотсодержащих звеньев приводит к резкому усилению диспергирующих свойств, причем амидные группы дают более сильный эффект по сравнению с аминными. Увеличение амфифильности полиалкилметакрилатов путем введения 5-40 % (мол.) звеньев алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов, содержащих 3-7 этоксильных групп, не усиливает диспергирующей способности полимеров. Однако сополимер, содержащий 30 % (мол.) звеньев АОЭГМ с длинными гидрофильными цепочками из 9 этоксильных групп, проявил высокую диспергирующую эффективность.

3.3.3 Влияние amino- и олиго(этиленгликоль)содержащих компонентов на эффективность депрессорных полиалкилакрилатных присадок для нефтей

В качестве базового полимера сравнения, как и в случае присадок для депарафинизации масляных рафинатов, был использован полиалкилакрилат С16-20, поскольку в недавней работе с участием автора [300] на большом массиве полученных для 18 нефтей различных месторождений экспериментальных данных было показано, что такой полимер является наиболее универсальной депрессорной полиалкил(мет)акрилатной присадкой с точки зрения строения алкильных групп. Для оценки влияния аминных компонентов использовались сополимеры АА 16-20 с промышленными аминосодержащими метакриловыми

мономерами – ДМАЭМ или ДМАПМА (строение звеньев получаемых сополимеров было представлено выше – на рисунке 59 (см. раздел 3.3.1)), а также композиция сополимера АА 16-20 с солью АК и *n*-додециламина (ДДАм), содержащая дополнительно в качестве ПАВ сульфат *n*-додециламмония (состав композиции показан на рисунке 66). Для оценки влияния ОЭГ-содержащих компонентов использовались сополимер АА 16-20 с С₁Е₁₁М и композиция, содержащая ПАА16-20 и отходы производства метоксиолигоэтиленгликолей (описана в разд. 3.3.3.2).

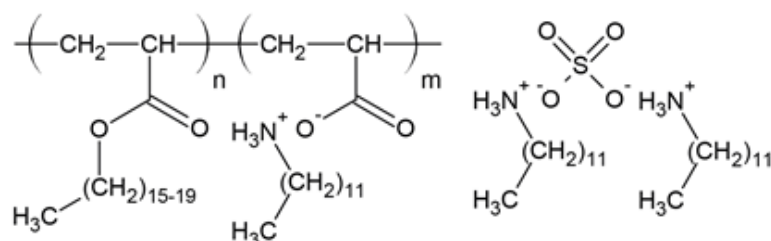


Рисунок 66 – Структурные формулы активной основы присадки П-VI-1.

Обозначения и молекулярно-массовые характеристики полимерных компонентов пяти сравниваемых присадок для нефтей представлены в таблице 39. Все использованные присадки представляли собой растворы полимеров в толуоле (концентрация 47-53 % масс.). Композиция П-VI-1 содержала 47 % сополимера, 3 % сульфата *n*-додециламина и 47 % толуола.

Таблица 39 – Обозначения и характеристики сополимеров АА16-20 (M₁) и сомономеров (M₂), использованных в качестве присадок для нефтей

Образец полимера	M ₂	Содержание M ₂ , мол. %	Характеристики полимеров		
			M _n	M _w	P
П-I-2	—	—	16000	39000	2,4
П-I-3	-	-	10600	22600	2,1
П-II-3	ДМАЭМ	10	14000	23000	1,6
П-III-2	ДМАПМА	10	17000	33000	1,9
П-V-7	С ₁ Е ₁₁ М	10	20000	44000	2,2
П-VI-1	АК	3	24000	78000	3,2
П-VI-2	АК	3	19000	45000	2,4

В таблице 40 указаны месторождения использованных для проведения лабораторных испытаний восьми образцов нефтей, их обозначения, температуры застывания (T_3), содержание в них высших парафинов (П), смол (С) и асфальтенов (А). Кроме нефтей для проведения испытаний использовались их смеси с газоконденсатами (характеристики которых также показаны в таблице 40) и с водой. Это связано с тем, что перекачиваемые нефти могут содержать различное количество воды (иногда ее смешивают с вязкими нефтями умышленно), а в ряде случаев для разбавления тяжелых нефтей используются получаемые на месторождении газоконденсаты. Анализ части нефтей, лабораторные испытания разработанных присадок в нефтях и все испытания в водо-нефтяных эмульсиях были проведены в лаборатории реологии нефти Института химии нефти СО РАН (г. Томск), на основе чего после совместного с автором описания результатов были опубликованы две статьи [301, 302].

Таблица 40 – Содержание высших парафинов (П), смол (С), асфальтенов (А), температуры застывания (T_3) использованных для испытаний присадок образцов нефтей и газоконденсатов разных месторождений

Месторождение нефти	Обозначение	П, %	С, %	А, %	T_3 , °C
им.Филановского	Н-1	8,8	1,45	0,06	+9
Восточно-Уренгойское	Н-2	16,3	3,4	0,53	+16
Верхне-Салатское	Н-3	10,5	6,3	-	+12
Ондатровое	Н-4	6,1	8,0	-	-4
Южно-Табаганское	Н-5	7,0	13,0	1,20	+11
Урманское	Н-6	6,0	13,1	1,60	+7
Арчинское	Н-7	12,1	17,5	2,50	+5
Фестивальное	Н-8	20,0	27,0	2,10	+20
Восточно-Уренгойское (газоконденсат-1)	ГК-1	0,8	отс.	отс.	-12
Восточно-Уренгойское (газоконденсат-2)	ГК-2	0,2	отс.	отс.	-40
Смесь ГК-1, ГК-2, Н-2 (80:10:10)	Смесь-1	1,7	0,3	отс.	-19
Смесь ГК-1, Н-2 (80:20)	Смесь-2	3,8	0,6	0,1	-17

3.3.3.1 Влияние введения аминных компонентов на эффективность присадок для нефтей на основе полиалкилакрилатов C16-20

Обычно депрессорные свойства разных присадок сравниваются по эффектам, достигаемым при их одинаковых концентрациях в нефтях. В качестве иллюстрации такого стандартного подхода могут служить диаграммы на рисунке 67. Они показывают, что соотношение эффективностей сравниваемых присадок изменяется для нефтей разного состава.

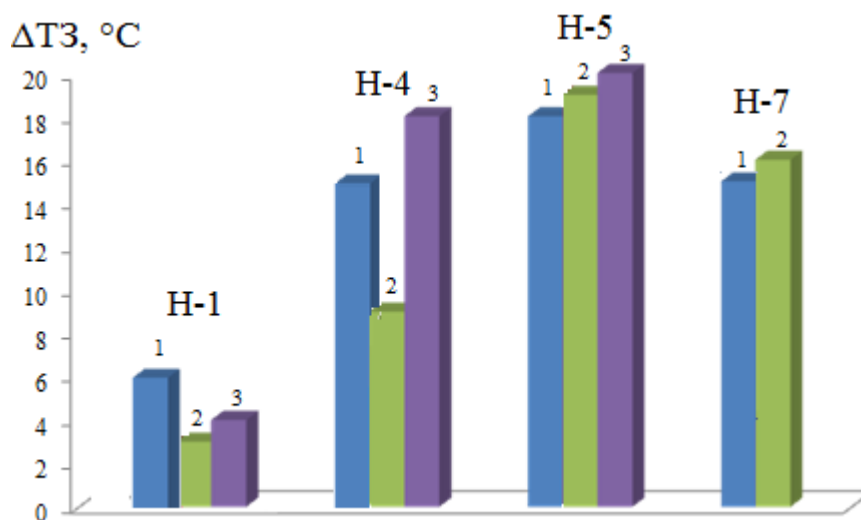


Рисунок 67 – Депрессорные свойства присадок П-I-2 (1), П-VI-1 (2), П-II-3 (3) в различных нефтях. Концентрация полимеров, % масс.: 0,01 (H-1), 0,03 (H-4), 0,05 (H-5, H-7).

Однако кроме влияния состава нефтей, был выявлен второй влияющий фактор. Проведенные испытания показали, что практически во всех случаях, когда присадки обладали достаточно высокой эффективностью, зависимости достигаемых депрессий температуры застывания нефтей (ΔT_3) от их концентрации имеют параболический вид и проходят через максимумы. Для малоэффективных присадок в исследуемых интервалах концентраций получены лишь левые ветви парабол, поскольку дальнейшее повышение концентраций полимеров является заведомо неперспективным с точки зрения потенциального практического применения. В качестве примеров концентрационных

зависимостей обоих вариантов на рисунке 68 показаны данные, полученные в нефтях Н-4 и Н-7.

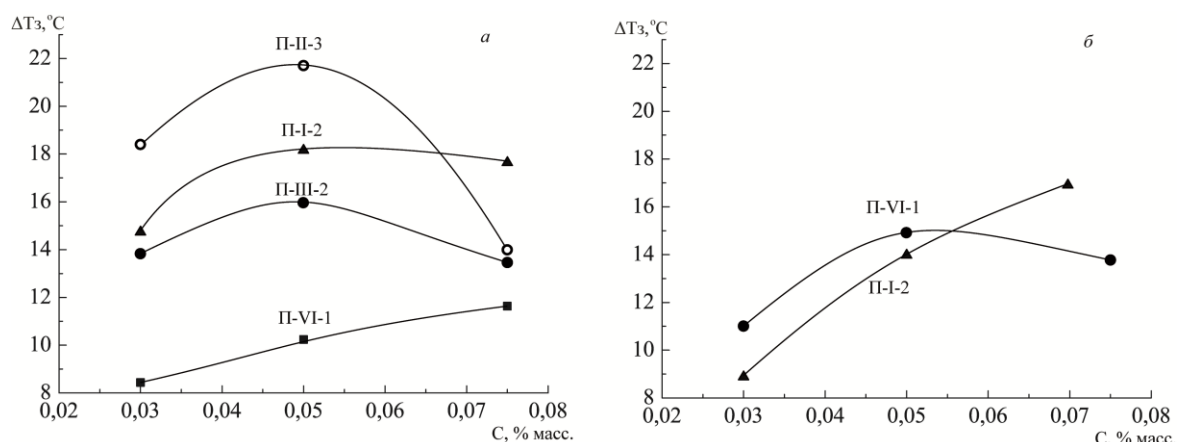


Рисунок 68 – Депрессия температуры застывания (ΔT_z) нефтей Н-4 (а) и Н-7 (б) в зависимости от концентрации различных присадок.

Поэтому более адекватным является сравнение результатов, полученных при оптимальных концентрациях разных присадок в нефтях, и оценка сочетания двух параметров – степени депрессорного эффекта и требуемой для его достижения концентрации. В таблице 41 представлены сравнительные данные, полученные для трех высокопарафинистых нефтей, отличающихся содержанием смол и асфальтенов.

Таблица 41 – Депрессии температуры застывания (ΔT_z) нефтей Н-1, Н-4, Н-5 при оптимальных концентрациях присадок

Присадка	Концентрация присадки, % масс.	ΔT_z		
		Н-1	Н-4	Н-5
П-I-2	0,01	6	-	-
П-I-2	0,05	-	18	18
П-II-3	0,02	4	-	-
П-II-3	0,05	-	16	14
П-III-2	0,02	3	-	-
П-III-2	0,05	-	22	20
П-VI-1	0,02	3	-	-
П-VI-1	0,05	-	10	19

В малосмолистой нефти Н-1, почти не имеющей асфальтенов, все присадки давали незначительный депрессорный эффект. Для нефтей Н-4 и Н-5 с повышенным содержанием смол (соответственно, 8 и 13 %) все присадки были достаточно эффективными, причем оптимальными были их повышенные концентрации (около 0,05 % масс.), а наибольшую депрессию температур застывания в обеих нефтях обеспечил сополимер АА16-20 и ДМАПМА.

Кроме температур застывания введение присадок значительно снижало также низкотемпературную динамическую вязкость нефтей – важный показатель для снижения затрат при трубопроводной перекачке нефтей в холодное время года (таблица 42 и рисунок 69). Причем, если депрессия температуры застывания в малосмолистой нефти Н-1 была невелика, то резкое (до 10-кратного) снижение вязкости происходило даже при введении небольших концентраций присадок. Наиболее эффективными были ПАА 16-20 и композиция, содержащая полимер и катионный ПАВ (соль додециламмония). Введение в состав полиалкилакрилатов звеньев ДМАЭМ или ДМАПМА несколько ухудшало свойства присадок как модификаторов вязкости нефтей.

Таблица 42 – Влияние присадок на динамическую вязкость (мПа·с) нефти Н-1 при различных температурах. Концентрация присадок 0,02 % (масс.); скорость сдвига $0,5 \text{ c}^{-1}$

Присадки	Температура, °С								
	12	8	4	0	-4	-8	-12	-16	-20
-	60	120	220	460	860	1520	2460	3660	5160
П-I-2	-	-	20	80	200	220	380	660	1120
П-II-3	20	40	60	120	220	340	620	1040	1520
П-III-2	40	60	80	140	220	380	680	1000	1240
П-VI-1	-	20	40	80	200	340	620	920	1380

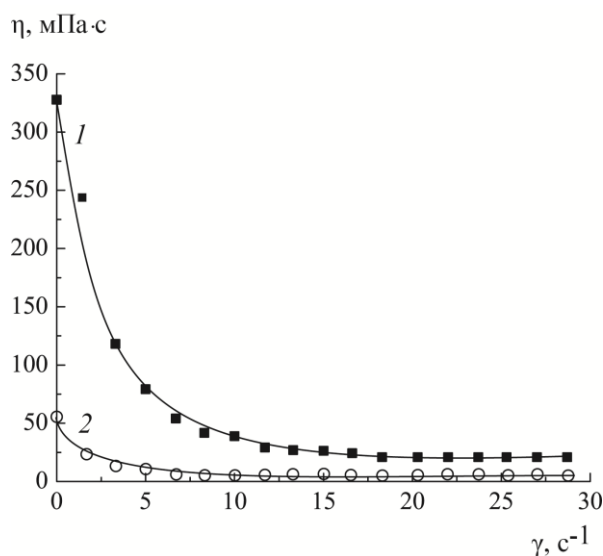


Рисунок 69 – Зависимость динамической вязкости (η) нефти Н-4 от скорости сдвига (γ) в отсутствие присадок (1) и в присутствии 0,01 % (масс.) присадки П-VI-1 (2) при температуре 10 °С.

Сравниваемые присадки проявили также хорошие свойства в качестве ингибиторов АСПО. В условиях трубопроводной перекачки нефтей скорости образования отложений на внутренних стенках трубопроводов, конечно, относительно низки (что позволяет достаточно долго эксплуатировать даже проблемные участки маршрутов перекачки, связанные с перепадом высот и направлений движения). Поэтому для нефтей разного состава подбирались индивидуальные температурные условия для проведения лабораторных испытаний, в которых происходило достаточно быстрое отложение осадков из нефтей на поверхности холодного стержня. Это позволяло оценить степень снижения образования АСПО в результате введения присадок. Полученные результаты показаны в таблице 43. Как и в случае температур застывания, зависимости степени ингибирования (СИ) от концентрации присадок имеют параболический вид и проходят через максимумы. Введение в ПАА 16-20 звеньев ДМАПМА и использование композиции полимера и ПАВ позволяли повысить достигаемые эффекты ингибирования АСПО.

Таблица 43 – Степень ингибирования (СИ) образования АСПО в образцах разных нефтей в результате введения присадок

Присадка	Концентрация присадки, % масс.	СИ, %				
		Н-2 (24/10*)	Н-4 (20/0*)	Н-5 (30/10*)	Н-7 (30/10*)	Н-8 (30/20*)
П-I-2	0,03	-	-	-	31,1	-
П-I-2	0,05	-	81,8	58,0	48,6	-
П-I-2	0,07	-	-	-	29,7	-
П-II-3	0,05	-	75,8	66,7	42,5	-
П-III-2	0,05	-	87,9	64,2	32,4	-
П-VI-1	0,03	80	-	-	35,8	-
П-VI-1	0,05	85	72,7	-	68,1	-
П-VI-1	0,07	81	-	-	56,0	-
П-VI-1	0,10	79	-	-	-	-
П-VI-1	0,05	-	-	-	-	85,3**

* Температура образца нефти / температура холодного стержня, °С

** В сравнении с 69,9 % для зарубежной присадки «Flexoil WM 1740»

Для получения смесей использовалась нефть Восточно-Уренгойского месторождения (Н-2) и добываемые на этом месторождении газоконденсаты ГК-1 и ГК-2. С учетом поставленных практических задач и предварительно проведенных опытов, в данных смесях испытывалась композиция П-VI-1 в сравнении с широко применяемой зарубежной присадкой для нефтей (депрессор и ингибитор АСПО) марки «Flexoil WM 1740», представляющей собой азотсодержащий полиалкил(мет)акрилат. По депрессорному эффекту присадки оказались равны – значения ΔT_3 составили 16-17 °С. По степени ингибирования АСПО (таблица 44) и по снижению динамической вязкости (рисунок 70) композиционная присадка П-VI-1 имела небольшое, но устойчивое преимущество.

Таблица 44 – Степень ингибирования (СИ) АСПО присадками «Flexoil WM 1740» и П-VI-2 в нефти Н-2 и ее смесях с газоконденсатами

Нефтепродукт	СИ, %			
	Flexoil WM 1740		П-VI-2	
	0,03 %	0,05 %	0,03 %	0,05 %
Н-2 (25/10*)	76	83	80	85
Смесь №1 (5/минус 5*)	68	74	74	79
Смесь №2 (5/минус 5*)	73	73	76	77

* Температура нефтепродукта / температура холодного стержня, °С

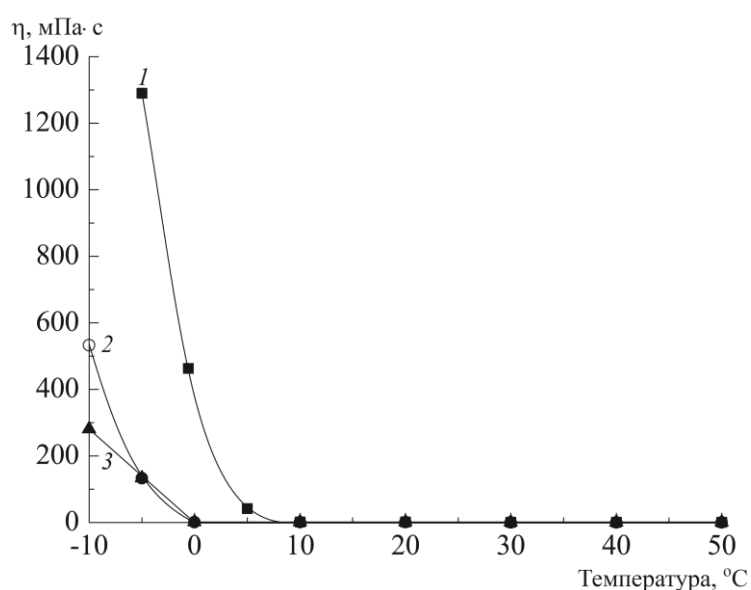


Рисунок 70 – Влияние температуры на динамическую вязкость (η) смеси №2 в отсутствие присадок (1), в присутствии «Flexoil WM 1740» (2) и присадки П-VI-2 (3). Концентрация присадок 0,05 % (масс.), скорость сдвига $0,11 \text{ с}^{-1}$.

Та же пара присадок сравнивалась по степени ингибирования АСПО в водо-нефтяных эмульсионных смесях, при этом использовались нефти Н-3 и Н-6 (таблица 45). В выбранных лабораторных условиях эффективность «Flexoil WM 1740» в нефти Н-3 была низкой, как в отсутствие воды, так и в ее присутствии. В безводной нефти Н-6 эта зарубежная присадка незначительно уступала композиции П-VI-1, но очень быстро теряла свойства ингибитора АСПО по мере роста содержания воды. В отличие от нее, композиция П-VI-1 не снижала

эффективности в водо-нефтяных эмульсиях, а при содержании воды 30 % и более показатель СИ даже возрастал (по сравнению с обезвоженной нефтью).

Таблица 45 – Сравнительная эффективность ингибиторов АСПО в нефтях, газоконденсате и их водных эмульсиях

Нефть	Соотношение нефть:вода	СИ, %	
		П-VI-1	«Flexoil WM 1470»
Н-3 (25/15*)	100:0	72,1	29,0
	99:1	74,9	-
	95:5	64,7	-
	90:10	62,5	-
	80:20	55,5	-
	70:30	89,7	-
	60:40	72,6	-
	50:50	89,9	-
Н-6 (20/5*)	100:0	60,2	66,0
	95:5	-	28,2
	90:10	52,8	21,0
	80:20	49,9	4,4
	70:30	68,8	0,8
	60:40	70,7	-15,0**

* Температура нефти / температура стержня, °С

**Масса АСПО в присутствии присадки на 15 % превышает массу АСПО в ее отсутствие.

3.3.3.2 Влияние олиго(этиленгликоль)содержащих компонентов на эффективность присадок для нефтей на основе полиалкилакрилатов С16-20

При введении ОЭГ-содержащих звеньев наблюдалось ухудшение свойств полиалкилакрилатов С16-20 как депрессора, модификатора вязкости и ингибитора АСПО проблемных нефтей. Но интересные результаты были получены для композиции ПАА 16-20 (образец П-I-3) с промышленными отходными неионогенными ПАВ (ниже обозначены как ПАВ-I), образующимися при

производстве оксиэтилированных высших спиртов на ООО «Завод синтанолов» (г. Дзержинск). Общая формула этих продуктов представлена на рисунке 71.

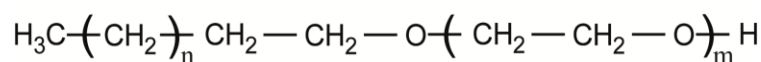


Рисунок 71 – Общее строение оксиэтилированных спиртов – компонентов смеси ПАВ-I.

Анализ ИК- и ЯМР-спектров (рисунки 72 и 73) отходного продукта ПАВ-I показал, что все основные сигналы характерны для спектров полиоксиэтилированных высших спиртов (синтанолов), другие компоненты в заметном количестве отсутствуют.

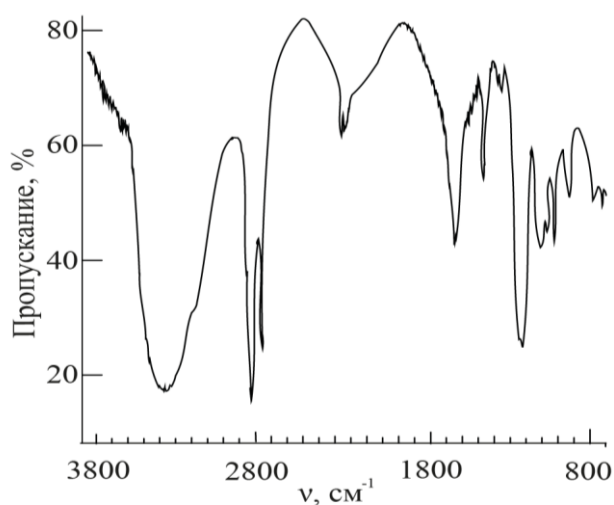


Рисунок 72 – ИК-спектр отходного продукта ПАВ-I.

В ИК-спектре характерными для синтанолов сигналами являются: 3500 – 3425 см⁻¹ (ОН), 2950-2850 см⁻¹ (CH₃ и CH₂), 1100 см⁻¹ (C – O – C).

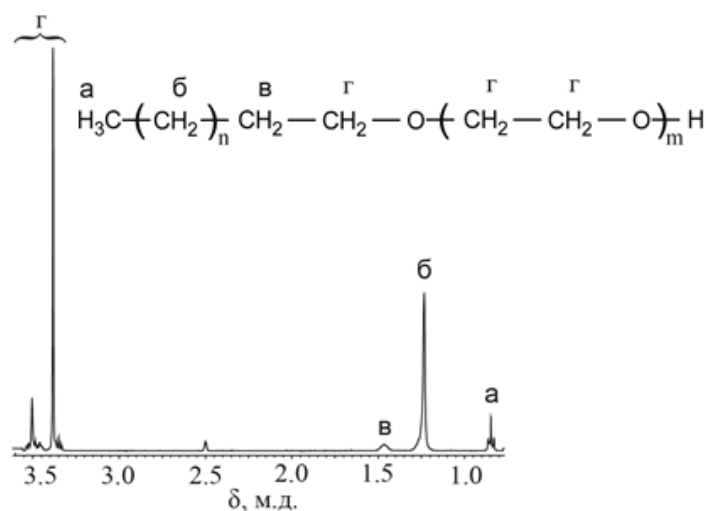


Рисунок 73 – Спектр ^1H ЯМР отходного продукта ПАВ-І.

В ^1H ЯМР спектре отходного продукта ПАВ-І наблюдаются характерные сигналы метильных протонов алкильного фрагмента оксиэтилированных спиртов в области 0,84 м.д. (их интенсивность соответствует 3Н), два сигнала метиленовых протонов алкильной группы в области 1,2-1,5 м.д. (соответственно, 18Н и 2Н), сигналы протонов оксиэтилированных групп в области 3,3-3,5 м.д. (22Н). На основе интенсивностей сигналов было установлено, что усредненный состав ПАВ-І соответствует оксиэтилированным высшим жирным спиртам фракции C_{12} со степенью оксиэтилирования 5 (т.е. на рисунке 71 в формуле $n=9$, $m=5$).

Отходный продукт ПАВ-І был испытан в качестве компонента композиционной присадки для нефтей, в качестве второго компонента был использован ПАА 16-20 (образец П-І-3). Данные таблицы 46 (полученные с использованием высокопарафинистой и высокосмолистой нефти Н-5) показывают, что:

- ПАВ-І в отсутствие полимера имеет нулевой депрессорный эффект и отрицательный эффект в качестве ингибитора АСПО;
- при введении 0,5 % (масс.) ПАВ-І и 0,05 % (масс.) полимера достигаются синергия (резкое усиление депрессорного эффекта с 23 до 32 °С) и умеренное повышение эффективности ингибирования АСПО (с 68 до 75 %);

- дальнейшее увеличение концентрации ПАВ-I негативно влияет на свойства композиционной присадки.

Таблица 46 – Влияние добавок ПАА 16-20 (образец П-I-3) и ПАВ-I на температуру застывания нефти Н-3 и степень ингибирования АСПО

№	П-I-3, % масс.	ПАВ-I, % масс.	T_3 , °C	ΔT_3 , °C	СИ, %
1	Нефть без присадок	-	11	-	-
2	0,05	-	- 12	23	68
4	-	0,05	11	0	- 10
5	0,05	0,5	- 21	32	75
6	0,05	1,0	- 12	22	69
7	0,05	5,0	-	-	58

* Масса АСПО в присутствии присадки на 10 % превышает массу АСПО в ее отсутствие.

Введение ПАА 16-20 незначительно снижает динамическую вязкость высокосмолистой нефти Н-5 в интервале температур от минус 15 °C до +15 °C – всего на 30-40 % при оптимальных концентрациях присадки (рисунок 74).

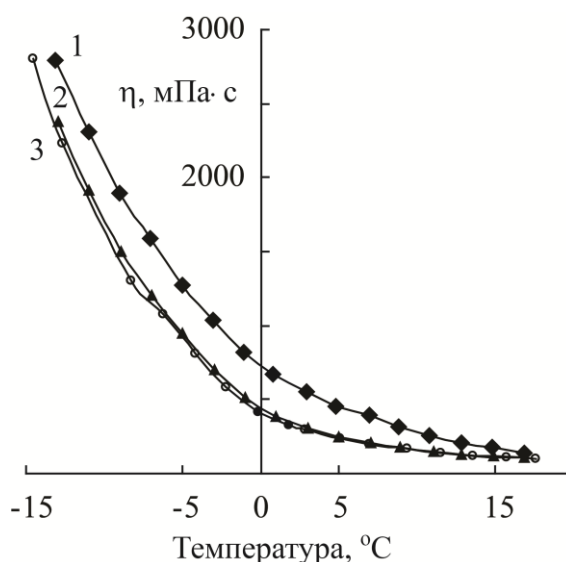


Рисунок 74 – Температурные зависимости динамической вязкости (η) нефти Н-5 в отсутствие добавок (1), при введении полимера П-I-3 (2), композиции П-I-3 и ПАВ-I (3). Концентрации П-I-3 – 0,025 % (масс.), ПАВ-I – 0,00025 % (масс.).

Дополнительное введение небольших количеств ПАВ-I позволяет еще немного снизить вязкость при отрицательных температурах, однако увеличение концентрации ПАВ-I не приводит к дополнительному снижению вязкости.

Таким образом, введение звеньев ДМАПМА в ПАА С16-20 позволяет усилить свойства полимеров как депрессоров и ингибиторов АСПО, но несколько ухудшает эффективность в качестве модификаторов вязкости. Введение в указанные полиалкилакрилаты ОЭГ-содержащих звеньев негативно сказывается на свойствах таких присадок для нефтей. Использование ОЭГ-содержащих отходных ПАВ положительно влияет на свойства ПАА 16-20 как депрессора и ингибитора АСПО. Но наиболее универсальной присадкой проявили себя композиции серии П-VI, содержащие компоненты на основе высших аммониевых солей. В большинстве нефтей эти композиции показали хороший уровень как депрессоров и модификаторов вязкости и высокую эффективность в качестве ингибиторов АСПО. Особенно важным является сохранение или повышение этой эффективности в водо-нефтяных эмульсиях при широком интервале содержания воды.

ВЫВОДЫ

- впервые показано влияние различных факторов на конкуренцию реакций в системах высший ди-*n*-алкиламин - формальдегид и высший ди-*n*-алкиламин – формальдегид - (мет)акриламид, на основе чего выявлены условия синтеза в мягких условиях с высоким выходом перспективного аминосодержащего метакриламида ДБАММА и предложена принципиальная технологическая схема его производства;

- впервые определены константы сополимеризации в толуоле высших алкил(мет)акрилатов с ДБАММА или АОЭГМ разного строения и показано отсутствие значительного влияния строения концевой алкоксигруппы АОЭГМ на их активность;

- впервые определено влияние состава амфифильных ОЭГ-содержащих молекулярных щеток – сополимеров ДДМА с МОЭГМ или высшими АОЭГМ – на их растворимость и мицеллообразование в воде и органических растворителях, термочувствительные свойства в водных растворах, межфазное распределение и межфазную активность в смесях вода-углеводород;

- впервые показано влияние введения аминных или ОЭГ-фрагментов на эффективность высших полиалкилакрилатов в качестве модификаторов кристаллов при низкотемпературной растворной депарафинизации масляных рафинатов, диспергирующие свойства высших полиалкил(мет)акрилатов в нефтяных маслах, свойства высших полиалкилакрилатов как депрессоров, модификаторов вязкости и ингибиторов АСПО для нефтей;

- показаны тренды влияния состава масляных рафинатов и состава нефтей на эффективность применения в них полиалкилакрилатных присадок для улучшения низкотемпературных свойств этих нефтепродуктов (в первом случае – при растворной депарафинизации масел, во втором – при трубопроводной перекачке нефтей), что является основой для оценки а priori потенциального действия присадок указанного типа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laskar, P. PEG based random, copolymer micelles as drug carriers: the effect of hydrophobe content on drug solubilization and cytotoxicity / P. Laskar, B. Saha, S. Kumar et al. // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5. – P. 16265-16276.
2. Maksym-Bębenek, P. Synthesis and investigation of monomodal hydroxy-functionalized PEG methacrylate based copolymers with high polymerization degrees. Modification by “grafting from.” / P. Maksym-Bębenek, T. Biela, D. Neugebauer // React. Funct. Polym. – 2014. – Vol. 82. – P. 33–40.
3. Hirai, Y. Precision self-assembly of amphiphilic random copolymers into uniform and self-sorting nanocompartments in water / Y. Hirai, T. Terashima, M. Takenaka et al. // Macromol. – 2016. – Vol. 49, N 14. – P. 5084-5091.
4. Sundararajan, S. Synthesis and characterization of poly(ethylene glycol) acrylate (PEGA) copolymers for application as polymeric phase change materials (PCMs) / S. Sundararajan, A.B. Samui, P.S. Kulkarni // React. Funct. Polym. – 2018. – Vol. 130. – P. 43-50.
5. Iborra, A. Copolymer based on lauryl methacrylate and poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate as amphiphilic macrosurfactant: Synthesis, characterization and their application as dispersing agent for carbon nanotubes / A. Iborra, G. Díaz, D. López et al. // Eur. Polym. J. – 2017. – Vol. 87. – P. 308-317.
6. Hattori, G. Self-assembly of PEG/dodecyl-graft amphiphilic copolymers in water: consequences of the monomer sequence and chain flexibility on uniform micelles / G. Hattori, Y. Hirai, M. Sawamoto, T. Terashima // Polym. Chem. – 2017. – Vol. 8. – P. 7248-7259.
7. Пат. 6475964 США. Motor oil with high dispersivity and good wear protection characteristics / P. Neudoerfl, H. Pennewiss, G. Renner; Roehm GMBH.; заявл. 02.08.1995; опубл. 05.11.2002.
8. Пат. 2015094440 США. Novel thickening polymer for ionic oil phases free of monomers / O. Braun, J.N. Ollagnier; заявл. 09.02.2014; опубл. 02.04.2015.

9. Terashima, T. Synthesis and single-chain folding of amphiphilic random copolymers in water / T. Terashima, T. Sugita, K. Fukae et al. // *Macromol.* – 2014. – Vol. 47. – P. 589-600.
10. Neugebauer, D. Densely Heterografted Brush Macromolecules with Crystallizable Grafts. Synthesis and Bulk Properties / D. Neugebauer, M. Theis, T. Pakula et al. // *Macromol.* – 2006. – Vol. 39. – P. 584-593.
11. Manju, M. Synthesis and Characterization of Copolymers of Methyl Methacrylate and 2-Ethoxyethyl Methacrylate / M. Manju, M.K. Veeraiah, S. Prasannakumar et al. // *Am. J. Polym. Sci.* – 2012. – Vol. 2, N 3. – P. 22-27.
12. Larraz, E. Novel Acrylic Macromonomer with Amphiphilic Character Derived from Triton X-100: Radical Copolymerization with Methyl Methacrylate and Thermal Properties / E. Larraz, C. Elvira, J.S. Roman // *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* – 2003. – Vol. 41. – P. 1641-1649.
13. Xie, H. An improved synthetic method for preparing polyoxyethylene macromers and a study of their copolymerization with alkyl acrylates / H. Xie, J. Liu, H. Li // *J. Macromol. Sci. – Chem.* – 1990. – Vol. 27, N 6. – P. 725-741.
14. Kazantsev, O.A. Copolymerization of amine-containing monomers and dodecyl (meth)acrylate in toluene: controlling compositional heterogeneity / O.A. Kazantsev, D.M. Kamorin, A.P. Sivokhin et al. // *J Polym. Res.* – 2014. – Vol. 21. – P. 353-358.
15. Soljic, I. Free radical copolymerization of N, N-dimethylaminoethyl methacrylate with styrene and methyl methacrylate: monomer reactivity ratios and glass transition temperatures / I. Soljic, A. Jukic, Z. Janovic // *Polym. Int.* – 2009. – Vol. 58, N 9. – P. 1014-1022.
16. Camail, M. Copolymerisation radicalaire de methacrylates de 2-aminoethyle avec le methacrylate de methyl / M. Camail, H. Essaoudi, A. Margailan et al. // *Eur. Polym. J.* – 1995. – Vol. 31, N 11. – P. 1119-1125.
17. Orbay, M. Preparation of amide and amine groups containing copolymers of methyl methacrylate and their performance in solid polymer composites / M. Orbay, R. Laible, L. Dulog // *Makromol. Chem.* – 1982. – Vol. 183, N 1. – P. 47-63.

18. Hong, S.H. Review of Polymerization and Properties of Aminoalkyl Acrylates and Aminoalkyl Methacrylates / S.H. Hong, V.M. McHugh // Defense Technical Information Center. – 1988. – P. 23.
19. Cotanda, P. A comparative study of the stimuli-responsive properties of DMAEA and DMAEMA containing polymers / P. Cotanda, D.B. Wright, M. Tyler // J. Polym. Sci. Polym. Chem. – 2013. – Vol. 51, N 16. – P. 3333–3338.
20. Roy, S.G. Synthesis, characterization and thermal degradation of dual temperature- and pH-sensitive RAFT-made copolymers of N,N-(dimethylamino)ethyl methacrylate and methyl methacrylate / S.G. Roy, K. Bauri, S. Pal et al. // Polym. Int. – 2012. – Vol. 62, N 3. – P. 463–473.
21. Mella, M. On the origin and consequences of high DMAEMA reactivity ratio in ATRP copolymerization with MMA: An experimental and theoretical study / M. Mella, M. La Rocca, Y. Miele // J. Polym. Sci. Polym. Chem. – 2018. – Vol. 56, N 13. – P. 1366–1382.
22. Pang, X.A. Copolymerizations of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate with (methyl)acrylates initiated by a neutral Pd(II)-based complex / X.A. Pang, H.M. Sun, Q. Shen // Polym. – 2004. – Vol. 45. – P. 4029-4035.
23. Liu, F. Dual Temperature and pH Responsiveness of Poly(2-(N,N-dimethylamino)ethyl methacrylate-co-n-butyl acrylate) Colloidal Dispersions and Their Films / F. Liu, M.W. Urban // Macromol. – 2008. – Vol. 41. – P. 6531-6539.
24. Miranda, L. Binary Copolymer Reactivity of tert-Butyl Methacrylate, 2-(N,N-dimethylamino)ethyl Methacrylate, Solketal Methacrylate, and 2-Bromoethyl Methacrylate / L. Miranda, W. Ford // J. Polym. Sci. Polym. Sci. – 2005. – Vol. 43. – P. 4666-4669.
25. Yahaya, G.O. Solution behavior of hydrophobically associating watersoluble block copolymers of acrylamide and N-benzylacrylamide / G.O. Yahaya, A.A. Ahdab, S.A. Ali et al. // Polym. – 2001. – Vol. 42, N 8. – P. 3363-3372.
26. Zou, W. Adsorption of hydrophobically modified polyacrylamide P(AMNaAA-C16DMAAC) on model coal and clay surfaces and the effect on selective

flocculation of fine coal / W. Zou, L. Gong, J. Huang // Miner. Eng. – 2019. – Vol. 142. – P. 105887.

27. Forster, R.E. Hydrophobically modified polyacrylamide block copolymers for fast, high-resolution DNA sequencing in microfluidic chips / R.E. Forster, T.N. Chiesl, C. P. Fredlake // Electrophoresis. – 2008. – Vol. 29, N 23. – P. 4669-4676.

28. Пат. 6323164 США. Dispersant (meth) acrylate copolymers having excellent low temperature properties / G.P. Liesen, S. Srinivasan; Ethyl Corporation (Richmond, VA); заявл. 01.01.2000; опубли. 27.11.2001.

29. Пат. 20020086965 США. Dispersant-viscosity improvers for lubricating oil compositions / M.R. Sivik, C.P. Bryant; заявл. 23.01.2000; опубли. 04.07.2002.

30. Talpur, M.A. Study of methyl methacrylate-acrylamide copolymerization system in cyclohexanone in the absence of conventional radical initiator / M.A. Talpur, P. Oracz, A. Kaim // Polym. – 1996. – Vol. 37, N 18. – P. 4149-4154.

31. Saini, G. Solvent Effects in Radical Copolymerization. I. Acrylamide / G. Saini, A. Leoni, S. Franc // Die Makromolekulare Chemie. – 1971. – Vol. 144, N 1. – P. 235-244.

32. Jacob, M. Influence of the reaction medium on the radical copolymerization / M. Jacob, G. Smets, F. De Schryver // J. Polym. Sci. Polym. Lett. – 1972. – Vol. 10. – P. 669-673.

33. Mohammed, A.H. Study of copolymerization acrylamide with methyl methacrylate / A.H. Mohammed, S.R. Jubair // Int. J. Biol. Med. – 2020. – Vol. 2. – P. 1-9.

34. Brar, A.S. Compositional sequence determination of acrylamide/alkylacrylate copolymers by NMR spectroscopy / A.S. Brar, M. Mukherjee, S.K. Chatterjee // Polym. J. – 1998. – Vol. 30, N 8. – P. 664-670.

35. Balasubramaniam, T.R. Reactivity Ratios in the Redox Copolymerization of Acrylamide and n-Butyl Acrylate in Dimethylformamide / T.R. Balasubramaniam, V. Mahadevan // J. Macromol. Sci.-Chem. – 1984. Vol. 21, N 2. – P. 245-251.

36. Kodaira, T. Solvent effect on the radical copolymerization N-Methyl- and N,N-dimethylacrylamides and N-methylmethacrylamide with Methyl Methacrylate / T. Kodaira, J. Yang, H. Aida // *Polym. J.* – 1988. – Vol. 20, N 11. – P. 1021-1029.
37. Cherneva, A. Studies on copolymerizations of hexadecyl acrylamide / A. Cherneva, F. Cser, K. Nyitrai et al. // *Acta Chimica Hungarica.* – 1983. – Vol. 114, N 3-4. – P. 235-247.
38. Jordan, E.F. Reactivity ratios and copolymerization parameters for copolymers incorporating n-octadecyl acrylate and N-n-octadecyl acrylamide / E.F. Jordan, R. Bennet, A.C. Shuman et al. // *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* – 1970. – Vol. 8, N 11. – P. 3113-3121.
39. Pazhanisamy, P. Copolymers of N-cyclohexylacrylamide and n-butyl acrylate: synthesis, characterization, monomer reactivity ratios and mean sequence length / P. Pazhanisamy, B.S.R. Reddy // *EXPRESS Polym. Lett.* – 2007. – Vol.1, N 6. – P. 391–396.
40. Reddy, G. Synthesis and Characterization of Poly(N-phenyl methacrylamide-co-methyl methacrylate) and Reactivity Ratios Determination / G. Reddy, S. Naidu, A. Reddy // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2003. – Vol. 90. – P. 2179 –2186.
41. Reddy, G. Poly (N-Phenyl methacrylamide-co-Ethyl methacrylate): Synthesis, Characterization and Determination of Reactivity Ratios / G. Reddy, M. Reddy, G. Reddy et al. // *Malaysian Polym. J.* – 2010. – Vol. 5, N 1. – P. 68-80.
42. Lee, C.B. Synthesis and monomer reactivity ratio of PNIPAAm-PMMA random copolymer / C.B. Lee, C.Gi Cho // *Polym. Korea.* – 2000. – Vol. 24, N 2. – P. 168-173.
43. Kametani, Y. Control of the Alternating Sequence for N-Isopropylacrylamide (NIPAM) and Methacrylic Acid Units in a Copolymer by Cyclopolymerization and Transformation of the Cyclopendant Group / Y. Kametani, M. Sawamoto, M. Ouchi // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. – Vol. 57. – P. 1-6.
44. Neugebauer, D. Copolymerization of N,N-Dimethylacrylamide with n-Butyl Acrylate via Atom Transfer Radical Polymerization / D. Neugebauer, K. Matyjaszewski // *Macromol.* – 2003. – Vol. 36. – P. 2598-2603.

45. Pratapa, B. Synthesis and characterization of copolymer of methacrylamide with methylacrylate / B. Pratapa, K. Kumar, S.K. Feroz et al. // J. Pharm. Chem. – 2008. – Vol. 2, N 2. – P. 128-132.
46. Saini, G. Solvent Effect in Radical Copolymerization. N,N-Dimethyl Acrylamide / G. Saini, A. Leoni, S. Franc // Die Makromolekulare Chemie. – 1971. – Vol. 146. – P. 165-171.
47. North, A.M. The free radical polymerization of N,N- Dimethylacrylamide / A.M. North, A.M. Scallan // Polym. – 1964. – Vol. 5. – P. 447-455.
48. Rudnick, L.R. Lubricant additives: chemistry and applications / L.R. Rudnick. – Boca Raton: CRC Press, 2009. – 790 p.
49. Neveu, C.D. Lubricant and fuel additives based on Polyalkylmethacrylates / C.D. Neveu, R. Sondjaja, T. Stöhr, N.J. Iroff // Polymer science: a comprehensive reference. – 2012. – P. 453-478.
50. Пат. 6331603 США. Nitrogen Containing Acrylic Copolymers / M.R. Sivik, B.P. Charles; Lubrizol Corp.; заявл. 16.07.1998; опубл. 18.12.2001.
51. Пат. 104650306 Китай. Acrylate-acrylamide type block polymer, synthetic method and application thereof / B. Liao, C. Liang, B. Wing, T. Fang, W. Zhang; Cas Guangzhou Chem. Co. Ltd; заявл. 14.01.2015; опубл. 27.05.2015.
52. Caykara, T. Synthesis and Network Parameters of Hydrophobic Poly(N-[3-(dimethylaminopropyl)]methacrylamide-co-laurylacrylate) Hydrogels / T. Caykara, G. Brilik // J. Appl. Polym. Sci. – 2006. – Vol. 101, N 6. – P. 4159-4166.
53. Si, K. Radical Copolymerization of N-[(3-Dimethylamino)propyl] Acrylamide (or Methacrylamide) with Methyl Acrylate (or Methacrylate) / K. Si, K.Y. Qiu // J. Macromol. Sci. Pure Appl. – 1995. – Vol. 32, N 8. – P. 1139-1148.
54. Lopez, D. Effect of thermal treatment and radiation on (N,Ndimethylaminopropyl)acrylamide copolymers in the solid state / D. Lopez, P. Plata, G. Burillo // Radiat. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 47, N 2. – P. 251-256.
55. Каморин, Д.М. Радикальная гомофазная (со)полимеризация аминосодержащих (мет)акриловых мономеров и свойства полученных полимеров:

дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Каморин Денис Михайлович. – Нижний Новгород, 2015. – 154 с.

56. Самодурова, С.И. Растворная (со)полимеризация высших эфиров и амидов (мет)акриловой кислоты и ее использование для синтеза новых присадок к нефтепродуктам: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Самодурова Софья Игоревна. – Нижний Новгород, 2014. – 170 с.

57. Dixon, D.A. Amide-Water and Amide-Amide Hydrogen Bond Strengths / D.A. Dixon, K.D. Dobbs, J.J. Valentini // J. Phys. Chem. – 1994. – Vol. 98, N 51. – P.13435-13439.

58. Mizushima, S.I. The Molecular Structure of N-Methylacetamide / S.I. Mizushima, T. Simanoutt, S. Nagakura et al. // J. Am. Chem. Soc. – 1950. – Vol. 72, N 8. – P. 3490–3494.

59. Panarin, E.F. N-Vinylamides and related polymers as delivery agents of biologically active compounds / E.F. Panarin // Russ. Chem. Bull. – 2015. – Vol. 64, N 1. – P. 15-23.

60. Teodorescu, M. Poly(vinylpyrrolidone) – A Versatile Polymer for Biomedical and Beyond Medical Applications / M. Teodorescu, M. Bercea // Polymer Plast. Tech. Eng. – 2015. – Vol. 54. – P. 923–943.

61. Santuryan, Y. G. Water-soluble poly(n-vinylamides) as a basis for the synthesis of polymeric carriers of biologically active compounds / Y.G. Santuryan, I.I. Malakhova, N.I. Gorshkov et al. // Int. J. Polym. Anal. Ch. – 2019. – Vol. 24, N 1. – P. 1-9.

62. Franco, P. The Use of Poly(N-vinyl pyrrolidone) in the Delivery of Drugs: A Review / P. Franco, I. Marco // Polym. – 2020. – Vol. 12, N 5. – P. 1114-1142.

63. Bork, J.F. Nitrogen-Containing Monomers. II. Reactivity Ratios of N-Vinyloxazolidone and N-Vinylpyrrolidone with Vinyl Monomer / J.F. Bork, L.E. Coleman // J. Polym. Sci. – 1960. – Vol. 43, N 142. – P. 413-421.

64. Tamura, H. Polymerization by the Active Species Produced from the Charge Transfer Complex. V. The Thermal Copolymerization of N-Vinyl-pyrrolidone

and Methyl Methacrylate / H. Tamura, M. Kaka, N. Murata // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1969. – Vol. 42, N 10. – P. 3042.

65. Braun, D. Kinetische Analyse der Copolymerisationsgeschwindigkeit von N-Vinyl-Zpyrrolidon mit Styrol und Methylmethacrylat / D. Braun, W. Czenvinski // Makromol. Chem. – 1987. – Vol. 188. – P. 2389 – 2401.

66. Сидельковская, Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров / Ф.П. Сидельковская. – М.: Наука, 1970. – 443 с.

67. Brar, A.S. Investigation of Microstructure of the N-Vinyl-2-pyrrolidone/Methyl Methacrylate Copolymers by NMR Spectroscopy / A.S. Brar, R. Kumar // J. Appl. Polym. Sci. – 2002. – Vol. 85. – P. 1328–1336.

68. El-Khair, A. Studies on the modification of N-vinylpyrrolidone-Methyl methacrylate copolymer / A. El-Khair, B.M. Mostafa // Communications De La Faculte Des Sciences De Luniversite Dankara Ser. B. – 1983. – Vol. 29. – P. 113-119.

69. El-Khair, A. Copolymerization parameters of N-vinylpyrrolidone-Ethyl methacrylate / A. El-Khair, B.M. Mostafa // Communications De La Faculte Des Sciences De Luniversite Dankara Ser. B. – 1983. – Vol. 29. – P. 269-274.

70. Liu, Y. Preparation and characterization of some linear copolymers as precursors to thermoplastic hydrogels / Y. Liu, M.B. Huglin, T.P. Davis // Eur. Polym. J. – 1994. – Vol. 30, N 4. – P. 457-463.

71. Yen, Y. Miscibility and Hydrogen-Bonding Behavior in Organic/Inorganic Polymer Hybrids Containing Octaphenol Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane / Y. Yen, S. Kuo, C. Huang et al. // J. Phys. Chem. B. – 2008. – Vol. 112. – P. 10821–10829.

72. Chiu, C. Complicated phase behavior and ionic conductivities of PVP-co-PMMA-based polymer electrolytes / C. Chiu, Y. Yen, S. Kuo, et al. // Polym. – 2007. – Vol. 48. – P. 1329-1342.

73. Tripathi, A. Diphenyl-ditelluride-initiated alternating copolymerization of N-vinyl-2-pyrrolidone with methyl methacrylate / A. Tripathi, A.K. Srivastava // Des. Monomers Polym. – 2006. – Vol. 9, N 3. – P. 275–291.

74. Prajapati, K. Synthesis and Characterization of Methylmethacrylatealt-N-vinyl-2-pyrrolidone Initiated by Phosphorus Containing 1,2 Dipolar Compound / K. Prajapati, A. Varshney // Polymer Plast. Tech. Eng. – 2007. – Vol. 46. – P. 629–640.
75. Czerwinski, W.K. Solvent effect on free radical polymerization: 8. Modelling of copolymerization rate for the binary system methylmethacrylate / N-vinyl pyrrolid-2-one in different solvents / W.K. Czerwinski // Polym. – 1996. – Vol. 37, N 24. – P. 5545- 5546.
76. Al-Issa, M. Copolymerizations involving N-vinyl-2-pyrrolidone / M. Al-Issa, T. Davis, M. Huglin, D. Yip // Polym. – 1985. – Vol. 26. – P. 1869-1874.
77. Huma, F. Release of Dexamethasone from Poly(N-vinyl pyrrolidone-co-n-hexylmethacrylate) Copolymers of Controlled Hydrophilicity / F. Huma, Z. Akhter, M. Zafar-Uz-Zaman, T. Yasin // J. Appl. Polym. Sci. – 2012. – Vol. 128, N 1. – P. 444-450.
78. Mitsoni, E. Statistical copolymerization of N-vinyl-pyrrolidone and alkyl methacrylates via RAFT: reactivity ratios and thermal analysis / E. Mitsoni, N. Roka, M. Pitsikalis // J. Polym. Res. – 2019. – Vol. 26, N 5. – P. 118-129.
79. Пат. 7182136 США. Methods of reducing water permeability for acidizing a subterranean formation / Dalrymple E.D., Eoff L., Reddy B.R., Venditto J.; Halliburton Energy Services Inc.; заявл. 02.07.2003; опубл. 27.02.2007.
80. Chaibi, W. Synthesis and Characterization of Cationic Poly(N-[3-Hexyldimethyl-Aminopropyl] Methacrylamide Bromide) Water-Soluble Polymer / W. Chaibi, A. Ziane, Z. Benzehaim et al. // Mat. Sci. and Appl. Chem. – 2016. – Vol. 33, N 1. – P. 40-44.
81. Kazantsev, O.A. Synthesis of N-alkylacrylamides from commercial fractions of higher olefins by the Ritter reaction / O.A. Kazantsev, A.P. Sivokhin, K.V. Shirshin et al. // Rus. J. Appl. Chem. – 2010. – Vol. 83, N 6. – P. 1062-1068.
82. Khaksar, S. Organocatalytic synthesis of amides from nitriles via the Ritter reaction / S. Khaksar E., Fattahi, E. Fattahi // Tetr. Lett. – 2011. – Vol. 52, N 45. – P. 5943-5946.

83. An, H. A novel hydrophobically associating polyampholytes of poly(AM/AA/AMQC12): preparation, characterization, and solution properties / H. An, C. Wang, W. Li et al. // *Polym. Bull.* – 2011. – Vol. 67, N 1. – P. 141-158.
84. Alzahrani, A. Synthesis of N-[(dialkylamino)methyl]acrylamides and N-[(dialkylamino)methyl]methacrylamides from Schiff base salts: useful building blocks for smart polymers / A. Alzahrani, S. Mirallai, B. Chalmers et al. // *Org. Biomol. Chem.* – 2018. – Vol. 16, N 22. – P. 4108-4116.
85. Tramontini, M. Advances in the Chemistry of Mannich Bases / M. Tramontini // *Synthesis.* – 1973. – Vol. 12. – P. 703-775.
86. Blicke, F.F. The Mannich Reaction / F.F. Blicke // *Organic Reactions.* – 2011. – Vol.1. – P. 303-341.
87. Rahman, D.E.A. Synthesis, Quantitative Structure–Activity Relationship and Biological Evaluation of 1,3,4-Oxadiazole Derivatives Possessing Diphenylamine Moiety as Potential Anticancer Agents / D.E.A Rahman // *Chem. Pharm. Bull.* – 2013. – Vol.61, N 2. – P. 151-159.
88. Tramontini, M. Further advances in the chemistry of Mannich bases // M. Tramontini, L. Angiolini // *Tetrah.* – 1990. – Vol. 46, N 6. – P. 1791-1837.
89. Roman, G. Mannich bases in medicinal chemistry and drug design / G. Roman // *Eur. J. Med. Chem.* – 2015. Vol. 89. – P. 743-816.
90. Huttunen, K.M. Prodrugs – an efficient way to breach delivery and targeting barriers / K.M. Huttunen, J. Rautio // *Curr. Top. Med. Chem.* – 2011. – Vol.11. – P.2265-2287.
91. Biersacka, B. Recent developments concerning the application of the Mannich reaction for drug design / B. Biersacka, K. Ahmedb, S. Padhyec, R. Schoberta // *J. Expert Opin. Drug Discov.* – 2017. – Vol.13, N 1. – P.39-49.
92. Nithinchandra. Regioselective reaction: Synthesis, characterization and pharmacological activity of some new Mannich and Schiff bases containing sydnone / Nithinchandra, B. Kalluraya, S. Aamir, A.R. Shabaraya // *Eur. J. Med. Chem.* – 2012. – Vol. 54. – P. 597-604.

93. Park, D.H. Antioxidant properties of Mannich bases / D.H. Park, J. Venkatesan, S. Kim et al. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2012. – Vol. 22, N 20. – P. 6362–6367.
94. Muruganandam, L. Anticancer studies of selective mannich bases by in silico method / L. Muruganandam, Maheswari R. // *Int. J. Curr. Pharm. Res.* – 2018. – Vol. 10, N 2. – P. 81-85.
95. Tugrak, M. Synthesis and biological evaluation of some new mono Mannich bases with piperazines as possible anticancer agents and carbonic anhydrase inhibitors / M. Tugrak, H.I. Gul, K. Bandow et al. // *Bioorg. Chem.* – 2019. – Vol. 90. – P. 103095.
96. Guo, Y. Natural products as sources of new antioxidants: Synthesis and antioxidant evaluation of Mannich bases of novel sesamol derivatives / Y. Guo, J. Fan, L. Qu et al. // *Ind. Crop. Prod.* – 2019. – Vol. 141. – P. 111762.
97. Bala, S. Mannich Bases: An Important Pharmacophore in Present Scenario / S. Bala, N. Sharma, A. Kajal et al. // *Int. J. Med. Chem.* – 2014. – Vol. 2014. – P. 1-15.
98. Пат. 4025451 США. Sulfurized Mannich bases as lubricating oil, dispersant / L. Plonsker, R.E. Malec; Ethyl Corp.; заявл. 06.06.1975; опубл. 24.05.1977.
99. Пат. 0949321. Европа. Reaction products of a polymeric component and a mannich base and their use as additives in lubricant and fuel compositions / M.C. Anthony, A.G. Paul, E.C. Kurt; Ethyl Corp.; заявл. 01.04.1999; опубл. 13.10.1999.
100. Пат. 5124056 США. Polymer substituted amido-amine Mannich Base lubricant dispersant additives / G. Antonio, L. Robert; Exxon Chemical Patents Inc.; заявл. 30.05.1989; опубл. 23.06.1992.
101. Пат. 4159957 США. Mannich base dispersant combination / D.V. Louis; Chevron Res.; заявл. 30.06.1978; опубл. 03.07.1979.
102. Пат. 0182940 Европа. Mannich base oil additives / H.A. Gene, G.R. Macdonald; Mobil Oil Corp.; заявл. 30.06.1978; опубл. 03.07.1979.
103. Пат. 5558683 США. Mannich base derivatives, and the production and uses thereof / L. John; Ethyl Corp.; заявл. 20.03.1995; опубл. 24.09.1996.

104. Kamal, R.S. Study the efficiency of some compounds as lubricating oil additives / R.S. Kamal, N.S. Ahmed, A.M. Nasser // *Appl. Petrochem. Res.* – 2013. – Vol.3, N 1-2. – P. 1–8.

105. Пат. 102746840 Китай. Mannich base acidifying corrosion inhibitor and preparation method thereof / C. Zhao, Y. Zhu, Z. Chen, J. Chen, H. Zhao; Tianjin Dagang Oilfield Keyuan Petroleum Engineering Co. Ltd.; заявл. 18.07.2012; опубл. 24.10.2012.

106. Пат. 102953066 Китай. Multi-branched Mannich base corrosion-retarding agent and preparation method thereof / M. Ling, L. Lei, K. Xiangjun, D. Malike, Z. Xinping, N. Chung, B. Shengjun; Petrochina Co. Ltd.; заявл. 19.08.2011; опубл. 06.03.2013.

107. Пат. 2842935 Европа. Mannich base, preparation method for same, and application thereof / X. Shihao, D. Qinghua, H. Zuoxin; China Petroleum and Chemical, Res. Inst. Petroleum Processing; заявл. 25.04.2013; опубл. 04.03.2015.

108. Пат. 2014296575 США. A multi-branched Mannich base corrosion inhibitor and preparation method thereof / M. Ling, L. Lei, K. Xiangjun, D. Malike, Z. Xinping, N. Chung, B. Shengjun; Petrochina Co. Ltd.; заявл. 27.04.2012; опубл. 02.10.2014.

109. Elewady, G.Y. Ketonic secondary Mannich bases as corrosion inhibitors for aluminium / G.Y. Elewady, H.A. Mostafa // *Desalination.* – 2019. – Vol. 247, N 1-3. – P. 573-582.

110. Пат. 2059651 РФ. Способ получения моюще-диспергирующей присадки / Г.П. Гашко, А.С. Журба, В.А. Журба, М.М. Чернов; Украинский научно-исследовательский институт нефтепереработки «Масма»; заявл. 10.08.1992; опубл. 10.05.1996.

111. Пат. 2010101590 РФ. Применение моющих присадок для улучшения характеристик хладотекучести минеральных масел и средних дистиллятов / М. Круль, Я. Роберт; заявл. 17.06.2008; опубл. 27.07.2011.

112. Пат. 1996011999 Международный. Lubricating oil Mannich base dispersants derived from heavy polyamine / A. Gutierrez; Exxon Chemical Patents Inc.; заявл. 10.10.1995; опубл. 25.04.1996.

113. Котова, Н.С. Получение алкил (C16-C18) фенолов на макропористых сульфокатионитах и синтез фенольных оснований Манниха-моющих присадок к бензинам. Дисс...кан. хим. наук / Котова Нина Сергеевна – Самара. – 2012. – 198 с.

114. Гамидова, Д.Ш. Синтез беззольной алкилфенолятной присадки аминометилированием олигогексенилфенола / Д.Ш. Гамидова, Э.У. Исаков, Э.И. Гасанова, М.Э. Мусаев // Сборник материалов конференции «Актуальные вопросы естественных и математических наук в современных условиях развития страны», Санкт-Петербург. – 2015. – С. 36-38.

115. Tramontini, M. Mannich bases in polymer chemistry / M. Tramontini, L. Angiolini, N. Ghedini // Polymer. – 1988. – Vol. 29, N 5. – P. 771-788.

116. Filho, J. Multicomponent Mannich reactions: General aspects, methodologies and applications / J. Filho, B. Lemos, A. Souza et al. // Tetrah. – 2017. – Vol.73, N 50. – P. 6977-7004.

117. Пат. 4288390 США. Preparation of N-(aminomethyl)- alpha , beta - ethylenically unsaturated carboxamides and their polymers / C.J. McDonald; Dow Chemical Co.; заявл. 01.06.1979; опубл. 08.09.1981.

118. Müller, V. Über verkappte Methylolverbindungen ungesättigter Carbonsäureamide und deren Polymeren / V. Müller, K. Dinges, W. Graulich // Macrom. Chem. – 1962. – Vol. 57. – P. 27-51.

119. Пат. 5744563 США. Mannich base copolymer and method for making it / T.V. Vyshkina; American Envirocare Inc.; заявл. 18.02.1997; опубл. 28.04.1998.

120. Пат. 80000 Румыния. Process for preparar n-dimethylaminomethylacrylamide / A. Cascaval, C. Budeanu, H. Ofenberg, T. Nicolaescu, N. Antohe, E. Ionescu; заявл. 25.12.1980; опубл. 26.10.1982.

121. Eritsyana, M.L. Copolymerization of Acrylic Acid with New Acrylamide Derivatives / M.L. Eritsyana, Zh. B. Barsegyanb, R. A. Karamyana et al. // Russ. J. Appl. Chem. – 2011. – Vol. 84, N 7. – P. 1257–1260.
122. Bartoli, M. Quivoron Synthèse et propriété d'échange anionique de quelques résines de type N-(dialkylaminométhyl)-acrylamide / M. Bartoli, B. Seville, R. Audebert // Macrom. Chem. – 1975. – Vol. 176. – P. 2579-2593.
123. Thirugnanam, T. Synthesis, characterization, and biological activity of new mannich base N-((2-hydroxyphenyl)(o-tolylamino)methyl)acrylamide / T. Thirugnanam, D. Tamilvendan, M. Amaladasan // Der Chemica Sinica. – 2014. – Vol. 5, N 1. – P. 55-59.
124. Muruganandam, L. In vitro evaluation of antimicrobial properties of a new Mannich base N-[(Diphenylamino)methyl]acrylamide / L. Muruganandam, K. Balasubramanian, K. Krishnakumar, G.V. Prabhu // J. Exp. Sci. – 2012. – Vol. 3, N 9. – P. 51-55.
125. Iwanejko, J. Green chemistry and catalysis in Mannich reaction / J. Iwanejko, E. Wojaczyńska, T.K. Olszewski // Curr. Opin. Green Sustain. Chem. – 2018. – Vol. 10. – P. 27–34.
126. Пат. 2104998 РФ. Способ получения N-аминометил(мет)акриламидов / О.А. Казанцев, С.А. Казаков, К.В. Ширшин, С.М. Данов; заявл. 02.10.1996; опубл. 27.04.1998.
127. Chalmers, B.A. Efficient Synthesis and RAFT Polymerization of the Previously Elusive N-[(Cycloalkylamino)methyl]acrylamide Monomer Class / B.A. Chalmers, A. Alzahrani, G. Hawkins, F. Aldabbag // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2017. – Vol. 55, N 13. – P. 2123-2128.
128. Абрамова, Л.И. Полиакриламид // Л.И. Абрамова, Э.П. Байбурдов. – М.: Химия, 1992. – 192с.
129. Park, S.H. Potential N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation from amine-based water treatment polymers in the reactions with chlorine-based oxidants and nitrosifying agents / S.H. Park, P. Piyachaturawat, A.E. Taylor, C.H. Huang // Water Sci. Tech. Water Sup. – 2009. – Vol. 9, N 3. – P. 225-342.

130. Shatat, R.S. Synthetic Polyelectrolytes Based on Polyacrylamide: Non-ionic, Anionic and Cationic Polyacrylamides and Their Applications in Water and Wastewater Treatment: Literature Review / R.S. Shatat, S.K. Niazi, S.A. Batati // Chem. Sci. Intern. J. – 2019. – Vol. 25, N 4. – P. 1-8.

131. McDonald, C.J. The Mannich Reaction of Poly(acrylamide) / C.J. McDonald, R.H. Beaver // Macromol. – 1979. – Vol. 12, N 2. – P. 203-208.

132. Пат. 4096133 США. Method for quaternizing polymers of water-soluble aminovinyl monomers / M.L. Zweigle; заявл. 01.10.1975; опубл. 20.06.1978.

133. Пат. 9100132 Международный. Protonated Mannich polymers / N. Geetanjali, K. James, S.E. Terrington; Diatec Environmental; заявл. 28.06.90; опубл. 10.01.1991.

134. Ariffin, A. Synthetic polyelectrolytes of varying charge densities but similar molar mass based on acrylamide and their applications on palm oil mill effluent treatment / A. Ariffin, R. Shatat, A. Norulaini, A.K. Mohd Omar // Desalination. – 2005. – Vol. 173, N 3. – P. 201-208.

135. Shatat, R.S. S.K. Niazi, Using free radical polymerization and Mannich reaction, synthesis and characterization of cationic polyacrylamides having similar molecular weight but different charge densities / R.S. Shatat, S.K. Niazi // Eur. J. Chem. – 2018. – Vol. 9, N 2. – P. 79-83.

136. Пат. 3790529 США. Process for producing cationic water soluble polymer by reacting formaldehyde, amine, a polymer of acrylamide or methacrylamide and precipitating said polymer with a water soluble salt of a polybasic acid / K. Fujimura, K. Tanaka; Rei. Tech. Inc.; заявл. 05.10.1971; опубл. 05.02.1974.

137. Якубовский, С.А. Исследование флокуляционных свойств полиэлектролитов, полученных полимераналогичным превращением / С.А. Якубовский, Е.В. Молоток, В.Н. Линник, А.А. Панкин // Вестник полоцкого государственного университета. Серия С. – 2009. – №9. – С. 134–139.

138. Пат. 3864312 США. Process for producing a cationic carbamoyl polymer prepared by aminoalkylation of carbamoyl polymer in mixture of water and water-

miscible organic solvent / M. Suzuki, E. Hirata, S. Taziri; заявл. 11.05.1971; опубл. 04.02.1975.

139. Пат. 4113685 США. Flocculating agent comprising water-in-oil emulsion of stabilizer plus NH-active polymer carrying formaldehyde and amine radicals / W. Hubner, E Barthell; K Dahmen; заявл. 03.05.1976; опубл. 12.09.1978.

140. Пат. 3539535 США. Cationic carbamoyl polymers / R. Wisner; Dow. Chemical Co.; заявл. 04.11.1968; опубл. 10.11.1970.

141. Пат. 4073763 США. Stabilization of cationically modified acrylamide polymers / T.W. Ten; Nalco Chemical Co.; заявл. 03.11.1975; опубл. 14.02.1978.

142. Pelton, R.H. Model cationic flocculants from the Mannich reaction of polyacrylamide / R.H. Pelton // J. Polym. Sci. – 1984. – Vol. 22, N 12. – P. 3955-3966.

143. Пат. 4096133 США. Method for quaternizing polymers of water-soluble aminovinyl monomers / L.M. Zweigle; Dow. Chemical Co.; заявл. 28.02.1977; опубл. 20.06.1978.

144. Пат. 4010131 США. Quaternary modified acrylamide polymers / K.G. Phillips, E.G. Ballweber, K.A. Nordquist, A.R. Miller; Nalco Chemical Co.; заявл. 18.04.1975; опубл. 01.03.1977.

145. El-Hamshary, H. Synthesis of cationic and ampholytic starch graft acrylamide and their aqueous salt absorption / H. El-Hamshary, F.N. Assubaie // J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. – 2011. – Vol. 48. – P. 454–461.

146. Кулиев, А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А.М. Кулиев. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1985. – 312 с.

147. Rudnick, L.R. Lubricant additives: chemistry and applications / L.R. Rudnick. – Boca Raton: CRC Press, 2017. – 722 p.

148. Jukic, A. Optimization of Alkyl Methacrylate Terpolymer Properties as Lubricating Oil Rheology Modifier / A. Jukic, M. Rogošić, Z. Janovic // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2007. – Vol. 46, N 10. – P. 3321-3327.

149. Рудник, Л.Р. Присадки к смазочным материалам. Свойства и применение / Л.Р. Рудник ; пер. с англ. под ред. А. М. Данилова. – СПб. : Профессия, 2013. – 927 с.

150. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов / С.А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
151. Lynch, R. Process Chemistry of Lubricant Base Stocks / R. Lynch. – New York: CRC Press, 2008. – 369 p.
152. Fontes, A. Desenvolvimento de Novo Aditivo Para o Processo de Desparafinacao Promove Aumento da Producao de Oleos Lubrificantes // A. Fontes, A. Lima, C. Paraura. – Brazil. – 2008. – P. 19.
153. Антонов, С.А. Способы интенсификации процесса сольвентной депарафинизации масляного сырья / С.А. Антонов, О.А. Косарева, С.В. Заглядова и др.// – Нефтяное хозяйство. – 2017. – № 11. – С. 70-72.
154. Грушова, Е.И. Влияние модификатора на депарафинизацию масляных дистиллятов / Е.И. Грушова, Е.В. Михалева// Труды БГТУ. – 2008. – Т. 1, № 4. – С. 61-63.
155. Капустин, В.М. Технология переработки нефти: Учеб. Пособие. В 4-х частях. Часть третья. Производство нефтяных смазочных материалов / В.М. Капустин, Б.П. Тонконогов, И.Г. Фукс. – Москва: Химия, 2014. – 328 с.
156. Шевченко, А.А. Технология производства смазочных масел и специальных продуктов // А.А. Шевченко, И.С. Агафонов, А.А. Пимерзин и др. – М.: Ленанд, 2014. – 240 с.
157. Nassef, E. Improvement of Egyptian vacuum distillates by urea dewaxing / E. Nassef, H. Salah// Egypt. J. Pet. – 2015. – Vol. 24, N 3. – P. 241-245.
158. Грязнов, Б.В. Исследование полимерных добавок для повышения эффективности процесса депарафинизации масел / Б.В. Грязнов, Ш.К. Богданов, Л.А. Парфенова и др. // Химия и технология топлив и масел. – 1978. – № 1.– С. 21-26.
159. Крейн, С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел / С.Э. Крейн, Л.П. Казакова. – М.: Химия, 1978. – 320 с.
160. Манапов, Р.С. Оценка эффективности модификаторов кристаллов твердых углеводородов при депарафинизации рафинатов / Р.С. Манапов, П.Л.

Ольков, Ш.Т. Азнабаев // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2007. – № 1.

161. Кулиев, Р.Ш. Депарафинизация остаточного сернистого рафината в присутствии добавок / Р.Ш. Кулиев, Ф.Р. Ширинов, И.К. Велиев // Химия и технология топлив и масел. – 1998. – № 3. – С. 13-14.

162. Обрывалина, А.Н. Новый эффект использования депрессорной присадки полиметакрилатного типа / А.Н. Обрывалина, В.Н. Носенко, М.А. Плеханов и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2000. – № 8. – С. 14-17.

163. Тертерян, Р.А. Полимерные добавки для депарафинизации масел / Р.А. Тертерян, Ш.К. Богданов // Химия и технология топлив и масел. – 1988. – № 2. – С. 42-44.

164. Казакова, Л.П. Твердые углеводороды нефти / Л.П. Казакова. – М.: Химия, 1986. – 172 с.

165. Цаплина, М.Е. Роль депарафинирующих добавок в процессах производства церезинов и восков: дис. ... канд. тех. наук : 05.17.07 /Цаплина Марина Евгеньевна. – Москва, 1991. – 202 с.

166. Шавалиев, И.О. Совершенствование процесса депарафинизации рафинатов на масляном производстве / И.О. Шавалиев, О.Ю. Белоусова, Б.И. Кутепов и др. // Башкирский химический журнал. – 2016. – Т. 23, № 2. – С. 66-70.

167. Грушова, Е.И. Совершенствование технологии получения базовых минеральных масел и парафинов / Е. И. Грушова, О. В. Карпенко, О. В. Лабкович и др. // Труды БГТУ. – 2015. – № 4. – С. 126-129.

168. Zhang, H. Effect of comb-type copolymer on crystallization of paraffin from waxy oils and methyl ethyl ketone (MEK) -toluene dewaxing / H. Zhang, R. Zou, X. Chen et al. // Pet. Sci. Technol. – 2019. – Vol. 37, N 11. – P. 1323-1330.

169. Пат. 9540575 США. Method for dewaxing mineral oil compositions / R. Koschabek, T. Stoehr, M.Weber, A. Unglert, W. Tschepat; заявл. 06.02.2012; опубл. 21.11.2013.

170. Ashbaugh, H.S Interaction of Paraffin Wax Gels with Ethylene/Vinyl Acetate Co-polymers / H.S. Ashbaugh, X. Guo, D. Schwah et al. // Energy Fuels. – 2005. – Vol. 19, N 1. – P. 138-144.
171. Велиев, И.К. Влияние сополимерного модификатора на депарафинизацию масляных рафинатов / И.К. Велиев // Химия и технология топлив и масел. – 2007. – № 1. – С. 42-43.
172. Кулиев, Р.Ш. Добавки-модификаторы в процессе депарафинизации/ Р.Ш. Кулиев, И.К. Велиев, Кулиева С.Р. // Химия и технология топлив и масел. – 2003. – №6. – С.11-13.
173. Пат. 2673342 Польша. Method for dewaxing mineral oil compositions/ R. Koschabek, M. Weber, T. Stoechr, A. Unglert, W. Tcshepart; заявл. 09.02.2011; опубл. 29.09.2017.
174. Казакова, А.П. Исследование модифицирующего действия присадки АФК при обезмасливании петролатума / А.П. Казакова, А.А. Гундырев, Н.А. Литвинова// Химия и технология топлив и масел. – 1976. – №10. – С. 18-21.
175. Багаутдинов, Д.Т. / Нефтепереработка и нефтехимия. – 1987. – № 7. – С. 12-15.
176. Манапов, Р.С. Применение модификаторов кристаллов твердых углеводородов при депарафинизации рафинатов / Р.С. Манапов, П.Л. Ольков, Ш.Т. Азнабаев // Башкирский химический журнал. – 2007. – Т. 14, №4. – С. 43-46.
177. Antonov, S.A. Use of Modifying Additives in Solvent Dewaxing / S.A. Antonov, R.V. Bartko, A.I. Matveeva et al. // Chem. Tech. Fuels Oils. – 2020. – Vol. 56. – P. 535-549.
178. Пат. 4191631 США. Dewaxing process / W. Grishman; заявл. 27.02.1978.; опубл. 04.03.1980.
179. Пат. 5547562 США. Oil dewaxing method / R. Grewal, M. Joyce, R. Nord; заявл. 25.05.1995 опубл. 20.08.1996.
180. Пат. 2013141029 РФ. Method for dewaxing mineral oil compositions / Р. Кошабек, Т. Штер, М. Вебер, А. Унглерт, В. Чепат; Эвоник Ойл Эддитивс ГмБХ; заявл. 06.02.2012; опубл. 20.03.2015.

181. Пат. 7728093 США. Copolymers as dewaxing additives / M. Scherer, M. Mueller, J. Herbeaux, D. Janssen, M. Croessman; заявл. 14.02.2003; опубл. 01.06.2010.
182. Пат. 2002100986 Международный. Additive for dewaxing and method of dewaxing / K. Hasegawa; заявл. 11.06.2001; опубл. 19.12.2002.
183. Пат. 6021825 Япония. Process for deparaffinization of mineral oil composition / Evonik RohMax Additives; заявл. 09.02.2011; опубл. 09.11.2016.
184. Пат. 102011003855 Германия. Process for dewaxing mineral oil compositions / R. Koschabek, M. Weber, T. Stoehr, A. Unglert, W. Tcshepart; заявл. 09.02.2011; опубл. 09.08.2012.
185. Пат. 2019030769 Международный. A dewaxing aid for petroleum refining / K. Silva, R. Srinivasa, K. Naresh et al.; заявл. 08.08.2017; опубл. 14.02.2019.
186. Пат. 4605750 Япония. Copolymers as dewaxing additives / Evonik RohMax Additives; заявл. 01.03.2002; опубл. 05.01.2011.
187. Пат. 4451353 США. Solvent dewaxing waxy hydrocarbon distillates using a combination poly acrylate polymer and polymethacrylate polymer dewaxing aid / C. Briens, B. Sankey, P. Ewener; заявл. 29.09.1982; опубл. 29.05.1984.
188. Пат. 7388122 США. Dewaxing aid / N. Haga, A. Hiraide; заявл. 25.01.2002; опубл. 17.06.2008.
189. Пат. 4406771 США. Solvent dewaxing waxy hydrocarbon oil distillates using a combination poly di-alkyl fumarate-vinyl acetate copolymer having pendent carbon side chain length of predominantly C22 and polyalkyl(meth-)acrylate polymer dewaxing aid / C. Briens, B. Sankey; заявл. 29.09.1982; опубл. 27.09.1983.
190. Каплан, С.З. Вязкостные присадки и загущенные масла / С.З. Каплан, И.Ф. Лашхи, В.Л. Загущающая способность полимерных присадок в маслах / В.Л. Лашхи, А.Л. Чудиновских, А.Ю. Килякова // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2017. – № 11. – С. 10-15.

191. Лашхи, В.Л. Загущающая способность полимерных присадок в маслах / В.Л. Лашхи, А.Л. Чудиновских, А.Ю. Килякова // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2017. – № 11. – С. 10-15.
192. Виппер, А.Б. Сравнительные исследования вязкостных присадок к моторным маслам / А.Б. Виппер и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1980. – № 2. – С. 20-22.
193. Насиров, Ф.А. Вязкостные присадки к смазочным маслам на основе полиалкилакрилатов с узким молекулярно-массовым распределением / Ф.А. Насиров, Р.Ф. Фарзалиев, А.М. Тагиева, С.Р. Рафиева, А.А. Джавадова, А.И. Ахмедов // Мир нефтепродуктов. – 2014. – № 3. – С. 25-27.
194. Бушуева, Т.А. Сополимерная присадка ПМА «ВАК» / Т.А. Бушуева, Г.Д. Синицина, Л.А. Шипулина // Химия и технология топлив и масел. – 1983. – № 9. – С. 19.
195. Теляшев, Р.Г. Присадки и пакеты присадок фирмы «Шелл» для производства высококачественных масел / Р.Г. Теляшев // Машиностроитель. – 1996. – № 5. – С. 51-54.
196. Florea, M. The influence of chemical composition on the pour-point depressant properties of methacrylate copolymers used as additives for lubricating oils / M. Florea, P. Catrinou, S. Balliu // Lubrication Sci. – 1999. – Vol. 12, N 1. – P. 31-44.
197. Пат. 5368761 США. Copolymer useful as a pour point depressant for a lubricating oil / R.H. Gore, J.H. OMara; Rohm & Haas; заявл. 15.02.1994; опубл. 29.11.1994.
198. Шихализаде, П.Д. Исследование и очистка нефтепродуктов с использованием их в нефтехимии // П.Д. Шихалидзе, М.О. Исмаилова – Баку, АЗИННефтехим, 1983. – 43 с.
199. Ахмедов, А.И. Сополимеры децилметакрилата с тетрадецемом в качестве вязкостных присадок / А.И. Ахмедов, А.М. Лившина // Химия и технология топлив и масел. – 1986. – № 6. – С. 26-27.
200. Корсунский, В.Х. Влияние полимерных вязкостных присадок на некоторые функциональные свойства загущенного масла / В.Х. Корсунский, П.П.

Заскалько, И.Э. Виноградова, Е.В. Мельникова // Химия и технология топлив и масел. – 1979. – № 1. – С. 49-52.

201. Ахмедов, А.И. Сополимеры алкилметакрилатов со стиролом как вязкостные присадки к маслам / А.И. Ахмедов // Химия и технология топлив и масел. – 1994. – № 1. – С. 26-28.

202. Ахмедов, А.И. Сополимеры бутилметакрилата со стиролом – вязкостная присадка к сложноэфирным маслам / А.И. Ахмедов, Р.И. Ибрагимова // Химия и технология топлив и масел. – 1991. – № 3. – С. 30-31.

203. Фарзалиев, В.М. Исследование вязкостно-температурных и реологических свойств присадок полиметакрилатного типа / В.М. Фарзалиев, А.А. Джавадова, Ю.Б. Рамазанова, Г.Г. Юсифзаде, Т.А. Дадашева // Мир нефтепродуктов. – 2015. – № 12. – С. 8-10.

204. Кулиев, А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А.М. Кулиев. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1985. – 312 с.

205. Jukic, A. Viscosity and rheological properties of mineral lubricating oils containing dispersive polymethacrylate additives / A. Jukic, K. Kraguljac, S. Jerbic et al. // *Goriva i maziva*. – 2010. – Vol. 49, N 3. – P. 239-249.

206. Jerbic, S. Production and Application Properties of Dispersive Viscosity Index Improvers / S. Jerbic, P. Vukovic, A. Jukic // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2012. – Vol. 51, N 37. – P. 11914-11923.

207. Cosimbescu, L. Low molecular weight polymethacrylates as multi-functional lubricant additives / L. Cosimbescu, A. Vellore, U.S. Ramasamy, A. Martini // *Eur. Polym. J.* – 2018. – Vol. 104. – P. 39-44.

208. Каморин, Д.М. Влияние введения аминных звеньев на свойства поли(мет)акрилатных загущающих присадок для масел / Д.М. Каморин, О.А. Казанцев, А.П. Сивохин и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2013. – № 12. – С. 23-26.

209. Пат. 8835367 США. Polymethacrylates as high VI viscosity modifiers / M. Baum, H. Qin, B.R. Dohner; Lubrizol Corp; заявл. 02.06.2010; опубл. 16.09.2014.

210. Пат. 2010141530 Международный. Lubricating composition containing friction modifier and viscosity modifier / A. Jody, R. Brent, D. Haihu, Q. Baum, заявл. 04.06.2009, опубл. 09.12.2010
211. Пат. 3892671 США. Lubricant containing dispersant-pour depressant polymer / Song Won, Jacobson, Norman; Exxon research and engineering company; заявл. 25.08.1972; опубл. 01.07.1975.
212. Пат. 3856689 США. Oil-soluble polymers of N-3-aminoalkyl acrylamides, and lubricants containing them / D.I. Hoke; Lubrizol corp; заявл. 23.03.1972; опубл. 24.12.1974.
213. Трофимов, В.А. // Тр. Моск. Ин-та нефтехим. и газ. пром-сти. – 1976. – 126. – С. 237-246.
214. Пат. 4338418 США. Process for graft copolymerization / J. Heinz, K. Hellmuth, M. Gerhard, P. Horse; Rohm GmbH; заявл. 15.12.1980; опубл. 06.07.1982.
215. Пат. 4606834 США. Lubricating oil containing VII pour depressant / H. William, M. Donald; Texaco Inc; заявл. 10.09.1985; опубл. 19.08.1986.
216. Пат. 4618439 США. Multifunctional additive for lubricating oils and process for the preparation thereof / B. Gabriella, K. Paolo, M. Stefano, D. Piero, B. Clara; AGIP Petroli S.p.A. Consiglio, Nazionale Delle Ricerche; заявл. 10.06.1985; опубл. 21.10.1986.
217. Пат. 6331603 США. Nitrogen containing acrylic copolymers / M. Sivik, C. Bryant; The Lubrizol Corp; заявл. 16.07.1998; опубл. 18.12.2001.
218. Пат. 6881780 США. Dispersant-viscosity improvers for lubricating oil compositions / C. Bryant, B. Grisso, R. Cantiani; The Lubrizol Corp; заявл. 07.08.2001; опубл. 14.03.2002.
219. Faraguna, F. Crystallization and Pour Point of Solutions of the Dispersant Poly(Styrene-Co-Methacrylate) Viscosity Modifiers in Lubricating Base Oil / F. Faraguna, K. Kraguljac, E. Vidović et al. // Tribol. T. – 2016. – Vol. 60, N 6. – P. 1063–1069.

220. Hongjun, W. Assessment of global unconventional oil and gas resources / W. Hongjun, M. Feng, T. Xiaoguang et al. // *Pet. Explor. Dev.* – 2016. – Vol. 43, N 6. – P. 925–940.
221. Hart, A. A review of technologies for transporting heavy crude oil and bitumen via pipelines / A. Hart // *J. Petrol. Explor Prod. Technol.* – 2014. – Vol. 4. – P. 327-336.
222. Kelland, M.A. *Production Chemicals for the Oil and Gas Industry*, Second Edition / M.A. Kelland. – New York, CRC Press. 2014. – 259 p.
223. Speight, J. *The chemistry and Technology of Petroleum*, Fifth edition / J. Speight. – New York, CRC Press. 2014. – 953 p.
224. Ashrafizadeh, S.N. Emulsification of heavy crude oil in water for pipeline transportation / S.N. Ashrafizadeh, M. Kamran // *J. Petrol. Sci. Eng.* – 2010. – Vol. 71, N 3–4. – P. 205-211.
225. Patel, M.R. Oleic acid based polymeric flow improvers for Langhnaj (North Gujarat, India) crude oil / M.R. Patel, P.S. Chitte, D. Bharambe // *Egypt. J. Pet.* – 2017. – Vol. 26. – P. 895–903.
226. Anisuzzaman, S.M. Wax inhibitor based on ethylene vinyl acetate with methyl methacrylate and diethanolamine for crude oil pipeline / S.M. Anisuzzaman, S. Abang, A. Bono et al. // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* – 2017. – Vol. 206. – P. 12074.
227. Ruwoldt, J. Inhibitor-wax interactions and PPD effect on wax crystallization: New approaches for GC/MS and NMR, and comparison with DSC, CPM, and rheometry / J. Ruwoldt, G.H. Sørland, S. Simon et al. // *J. Pet. Sci. Eng.* – 2019. – Vol. 177. – P. 53–68.
228. Adeyanju, O.A. Experimental study of water-in-oil emulsion flow on wax deposition in subsea pipelines / O.A. Adeyanju, L.O. Oyekunle // *J. Pet. Sci. Eng.* – 2019 – Vol. 182. – P. 106294.
229. Al-Sabagh, A. Investigating the synergistic effect between oil soluble surfactants and styrene–maleic anhydride copolymers to enhance the flow properties of waxy crude oil / A.M. Al-Sabagh, T.T. Khidr, H.M. Moustafa et al. // *Petrol. Sci. Tech.* – 2017. – Vol. 35, N 13. – P. 1381–1388.

230. Soliman, E.A. Synthesis and performance of maleic anhydride copolymers with alkyl linoleate or tetra-esters as pour point depressants for waxy crude oil / E.A. Soliman, M.R. Elkatory, A.I. Hashem et al. // *Fuel* – 2018. – Vol. 211. – P. 535–547.
231. Yao, B. Structural properties of gelled Changqing waxy crude oil benefitted with nanocomposite pour point depressant / B. Yao, C. Li, F. Yang et al. // *Fuel* – 2016. – Vol. 184. – P. 544–554.
232. Ivchenko, P.V. Polymer depressor additives: synthesis, microstructure, efficiency / P.V. Ivchenko, I.E. Nifant'ev // *Polym. Sci., ser. A.* – 2018. – Vol. 60, N 5. – P. 577–593.
233. Yang, F. Polymeric Wax Inhibitors and Pour Point Depressants for Waxy Crude Oils: A Critical Review / F. Yang, Y. Zhao, J. Sjöblom et al. // *J. Disper. Sci. Technol.* – 2015. – Vol. 36, N 2. – P. 213–225.
234. Wu, Y. Modified Maleic Anhydride Co-polymers as Pour-Point Depressants and Their Effects on Waxy Crude Oil Rheology / Y. Wu, G. Ni, F. Yang // *Energy Fuels*. – 2012. – Vol. 26. – P. 995–1001.
235. Alvesa, B.F. Influence of solvent solubility parameter on the performance of EVA copolymers as pour point modifiers of waxy model-systems / B.F. Alvesa, H.R. Pereira, R. Cássia // *Fuel*. – 2019. – Vol. 258. – P. 116196.
236. Wei, B. Recent advances on mitigating wax problem using polymeric wax crystal modifier / B. Wei // *J. Petrol. Explor. Product. Tech.* – 2015. – Vol. 5, N 4. – P. 391–401.
237. Hao, L.Z. A Review of the Mechanism and Role of Wax Inhibitors in the Wax Deposition and Precipitation / L.Z. Hao, H.S. Al-Salim, N. Ridzuan // *Pertanika J. Sci. Tech.* – 2019. – Vol. 27, N 1. – P. 499 – 526.
238. Li, N. Advances in the research of polymeric pour point depressant for waxy crude oil / N. Li, G. Mao, X. Shi et al. // *J. Disper. Sci. Tech.* – 2017. – Vol. 39, N 8. – P. 1165–1171.
239. Behbahani, T.J. A New Experimental Investigation on Upgrading of Waxy Crude Oils by Methacrylate / T.J. Behbahani, A.A. Miranbeigi, K. Sharifi // *Polym. Petrol. Chem.* – 2017. – Vol. 57, N 10. – P. 874–880.

240. Chi, Y. A Critical Review of Controlling Paraffin Deposition in Production Lines Using Chemicals / Y. Chi, J. Yang, C. Sarica, N. Daraboina // *Energy Fuels* – 2019. – Vol. 33. – P. 2797–2809.
241. Ragunathan, T. Wax Formation Mechanisms, Wax Chemical Inhibitors and Factors Affecting Chemical Inhibition / T. Ragunathan, H. Husin, C. Wood // *Appl. Sci.* – 2020. – Vol. 10. – P. 479-497.
242. Machado, A.L. Poly (ethylene-co-vinyl acetate)(EVA) as wax inhibitor of a Brazilian crude oil: oil viscosity, pour point and phase behavior of organic solutions / A.L. Machado, E.F. Lucas, G. González, // *J. Petrol. Sci. Eng.* – 2001. – Vol. 32, N 2–4. – P. 159–165.
243. Taraneh, J.B. Effect of wax inhibitors on pour point and rheological properties of Iranian waxy crude oil / J.B. Taraneh, G. Rahmatollah, A. Hassan // *Fuel Proces. Tech.* – 2008. – Vol. 89, N 10. – P. 973–977.
244. Ridzuan, N. Evaluation of the inhibitor selection on wax deposition for Malaysian crude oil / N. Ridzuan, F. Adam, Z. Yaacob // *Petrol. Sci. Tech.* – 2016. – Vol. 34, N 4. – P. 366-371.
245. Yao, B. Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer (EVA) and Resin-Stabilized Asphaltenes Synergistically Improve the Flow Behavior of Model Waxy Oils. 3. Effect of Vinyl Acetate Content / B. Yao, C. Li, Z. Mu et al. // *Energy Fuels.* – 2018. – Vol. 32, N 8. – P. 8374–8382.
246. Zhu, H. Effect of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer/Amino-Functionalized Polymethylsilsesquioxane Composite Wax Inhibitor on the Rheological and Wax Depositing Characteristics of Waxy Crude Oil / H. Zhu, C. Li, Z. Xiu // *Energy Fuels* – 2020. – Vol. 34, N 7. – P. 8120–8128.
247. Пат. 2017153462 Международный. Aqueous polymer dispersions, a method for their preparation and the use thereof as pour-point depressants for crude oil, petroleum, and petroleum products / J. Braeuer, K. Gumlich, S. Frenzel, et al.; заявл. 08.03.2017; опубл. 14.09.2017.

248. Kuzmić, A. Studies on the influence of long chain acrylic esters polymers with polar monomers as crude oil flow improver additives / A. Kuzmić, M. Radošević, G. Bogdanić et al. // *Fuel*. – 2008. – Vol. 87, N 13-14. – P. 2943-2950.
249. Chen, G. Application of polymethacrylate from waste organic glass as a pour point depressor in heavy crude oil / G. Chen, W. Yuan, F. Zhang et. al.// *J. Petrol. Sci. Engin.* – 2018. – Vol. 165. – P. 1049-1053.
250. Atta, A.M. Influence of Ethylene Acrylic Alkyl Ester Copolymer Wax Dispersants on the Rheological Behavior of Egyptian Crude Oil / A.M. Atta, H.I. Al-Shafy, E.A. Ismail // *J. Disper. Sci. Techn.* – 2011. – Vol. 32, N 9. – P. 1296-1305.
251. El-Ghazawy, R.A. Modified maleic anhydride-cooctadecene copolymers as flow improver for waxy Egyptian crude oil / R.A. El-Ghazawy, A.M. Atta, K.I. Kabel // *J. Petrol. Sci. Engin.* – 2014. – Vol. 122. – P. 411-419.
252. Yang, F. Influences of different functional groups on the performance of polyoctadecyl acrylate pour point depressant / F. Yang, Z. Xiao, B. Yao et al. // *Petrol. Sci. Tech.* – 2016. – Vol. 34, N 20. – P. 1712-1719.
253. Pedersen, K.S. Influence of Wax Inhibitors on Wax Appearance Temperature, Pour Point, and Viscosity of Waxy Crude Oils / K.S. Pedersen, H.P. Rønningsen // *Energ. Fuels* – 2003. – Vol. 17, N 2. – P. 321-328.
254. Song, Y. Synthesis and Evaluation of Some C14MC-MCNR2 Copolymers and C14MC-MA-MCNR2 Terpolymers as Cold Flow Improvers in the Diesel Fuels / Y. Song, T. Ren, X. Fu et al. // *Pet. Sci. Tech.* – 2005. – Vol. 23, N 5-6. – P. 669-679.
255. Deshmukh, S. Synthesis of polymeric pour point depressants for Nada crude oil (Gujarat, India) and its impact on oil rheology / S. Deshmukh, D. Bharambe // *Fuel Process. Tech.* – 2008. – Vol. 89, N 3. – P. 227-233.
256. Borthakur, A. Alkyl fumarate–vinyl acetate copolymer as flow improver for high waxy Indian crude oils / A. Borthakur, D. Chanda, S.R Choudhury et al. // *Energy and Fuels*. – 1996. – Vol. 10, N 3. – P. 844–848.
257. Zhang, C. Synthesis of comb biopolymers and their pour point depressing properties / C. Zhang, C. Gao, F. Gao et al. // *Petrol. Sci.* – 2014. – Vol. 11, N 1. – P. 155-160.

258. El-Gamal, I.M. Synthesis and evaluation of acrylate polymers for improving flow properties of waxy crudes / I.M. El-Gamal, F.M. Ghuiba, M.H. El-Batanoney et al. // J. Appl. Polym. Sci. – 1994. – Vol. 52, N 1. – P. 9-19.

259. Chanda, D. Combined effect of asphaltenes and flow improvers on the rheological behaviour of Indian waxy crude oil / D. Chanda, A. Sarmah, A. Borthakur et al. // Fuel. – 1998. – Vol. 77, N 11. – P. 1163–1167.

260. Ahmed, N.S. Synthesis and evaluation of some polymers as lubricating oil additives / N.S. Ahmed, A.M. Nassar, R.M. Nasser et al. // J. Disp. Sci. Tech. – 2012. – Vol. 33, N 5. – P. 668–675.

261. Савинова, М.В. Синтез, термочувствительные и загущающие свойства гидрофобно-модифицированных водорастворимых (мет)акриловых полимеров: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Савинова Мария Владимировна. – Нижний Новгород, 2019. – 148 с.

262. Okhapkin, I. Two-dimensional classification of amphiphilic monomers based on interfacial and partitioning properties. 1. Monomers of synthetic water-soluble polymers / I. Okhapkin, E. Makhaeva, A. Khokhlov // Colloid Polym Sci. – 2005. – Vol. 284, N 2. – P. 117-123.

263. Kuckling, D. Stimuli-Responsive Polymer Systems / D. Kuckling, A. Doering, F. Krah, K.F. Arndt // Polymer Science: A Comprehensive Reference. – 2012. – Vol. 8. – P. 377-413.

264. Mansourpoor, M. Experimental investigation of wax deposition from waxy oil mixtures / M. Mansourpoor, R. Azin, S. Osfour, A.A. Izadpanah // Appl. Petrochem. Res. – 2019. – Vol. 9, N 2. – P. 77–90.

265. Fernandez, J.E. The reaction of secondary amines with formaldehyde / J.E. Fernandez, G.B. Butler // J. Org. Chem. – 1963. – Vol. 28, N 11. – P. 3258-3259.

266. Wagner, E.C. A rationalization of acid-induced reactions of methylene-bis-amines, methylene-amines, and of formaldehyde and amines / E.C. Wagner, // J. Org. Chem. – 1954. – Vol. 19, N 12. – P. 1862-1881.

267. Ланге, К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К.Р. Ланге; под науч. ред. Л. П. Зайченко. – СПб.: Профессия, 2005. – 240 с.
268. Kazantsev, O.A. Study of amphiphilic properties of amine- and oligo(ethylene glycol)-containing (meth)acrylic monomers / O.A. Kazantsev, D.M. Kamorin, D.V. Orekhov et al. // *Des. Monomers Polym.* – 2015. – Vol. 18. – P. 378-384.
269. Mayo, F.R. A basis for comparing the behavior of monomers in copolymerization: The copolymerization of styrene and methyl methacrylate / F.R. Mayo, M. Lewis // *L. Am. Chem. Soc.* – 1944. – Vol. 66, N 9. – P. 1594-1601.
270. Fineman, M. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization / M. Fineman, S.D. Ross // *Journal of Polymer Science.* – 1950. – Vol. 5, N 2. – P. 259-262.
271. Kelen, T Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. I. A new improved linear graphic method / T. Kelen, F. Tudos // *J. Macromol. Sci. Chem.* – 1975. – Vol. 9, N 1. – P. 1-27.
272. Kazantsev, O.A. Two-stage one-pot synthesis of N-(dibutylaminomethyl)methacrylamide by Mannich reaction under mild conditions with high yield/ O.A. Kazantsev, I.R. Arifullin, M.V. Savinova et al. // *Reaction Chemistry & Engineering.* – 2020. – Vol. 5, N 9. – P. 1791-1797.
273. Arifullin, I.R. Interaction of Higher Primary and Secondary Amines with Formaldehyde in Aqueous Media / I.R. Arifullin, K.V. Shirshin, M.V. Savinova et al. // *Polymer Science, Series D.* – 2020. – Vol. 13, N 1. – P. 6-10.
274. Арифуллин, И.Р. Закономерности радикальной сополимеризации додецил(мет)акрилата и нового катионного мономера N-(дибутиламинометил)метакриламида / И.Р. Арифуллин, К.В. Ширшин, О.А. Казанцев и др. // *Пластические массы.* – 2021. – № 9-10. – С. 18-21.
275. Пат. 2692770 РФ. Способ получения N-[(дибутиламино)метил]метакриламида / О.А. Казанцев, И.Р. Арифуллин, А.П. Сивохин, М.В. Савинова и др.; заявл. 25.03.2019; опубл. 27.06.2019.

276. Ilgach, D.M. Methods of controlled radical polymerization for the synthesis of polymer brushes / D.M. Ilgach, T.K. Meleshko, A.V. Yakimansky // Polym. Sci. Ser. C – 2015. – Vol. 57, N 1. – P. 3-19.

277. Королев, Г.В. Кинетические проявления регулярных ассоциативных структур в радикальной полимеризации высших н-алкил(мет)акрилатов на малых глубинах превращения / Г.В. Королев, А.А. Ильин, М.М. Могилевич, Е.С. Евплогова // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2002. – Т. 45, № 2. – С. 33-38.

278. Orekhov, D.V. Assembly of oligo(ethylene glycol)- and amine-containing methacrylic esters in water and water-hexane mixtures / D.V. Orekhov, D.M. Kamorin, M. Rummyantsev, O.A. Kazantsev et al.// Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2015. – Vol. 481. – P. 20-30.

279. Orekhov, D.V. Molecular brushes based on copolymers of alkoxy oligo(ethylene glycol)methacrylates and dodecyl(meth)acrylate: features of synthesis by conventional free radical polymerization / D.V. Orekhov, D.M. Kamorin, A.S. Simagin, I.R. Arifullin et al.// Polymer Bulletin. – 2021. – Vol. 78. – P. 5833-5850.

280. Kazantsev, O.A. Homopolymerization of higher alkyl (meth)acrylates and n-alkyl acrylamides in toluene: an effect of monomer self-organization / O.A. Kazantsev, S.I. Samodurova, A.P. Sivokhin et al. // J. Polym. Res. – 2013. – Vol. 20, N 1. – P. 52.

281. Kazantsev, O.A. Radical copolymerization of higher alkyl methacrylates with acrylic esters and amides in toluene: influence of monomer association on copolymer composition / O.A. Kazantsev, S.I. Kamorina, M. Rummyantsev et al. // J. Polym. Res. – 2016. – Vol. 23, N 5. – P. 89.

282. Manders, B.G. Determination of reactivity ratios for the system methyl methacrylate-n-butyl methacrylate / B.G. Manders, W. Smulders, A.M. Aerdts, A.M. van Herk // Macromol. – 1997. – Vol. 30, N 2. – P. 322-323.

283. Siołek, M. Reactivity ratios of butyl acrylates in radical copolymerization with methacrylates / M. Siołek, M. Matlengiewicz // Int. J. Polym. Anal. Charact. – 2014. – Vol. 19, N 3. – P. 222–233.

284. Buback, M. Propagation rate coefficients of acrylate–methacrylate free-radical bulk copolymerizations / M. Buback, A. Feldermann, C. Barner-Kowollik, I. Lasnik // *Macromolecules*. – 2001. – Vol. 34, N 16. – P. 5439–5448.
285. Моделирование состава сополимера: сайт – URL: <http://orgchem.ru/chem6/cpm/cpm.htm> (дата обращения 09.12.2021).
286. Myagchenkov, V.A. Applications of Acrylamide Polymers and Copolymers: A Review / V.A. Myagchenkov, V.F. Kurenkov // *Polym. Plast. Technol. Eng.* – 1991. – Vol. 30, N 2-3. – P. 109-135.
287. Sivokhin, A.P. Amphiphilic thermo-responsive copolymer brushes: synthesis, characterization and self-assembly into flower-like micelles / A.P. Sivokhin, D.V. Orekhov, O.A. Kazantsev et al. // *Polymer Journal*. – 2021. – Vol. 53, N 5. – P. 655-665.
288. Neugebauer, D. Graft copolymers with poly(ethylene oxide) segments / D. Neugebauer // *Polym. Int.* – 2007. – Vol. 56, N 12. – P. 1469-1498.
289. Lutz, J.F. Polymerization of oligo(ethylene glycol) (meth)acrylates: Toward new generations of smart biocompatible materials / J.F. Lutz // *Polym. Sci. Ser. A*. – 2008. – Vol. 46, N 11. – P. 3459-3470.
290. Liu, M. Conformation–function relationships for the comb-shaped polymer pOEGMA / M. Liu, J.C. Leroux, M.A. Gauthier // *Prog. Polym. Sci.* – 2015. – Vol. 48. – P. 111-121.
291. Matsumoto, M. Self-assembly of amphiphilic block pendant polymers for microphase separation materials and folded flower micelles / M. Matsumoto, M. Takenaka, M. Sawamoto, T. Terachima // *Polym. Chem.* – 2019. – Vol. 10, N 36. – P. 4954-4961.
292. Pérez, S.V. Formation and morphology of reverse micelles formed by nonionic surfactants in "dry" organic solvents / S.V. Pérez, A.F. Olea, M.P. Gárate // *Curr. Top. Med. Chem.* – 2014. – Vol. 14, N 6. – P. 774-780.
293. Abel, S. Effect of Surfactant Conformation on the Structures of Small Size Nonionic Reverse Micelles: A Molecular Dynamics Simulation Study / S. Abel, M. Waks, M. Marchi, W. Urbach // *Langmuir*. – 2006. – Vol. 22, N 22. – P. 9112-9120.

294. Zushun, X. The micellization of amphiphilic graft copolymer PMMA-g-PEO in toluene / X. Zushun, F. Linxian, J. Jian et al. // *Eur. Polym. J.* – 1998. – Vol. 34, N 10. – P. 1499-1504.
295. Eicke, H.F. Surfactants in Nonpolar Solvents. Aggregation and Micellization / H.F. Eicke // *Micelles.* – 1980. – P. 85-145.
296. Zhang, J. Synthesis and self-assembly behaviors of well-defined poly(lauryl methacrylate)-block-poly [N-(2-methacryloylxyethyl)pyrrolidone] copolymers Colloid / J. Zhang, M. Zou, J. Dong, X. Li // *Polym. Sci.* – 2013. – Vol. 291. – P. 2653-2662.
297. Арифуллин, И.Р. Полиалил(мет)акрилатная присадка Д-310 для повышения эффективности низкотемпературной растворной депарафинизации масляных фракций / И.Р. Арифуллин, А.А. Мойкин, О.А. Казанцев и др. // *Нефтепереработка и нефтехимия.* – 2019. – №8. – С. 40-44.
298. Сивохин, А.П. Аминосодержащие полиалкилакрилатные присадки для повышения эффективности депарафинизации масляных фракций / А.П. Сивохин, О.А. Казанцев, К.В. Ширшин, И.Р. Арифуллин и др. // *Пластические массы.* – 2015. – №11-12. – С. 24-27.
299. Большакова, Е.А. Влияние строения полимеров высших алкил(мет)акрилатов на их диспергирующие свойства в нефтяном масле И-20А / Е.А. Большакова, О.А. Казанцев, И.Р. Арифуллин и др. // *Нефтехимия.* – 2021. – Т.61, №6. – С. 890-898.
300. Kazantsev, O.A. Dependence of efficiency of polyalkyl acrylate-based pour point depressants on composition of crude oil / O.A. Kazantsev, I.R. Arifullin, A.A. Moikin et al. // *Egypt. J. Pet.* – 2021. – Vol. 30, N 3. – P. 21-26.
301. Прозорова, И.В. Синергетическое действие полиалкилакрилатов и оксиэтилированных высших спиртов при улучшении низкотемпературных свойств парафино-смолистой нефти / И.В. Прозорова, К.В. Ширшин, И.Р. Литвинец, И.Р. Арифуллин и др. // *Пластические массы.* – 2017. – № 11-12. – С. 51-55.

302. Казанцев, О.А. Новый аммонийсодержащий полиалкилакрилатный ингибитор АСПО для нефтяных систем / О.А. Казанцев, К.В. Ширшин, И.В. Литвинец, И.В. Прозорова, Н.В. Юдина, А.П. Сивохин, И.Р. Арифутлин // Пластические массы. – 2015. – №11-12. – С.47-50.

303. Чудиновских, А.Л. Оценка эффективности действия детергентов в моторных маслах /А.Л. Чудиновских, А.Н. Первушин, А.А. Звонцов и др. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2013. – № 6. – С. 16-18.

304. Главати, О.Л. Физикохимия диспергирующих присадок к маслам /О.Л. Главати. – Киев: Изд-во Наукова думка, 1989. – 184с.

305. Пат. 2312344 РФ. Способ определения диспергирующе-стабилизирующих свойств и загрязненности масла / Ю.А. Гурьянов; заявл. 09.11.2006; опубл. 10.12.2007.



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ

КВАЛИТЕТ

Юридический адрес: 140000, М.О., г. Люберцы, Котельнический проезд, д. 4, лит. В, ком. 7
Почтовый адрес: 140000, М.О., г. Люберцы, а/я 2791 E-mail: qualitet2004@mail.ru
ОГРН 1027739383650 ИНН 7709048728 ОКПО 40065452
Тел: (495) 679-86-27, факс: (495) 679-86-31



УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО «НПП КВАЛИТЕТ»
Дементьев А.В.

Дата " _____ " _____ 2020 г.

АКТ о внедрении результатов кандидатской диссертационной работы Арифиллина Ильдара Раисовича

Комиссия в составе:

Председатель - 1-й Зам. директора по производству Гушин А.И.
члены комиссии:

- Зам. начальника производства - Ивлев Н.В.
- Зам. начальника НТЦ - Лебедева Н.А.
- начальник производства – Марков О.С.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Арифиллина Ильдара Раисовича, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук использованы в деятельности ООО «НПП КВАЛИТЕТ» при разработке:

Присадки Д-310 по ТУ 0257-126-40065452-2014

В части:

- разработана технология производства
- наработано две промышленных партии присадки Д-310
- проведены промышленные испытания присадки Д-310 на предприятии ПАО «НК РОСНЕФТЬ». Получено положительное заключение, запланированы расширенные испытания.

Использование результатов диссертационной работы позволяет за счет строительства универсальной установки для производства полимерных присадок оптимизировать себестоимость выпускаемой продукции и

расширить ассортимент выпускаемой продукции ООО «НПП КВАЛИТЕТ» за счет выхода на рынок технологических добавок для нефтепереработки.

Председатель комиссии

 _____ А.И. Гущин

Члены комиссии:

 _____ Ивлев Н.В.

 _____ Лебедева Н.А.

 _____ Марков О.С.