

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород - 2021

Работа выполнена на кафедре «Химические и пищевые технологии» Дзержинского политехнического института (филиала) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

Научный руководитель: **Казанцев Олег Анатольевич**
доктор химических наук, профессор, заведующий
кафедрой «Химические и пищевые технологии»
Дзержинского политехнического института (филиала)
ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный
технический университет им. Р.Е. Алексеева»,

Официальные оппоненты: **Сивцов Евгений Викторович**
доктор химических наук, доцент, заведующий
кафедрой коллоидной химии
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)»

Ковылин Роман Сергеевич
кандидат химических наук, старший научный
сотрудник лаборатории фотополимеризации и
полимерных материалов ФГБУН «Институт
металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический
университет» (РТУ МИРЭА)

Защита диссертации состоится «___» _____ 2022 года в ___ часов на заседании
объединенного диссертационного совета 99.0.041.02 на базе ННГУ им. Н.И. Лобачевского и
ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина,
д. 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/files/2021/1183/diss-Arifullin-1183.pdf> и в библиотеке Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Отзывы на автореферат просим направлять в двух экземплярах по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, ученому секретарю диссертационного совета 99.0.041.02, e-mail: gushchin4@yandex.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2022 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



А.В. Гуцин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 РФФИ № 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 аминоксодержащего 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 (ММА), 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- CH_2O -вода и эффектов автомицеллярного катализа и «внешнего» мицеллярного катализа при синтезе ДБАММА в данной системе;

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

- определены относительные активности сомономеров при радикальной сополимеризации в толуоле ДДМА и ДБАММА, ДДА и ДБАММА, ДДМА и $\text{C}_1\text{E}_7\text{M}$,

ДДМА и $C_{12}E_6M$, ДДА и $C_{12}E_9M$, показано отсутствие значительного влияния концевого радикала 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 аминоксодержащего 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. ссылки 8,10 на стр. 22). 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературном обзоре (глава 1) рассмотрены синтез мономерных и полимерных N-оснований Манниха, закономерности радикальной растворной сополимеризации алкил(мет)акрилатов с амидными виниловыми мономерами и амфифильными (мет)акриловыми эфирами, применение (со)полимеров высших алкил(мет)акрилатов в качестве присадок для получения нефтяных масел и трубопроводной перекачки нефтей.

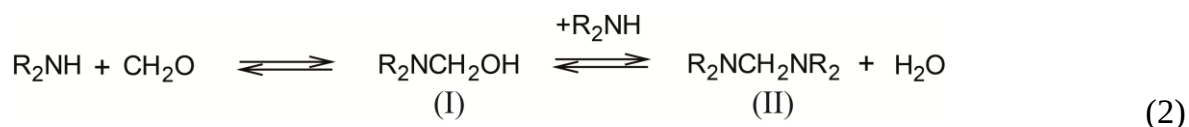
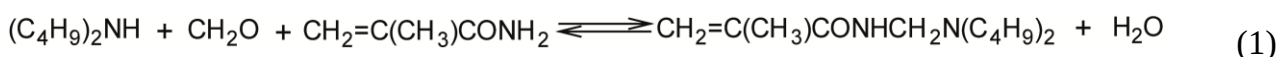
В экспериментальной части (глава 2) приведены сведения о разработанном методе синтеза ДБАММА, использованных стандартных методиках получения других мономеров (или их производителей), представлены методики растворной полимеризации с получением сополимеров высших алкил(мет)акрилатов и аминоксодержащих (мет)акриловых мономеров или алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов, методы анализа реакционных смесей и полученных продуктов, методы исследования поведения синтезированных полимеров в различных растворителях, методы испытаний эффективности полимеров в нефтяном базовом масле И-20А, масляных рафинатах и нефтях.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Синтез, свойства N-(дибутиламинометил)метакриламида и его сополимеризация с додецил(мет)акрилатом

Поскольку круг промышленно доступных аминокс(мет)акриламидов ограничен двумя гидрофильными мономерами (ДМАПМА и его акриловым аналогом), то в данной работе был исследован синтез гидрофобных N-(диалкиламиноалкил)(мет)акриламидов из доступного сырья по реакции Манниха –

взаимодействием (мет)акриламида, формальдегида и высших вторичных аминов (реакция (1), показана на примере синтеза ДБАММА).



Взаимодействие вторичных аминов с формальдегидом в соответствии с реакцией (2) является первой стадией при двухступенчатом получении оснований Манниха или промежуточной реакцией при одноступенчатом синтезе таких соединений. Были впервые изучены особенности взаимодействия формальдегида с ДБА или ДОА в водных средах (при использовании формальдегида в виде промышленного формалина или полученного деполимеризацией параформа в воде). Определенные с использованием 1H ЯМР-спектроскопии составы получаемых реакционных смесей представлены в табл. 1. Максимальное содержание аминоспирта (I) достигнуто при эквимольном соотношении исходных реагентов, в случае использования ДБА этому соотношению соответствует и наибольшее суммарное образование аминоспирта и аминаля (II).

Таблица 1. Влияние соотношения реагентов на составы реакционных смесей, полученных при взаимодействии ДБА с формальдегидом (20 °С)

Амин	R ₂ NH:CH ₂ O (мол.)	Равновесный состав реакционной смеси, % мол.		
		Аминоспирт I	Аминаль II	R ₂ NH
(C ₄ H ₉) ₂ NH	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*	61,2	23,9	14,9
(C ₈ H ₁₇) ₂ NH	1,0	42,4	22,6	35,0
	2,0	8,3	53,9	37,8

*Источник формальдегида – параформ (65 °С, 4 ч), в остальных случаях – формалин.

Второй стадией при двухступенчатом синтезе N-(диалкиламинометил)(мет)акриламидов по реакции Манниха является взаимодействие N,N-диалкиламинометанолов с (мет)акриламидом. При этом может протекать ряд вторичных превращений: образование N-метилол(мет)акриламида, нуклеофильное присоединение вторичных аминов к С=С-связям мономеров, катализируемый аминами или кислотами (в случае их введения в систему для катализа реакции Манниха) гидролиз (мет)акриламида. Использованный при исследовании комплекс методов анализа (1H ЯМР-спектроскопия, ВЭЖХ, химические методы) позволил в ходе проведения экспериментов контролировать протекание всех побочных реакций и подобрать условия для их минимизации. Вопреки литературным данным о более легком протекании реакции Манниха в кислых средах, было выявлено, что при подкислении реакционной среды синтез ДБАММА протекает намного медленнее, а равновесная конверсия МАА в целевой

продукт снижается в 2 раза по сравнению с синтезом в отсутствие кислот (рис. 1). При этом реакционная система становится гомогенной, что связано с растворимостью солей имеющихся в системе аминов.

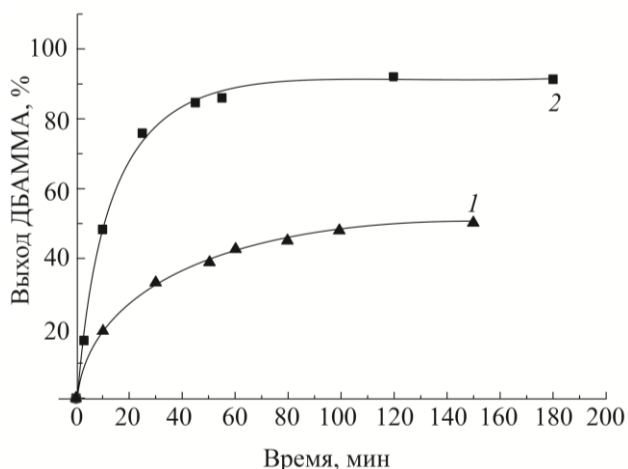


Рис. 1. Кинетика образования ДБАММА на второй стадии синтеза в кислой среде (1) и в отсутствие кислоты (2). Условия синтезов представлены в таблице 2 — эксперимент №3 (кривая 1), эксперимент №2 (кривая 2).

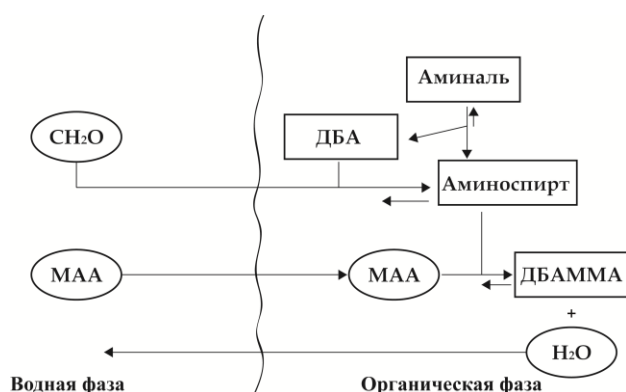


Схема 1. Межфазные переходы веществ в результате синтеза аминокотида на второй стадии. Гидрофобные вещества внесены в прямоугольники, гидрофильные — в овалы.

В отсутствие кислот система является гетерофазной, поскольку гидрофобные ДБА, аминоспирт, аминаль и ДБАММА нерастворимы в воде и практически полностью находятся в органической фазе. По мере протекания синтеза аминокотида на второй стадии процесса реакционные и фазовые равновесия смещаются, и в системе происходят изменения, показанные на схеме 1. Образующаяся по целевой реакции вода переходит из органической фазы в водную. Это способствует сдвигу равновесия в целевой реакции в сторону образования ДБАММА. По мере расхода МАА в органической фазе на целевую реакцию происходит переход дополнительной части МАА из водной фазы в органическую. Расход аминоспирта смещает равновесие в реакции (2) в сторону его образования. Поэтому достигаемый выход ДБАММА значительно превышает как образование аминоспирта после первой стадии, так и его сумму с аминалем.

С учетом выявленных особенностей реакций в исследуемой системе получение ДБАММА далее осуществляли в две последовательные стадии в режиме «one-pot». На первой стадии проводили реакции получения смеси аминоспирта и аминаля взаимодействием ДБА и формальдегида, после достижения равновесных конверсий полученную смесь без дополнительного разделения использовали на второй стадии, в ходе

которой в систему вводился концентрированный водный раствор МАА.

Основными факторами, влияющими на образование ДБАММА, являются соотношение реагентов, температура и соотношение водной и органической фаз на второй стадии. Для предотвращения побочных реакций стадии проводили при температурах и времени, показанных в табл. 2. Эквимольное соотношение реагентов оказалось наиболее благоприятным для повышения выхода ДБАММА. Выход заметно возрастает при понижении содержания воды в исходной гетерогенной смеси

(на второй стадии), поскольку, чем меньше в системе воды, тем большая доля МАА переходит в органическую фазу и участвует в целевой реакции.

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

№	МАА:ДБА:CH ₂ O (мол.)	Концентрация МАА в смеси*, % масс.	Содержание воды в смеси*, % 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

* После загрузки МАА в начале второй стадии процесса

** Синтез в присутствии серной кислоты (pH 2)

С учетом гетерофазности реакционной системы и важности фазовых переходов для протекания реакции, был исследован вариант использования мицеллярного катализа – на второй стадии синтеза в исходные реакционные смеси вводились промышленные ПАВ различной природы (и в разных концентрациях). При начальном содержании воды в смеси 65 % (масс.) равновесный выход ДБАММА составил 91-96 %, а его зависимость от концентрации проходит через максимум, соответствующий 0,2 % (масс.) ПАВ, тип которого практически не влияет 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 (№1 в табл. 2). Это связано с амфифильным характером образующегося ДБАММА, который проявляет довольно сильные поверхностно-активные свойства (см. ниже). Поэтому по мере протекания реакции в реакционной системе фактически накапливается ПАВ, и проявляется эффект мицеллярного автокатализа.

Увеличение объема заместителей в исходном ди-*n*-алкиламин (применение ДОА вместо ДБА) несколько влияет на селективность образования продуктов на 1 стадии (табл. 1) и приводит к подавлению протекания реакции Манниха на 2 стадии. При замене МАА на более гидрофильный ААм наблюдалось гораздо более легкое протекание побочной реакции нуклеофильного присоединения ДБА к С=С-связям имеющихся в системе акриловых мономеров. Поэтому максимальный достигнутый выход N-(дибутиламинометил)акриламида составил всего 84 %.

С учетом найденных условий синтеза ДБАММА в мягких условиях с высоким выходом, была предложена принципиальная технологическая схема производства этого аминоксодержащего метакриламидного мономера с использованием синтеза в режиме «one-pot» (последовательное введение реагентов в один реактор для проведения всех стадий процесса).

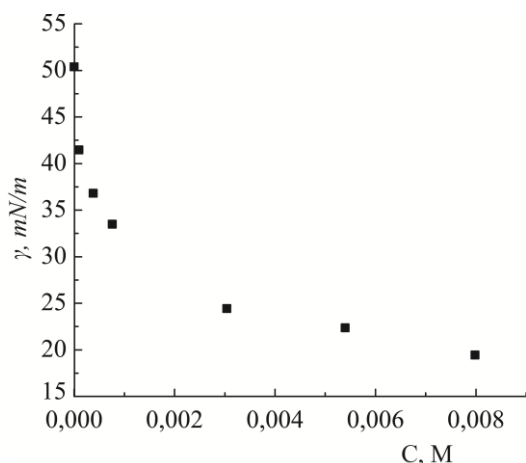


Рис. 2. Зависимость межфазного натяжения (γ) в системе вода-гексан от концентрации (C) ДБАММА.

Ранее свойства ДБАММА не были описаны, поэтому был получен ряд данных, важных для оценки перспектив применения данного мономера. В частности, показана его термостабильность в толуоле и ацетонитриле в интервале температур 50–80°C, а также проведена количественная оценка амфифильных свойств по методике (Okhapkin I.M. et al. Colloid. Polym. Sci. 2005, 284, 117), основанной на распределении веществ в системе вода-гексан и снижении межфазного натяжения на границе раздела фаз в этой системе (рис. 2). Полученные данные показали, что ДБАММА относится к типу гидрофобных межфазноактивных соединений с преобладающими гидрофобными

свойствами. По поверхностно-активным свойствам этот мономер лишь несколько уступает классическим ПАВ, но значительно превосходит известные аминоксодержащие мономеры – ДМАПМА и ДЭАЭМА.

При синтезе полиалкил(мет)акриловых присадок для нефтепродуктов обычно используется растворная радикальная полимеризация в углеводородных растворителях. С учетом этого были исследованы особенности сополимеризации ДБАММА с ДДМА или ДДА в толуоле. Ранее для аналогичной сополимеризации с участием другого аминоксодержащего метакриламида (ДМАПМА) было выявлено сильное влияние ассоциативных взаимодействий, изменяющихся при варьировании концентрации амидного мономера. Однако в случае ДБАММА заметные концентрационные эффекты не проявились, что, вероятно, связано с тем, что в молекуле этого аминоксида через один атом углерода от амидной группы имеется объемный разветвленный дибутиламиновый фрагмент. Это может создавать стерические препятствия для ассоциаций с участием амидного азота.

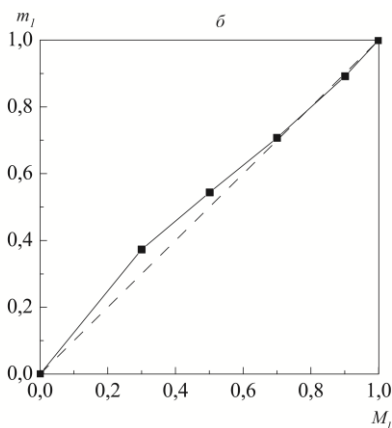
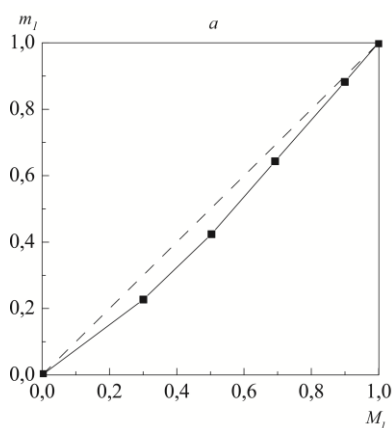


Рис. 3. Зависимость мгновенного начального содержания звеньев ДБАММА (m_1) от состава мономерной смеси при сополимеризации ДБАММА с ДДМА (а) или ДДА (б) в толуоле. $[M]_0 = 30\%$ (масс.), $[АИБН]_0 = 2,5\%$ (мол.), 70 °С. Точки – результаты экспериментов, кривая – расчетные данные.

Поэтому в системах ДДА-ДБАММА и ДДМА-ДБАММА, в отличие от многих других систем типа (мет)акриловый амид – (мет)акриловый эфир, закономерности сополимеризации подчиняются классической схеме Майо-Льюиса. Это подтвердили

невысокие погрешности при определении тремя методами констант сополимеризации, вычисленных на основе полученных диаграмм состава (рис. 3). Например, использование метода Файнмена-Росса дало для двух исследованных систем следующие значения констант сополимеризации: $r_{ДДАМА} = 1,56 \pm 0,10$, $r_{ДБАММА} = 0,87 \pm 0,10$ и $r_{ДДА} = 0,64 \pm 0,15$, $r_{ДБАММА} = 0,90 \pm 0,11$.

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

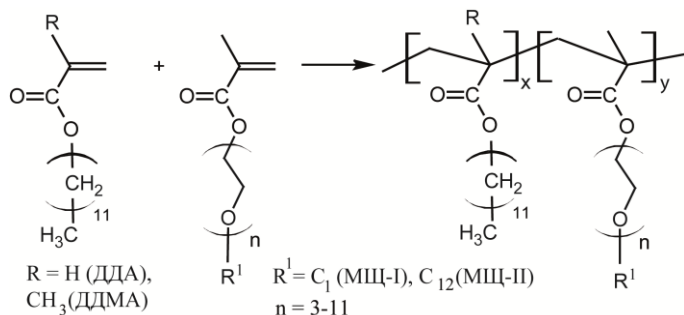


Схема 2. Реакция сополимеризации додецил(мет)акрилата и АОЭГМ с получением молекулярных щеток типов МЩ-I и МЩ-II.

В сополимерах, обозначенных как молекулярные щетки типа МЩ-I, боковые цепочки содержат или гидрофильные (олигоэтиленгликолевые), или гидрофобные (*n*-додецильные) фрагменты, распределенные по длине макромолекул статистически (рис. 4). В молекулярных щетках, обозначенных как МЩ-II, вместо гидрофильных боковых цепочек содержатся амфифильные диблочные, которые имеют олигоэтиленгликолевый и *n*-додецильный фрагменты. В этом случае гидрофильный фрагмент является спейсером между гидрофобной основной цепочкой полимерной молекулы и концевым гидрофобным углеводородным радикалом боковой цепочки (рис. 4). Таким образом, получаемые щетки содержали однотипные гидрофильные и гидрофобные фрагменты, но при разном распределении в макромолекуле, мольном соотношении и отличающейся длине ОЭГ-цепочек.

Были исследованы синтез и растворные свойства сополимеров додецил(мет)акрилата и АОЭГМ, содержащих от 3 до 11 оксиэтильных звеньев, связанных с концевой метильной или *n*-додецильной группой. Такие сополимеры при значительном содержании звеньев АОЭГМ могут быть отнесены к амфифильным молекулярным щеткам, получаемым методом «прививка через» ("grafting through"), см. схему 2. В

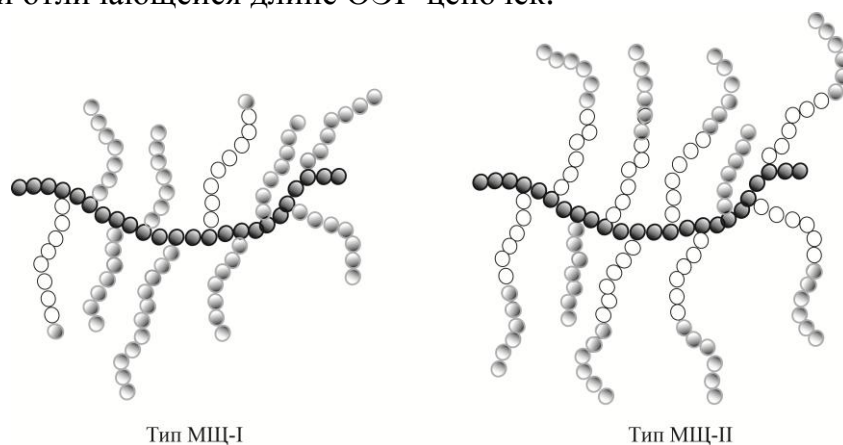


Рис. 4. Схематичное изображение молекулярных щеток типа I и типа II при близких соотношениях гидрофильных и гидрофобных боковых фрагментов. Обозначения: ○ – звенья гидрофильных боковых фрагментов, ● – звенья гидрофобных боковых фрагментов, ● – элементы основной гидрофобной цепочки макромолекул.

При радикальной растворной сополимеризации в толуоле МОЭГМ или высших АОЭГМ с ДДМА скорости расхода сомономеров были близки вплоть до достижения высоких конверсий (это же наблюдается обычно при сополимеризации алкил(мет)акрилатов с разными алкильными группами). В случае сополимеризации акрилового эфира (ДДА) с метакриловым ($C_{12}E_9M$) активность второго гораздо выше, что является характерным для систем типа акриловый эфир – метакриловый эфир. Примеры типичных диаграмм состава сополимеров, полученных при низких конверсиях сомономеров (не более 5 %), представлены на рис. 5. Методом Файнмена-Росса были вычислены константы сополимеризации, которые составили $r_1 = 1,17 \pm 0,05$, $r_2 = 1,16 \pm 0,09$ (система $C_{12}E_9M$ -ДДМА); $r_1 = 1,19 \pm 0,04$, $r_2 = 1,00 \pm 0,08$ (система $C_{12}E_6M$ -ДДМА); $r_1 = 0,88 \pm 0,04$, $r_2 = 0,25 \pm 0,08$ (система $C_{12}E_9M$ -ДДА).

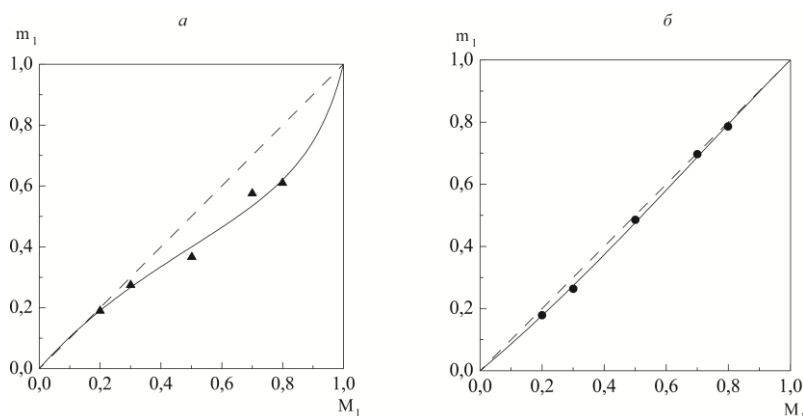


Рис. 5. Зависимости мгновенного начального содержания звеньев ДД(М)А (m_1) в сополимерах ДДА- $C_{12}E_9M$ (а) и ДДМА- $C_{12}E_6M$ (б) от состава мономерной смеси. Символы – результаты экспериментов, кривые – расчет на основе констант.

Близкие значения констант сополимеризации ДДМА и АОЭГМ говорят о том, что появление в метакриловых эфирах олигоэтиленгликолевого фрагмента не влияет на активность таких мономеров. Кроме того, длина концевой алкильной радикала (метильного или *n*-додецильного) в молекулах АОЭГМ также не оказывает значительного влияния на его реакционную способность. С использованием найденных констант сополимеризации были определены расчетные составы сополимеров АОЭГМ с додецил(мет)акрилатом для высоких конверсий, которые хорошо соответствовали экспериментальным составам сополимеров. Из этих данных можно сделать вывод, что вычисленные константы с достаточной предсказательной точностью могут быть использованы для описания сополимеризации высших алкил(мет)акрилатов и АОЭГМ различного строения.

Определенные методом ГПХ молекулярные массы и коэффициенты полидисперсности полученных сополимеров снижались по мере повышения содержания АОЭГМ в исходных мономерных смесях. Таковую же тенденцию имела и начальная общая скорость полимеризации при сополимеризации с участием высших АОЭГМ, при использовании МОЭГМ такой эффект отсутствовал. На примере сополимеризации ДДМА и $C_{12}E_6M$ показано, что замена толуола в качестве растворителя на *n*-бутилацетат или тетрагидрофуран не приводит к существенному изменению относительных активностей сомономеров.

Для синтеза молекулярных щеток типа МЦ-II была использована также контролируемая радикальная сополимеризация в режиме обратимой передачи цепи по механизму присоединения-фрагментации (RAFT) с использованием в качестве инициатора (In) АИБН, а в качестве агента обратимой передачи цепи – 4-циано-4-(додецилсульфанилтиокарбонил)сульфанилпентановой кислоты (ЦДК). В толуольных растворах при температуре 70 °С и мольных соотношениях $[M]:[ЦДК]:[In]$ равных 200:4:(1-2) достигаются достаточно высокие конверсии мономеров (50-85 %). Близкое

к линейному увеличению молекулярных масс с ростом конверсии и низкие значения коэффициентов полидисперсности полученных сополимеров (1,2-1,3) являются подтверждениями протекания радикальной полимеризации преимущественно в контролируемом режиме (рис. 6).

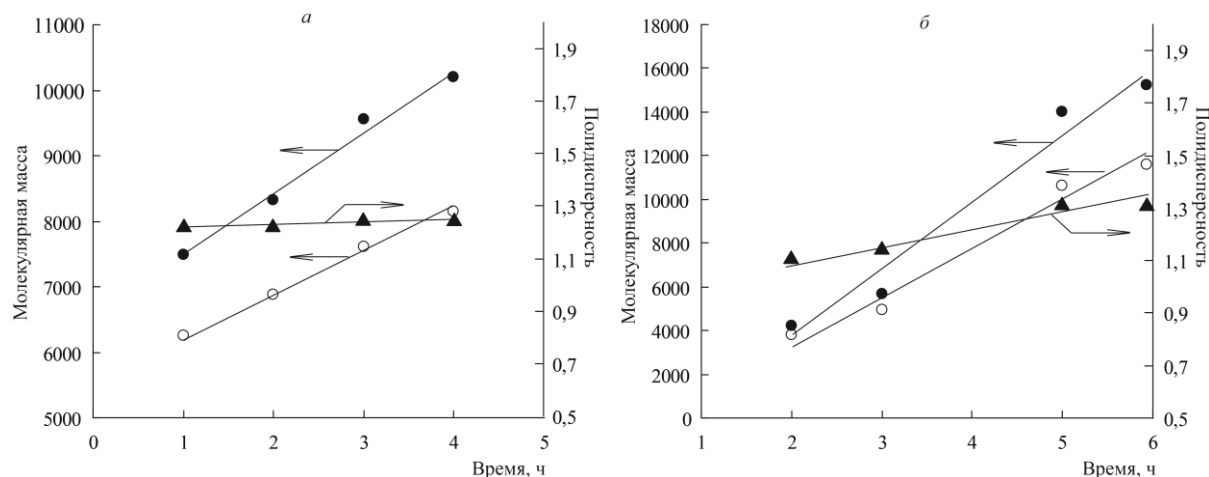


Рис. 6. Изменение молекулярно-массовых характеристик сополимеров ДДА и C₁₂E₉M в ходе RAFT-полимеризации в толуоле при начальных соотношениях мономеров 20:80 (а) и 80:20 (б). Обозначения: M_w (●), M_n (○), P (▲). [M]:[ЦДК]:[In] = 200:4:(1-2), 70 °С.

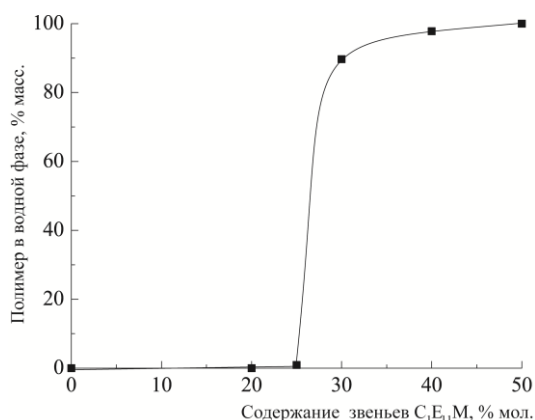


Рис. 7. Влияние содержания звеньев МОЭГМ на долю сополимеров ДДМА-C₁E₁₁M, перешедших в водную фазу в смесях вода-толуол.

Далее было исследовано влияние строения сополимеров ДДМА (или ДДА) с МОЭГМ или высшими АОЭГМ на особенности их поведения в воде, органических растворителях с разной полярностью и смесях вода-углеводород. Молекулярные щетки типа МЩ-I, синтезированные на основе макромономеров C₁E₇M и C₁E₁₁M, при содержании звеньев МОЭГМ 30 % (мол.) и более растворялись в воде, ацетонитриле, ацетоне и были не растворимы в гексане. В бинарной системе вода-толуол наличие сополимеров C₁E₁₁M в обеих фазах было зафиксировано при содержании гидрофильных звеньев 25-40 % (мол.), причем степень перехода молекулярной

щетки в водную фазу скачкообразно повышалась в интервале содержания таких звеньев 25-30 % (мол.) (рис. 7).

Все синтезированные молекулярные щетки типа МЩ-II (образцы сополимеров C₁₂E₉M или C₁₂E₆M 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 % звеньев АОЭГМ. Были исследованы особенности поведения молекулярных щеток такого типа в органических растворителях. В гептановых растворах изотермы кинематической вязкости представляли собой линейные зависимости как для сополимеров высших АОЭГМ с ДДМА, так и для гомополимера ДДМА. Таким образом, данный метод не показал образование или изменение структуры макромолекулярных ассоциатов в

растворах. Были получены зависимости интенсивности рассеяния света от концентрации полимеров в *n*-гептане, они представляют линейные зависимости для гомополимера ДДМА и сополимера с небольшим (20 % мол.) содержанием звеньев $C_{12}E_3M$ (т.е. имеющих очень короткий гидрофильный спейсер), см. рис. 8 а. Изотермы светорассеяния растворов сополимеров, содержащих 30-70 % (мол.) звеньев АОЭГМ с гидрофильными спейсерами из 6-9 оксиэтильных групп, имеют четкие изломы, соответствующие критической концентрации агрегатообразования (ККА) 0,0003-0,0005 % масс. (пример показан на рис. 8 б).

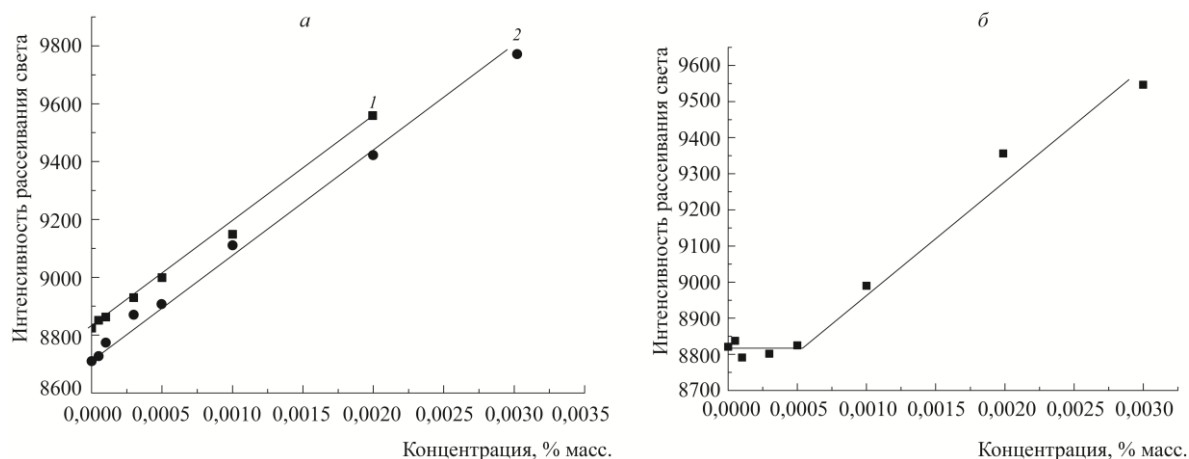


Рис. 8. Зависимость интенсивности рассеяния света от концентрации полиДДМА (1) и сополимеров ДДМА- $C_{12}E_3M$ (80:20) (2) (а), ДДМА- $C_{12}E_9M$ (80:20) (б) в *n*-гептане.

Метод светорассеяния был использован также для определения гидродинамических радиусов (R_h) макромолекул (или их агрегатов) сополимера ДДМА- $C_{12}E_9M$, при этом было зафиксировано снижение радиуса по мере увеличения диэлектрической проницаемости органических растворителей (рис. 9). Для растворов

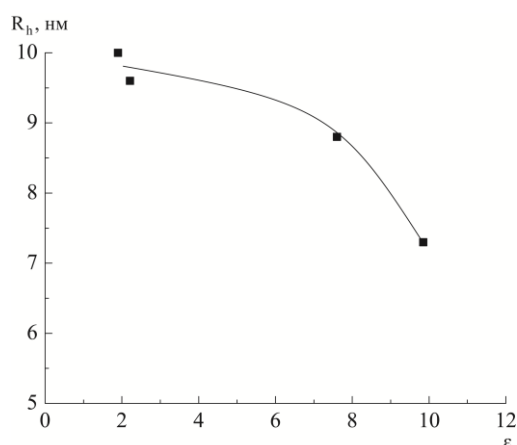


Рис. 9. Влияние диэлектрической проницаемости (ϵ) растворителей на гидродинамические размеры (R_h) макромолекулярных образований сополимера ДДМА- $C_{12}E_9M$ (80:20).

указанной молекулярной щетки в *n*-гептане и тетрагидрофуране 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. Не выявлено принципиальных различий значений R_h при варьировании как длины олигоэтиленгликолевых фрагментов (от 3 до 9 оксиэтильных звеньев) в звеньях АОЭГМ, так и содержания этих звеньев (0-50 % мол.).

Для молекулярных щеток типа МЦ-І было исследовано поведение в водных растворах. Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) полимеров в водных растворах определяли спектрофотометрически с использованием зависимости соотношения интенсивностей первой (I_1 , ~ 373 нм) и третьей (I_3 , ~ 384 нм) колебательных полос излучения пирена, применяемого в качестве зонда-флюорофора, от концентрации полимера. Для

сополимеров ДДМА и $C_{11}E_{11}M$ показано (рис. 10), что значения ККМ значительно (более чем в 2 раза) снижаются при уменьшении в данном сополимере доли звеньев МОЭГМ с 50 до 30 % мол. Следует отметить, что сополимер, содержащий 20 % (мол.) таких звеньев, становился водонерастворимым.

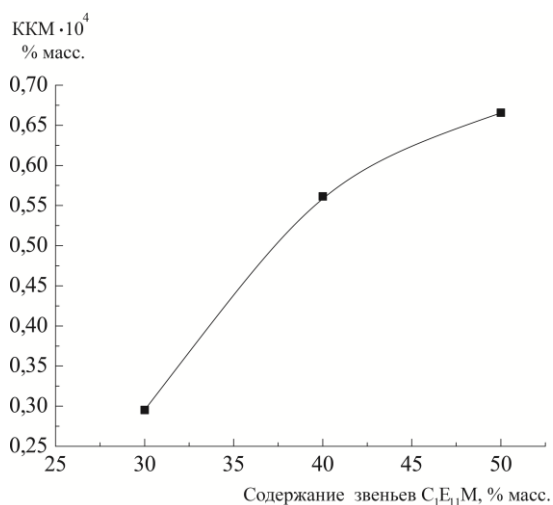


Рис. 10. Зависимость значений ККМ сополимеров ДДМА- $C_{11}E_{11}M$ в водных растворах от содержания звеньев МОЭГМ.

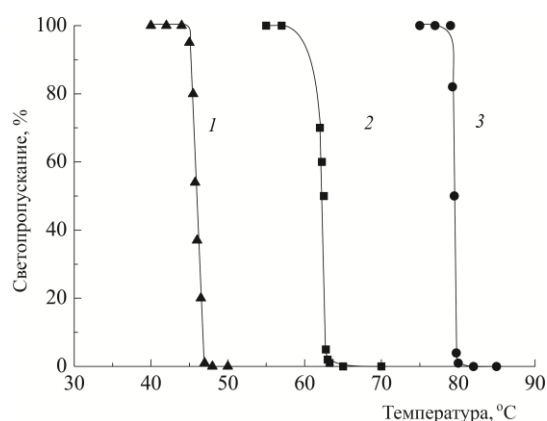


Рис. 11. Кривые светопропускания водных растворов на примерах сополимеров $C_{11}E_{11}M$ и ДДМА при соотношениях звеньев 50:50 (1), 40:60 (2), 30:70 (3).

МОЭГМ). Все экспериментальные точки на рис. 12 разделились на две зависимости – тренд 1 объединил сополимеры ДДМА-МОЭГМ, а тренд 2 – сополимеры высший АОЭГМ-МОЭГМ. Это указывает, что спейсерный (мостичный) вариант расположения ОЭГ-цепочек в макромолекулах (при одинаковой их длине и содержании) приводит к значительному снижению значений ТФП, причем наибольшая разница наблюдается при содержании ОЭГ-цепочек 78-85 % (масс.).

Для сравнительной оценки ПАВ-свойств как органорастворимых, так и водорастворимых синтезированных молекулярных щеток были получены изотермы межфазного натяжения на границе раздела смесей гексан-вода (при варьировании количества введенных полимеров). Для сополимеров ДДМА и $C_{12}E_6M$ показано, что

Многие синтезированные 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 зависимостей кривых светопропускания от температуры (см. примеры на рис. 11). Показано, что температуры фазовых переходов (ТФП) для сополимеров ДДМА и МОЭГМ хорошо коррелируются с долей звеньев ДДМА (или МОЭГМ), кроме того, значения ТФП можно регулировать длиной ОЭГ-цепочек.

Как и молекулярные щетки типа МЦ-1, водорастворимыми и термочувствительными являются сополимеры МОЭГМ и высших АОЭГМ, боковые цепочки которых тоже состоят из ОЭГ- и *n*-додецильных блоков. С использованием литературных данных по значениям ТФП для таких полимеров и полученных экспериментальных результатов были построены совместные зависимости ТФП от массовой доли ОЭГ-цепочек относительно всех боковых цепочек сополимеров (рис. 12). Эти зависимости позволили оценить влияние, кроме длины ОЭГ-цепочек и мольного соотношения ОЭГ и *n*-додецильных блоков, фактора расположения ОЭГ-блоков в молекулярных щетках – в виде гидрофильных спейсеров (в звеньях высших АОЭГМ) или не связанных с одной стороны цепочек (в звеньях

близкое к эквимольному соотношение звеньев является предпочтительным для усиления ПАВ-свойств такой молекулярной щетки (рис. 13). При том же соотношении звеньев увеличение длины гидрофильного спейсера (в ряду 3-6-9 оксиэтильных звеньев) приводит к усилению поверхностно-активных свойств.

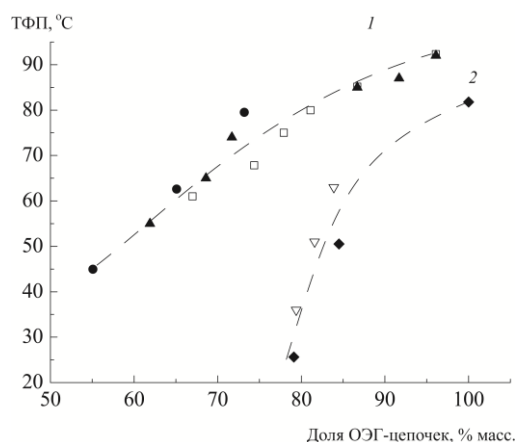


Рис. 12. Зависимость ТФП от массовой доли ОЭГ-цепочек относительно всех боковых цепочек макромолекул молекулярных щеток: ДДМА- $C_{12}E_{8,5}M$ ($\square$ и $\blacktriangle$), ДДМА- $C_{12}E_{11}M$ ($\bullet$), $C_{12}E_{10}M$ - $C_{12}E_{8,5}M$ (∇) и $C_{12}E_9M$ - $C_{12}E_7M$ ($\blacklozenge$).

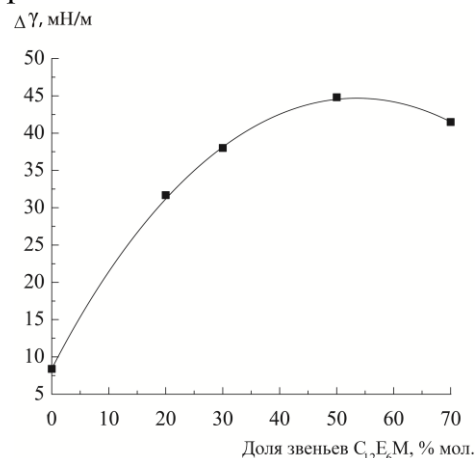


Рис. 13. Снижение межфазного натяжения ($\Delta\gamma$) в системе вода-гексан (25 °C) в присутствии (со)полимеров ДДМА с различным содержанием звеньев $C_{12}E_6M$.

При одинаковом мольном соотношении сомономерных звеньев, замена концевого углеводородного радикала в звене АОЭГМ с C_{12} ($C_{12}E_9M$) на C_1 (C_1E_7M) незначительно снизила межфазную активность.

Полученные результаты создают основу для регулирования поведения в растворах или смесях вода-углеводород сополимеров высших алкил(мет)акрилатов с МОЭГМ или высшими АОЭГМ.

3. Влияние введения amino- и ОЭГ-содержащих фрагментов на эффективность полиалкил(мет)акрилатов в качестве присадок для нефтепродуктов

Было впервые систематически рассмотрено влияние введения аминных и олигоэтиленгликолевых фрагментов в полиалкил(мет)акрилаты на их действие в качестве присадок для нефтепродуктов. С учетом литературных данных в качестве объектов исследований были выбраны сополимеры высших алкилметакрилатов (АМА) или алкилакрилатов (АА) различных фракций (в интервале C_8 - C_{20}) с АОЭГМ, ДБАММА, а также промышленными аминоксодержащими мономерами (ДМАЭМ, ДЭАЭМ, ДМАПМА) и мономерными амидами – N-винилпирролидоном (N-ВП) и N-(трет-нонил)акриламидом (m-НАА).

Известным способом придания диспергирующих свойств поли(мет)акрилатным загущающим присадкам для нефтяных масел является введение в указанные полимеры азотсодержащих звеньев, но ранее влияние строения и содержания таких и других полярных звеньев количественно не оценивалось (во многом из-за отсутствия адекватных методик). В данной работе диспергирующую способность полимеров в нефтяном базовом масле И-20А оценивали с использованием модификации известной спектрофотометрической методики, которая позволила значительно повысить воспроизводимость результатов анализов. Показано, что 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), имеют плохие диспергирующие свойства (показатель диспергирующей способности ΔS_{Σ} более 20).

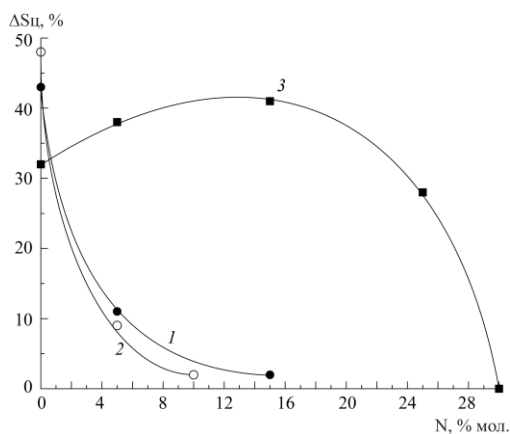


Рис. 14. Зависимость показателя диспергирующей способности ΔS_{Σ} сополимеров АМА10-ДЭАЭМ (1), АА16-20-ДБАММА (2), ДДМА-С₁₂Е₉М (3) от доли полярных аминных звеньев или АОЭГМ (N). Концентрация полимеров в масле И-20А, % масс.: 1,4 (1); 2,0 (2); 1,0 (3).

Таблица 3. Обозначения и характеристики использованных в качестве присадок сополимеров АА16-20 (М – сомономер).

Полимер	М (мол. %)	М _n
П-I-1	-	39000
П-I-2	-	16000
П-I-3	-	11000
П-II-1	ДМАЭМ (5)	20000
П-II-2	ДМАЭМ (10)	19000
П-II-3	ДМАЭМ	14000
П-III-1	ДМАПМА (10)	4000
П-III-2	ДМАПМА	17000
П-IV-1	ДБАММА (8)	19000
П-IV-3	ДБАММА (30)	15000
П-V-1	С ₁ Е ₁₁ М (10)	28000
П-V-2	С ₁ Е ₁₇ М (1)	10000
П-V-3	С ₁ Е ₂₃ М (5)	18000
П-V-5	С ₁₂ Е ₆ М (5)	31000

Введение 5-10 % (мол.) азотсодержащих звеньев N-ВП, *m*-НАА, ДБАММА или ДМАПМА является достаточным для достижения близких к нулю значений ΔS_{Σ} (что соответствует сильным диспергирующим свойствам), причем не выявлено улучшение диспергирующих свойств aminoамидных сополимеров по сравнению с амидными (т.е. в результате дополнительного введения аминных групп в амидные звенья). При введении в полиалкил(мет)акрилаты азота в виде аминогрупп (звенья ДЭАЭМ) для достижения такого показателя потребовалось содержание в полимере 15 % (мол.) полярных звеньев (рис. 14). В случае сополимеров высшего АОЭГМ (С₁₂Е₉М) для достижения высокой диспергирующей эффективности потребовалось введение 30 % (мол.) полярных звеньев. Вероятной причиной низкой эффективности большинства сополимеров АОЭГМ, несмотря на высокую полярность олигоэтиленгликолевых цепочек, является образование указанными полимерами в неполярных масляных средах мицеллоподобных структур с гидрофильным ядром и гидрофобной оболочкой. В таких структурах высокополярные фрагменты сополимеров имеют сниженные возможности для взаимодействия с полярными участками диспергируемых твердых частиц.

В качестве базового варианта полимерных модификаторов кристаллов при низкотемпературной растворной депарафинизации нефтяных масляных рафинатов и многофункциональных присадок для трубопроводной перекачки нефтей, с учетом литературных данных, был выбран полиалкилакрилат, содержащий 16-20 атомов углерода в алкильном фрагменте. Обозначения и характеристики сравниваемых полимеров представлены в табл. 3.

Анализ эффективности полимера П-I-1 в различных исходных рафинатах (произведенных разными российскими НПЗ продуктах очистки масляных фракций методом селективной экстракции) показал (табл. 4), что в зависимости от их вязкости и

состава, введение присадки может приводить к сильно отличающимся значениям повышения выхода депарафинированного масла ΔBM и коэффициента фильтрации K_f (степени снижения времени фильтрации суспензий *n*-парафинов, полученных после стадии охлаждения). Эффективность применения присадок в приближенных к реальным условиям модельных экспериментах зависит от того, насколько оптимальной является скорость роста кристаллов в отсутствие добавок (на что влияют условия депарафинизации, вязкость рафината, содержание в нем высших *n*-парафинов и тяжелых ароматических углеводородов). Лучшие результаты по применению присадки достигнуты в таких маловязких рафинатах, для которых в отсутствие присадок выходы (BM_0) не превышают 70 %. Эффективность снижается, если исходные рафинаты сочетают более высокие значения BM_0 (72-76 %) и низкие вязкости или имеют низкие BM_0 (менее 72 %) при повышенной вязкости. Наименьший эффект от введения присадки (ΔBM менее 4 %) получен в маслах с высокими значениями BM_0 (78 % и более) или с очень высокой вязкостью.

Таблица 4. Градация масляных рафинатов по повышению выхода депарафинированных масел (ΔBM) в присутствии присадки П-I-1

Группа	Рафинат	v_{100} , мм ² /с	nP^* , %	Смолы, %	ТА ^{**} , %	BM_0 , %	ΔBM , %	K_f
$\Delta BM-1$	М-4	4,8	86,9	0,4	2,5	59,7	12,5	15,6
	М-5	5,0	85,8	0,5	3,0	69,8	12,6	12,2
	М-1	3,6	88,1	0,5	2,6	69,2	12,1	3,3
$\Delta BM-2$	М-8	7,9	85,5	0,5	3,3	58,9	7,8	3,0
	М-11	18,1	60,8	1,3	отс.	66,5	7,6	1,4
	М-9	8,1	67,5	0,5	отс.	70,0	7,4	4,3
	М-3	4,7	92,0	0,3	0,7	72,4	5,4	5,1
	М-7	7,4	83,6	0,6	3,4	75,5	5,5	3,4
$\Delta BM-3$	М-2	4,4	75,3	0,4	отс.	77,7	3,6	2,7
	М-12	23,8	59,1	2,2	9,5	56,2	3,2	1,3
	М-10	8,8	68,4	3,9	10,1	87,1	3,7	4,5
	М-6	6,5	—	—	—	77,8	1,5	2,4

* Содержание нормальных парафинов.

** Содержание тяжелых ароматических углеводородов.

По второму направлению исследований проводилось сравнение эффективности аминоэфир-, аминоксид- и ОЭГ-содержащих сополимеров алкилакрилатов АА16-20 с присадкой П-I-1 (табл. 5). Введение 5-10 % (мол.) звеньев, содержащих полярные диметиламиногруппы или олигоэтиленгликолевые цепочки с концевыми малообъемными метильными заместителями, приводит к увеличению выхода депарафинированных масел (на 0,2-2,9 %) по сравнению с результатами, достигаемыми в присутствии ПАА16-20 (показатель $\Delta BM_{доп}$). В случае объемных алкильных заместителей в аминоксидной группе (в звеньях ДБАММА) или на конце олигоэтиленгликолевого фрагмента (в звеньях АОЭГМ) достигаемые выходы практически во всех случаях несколько снижались.

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

Таблица 5. Показатели эффективности amino- и ОЭГ-содержащих присадок в разных рафинатах

Присадка	Рафинат	K_f	$\Delta BM, \%$	$\Delta BM_{доп}$
П-II-1	М-10	5,6	4,8	+1,1
П-II-2	М-10	3,2	6,6	+2,9
П-II-2	М-3	3,7	7,0	+1,6
П-III-1	М-10	4,1	4,2	+0,5
П-IV-3	М-1	—	12,2	+0,1
П-IV-1	М-1	3,8	11,2	-0,9
П-IV-3	М-4	8,8	11,0	-1,5
П-V-1	М-10	3,4	4,2	+1,2
П-V-2	М-3	4,1	7,1	+1,7
П-V-3	М-10	2,6	4,6	+1,6
П-V-5	М-9	1,9	7,2	-0,2
П-V-5	М-2	2,2	3,2	-0,4
П-V-5	М-11	1,3	6,8	-0,8

застывания (ΔT_3). Когда присадки проявляют хорошие депрессорные свойства, зависимости ΔT_3 от концентрации полимеров проходят через максимум (рис. 15). 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. Эффективность присадок сильно зависит от состава нефтей.

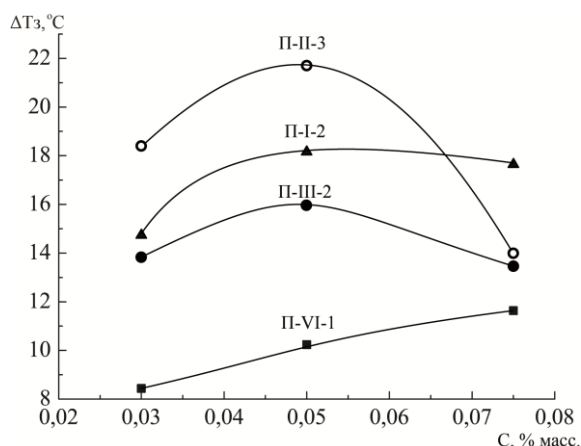


Рис. 15. Депрессия температуры застывания нефтей Н-4 в зависимости от концентрации присадок.

Исследуемые присадки проявили также хорошие свойства в качестве ингибиторов АСПО. Для нефтей разного состава подбирались индивидуальные температурные условия для проведения лабораторных испытаний, в которых происходило ускоренное отложение осадков из нефтей на поверхности холодного стержня. Это позволяло сравнить степень снижения образования АСПО (степень ингибирования – СИ) в результате введения различных присадок.

Как и в случае температур застывания, зависимости СИ от концентрации эффективных присадок проходят через максимумы. Введение в состав ПАА16-20

В качестве присадок для нефтей, кроме П-I и сополимеров АА16-20 с аминными или ОЭГ-сомономерами, исследовался также сополимер АА16-20 и акрилата *n*-додециламмония (3 % мол.) в смеси с сульфатом *n*-додециламмония (47:3 масс.), композиция обозначена как присадка П-VI-1. Для испытаний использовались восемь образцов высокопарафинистых нефтей российских месторождений, обозначенных от Н-1 до Н-8 (в диссертации представлены их составы и температуры застывания T_3).

Эффективность полимеров в качестве депрессоров оценивалась по снижению температуры 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 %) присадки были достаточно эффективными депрессорами, причем оптимальными были их концентрации около 0,05 % (масс.), а наибольшее снижение температур застывания в обеих нефтях обеспечил сополимер АА16-20 и ДМАПМА.

звеньев ДМАПМА или использование композиции полимера и катионного ПАВ (П-VI-1) в ряде нефтей позволили повысить достигаемые эффекты ингибирования АСПО (табл. 6). Указанная аммонийсодержащая композиция показала особенно высокую эффективность в водо-нефтяных эмульсиях (табл. 7), в то время как сравниваемые полимеры, а также зарубежная депрессорная присадка для нефтей марки «Flexoil WM 1470» резко снижали эффективность в присутствии воды.

Таблица 6. Эффективность полимеров (при концентрации 0,05 % масс.) в качестве депрессоров и ингибиторов АСПО различных нефтей

Полимер	ΔT_3 , °C		СИ, %		
	Н-5	Н-7	Н-4	Н-5	Н-7
П-I-2	18	16	81,8	58,0	48,6
П-II-3	14	-	75,8	66,7	42,5
П-III-2	20	-	87,9	64,2	32,4
П-VI-1	19	17	72,7	-	68,1

Таблица 7. Степень ингибирования АСПО в водо-нефтяных эмульсиях в присутствии присадки П-VI-1 (0,05 % масс.), в скобках – температура нефти/температура стержня, °C

Нефть	Соотношение нефть:вода (масс.)	СИ, %
Н-3 (25/15)	100:0	72,1
	95:5	64,7
	90:10	62,5
	80:20	55,5
	60:40	72,6
	50:50	89,9
Н-6 (20/5)	100:0	60,2
	95:5	-
	90:10	52,8
	80:20	49,9
	70:30	68,8
	60:40	70,7

Исследуемые присадки значительно снижали также низкотемпературную динамическую вязкость некоторых нефтей. Причем, если депрессия температуры застывания в малосмолистой нефти Н-1 была невелика, то вязкость снижалась эффективно (табл. 8). Но в нефтях с высоким содержанием смол (более 10 %) степень снижения вязкости уменьшалась. Наиболее эффективными модификаторами вязкости были П-I (ПАА16-20) и композиция П-VI-1. Введение в состав полиалкилакрилата звеньев ДМАЭМ или ДМАПМА несколько ухудшало свойства присадок как модификаторов вязкости нефтей.

Таблица 8. Влияние присадок на динамическую вязкость (мПа·с) нефти Н-1 при различных температурах. Концентрация присадок 0,02 % (масс.), скорость сдвига $0,5 \text{ с}^{-1}$

Присадки	Температура, °C								
	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

При введении ОЭГ-содержащих звеньев происходит ухудшение свойств полиалкилакрилата С16-20 как депрессора, модификатора вязкости и ингибитора АСПО проблемных нефтей. Но интересные результаты были получены для ОЭГ-содержащей композиции ПАА16-20 (образец П-I-3) с неионогенным ПАВ – промышленным отходом, представляющим смесь высших спиртов С12 со средней степенью оксиэтилирования равной 5. В высокопарафинистой и высокосмолистой нефти Н-5 сами эти отходы дают нулевой депрессорный эффект и отрицательный эффект в качестве ингибитора АСПО, но добавление 0,5 % такого ПАВ вместе с 0,05 % полимера дает синергетический эффект (по сравнению с индивидуальным полимером) : ΔT_3 увеличивается с 23 до 32 °С, а степень ингибирования АСПО – с 68 до 75 %.

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 ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи по теме диссертации

1. 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**, O.A. Kazantsev, A.P. Sivokhin, M.V. Savinova // Polymer Bulletin. – 2021. – Vol. 78. – P. 5833-5850.

2. **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, М.В. Савинова, Т.А. Рябова // Пластические массы. – 2021. – № 9-10. – С. 18-21.
3. 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, A.P. Sivokhin, A.S. Medzhibovsky, D.M. Kamorin, D.V. Orekhov, A.S. Simagin // Egyptian Journal of Petroleum. – 2021. – Vol. 30, N 3. – P. 21-26.
4. 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**, Д.М. Каморин, А.А. Мойкин, А.С. Меджибовский, А.С. Симагин // Нефтехимия. – 2021. – Т.61, №6. – С. 890-898.
5. 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, A.P. Sivokhin, E.A. Bol'shakova, E.S. Shegravina // Reaction Chemistry & Engineering. – 2020. – Vol. 5, N 9. – P. 1791-1797.
6. **Arifullin, I.R.** Interaction of Higher Primary and Secondary Amines with Formaldehyde in Aqueous Media / **I.R. Arifullin**, K.V. Shirshin, M.V. Savinova, O.A. Kazantsev, E.A. Bol'shakova, I.N. Postnikova, E.S. Shegravina // Polymer Science, Series D. – 2020. – Vol. 13, N 1. – P. 6-10.
7. **Арифуллин, И.Р.** Полиалкил(мет)акрилатная присадка Д-310 для повышения эффективности низкотемпературной растворной депарафинизации масляных фракций / **И.Р. Арифуллин**, А.А. Мойкин, О.А. Казанцев, А.С. Меджибовский, А.П. Сивохин, Е.А. Большакова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2019. – №8. – С. 40-44.
8. 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. Литвинцев, **И.Р. Арифуллин**, Н.А. Небогина, А.П. Сивохин, О.А. Казанцев // Пластические массы. – 2017. – №11-12. – С. 51-55.
9. Сивохин, А.П. Аминосодержащие полиалкилакрилатные присадки для повышения эффективности депарафинизации масляных фракций / А.П. Сивохин, О.А. Казанцев, К.В. Ширшин, **И.Р. Арифуллин**, Д.М. Каморин, А.А. Мойкин, В.П. Луконин // Пластические массы. – 2015. – №11-12. – С. 24-27.
10. Казанцев, О.А. Новый аммонийсодержащий полиалкилакрилатный ингибитор АСПО для нефтяных систем / О.А. Казанцев, К.В. Ширшин, И.В. Литвинцев, И.В. Прозорова, Н.В. Юдина, А.П. Сивохин, **И.Р. Арифуллин** // Пластические массы. – 2015. – №11-12. – С.47-50.

Патент на изобретение

11. Казанцев, О.А., **Арифуллин, И.Р.**, Сивохин А.П., Савинова М.В., Большакова Е.А., Каморин Д.М. Способ получения N-[(дибутиламино)метил]метакриламида. Патент РФ № 2692770; заявл. 25.03.2019; опубл. 27.06.2019.

Публикации в материалах научно-технических конференций

12. **Арифуллин, И.Р.** Новые полиалкилакрилатные присадки для повышения эффективности депарафинизации масляных фракций / **И.Р. Арифуллин, А.А. Антонов, Ю.И. Семенова, А.Ю. Садиков** // Сборник тезисов докладов Всероссийской научно-практической конференции «Инновационные технологии в промышленности: образование, наука и производство», Стерлитамак, 2016, С. 60.
13. **Арифуллин, И.Р.** Новые многофункциональные присадки для процессов депарафинизации масел и транспортировки нефтей / **И.Р. Арифуллин, А.П. Сивохин** // Сборник тезисов докладов XV Международной молодежной научно-технической конференции, Нижний Новгород, 2016, С. 590.
14. **Арифуллин, И.Р.** Аминосодержащие полиалкилакрилатные присадки для повышения эффективности депарафинизации масляных фракций / **И.Р. Арифуллин, А.Ю. Садиков, А.В. Гушин** // Тезисы докладов Девятнадцатой всероссийской конференции молодых учёных-химиков, Нижний Новгород, 2016, С. 30.
15. **Арифуллин, И.Р.** Присадки на основе олиго(этиленгликоль)метакрилатов для повышения эффективности процессов депарафинизации / **И.Р. Арифуллин, Д.В. Орехов, А.А. Антонов, Ю.И. Семенова** // Тезисы докладов XVI Международной молодежной научно-технической конференции, Нижний Новгород, 2017, С. 562.
16. **Арифуллин, И.Р.** Композиции полиалкилакрилатов и ПАВ для улучшения низкотемпературных свойств проблемных нефтей / **И.Р. Арифуллин, Е.А. Большакова, Ю.И. Семенова** // Сборник тезисов докладов Международной научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири», Тюмень, 2017, С. 209-211.
17. **Арифуллин, И.Р.** Синтез новых поверхностно-активных N-алкиламинометил(мет)акриламидов по реакции Манниха / **И.Р. Арифуллин, М.В. Савинова, А.В. Гушин** // Тезисы докладов XVII Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки-2018», Нижний Новгород, 2018, С. 237.
18. **Арифуллин, И.Р.** Синтез N-(дибутиламинометил)метакриламида по реакции Манниха / **И.Р. Арифуллин, О.А. Казанцев, Е.А. Большакова** // Сборник тезисов докладов XIV Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки и техники – 2021», Уфа, 2021, С. 280-282.
19. **Арифуллин, И.Р.** Влияние условий синтеза на выход N-(дибутиламинометил)метакриламида по реакции Манниха / **И.Р. Арифуллин, О.А. Казанцев** // Сборник тезисов докладов XX Всероссийской молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки», Нижний Новгород, 2021, С. 312.