

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ ПУТЕМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ

© Г. О. Карпов, А. А. Моронцев, С. О. Ильин, М. У. Султанова,
В. О. Самойлов, М. В. Бермешев

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29, стр. 2
E-mail: karpov@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 29 декабря 2022 г.

После доработки 8 июня 2023 г.

Принята к публикации 3 июля 2023 г.

Изучена радикальная сополимеризация этилена с винилацетатом с обратимой передачей цепи в присутствии азобисизобутиронитрила и ксанта в качестве агента передачи цепи. При варьировании условий реакции синтезированы продукты с содержанием звеньев винилацетата 12–42 мол%. Определены температуры стеклования и разложения синтезированных полимеров. Детально изучены реологические свойства сополимеров этилена с винилацетатом. Оценено влияние добавок синтезированных сополимеров на реологические характеристики дизельного топлива. Показано, что синтезированные сополимеры этилена с винилацетатом могут понижать предельную температуру фильтруемости дизельного топлива.

Ключевые слова: сополимеры этилена с винилацетатом; ОПЦ-полимеризация; радикальная сополимеризация; депрессорные присадки; дизельные топлива

DOI: 10.31857/S0044461823010085; EDN: HUSXZW

Радикальная (со)полимеризация является одним из наиболее широко используемых процессов для промышленного получения высокомолекулярных соединений. Традиционный процесс радикальной (со)полимеризации имеет ряд серьезных ограничений, которые касаются контроля над молекулярно-массовыми характеристиками получаемых продуктов. Значительного прогресса в этом направлении удалось добиться при проведении процесса радикальной (со)полимеризации по механизму присоединения–фрагментации в присутствии агентов обратимой передачи цепи [1, 2].

Одними из востребованных продуктов, получаемых методом радикальной сополимеризации, являются сополимеры этилена с винилацетатом. Введение звеньев полярного сомономера обеспечивает улучшение механических и адгезионных характеристик материала, а также повышает растворимость высокомолекулярных продуктов в органических средах. Соплимеры этилена с винилацетатом находят приме-

нение в качестве, в частности, депрессорных компонентов присадок для улучшения текучести дизельного топлива при низких температурах [3, 4]. Для таких присадок рекомендованы в основном сополимеры, содержащие в макромолекуле 20–40 мол% звеньев винилацетата, характеризующиеся молекулярной массой от $1 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^3$ и имеющие разветвленность, при которой число боковых метильных групп составляет около 8.5 на 100 групп CH_2 .^{*} Добавление таких присадок в дизельные топлива позволяет достичь существенного понижения предельной температуры фильтруемости до -20°C относительно исходного топлива.

Цель работы — исследование серии сополимеров этилена с винилацетатом, полученных путем радикальной сополимеризации по механизму обратимой передачи цепи, для установления взаимосвязи между составом

^{*} Данилов А. М. Применение присадок в топливах: Справочник. СПб: ХИМИЗДАТ, 2010. С. 219–240.

сополимеров и их способностью понижать предельную температуру фильтруемости дизельного топлива.

Экспериментальная часть

Винилацетат (99%, Sigma-Aldrich, кат. номер 203-545-4) и диметилкарбонат (99%, ООО «Кемикал Лайн») перед использованием осушали над CaH_2 (х.ч., Clearsynth), очищали с помощью вакуумной перегонки и хранили в аргоне (99.998%, ООО «НИИ КМ»). Азобисизобутиронитрил (99%, ООО «Кемикал Лайн») перекристаллизовывали из раствора в метаноле (х.ч., АО «Вектон»). Молекулярные сита 3 Å (Carl Roth) прокаливали при температуре 250°C в течение 6 ч. Сероуглерод (99.5%, ООО «Русхим.ру»), этилбром-ацетат (98%, Sigma-Aldrich, кат. номер 203-290-9), KOH (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), деионизированную воду (ООО «Смола»), диэтиловый эфир (99.8%, AppliChem GmbH), дихлорметан (99.8%, AppliChem GmbH), гексан (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), этилен (99.9%, ООО «ТЕХГАЗСНАБ»), гидрохинон (х.ч., АО «ЛенРеактив») использовали без предварительной очистки. Для регистрации спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) использовали CDCl_3 (99.96%, Sigma-Aldrich, кат. номер 212-742-4).

^1H ЯМР-спектры регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE III HD (400 МГц) при частоте 400.1 МГц. Химические сдвиги сигналов определяли относительно сигналов остаточных протонов CDCl_3 (7.24 м. д.).

Калориметрические исследования выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре TA-4000 (Mettler) с ячейкой DSC-30 при скорости повышения температуры 20 град·мин⁻¹ в атмосфере аргона. Термогравиметрический анализ сополимера этилена с винилацетатом с молекулярной массой $M_n = 2200$ и долей звеньев винилацетата 30% производили с помощью прибора Perkin Elmer TGA-7 при скорости повышения температуры 10 град·мин⁻¹.

Рентгенографический анализ сополимера этилена с винилацетатом с молекулярной массой $M_n = 2200$ и долей звеньев винилацетата 30% осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М (АО «ИЦ «Буревестник») в режиме регистрации пропускаемого излучения (асимметричный, фокусирующий на детектор, кварцевый монохроматор на первичном пучке). Использовали CuK_α -излучение. Сканирование дифракционной картины проводили в «пошаговом режиме» с шагом $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ и временем накопления $\tau = 10$ с.

Анализ молекулярных масс полимеров проводили с помощью гелепроникающей хроматографии на системе Agilent 1280 Infinity II (колонка Agilent

PLgel MiniMIX-B, 4.6×250 мм, 10 мкм) с дифференциальным рефрактометром [1260 GPS/SEC MDS RI Detector; элюент — тетрагидрофуран (99%, AppliChem GmbH); скорость потока 0.3 мл·мин⁻¹]. Молекулярные массы рассчитывали по стандартной методике* относительно стандартных образцов монодисперсного полистирола (Agilent, кат. номер PL2010-0105).

Определение предельной температуры фильтруемости дизельных топлив на холодном фильтре осуществляли на автоматическом аппарате ПТФ-ЛАБ-11 (АО «ЛОИП») согласно стандартной методике.** Было проведено по два определения предельной температуры фильтруемости для каждого образца дизельного топлива. Погрешность измерения температуры составляла $\pm 1^\circ\text{C}$.

Реологические свойства исследовали на ротационном реометре Discovery HR 30 (TA Instruments) с использованием измерительной системы конус–плоскость с диаметром плоскости 25 мм и углом между конусом и плоскостью 2° . Температурные зависимости эффективной вязкости (η) сополимера этилена с винилацетатом ($M_n = 2785$, доля звеньев винилацетата 26%) определяли при понижении температуры со скоростью 2 град·мин⁻¹ от 20 до -20°C при постоянном напряжении сдвига 1 Па. Зависимости модуля накопления (G') и модуля потерь (G'') от угловой частоты (ω) при -20°C устанавливали при малой амплитуде деформации 0.01% при варьировании угловой частоты в диапазоне 0.0628–628 рад·с⁻¹ для растворов сополимеров этилена с винилацетатом (образец Э-Ва-950 с молекулярной массой $M_n = 950$ и долей звеньев винилацетата 11%; образец Э-Ва-2377 с молекулярной массой $M_n = 2377$ и долей звеньев винилацетата 12%) в дизельном топливе (содержание сополимеров в растворах 210 м. д.). Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига (σ) измеряли при -20°C путем ступенчатого повышения скорости сдвига от 10^{-3} до 10^3 с⁻¹. Расчет реологических характеристик проводили согласно стандартным уравнениям,*** относительная погрешность при их определении не превышала 5%.

* ГОСТ 33418–2015. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Определение средней молекулярной массы и среднего молекулярно-массового распределения полимеров методом гелепроникающей хроматографии.

** ГОСТ 22254–92. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре.

*** Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии / Пер. с англ. И. А. Лавыгина / Под ред. В. Г. Кулихина. М.: КолосС, 2003 С. 226–229.

В качестве базового топлива при исследовании низкотемпературных свойств использовали гидроочищенную дизельную фракцию, не содержащую присадок (ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка»). Плотность базового топлива при 20°C составляла 820 кг·м⁻³, температуры отгона 5 и 95% — 185 и 350°C соответственно. Структурно-групповой состав дизельного топлива определен методом двумерной газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (табл. 1). Условия получения данных: колонка 1 — фаза Rxi-17Sil (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм, Agilent), колонка 2 — фаза Rxi-5Sil (1.7 м × 0.10 мм × 0.10 мкм, Agilent), газ-носитель — гелий (99.995%, ООО «ТЕХГАЗСНАБ»), скорость потока через колонку 1 мл·мин⁻¹, деление потока 1:10, температура инжектора 300°C, температурный режим 1-й печи — начальная температура 50°C (2 мин), далее нагрев со скоростью 3 град·мин⁻¹ до 320°C, далее выдержка 5 мин; температура 2-й печи и модулятора поддерживается на 10°C выше, чем температура 1-й печи. Время модуляции на модуляторе — 6 с. Режим работы масс-спектрометра: ионизация электронами (70 эВ), температура ионного источника 230°C, диапазон детектируемых масс 35–520, скорость регистрации 100 спектров/с.

Синтез этил 2-[(метокситиометил)тио]ацетата проводили путем взаимодействия КОН и CS₂ в сре-

де метанола с последующим добавлением раствора этилбромацетата в диэтиловом эфире при температуре 0°C согласно методике [5]. Выход 63%.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, м. д.): 4.21–4.16 к (2H), 4.14 с (3H), 3.90 с (2H), 1.27–1.24 т (3H).

Радикальная сополимеризация этилена с винилацетатом в присутствии агента обратимой передачи цепи. В стеклянной вialsе емкостью 4 мл готовили раствор, содержащий 2.4 мг азобисизобутиронитрила (0.014 ммоль), 28 мг этил 2-[(метокситиометил)тио]ацетата (0.14 ммоль) и 1 мл дихлорметана. Полученную смесь добавляли к раствору винилацетата (0.6 г, 6.9 ммоль) в 3 мл дихлорметана, после чего раствор переносили в предварительно завакуумированный и заполненный этиленом реактор из нержавеющей стали, снабженный магнитной мешалкой и герметичными клапанами. Затем реактор заполняли этиленом до достижения необходимого давления (65 атм). Реакционную смесь нагревали до температуры 70°C с помощью термостата и выдерживали при данной температуре в течение 6 ч при перемешивании. По окончании реакции систему охлаждали до комнатной температуры с помощью холодной воды, после чего стравливали избыточное давление. Реакционную массу переносили в стеклянную вialу емкостью 8 мл, снабженную 3 мг гидрохинона, удаляли растворитель с помощью роторного испарителя. Остаток сушили при пониженном давлении в течение 6 ч. Выход сополимера — 0.33 г.

Таблица 1

Состав гидроочищенной дизельной фракции (ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка»), используемой в исследовании

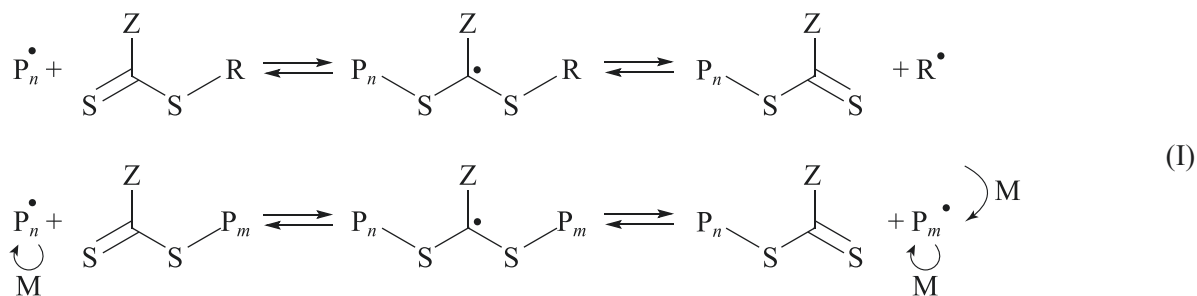
Класс органических компонентов	Содержание компонента, %
Алканы	33.493
Нафтенy	27.984
Бициклические углеводороды	16.803
Бензолы	7.036
Нафталины	0.757
Инданы, тетралины	8.516
Индены	1.76
Бифенилы	0.366
Флуорены	0.065
Полициклические ароматические углеводороды	0.013
Адамантаны	0.515
Трициклические нафтенy	0.744
Не классифицировано	2.688
Доля n-алканов в алканах	45.59

Обсуждение результатов

Радикальная полимеризация по механизму присоединения–фрагментации в присутствии агентов обратимой передачи цепи является одним из наиболее изученных способов получения сополимеров этилена с полярными сомономерами, в частности с винилацетатом. Контроль полимеризации достигается за счет использования тиокарбонильных соединений (Z—C(=S)—S—R), которые обеспечивают равновесие между активными центрами полимеризации (макрорадикалами) и временно неактивными макромолекулами («спящими» цепями) благодаря обратимой реакции переноса по схеме (I).

Одними из наиболее подходящих агентов обратимой передачи цепи в этом случае являются ксантаты [6, 7]. В данной работе в качестве агента обратимой передачи цепи применялся (этил 2-[(метокситиометил)тио]ацетат.

Радикальную ОПЦ-сополимеризацию этилена с винилацетатом проводили с использованием азобисизобутиронитрила в качестве инициатора в среде



где R и Z — структурные фрагменты агента обратимой передачи цепи, P_n и P_m — растущие макрорадикалы, M — мономер.

дихлорметана с варьированием условий реакции [схема (II), табл. 2]. Уменьшение концентрации винилацетата в реакционной смеси приводило к снижению выхода сополимеров, их молекулярных масс, а также содержания звеньев винилацетата в продуктах сополимеризации. Увеличение мольного отношения [Агент передачи цепи]:[Инициатор] с 1.4 до 10 привело к значительному снижению выхода сополимеризации, а также молекулярной массы сополимеров, что может быть связано с недостатком инициатора в системе. Увеличение времени реакции приводило к заметному увеличению выхода продуктов сополимеризации. Разбавление реакционной массы привело к уменьшению выхода продукта сополимеризации и его молекулярной массы, что может быть связано с обрывом цепи на ранних этапах реакции. Увеличения молекулярных масс продуктов сополимеризации удалось добиться при использовании диметилкарбоната в качестве растворителя. Данный растворитель не участвует в процессах передачи цепи, что способствует образованию сополимеров с более высокими значениями молекулярных масс [4, 8]. Для сополимеризации в среде дихлорметана была характерна низкая степень контроля над молекулярными массами продуктов — молекулярные массы продуктов существенно ниже теоретических, рассчитанных исходя из молекулярной массы мономеров, их конверсии и соотношения мономер/инициатор в предположении, что каждая молекула инициатора является источником только одной полимерной цепи ($M_n^{\text{эксп}} = 2270$,

$M_n^{\text{теор}} = 8830$). В то же время молекулярные массы сополимеров, полученных при использовании диметилкарбоната в качестве растворителя, незначительно отличаются от теоретических молекулярных масс ($M_n^{\text{эксп}} = 2377$, $M_n^{\text{теор}} = 1800$). В результате оптимизации условий проведения сополимеризации предложены условия (табл. 2) для контролируемого синтеза сополимеров винилацетата с этиленом с содержанием звеньев винилацетата в диапазоне 11–42 мол%, молекулярные массы которых удовлетворяют требованиям к депрессорным присадкам для дизельных топлив.

По данным рентгенофазового анализа синтезированный сополимер является аморфным (рис. 1). При этом на рентгенограмме сополимера присутствуют узкие рефлексы, свидетельствующие о присутствии кристаллической фазы с характерным межплоскостным расстоянием 3.14 Å в составе сополимера, что связано с высоким содержанием звеньев этилена в структуре сополимера.

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии полимер является стеклообразным с температурой стеклования в интервале $-60 \div -63^\circ\text{C}$ (рис. 2, а). При исследовании термической стабильности полимера методом термогравиметрического анализа установлена температура разложения 218°C (рис. 2, б). Масса зольных остатков при нагревании полимера в атмосфере воздуха до 600°C составляет 5% от исходной массы образца, что является привлекательным для использования данного полимера в качестве присадки к топливам: при введении по-

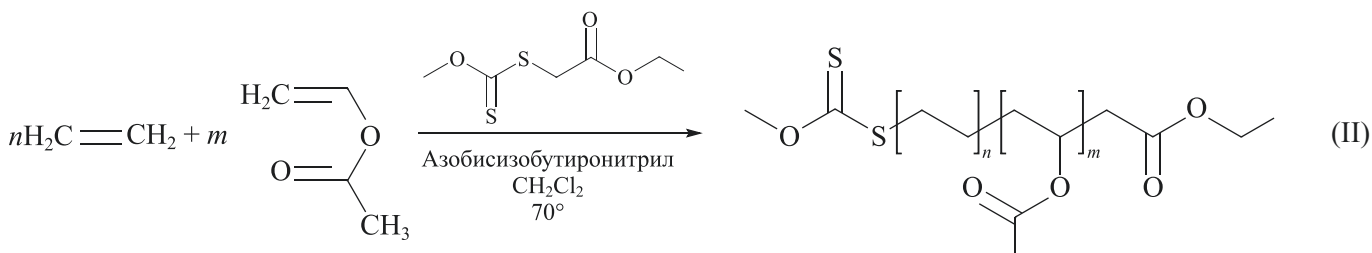


Таблица 2

Характеристика продуктов процесса радикальной сополимеризации этилена с винилацетатом, проводимого при различных условиях (давление этилена — 65 атм, растворитель — CH_2Cl_2)

Время реакции, ч	Растворитель	Концентрация винилацетата, М	Мольное отношение [Винилацетат]/[Инициатор]	Мольное отношение [Агент обратной передачи цепи]/[Инициатор]	Выход, г	Молекулярная масса M_n	Индекс полидисперсности $\bar{D}$	Содержание винилацетата в сополимере, мол%
3.5	CH_2Cl_2	3.9	389	1.4	1.05	5500	1.67	42
3.5	CH_2Cl_2	3.3	311	1.4	0.97	2200	2.30	31
3.5	CH_2Cl_2	2.7	233	1.4	0.36	2270	1.87	26
3.5	CH_2Cl_2	2.7	476	10	0.05	1000	1.87	19
6	CH_2Cl_2	2.7	476	10	0.26	2785	1.59	26
6	CH_2Cl_2	1.5	476	10	0.33	1220	1.60	16
6	CH_2Cl_2	1.0	476	10	0.20	950	1.92	11
3	Диметил-карбонат	1.0	476	10	0.11	1561	1.85	14
6	Диметил-карбонат	1.0	476	10	0.23	2377	1.71	12

лученных сополимеров в концентрациях от 200 до $500 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ их вклад в повышение зольности составит от 0.001 до 0.003 мас% при допустимом значении зольности дизельных топлив 0.01 мас%.*

Реологическое поведение полимеров во многом определяет целесообразность их промышленного синтеза, что связано с необходимостью осуществления транспортировки вязких продуктов полимеризации через инженерные узлы без добавления растворителей. Температурные зависимости эффективной вязкости изучали при варьировании температуры от 25 до 120°C . Соплимер проявляет неньютоновское поведение при 25°C , что выражается в резком снижении его вязкости при напряжениях сдвига 5–10 Па (рис. 3). Более того, при меньших напряжениях сдвига сополимер не течет, т. е. напряжение ~5 Па можно рассматривать как величину его предела текучести. Предел текучести и неньютоновское поведение могут быть связаны с микрофазовым расслоением блоков сополимера и, возможно, частичной кристаллизацией одной из микрофаз [9]. При этом частично кристаллическая микрофаза формирует пространственную сетку, подобную сетке гелей, с прочностью, равной пределу текучести.

Повышение температуры до $50\text{--}100^\circ\text{C}$ превращает сополимер в ньютоновскую жидкость, поскольку его

вязкость перестает зависеть от условий деформирования. Это означает, что с ростом температуры совместимость между разными блоками возрастает, приводя к гомогенизации системы на микроуровне.

Переход от микрогетерогенного к гомогенному состоянию сополимера можно отследить по температурным зависимостям его вязкости, полученным в двух разных режимах деформирования (рис. 4). Измерение вязкости при высокой скорости сдвига 10 с^{-1} соответствует изучению системы с разрушенной микроструктурой, когда микрогетерогенность оказывает минимальное влияние на реологические

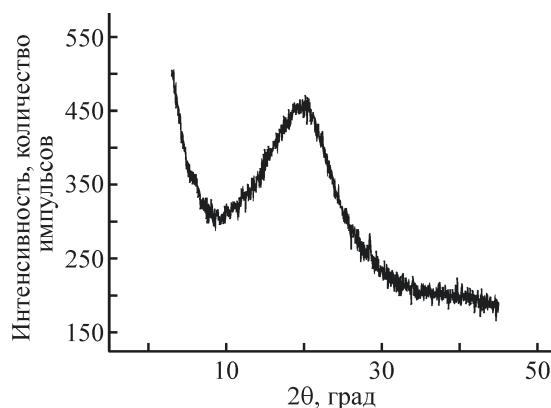


Рис. 1. Дифрактограмма сополимера этилена с винилацетатом ($M_n = 2200$, доля звеньев винилацетата 30%).

* ГОСТ 32511–2013. Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия.

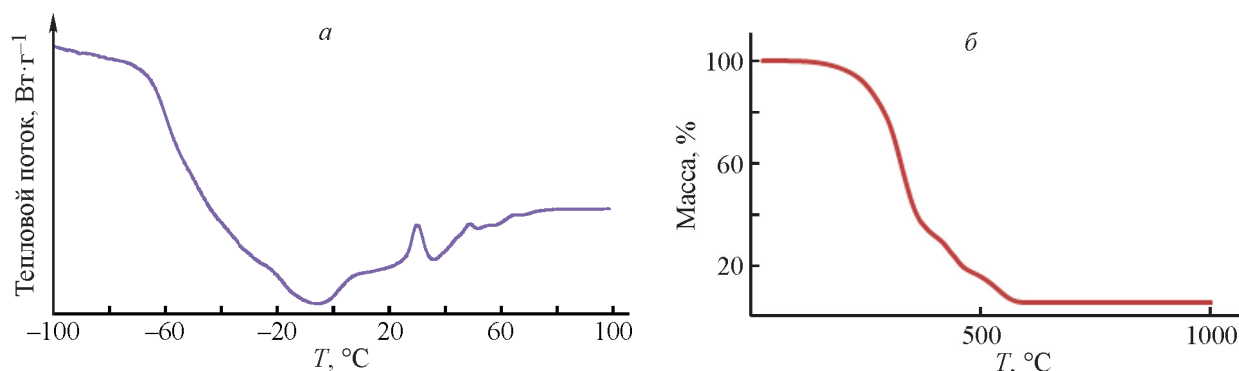


Рис. 2. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (а) и термогравиметрического анализа в атмосфере воздуха (б) сополимера этилена с винилацетатом ($M_n = 2200$, доля звеньев винилацетата 30%).

характеристики сополимера. Напротив, с целью изучения свойств системы с неразрушенной микроструктурой эксперименты следует проводить при низком напряжении сдвига 1 Па. Температурные зависимости вязкости совпадают при высоких температурах и существенно различаются при температурах ниже 34°C. Эту температуру можно рассматривать как точку микрофазового расслоения системы вследствие ухудшения совместимости между блоками или кристаллизации микрофазы одного из блоков.

Добавление сополимеров в концентрации 210 мг·кг⁻¹ к дизельному топливу приводило к некоторому улучшению фильтруемости (табл. 3). Были зарегистрированы более низкие предельные температуры фильтруемости (–14°C) образцов дизельного топлива, содержащих сополимеры с содержанием

звеньев винилацетата 26–31 мол%, по сравнению с топливом без добавок (–10°C).

Понижение температуры дизельного топлива монотонно повышает его вязкость вплоть до достижения температуры 8°C, после чего его вязкость начинает стремительно возрастать при дальнейшем понижении температуры (рис. 5). При температуре –12°C течение топлива полностью прекращается в условиях деформирования при напряжении сдвига 1 Па. Добавление полимерных присадок в топливо не вызывает заметного повышения его вязкости в области высоких температур, поскольку температурные зависимости вязкости накладываются друг на друга при температурах, превышающих –8°C. Различие проявляется при низких температурах, вызывающих кристаллизацию топлива. При этом отклонение от

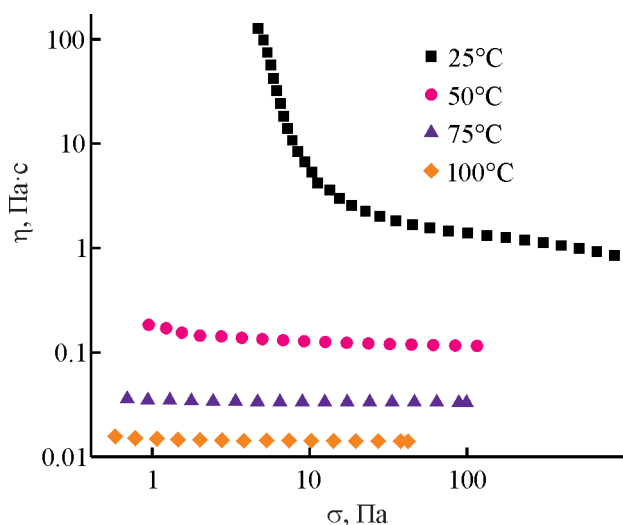


Рис. 3. Зависимость вязкости от напряжения сдвига сополимера этилена с винилацетатом при различных температурах.

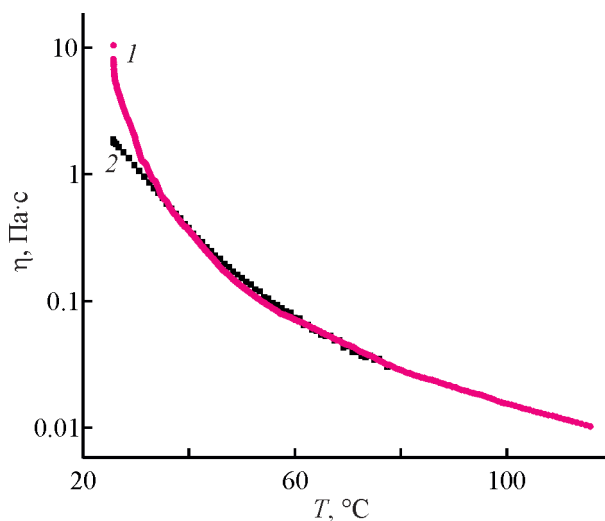


Рис. 4. Температурная зависимость вязкости сополимера этилена с винилацетатом при постоянном напряжении сдвига 1 Па (1) или постоянной скорости сдвига 10 с⁻¹ (2).

Таблица 3

Предельные температуры фильтруемости дизельного топлива, содержащего добавки сополимеров этилена с винилацетатом (концентрация добавок 210 м. д.)

Молекулярная масса сополимера M_n	Содержание винилацетата в сополимере, мол%	Предельная температура фильтруемости дизельного топлива, °C
Дизельное топливо без добавок		–9
1000	19	–7
2270	26	–9
950	11	–11
5500	42	–12
1220	16	–12
2377	12	–12
2200	31	–14
2785	26	–14

монотонного изменения вязкости образцов, содержащих присадки, наблюдается при той же температуре (-8°C), что и в случае исходного дизельного топлива, из чего следует, что полимерные добавки не подавляют кристаллизацию компонентов дизельного топлива. Однако введение добавок приводит к тому, что рост вязкости модифицированного топлива происходит не так интенсивно при понижении температуры, как рост вязкости исходного топлива. Особенно это заметно по смещению точки потери текучести в сторону низких температур. Если исходное топливо теряло текучесть при -12°C , то обе присадки смещают точку потери текучести одинаковым образом до -15°C .

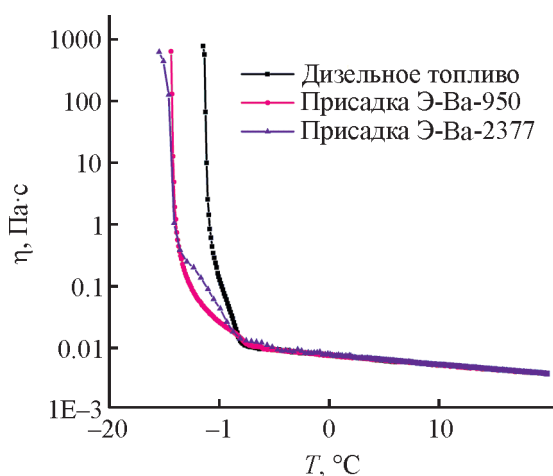


Рис. 5. Температурные зависимости вязкости при охлаждении дизельного топлива и образцов дизельного топлива, содержащих синтезированные полимерные присадки Э-Ва-950 ($M_n = 950$, доля звеньев винилацетата 11%), Э-Ва-2377 ($M_n = 2377$, доля звеньев винилацетата 12%), под постоянным напряжением сдвига 1 Па.

Потеря текучести в рассмотренных случаях связана с появлением структурной сетки из кристаллов топлива с прочностью около 1 Па. При условии отсутствия влияния полимерной присадки на полноту кристаллизации фракций топлива снижение температуры испытания должно одинаковым образом повышать объемное содержание кристаллов как в исходном топливе, так и в топливе с добавлением присадок. Однако наличие присадки может сказываться на размере кристаллов и их взаимодействии между собой, что должно в свою очередь отражаться на величине предела текучести. По данным кривых течения при одинаковой температуре -20°C исходное топливо и топливо, модифицированное образцом сополимера Э-Ва-950, имеют одинаковый предел текучести, равный 6 Па (рис. 6). В то же время использование образца сополимера Э-Ва-2377 с более высокой молекулярной массой (табл. 2) понижает предел текучести в 2 раза — до 3 Па. Снижение предела текучести может быть связано с адсорбцией полимерной присадки на их поверхности с подавлением образования коагуляционных контактов, что соответствует существующим представлениям о механизме действия депрессорных присадок в дизельных топливах нефтяного происхождения.

Еще одним способом оценить структурообразование в дисперсных системах является измерение частотных зависимостей модулей накопления и потерь. Модуль накопления исходного топлива превышает модуль потерь в широкой области частот (рис. 7), т. е. топливо ведет себя как типичное твердое тело. Понижение температуры вызвало кристаллизацию части компонентов топлива, сформировавшиеся кристаллы которых образовали между собой коагуляци-

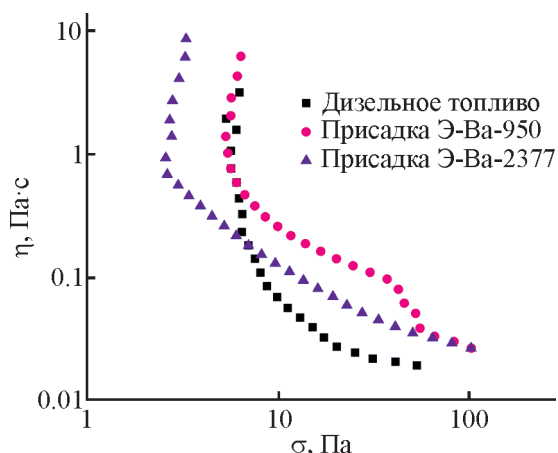


Рис. 6. Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига при -20°C дизельного топлива и образцов дизельного топлива, содержащих синтезированные полимерные присадки Э-Ва-950 ($M_n = 950$, доля звеньев винилацетата 11%), Э-Ва-2377 ($M_n = 2377$, доля звеньев винилацетата 12%).

онную сетку, придающую топливу свойства твердого тела. Добавление сополимера Э-Ва-950 не оказывает существенного влияния на свойства системы, так как топливо сохраняет поведение твердого тела (геля) при низкой температуре. Тем не менее в данном случае наблюдалось снижение значений модулей

накопления и потерь, что косвенно свидетельствует о сокращении числа контактов между дисперсными кристаллами. Более сильный эффект оказывает добавка сополимера Э-Ва-2377, которая не только снижает значения модулей накопления и потерь, но и приводит к тому, что при низких угловых частотах модуль потерь превышает модуль накопления. Иными словами, при продолжительном времени наблюдения модифицированное топливо проявляет способность к пластическим деформациям, что может быть связано с подавлением взаимодействий между дисперсными кристаллами благодаря введению полимерной присадки. Это наблюдение подтверждается также меньшим пределом текучести закристаллизованного топлива при использовании данной присадки (рис. 6). Подобная разница в поведении образцов топлив с добавками сополимеров связана с различиями в молекулярных массах сополимеров Э-Ва-950 и Э-Ва-2377, поскольку доля полярных звеньев винилацетата, отвечающих за межмолекулярное отталкивание, в сополимерах Э-Ва-950 и Э-Ва-2377 практически одинакова (11 и 12% соответственно). По-видимому, с ростом молекулярной массы увеличивается количество блоков полиэтилена в структуре макромолекулы, что благоприятствует сокристаллизации с неполярными компонентами дизельного топлива. Благодаря этому макромолекулы сополимера Э-Ва-2377 препятствуют агрегации большего числа кристаллов по сравнению с низкомолекулярным образцом Э-Ва-950.

Выводы

Радикальная сополимеризация по механизму присоединения–фрагментации в присутствии агента обратимой передачи цепи позволяет получать сополимеры этилена и винилацетата с контролируемыми молекулярно-массовыми характеристиками и содержанием звеньев винилацетата. На примере использования агента обратимой передачи цепи на основе этил-2-[(метокситиометил)тио]ацетата продемонстрирована возможность синтеза аморфных сополимеров этилена и винилацетата с молекулярными массами (M_n) до 5500 и содержанием звеньев винилацетата в диапазоне 11–42 мол%. Введение синтезированных сополимеров этилена с винилацетатом в дизельное топливо не оказывает существенного влияния на образование кристаллов в дизельном топливе при низких температурах, однако приводит к подавлению взаимодействий между образующимися кристаллами, препятствуя их агрегации и понижая предельные температуры фильтруемости топлива ($\Delta T \sim -4^{\circ}\text{C}$).

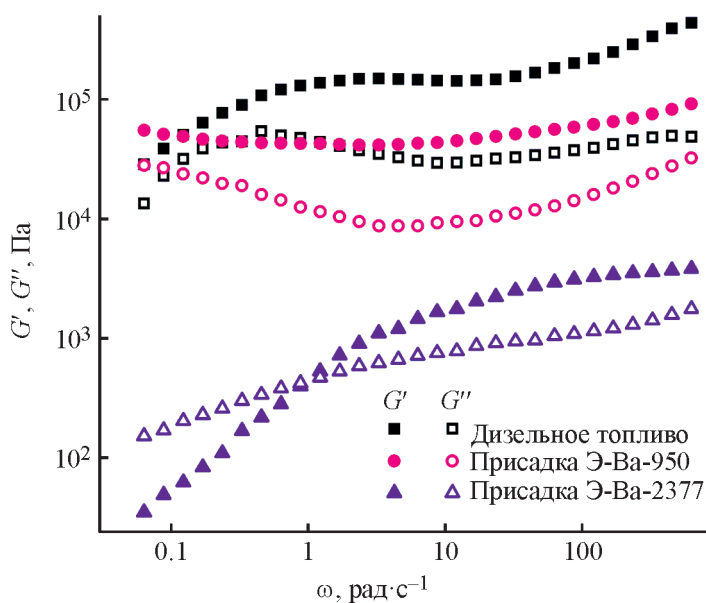


Рис. 7. Частотные зависимости модулей накопления и потерь при -20°C дизельного топлива и образцов дизельного топлива, содержащих синтезированные полимерные присадки Э-Ва-950 ($M_n = 950$, доля звеньев винилацетата 11%), Э-Ва-2377 ($M_n = 2377$, доля звеньев винилацетата 12%).

Благодарности

Коллектив авторов выражает признательность к.х.н. Р. С. Борисову за установление структурно-группового состава дизельного топлива, исследуемого в работе, с использованием двумерной газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН (FFZN-2022-0005) с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Г. О. Карпов, А. А. Моронцев разработали методику сополимеризации и провели синтез сополимеров; С. О. Ильин провел реологические исследования синтезированных сополимеров, а также дизельных топлив, содержащих добавки синтезированных сополимеров; М. У. Султанова, В. О. Самойлов определили предельные температуры фильтруемости дизельных топлив, содержащих добавки синтезированных сополимеров; М. В. Бермешев провел анализ синтезированных сополимеров методами рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Информация об авторах

Карпов Глеб Олегович, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6838-5109>

Моронцев Александр Алексеевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8526-9302>

Султанова Мадина Утимуратовна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1588-3486>

Самойлов Вадим Олегович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2455-8765>

Ильин Сергей Олегович, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7947-8845>

Бермешев Максим Владимирович, д.х.н., доцент

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3333-4384>

Список литературы

- [1] Perrier S. 50th Anniversary perspective: RAFT polymerization — a user guide // *Macromolecules*. 2017. V. 50. P. 7433–7447. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00767>
- [2] Черникова Е. В., Сивцов Е. В. Полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации: фундаментальные основы и практическая реализация // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б*. 2017. Т. 59. № 2. С. 93–123. <https://doi.org/10.7868/s2308113917020139> [Chernikova E. V., Sivtsov E. V. Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization: Fundamentals and use in practice // *Polym. Sci. Ser. B*. 2017. V. 59. N 2. P. 93–123. <https://doi.org/10.1134/S1560090417020038>].
- [3] Machado A. L. C., Lucas E. F., González G. Poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) as wax inhibitor of a brazilian crude oil: Oil viscosity, pour point and phase behavior of organic solutions // *J. Pet. Sci. Eng.* 2001. V. 32. P. 159–165. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(01\)00158-9](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(01)00158-9)
- [4] Zarrouki A., Espinosa E., Boisson C., Monteil V. Free radical copolymerization of ethylene with vinyl acetate under mild conditions // *Macromolecules*. 2017. V. 50. N 9. P. 159–165. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02756>
- [5] Chen Q. B., Zeng T. Y., Xia L., Zhang Z., Hong C. Y., Zou G., You Y. Z. A RAFT/MADIX method finely regulating the copolymerization of ethylene and polar vinyl monomers under mild conditions // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. P. 10780–10783. <https://doi.org/10.1039/c7cc06341e>
- [6] Stenzel M. H., Cummins L., Roberts G. E., Davis T. P., Vana P., Barner-Kowollik C. Xanthate mediated living polymerization of vinyl acetate: A Systematic variation in MADIX/RAFT agent structure // *Macromol. Chem. Phys.* 2003. V. 204. P. 1160–1168. <https://doi.org/10.1002/macp.200390089>
- [7] Zard S. Z. Discovery of the RAFT/MADIX process: Mechanistic insights and polymer chemistry implications // *Macromolecules*. 2020. V. 53. P. 8144–8159. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c01441>
- [8] Grau E., Broyer J.-P., Boisson C., Spitz R., Monteil V. Unusual activation by solvent of the ethylene free radical polymerization // *Polym. Chem.* 2011. V. 2. N 10. P. 2328–2333. <https://doi.org/10.1039/C1PY00200G>
- [9] Ilyin S. O., Malkin A. Y., Kulichikhin V. G., Denisova Y. I., Krentsel L. B., Shandryuk G. A., Litmanovich A. D., Litmanovich E. A., Bondarenko G. N., Kudryavtsev Y. V. Effect of chain structure on the rheological properties of vinyl acetate-vinyl alcohol copolymers in solution and bulk // *Macromolecules*. 2014. V. 47. P. 4790–4804. <https://doi.org/10.1021/ma5003326>