

НОВЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ С ВКЛЮЧЕНИЕМ СТИРОЛА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ВЯЗКОСТИ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

Ю.О. Маткивская, Н.Б. Валетова, А.А. Мойкин, Л.Л. Семенычева

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород*

Методом компенсационной сополимеризации осуществлен синтез композиционно однородных двойных и тройных сополимеров винилбутилового эфира, стирола и алкил(мет)акрилатов (бутилакрилата, бутилметакрилата и 2-этилгексилакрилата) с соизмеримым соотношением всех компонентов. Новые сополимеры проявляют низкую склонность к механической деструкции в растворе диоктилсебагината – синтетической основе смазочных масел, что косвенно подтверждает их однородность по составу и представляет перспективу их применения в качестве импортозамещающих загустителей масел.

Ключевые слова: винилбутиловый эфир, стирол, бутилакрилат, бутилметакрилат, 2-этилгексилакрилат, компенсационный способ сополимеризации, молекулярно-массовые характеристики, композиционно однородное строение, устойчивость к механической деструкции.

Введение

Модификаторами вязкости (МВ) минеральных (нефтяных) и синтетических масел являются полимеры, чаще всего, на основе виниловых мономеров [1]. Практические аспекты использования полимерных присадок, связанные с ресурсосбережением и экологическими требованиями, определяют необходимость разработки синтеза новых сополимеров, способных не только загущать смазочные масла, но и не подвергаться деструкции при механических и термических нагрузках. Это, соответственно, увеличит срок эксплуатации масел. В работах [2–7] убедительно показана возможность применения компенсационного метода (КС) в кипящем винилалкиловом эфире (ВАЭ) при радикальном иницировании для получения композиционно-однородных сополимеров равного состава ВАЭ, относительная активность которых в радикальной полимеризации близка к нулю, с алкил(мет)акрилатами (АМА). Такие сополимеры проявляют хорошие загущающие свойства в минеральных и синтетических маслах, при этом сильно превосходят соответствующие гомополимеры, как полиалкил(мет)акрилаты, так и поливинилалкиловые эфиры, по устойчивости к деструкции в растворах масел.

Целью данной работы является подтверждение композиционной однородности сополимеров, содержащих соизмеримые соотношения мономерных звеньев АМА и стирола (Ст), а также винилбутилового эфира (ВБЭ), АМА, Ст, растворимых в диоктилсебагинате (ДОСт), как синтетической основе масел, представляющих интерес как МВ, устойчивые к механической деструкции. Главной задачей стало доказательство их композиционной однородности методом ГПХ с применением двойного детектирования и анализ их устойчивости к деструкции в растворе.

Экспериментальная часть

В работе использовали органические растворители (толуол, гептан, тетрагидрофуран (ТГФ), хлороформ) и коммерческие мономеры (Ст, бутилакрилат (БА), бутилметакрилат (БМА), 2-этилгексилакрилат (ЭГА), ВБЭ). Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) – коммерческий продукт, очищали перекристаллизацией из этанола.

Синтез сополимеров проводили в четырехгорлой колбе, помещенной в термостат, снабженной обратным холодильником, лопастной мешалкой, термопарой и капельной воронкой для ввода реактивов при кипении растворителя (мономера).

При КС АМА-Ст в колбу помещался Ст в среде гептана и толуола (1:3 по объему). Дозиро-

вание АМА осуществляли в течение 30 мин после закипания раствора (при температуре кипения гептана) в колбе, затем смесь перемешивали еще 2 часа. Тoluол использован в качестве растворителя образующегося сополимера, а гептан – для поддержания температуры синтеза. Брали эквимольное соотношение мономеров, а ДАК растворяли в АМА в количестве 0,5 масс. % от общей массы мономеров.

При КС ВБЭ-АМА-Ст в колбу помещался ВБЭ. Дозирование Ст+АМА осуществляли в течение 1 часа после закипания ВБЭ, затем смесь перемешивали еще 1 час. Брали соотношение мономеров 80:10:10 мол. % соответственно, а ДАК растворяли в смеси (Ст+АМА) в количестве 0,5 масс. % от общей массы мономеров.

По истечении заданного времени синтеза колбу охлаждали с применением холодной водяной бани. Непрореагировавшие мономеры откачивали при пониженном давлении (до 0,5 мм рт. ст.). В условиях вакуумирования полимеры сушили до постоянного веса.

Состав сополимеров определяли с помощью ИК-спектроскопии, спектры снимали на ИК Фурье-спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S в кюветках KBr с длиной оптического пути 0,26 мм в растворе хлороформа. Состав терполимера определяли по площади характеристического пика: по 1727 см^{-1} для карбонильной группы АМА и по 1600 см^{-1} для Ст. Долю ВБЭ рассчитывали как остаточную с учетом долей АМА и Ст в сополимере.

Молекулярную массу (ММ) и молекулярно-массовое распределение (ММР) сополимеров определяли на установке с набором из 5 стирогелевых колонок с диаметром пор 10^5 , $3 \cdot 10^4$, 10^4 , 10^3 и 250 \AA (Waters, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403 и УФ-детектор UV-101 (Waters). Элюентом служил ТГФ. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола. Расчет молекулярно-массовых параметров для сополимеров производили по коэффициентам пересчета ММ для АМА.

Испытания загущающих свойств синтезированных полимеров проводили в синтетической основе – ДОСт [8]. Определение кинематической вязкости проводили в соответствии с ГОСТ 33-2000 при концентрации полимера в масле 5,0 % масс. [9]. Устойчивость к механической деструкции полимеров определяли на основании изменения вязкости загущенной полимером основы масла после ультразвукового облучения согласно методике ГОСТ 6794-75 [10].

Деструкцию раствора сополимера Д рассчитывали по формуле

$$Д = \frac{v_0^{50} - v_i^{50}}{v_0^{50}} \times 100\%,$$

где v_0^{50} – кинематическая вязкость масла с присадкой при $50\text{ }^\circ\text{C}$ до деструкции;

v_i^{50} – кинематическая вязкость масла с присадкой при $50\text{ }^\circ\text{C}$ после деструкции.

Обсуждение результатов

В связи с поставленной целью для синтеза было выбрано эквимольное соотношение в парах АМА–Ст, и избыток простого эфира в мономерной композиции ВБЭ:АМА:Ст, аналогичное парам ВБЭ–АМА [2–7], но вместо одного мономера брали эквимольную смесь АМА–Ст, которые при сополимеризации двух мономеров в этом соотношении образуют полимер с соизмеримым соотношением компонентов, т. е. мольное соотношение ВБЭ:АМА:Ст 8:1:1. В качестве АМА были исследованы БА, БМА и ЭГА. Исследование состава выделенных двойных и тройных сополимеров было проведено ранее [2, 11] и представлено в табл. 1. Данные табл. 1 свидетельствуют об успешном синтезе сополимеров, включающих все исходные мономеры в соизмеримом отношении, т. е. в отличие от пар ВБЭ–Ст [12] достигнуто введение в терполимер значительной доли всех компонентов.

ММР сополимеров были зарегистрированы с применением двойного детектирования: рефрактометрическим и УФ детекторами, первый из которых фиксирует ММР всего сополимера, а второй – только звенья Ст. На рис. 1 представлен вид кривых двойных сополимеров на примере пар АМА–Ст: БА–Ст, ЭГА–Ст, БМА–Ст (а, б, в, соответственно), на рис. 2 – терполимеров ВБЭ–БА–Ст, ВБЭ–ГА–Ст и ВБЭ–БМА–Ст (а, б, в, соответственно). Во всех случаях наблюдается одна и та же тенденция распределения: форма кривой по УФ-детектору повторяет таковую для рефрактометрического детектора.

Таблица 1

Данные о составе и молекулярно-массовых характеристиках сополимеров и терполимеров

№	Сополимер	Состав по ИК, мол. %	ММХ по данным ГПХ, кДа		
			Mn	Mw	Mw/ Mn
1	БА–Ст*	53:47	13,4	29,6	2,2
2	БМА–Ст*	39:61	21,2	54,4	2,6
3	ЭГА–Ст*	35:65	18,1	37,9	2,1
4	ВБЭ–БА–Ст**	(25–27):(43–45):(29–31)	9,7	21,9	2,3
5	ВБЭ–БМА–Ст**	(27–29):(30–32):(40–42)	9,3	42,3	4,5
6	ВБЭ–ЭГА–Ст**	(48–50):(28–30):(21–23)	10,9	25,9	2,4

* [2].

** [11].

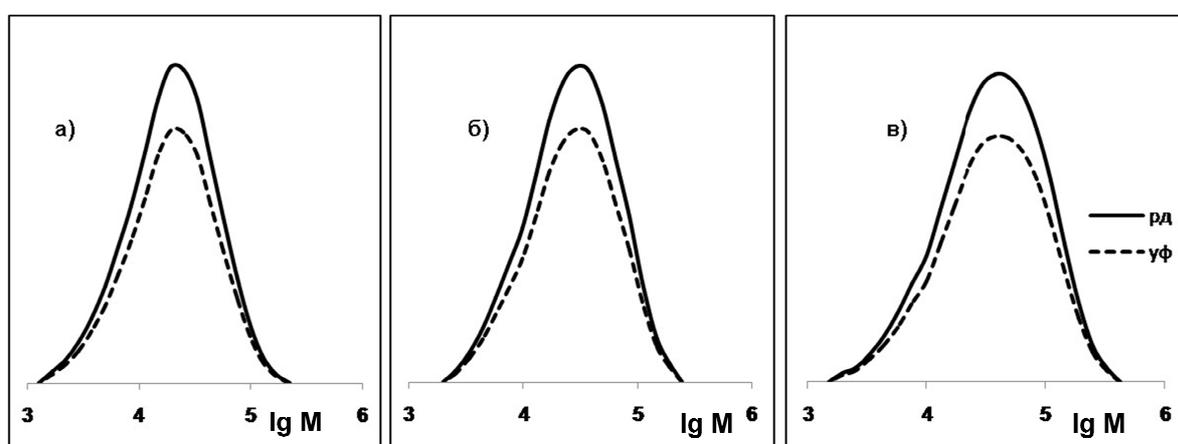


Рис. 1. Кривые ММР двойных сополимеров: а – БА–Ст, б – ЭГА–Ст, в – БМА–Ст

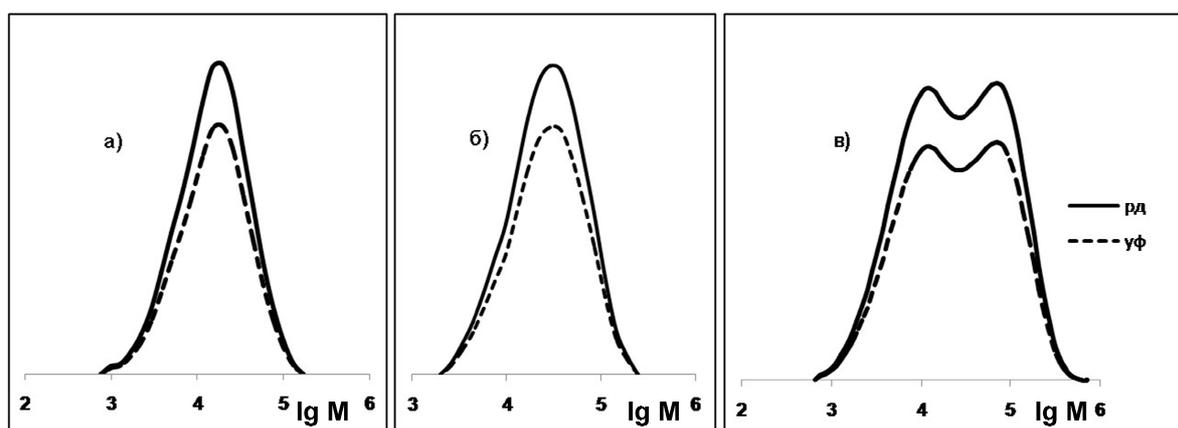


Рис. 2. Кривые ММР терполимеров: а – ВБЭ–БА–Ст, б – ВБЭ–ЭГА–Ст, в – ВБЭ–БМА–Ст

Можно также отметить, что в случае терполимера ВБЭ–БМА–Ст композиционная однородность имеет место несмотря на заметную неоднородность терполимера по ММ. Это проявляется в бимодальности кривой ММР (рис. 2, в). Представленные данные свидетельствуют о том, что метод КС позволил получить композиционно-однородные сополимеры АМА–Ст и терполимеры на их основе, включающие малоактивный в радикальной сополимеризации ВБЭ, со значительной долей Ст. Композиционная однородность сополимеров и терполимеров положительно сказалась на устойчивости к механической деструкции их растворов в синтетической основе масел ДОСт (табл. 2).

Данные о свойствах растворов сополимеров и терполимеров в ДОСт (5 масс. %)

№	Сополимер	Вязкость раствора в ДОСт при 100 °С, мм ² /с	Д, %
1	–	3,2	–
2	БА–Ст	4,7	2,6
3	БМА–Ст	5,0	7,9
4	ЭГА–Ст	4,1	1,0
5	ВБЭ–БА–Ст*	4,4	2,5
6	ВБЭ–БМА–Ст*	4,7	5,8
7	ВБЭ–ЭГА–Ст*	4,3	3,7
8	Viscoplex 12-310*	4,7	6,8

* [11].

Все сополимеры проявили устойчивость к деструкции, сопоставимую с импортным коммерческим загустителем Viscoplex 12-310 близкой молекулярной массы, что говорит о возможности применения данного подхода к синтезу для получения импортозамещающих загущающих присадок к маслам. Загущающая способность и устойчивость к деструкции коррелирует с молекулярно-массовыми характеристиками сополимеров, представленными в табл. 1. Согласно литературным данным [4, 5], с ростом ММ растет склонность к механодеструкции, метод КС позволил получить как двойные, так и тройные сополимеры достаточно небольшой ММ.

Выводы

Таким образом, с применением двойного детектирования (рефрактометрического и УФ) доказана композиционная однородность двойных сополимеров АМА–Ст и терполимеров ВБЭ–АМА–Ст, синтезированных методом КС. Показано, что такой подход к синтезу позволяет получать сополимеры и терполимеры с соизмеримым соотношением компонентов. Синтезированные сополимеры и терполимеры в силу композиционной однородности и сравнительно невысокой ММ проявили низкую склонность к деструкции в растворах ДОСт, что свидетельствует о перспективности применения метода КС для синтеза импортозамещающих загустителей.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (задание №2014/134, соглашение от 27 августа 2013 г. № 02.В.49.21.0003) с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (проект RFMEFI59414X0005) и «Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (соглашение № 8679ГУ2/2015 от 16.12.2015).

Литература

1. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение / под ред. В.М. Школьникова. – М.: Техинформ, 1999. – 596 с.
2. Синтез сополимеров бутилметакрилата с использованием компенсационного способа / Л.Л. Семенычева, Е.В. Гераськина, Ю.О. Маткивская и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 1. – С. 20–25.
3. Особенности синтеза сополимера бутилакрилата с винил-н-бутиловым эфиром для получения эффективной загущающей присадки к маслам / Л.Л. Семенычева, В.В. Винс, Е.И. Богатова и др. // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82. – С. 1542–1545.
4. Влияние молекулярной массы на свойства сополимеров винилбутилового эфира и алкил(мет)акрилатов как загущающих присадок к нефтяным маслам / Л.Л. Семенычева, Е.В. Гераськина, О.А. Казанцев и др. // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. – С. 93–98.
5. Влияние молекулярной массы сополимеров винилбутиловый эфир-смесь сложных эфиров спиртов фракции C₈-C₁₀ и акриловой кислоты на их загущающее действие и устойчивость к механической деструкции в минеральных маслах / Л.Л. Семенычева, Е.В. Гераськина, О.А. Казанцев и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – № 11. – С. 32–34.

6. Некоторые особенности компенсационной сополимеризации бутилакрилата и винилбутилового эфира в кипящем мономере / Е.В. Гераськина, А.А. Мойкин, Л.Л. Семенычева // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 4. – С. 28–31.
7. Модификаторы вязкости на основе сополимеров винилизобутилового эфира для смазочных масел / Е.В. Гераськина, Ю.О. Маткивская, Е.П. Чухманов и др. // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. – С. 1609–1614.
8. ТУ 6-06-11-88. Диоктилсебацат термостабильный.
9. ГОСТ 33-2000. Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости: Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости.
10. ГОСТ 6794-75. Масло АМГ-10. Технические условия.
11. Перспективные загустители смазочных масел на основе терполимеров виниловых мономеров / Ю.О. Маткивская, Т.А. Козина, А.А. Мойкин и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2017. – № 1. (принята к печати).
12. Синтез сополимеров стирола и его аналогов компенсационным способом / Л.Л. Семенычева, А.Н. Артемов, А.А. Мойкин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 2. – С. 5–14.

Маткивская Юлия Олеговна – аспирант лаборатории нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Ю.А. Гагарина, 23. E-mail: yulia-univer@mail.ru

Валетова Наталья Борисовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Ю.А. Гагарина, 23. E-mail: nata-bor-2005@mail.ru

Мойкин Алексей Анатольевич – кандидат химических наук, докторант лаборатории нефтехимии НИИ химии Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Ю.А. Гагарина, 23. E-mail: moykin@mail.ru

Семенычева Людмила Леонидовна – доктор химических наук, доцент, зав. лабораторией нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Ю.А. Гагарина, 23. E-mail: llsem@yandex.ru

Поступила в редакцию 11 декабря 2016 г.

DOI: 10.14529/chem170103

NOVEL COPOLYMERS OF VINYL MONOMERS WITH INCLUSION OF STYRENE AS PROMISING VISCOSITY MODIFIERS OF LUBRICATING OILS

Yu.O. Matkivskaya, yulia-univer@mail.ru

N.B. Valetova, nata-bor-2005@mail.ru

A.A. Moykin, moykin@mail.ru

L.L. Semenycheva, llsem@yandex.ru

Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

The method of the compensating copolymerization was used for the synthesis of compositionally homogeneous binary and ternary copolymers of vinyl butyl ether, styrene and alkyl (meth)acrylates (butyl acrylate, butyl methacrylate and 2-ethylhexyl acrylate) with a comparable ratio of all components. New copolymers exhibit low susceptibility to mechanical degradation in dioctyl sebacate solution that is a synthetic base of lubricants. The latter indirectly confirms the composition homogeneity and gives an opportunity of their application as an import substitution of the oils thickeners.

Keywords: vinyl butyl ether, styrene, butyl acrylate, butyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, compensation method of copolymerization, molecular-weight characteristics, compositionally homogeneous structure, mechanical stability of destruction.

References

1. Shkol'nikov V.M. (Ed.) *Topliva, smazochnyye materialy, tekhnicheskiye zhidkosti. Assortiment i primeneniye* [Fuels, Lubricants, Technical Liquids. Range and Application]. Moscow, Tekhinform, 1999. 596 p.
2. Semenycheva L.L., Geraskina E.V., Matkivskaya Yu.O., Moykin A.A. Synthesis of Butyl Methacrylate Copolymers with the Use of Compensate Polymerization Method. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 1, pp. 20–25. (in Russ.) DOI: 10.14529/chem160103.
3. Semenycheva L.L., Vins V.V., Bogatova E.I., Malysheva E.V., Khoroshen'kov G.V., Zav'yalova E.A., Shavyrin A.S., Moykin A.A. A New Procedure for Preparing Butyl Acrylate-Vinyl n-Butyl Ether Copolymer as Effective Thickening Additive to Oils. *Rus. J. Appl. Chem.*, 2009, vol. 82, pp. 1644–1647. DOI: 10.1134/S1070427209090249.
4. Semenycheva L.L., Geraskina E.V., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Moykin A.A. Influence of the Molecular Weight on the Properties of Alkyl Methacrylate–Vinyl Butyl Ether Copolymers as Thickening Additives to Petroleum Oils. *Rus. J. Appl. Chem.*, 2014, vol. 87, pp. 225–230. DOI: 10.1134/S1070427214020177.
5. Semenycheva L.L., Geraskina E.V., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Samodurova S.I., Moykin A.A. [Effect of Polymer Molecular Weight of Vinyl Butyl Ether Ester-Mixture of Alcohols C8-C10 Fraction of Acrylic Acid in Their Thickening Effect and Resistance against Mechanical Degradation in Mineral Oils]. *Neftepererabotka i Neftekhimiya* [Refining and Petrochemicals], 2013, no. 11, p. 32. (in Russ.)
6. Geraskina E.V., Moykin A.A., Semenycheva L.L. [Some Features of the Compensation Copolymerization of Butyl Acrylate, and Vinyl Butyl Ether in Boiling Monomer]. *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2015, vol. 18, no. 4, pp. 28–31. (in Russ.)
7. Geraskina E.V., Matkivskaya Yu.O., Chukhmanov E.P., Moykin A.A., Semenycheva L.L. Viscosity Modifiers Based on Vinyl Isobutyl Ether Copolymers for Lubricating Oils. *Rus. J. Appl. Chem.*, 2014, vol. 87, pp. 1609–1614. DOI: 10.1134/S1070427214110135.
8. *TU 6-06-11-88. Dioktilsebatsinat termostabil'nyy*. [TU 6-06-11-88. Dioctyl Sebacate Thermostable].
9. *GOST 33-2000. Nefteprodukty. Prozhachnyye i neprozrachnyye zhidkosti: opredeleniye kinematicheskoy vyazkosti i raschet dinamicheskoy vyazkosti*. [State Standard 33-2000. Petroleum Products. Transparent and Opaque Liquids. Determination of Kinematic Viscosity and Calculation of Dynamic Viscosity].
10. *GOST 6794-75. Maslo AMG-10. Tekhnicheskiye usloviya* [State Standard 6794-75. Oil AMG-10. Specifications].
11. Matkivskaya Yu.O., Kozina T.A., Moykin A.A., Semenycheva L.L. Perspective [Thickeners Lubricants Terpolymers Based on Vinyl Monomers]. *Neftepererabotka i Neftekhimiya* [Refining and Petrochemicals], 2017, no. 1. (in Russ.)
12. Semenycheva L.L., Artemov A.N., Moykin A.A., Matkivskaya Yu.O., Valetova N.B., Geraskina E.V. Synthesis of Copolymer of Styrene and Its Analogs Compensation Method. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 2, pp. 5–14. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem160201.

Received 11 December 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Новые сополимеры виниловых мономеров с включением стирола как перспективные модификаторы вязкости смазочных масел / Ю.О. Маткивская, Н.Б. Валетова, А.А. Мойкин, Л.Л. Семенычева // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 1. – С. 27–32. DOI: 10.14529/chem170103

FOR CITATION

Matkivskaya Yu.O., Valetova N.B., Moykin A.A., Semenycheva L.L. Novel Copolymers of Vinyl Monomers with Inclusion of Styrene as Promising Viscosity Modifiers of Lubricating Oils. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2017, vol. 9, no. 1, pp. 27–32. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem170103