

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ СТЕАРИЛМЕТАКРИЛАТА И СТЕАРИЛАКРИЛАТА С N-ЗАМЕЩЕННЫМИ АКРИЛАМИДАМИ В ПРИСУТСТВИИ АГЕНТОВ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ВЛИЯНИЯ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

М.В. Павловская, К.А. Абаимова, Ю.С. Пронина, Д.Ф. Гришин

Марина Викентьевна Павловская (ORCID 0000-0001-5784-8166), Ксения Алексеевна Абаимова (ORCID 0000-0003-2211-4060), Юлия Сергеевна Пронина (ORCID 0000-0002-9644-9042), Дмитрий Федорович Гришин (ORCID 0000-0001-5467-2687)*

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, Российская Федерация, 603022

Email: pavlovskaya@ichem.unn.ru, grishin@ichem.unn.ru*

Изучены особенности сополимеризации стеарилакрилата и стеарилметакрилата с N-изопропилакриламидом и N,N-диметилакриламидом в присутствии дибензилтретиокарбоната и 2-цианоизопропилдодецилтретиокарбоната как агентов обратимой передачи цепи. Выбор агентов обратимой передачи цепи (ОПЦ-агентов) обусловлен тем, что серосодержащие соединения с цианоизопропильными радикалами наиболее эффективны в процессах полимеризации метакриловых мономеров, тогда как бензилтретиокарбонаты более активны при полимеризации акриловых мономеров. Установлено, что полимеризация стеарилметакрилата (СМА) в присутствии ОПЦ-агентов протекает без гель-эффекта до высокой конверсии. При этом, хотя образцы полистеарилметакрилата характеризуются относительно высокими для процессов контролируемой радикальной полимеризации значениями коэффициентов полидисперсности (M_w/M_n), тем не менее, они несколько ниже, чем для полимеров аналогичной конверсии, синтезированных в отсутствие передатчиков цепи. Показано, что процесс сополимеризации стеарилакрилата и стеарилметакрилата с N-изопропилакриламидом и N,N-диметилакриламидом в присутствии дибензилтретиокарбоната и 2-цианоизопропилдодецилтретиокарбоната протекает без гелеобразования до высоких конверсий. Синтезированные сополимеры характеризуются относительно узким молекулярно-массовым распределением: коэффициенты полидисперсности полимерных образцов изменяются в диапазоне от 1,18 до 1,57 в случае использования N-изопропилакриламида и от 1,21 до 1,47 при применении N,N-диметилакриламида как сомономеров к высшим алкилакрилатам, что характерно для процессов радикальной полимеризации, протекающих в контролируемом режиме. При этом синтезированные сополимеры проявляют значительный депрессорный эффект при их введении в дизельное топливо в концентрации 1600 ppm. Установлено, что сополимеры стеарилметакрилата и стеарилакрилата с полярными азотсодержащими мономерами оказывают более эффективное влияние на низкотемпературные свойства дизельного топлива, чем гомополимеры стеарилметакрилата и стеарилакрилата. При этом наиболее существенное влияние на низкотемпературные характеристики топлива оказывают присадки на основе сополимеров стеарилметакрилата с N-изопропилакриламидом состава 70/30 мол. % и стеарилакрилата с N-изопропилакриламидом состава 20/80 мол. %.

Ключевые слова: синтез полимеров, радикальная сополимеризация, акриловые мономеры, депрессорные присадки

Для цитирования:

Павловская М.В., Абаимова К.А., Пронина Ю.С., Гришин Д.Ф. Синтез сополимеров стеарилметакрилата и стеарилакрилата с N-замещенными акриламидами в присутствии агентов обратимой передачи цепи и исследование их влияния на низкотемпературные свойства дизельного топлива. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 1. С. 119–127. DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6817.

For citation:

Pavlovskaya M.V., Abaimova K.A., Pronina Yu.S., Grishin D.F. Synthesis of copolymers of stearylmethacrylate and stearylacrylate with N-substituted acrylamides in the presence of reversible chain transfer agents and study of their effect on the low-temperature properties of diesel fuel. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 1. P. 119–127. DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6817.

SYNTHESIS OF COPOLYMERS OF STEARYLMETHACRYLATE AND STEARYLACRYLATE WITH N-SUBSTITUTED ACRYLAMIDES IN THE PRESENCE OF REVERSIBLE CHAIN TRANSFER AGENTS AND STUDY OF THEIR EFFECT ON THE LOW-TEMPERATURE PROPERTIES OF DIESEL FUEL

M.V. Pavlovskaya, K.A. Abaimova, Yu.S. Pronina, D.F. Grishin

Marina V. Pavlovskaya (ORCID 0000-0001-5784-8166), Ksenia A. Abaimova (ORCID 0000-0003-2211-4060), Yulia S. Pronina (ORCID 0000-0002-9644-9042), Dmitry F. Grishin (ORCID 0000-0001-5467-2687)*

National Research Nizhny Novgorod State University named after N.I. Lobachevsky, Gagarin ave., 23, Nizhny Novgorod, 603022, Russia

Email: pavlovskaya@ichem.unn.ru, grishin@ichem.unn.ru*

The features of copolymerization of stearylacrylate (SA) and stearylmethacrylate with N-isopropylacrylamide and N,N-dimethylacrylamide in the presence of dibenzyltrithiocarbonate and 2-cyanoisopropyl dodecyltrithiocarbonate as agents of reversible chain transfer have been studied. The choice of agents of reversible chain transfer (RAFT-agents) is due to the fact that sulfur-containing compounds with cyanoisopropyl radicals are most effective in the polymerization of methacrylic monomers, while benzyltrithiocarbonates are more active in the polymerization of acrylic monomers, as well as styrene and acrylonitrile. It has been established that polymerization of stearyl methacrylate (SMA) in the presence of RAFT-agents proceeds without a gel effect up to a high conversion. At the same time, although polystearylmethacrylate samples are characterized by relatively high values of polydispersity coefficients (M_n/M_w) for controlled radical polymerization processes, they are nevertheless somewhat lower than for polymers of similar conversion synthesized in the absence of chain transfer agents. It has been shown that the process of copolymerization of stearyl acrylate and stearylmethacrylate with N-isopropylacrylamide and N,N-dimethylacrylamide in the presence of dibenzyltrithiocarbonate and 2-cyanoisopropyl dodecyltrithiocarbonate proceeds without gelation to high conversions. The synthesized copolymers are characterized by a relatively narrow molecular weight distribution: the polydispersity coefficients of polymer samples vary from 1.18 to 1.57 in the case of using N-isopropylacrylamide and from 1.21 to 1.47 when using N,N-dimethylacrylamide as a comonomer to higher alkyl acrylates, which is typical for processes of radical polymerization proceeding in a controlled manner. At the same time, the synthesized copolymers exhibit a significant depressant effect when they are introduced into diesel fuel at a concentration of 1600 ppm. It has been established that copolymers of stearylmethacrylate and stearylacrylate with polar nitrogen-containing monomers have a more effective effect on the low-temperature properties of diesel fuel than homopolymers of stearylmethacrylate and stearylacrylate. At the same time, additives based on copolymers of stearylmethacrylate with N-isopropylacrylamide with a composition of 70/30 mol.% and stearylacrylate with N-isopropylacrylamide with a composition of 20/80 mol.% had the most significant effect on the low-temperature characteristics of the fuel.

Key words: polymer synthesis, radical copolymerization, acrylic monomers, pour point depressants

ВВЕДЕНИЕ

Проблема улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив (ДТ) весьма актуальна

для северных регионов земного шара, включая Россию. При этом наиболее эффективным и экономически целесообразным способом улучшения низ-

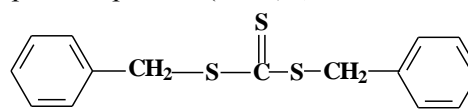
котемпературных характеристик ДТ является использование депрессорных присадок, введение которых даже в малых количествах (на уровне сотен ppm – миллионных долей) приводит к существенному снижению температуры застывания топлива и способствует улучшению его текучести при низких температурах [1].

В последние годы в качестве депрессорных присадок к топливам широкое применение находят полимерные соединения различного строения и состава [2-4], в том числе гомо- и сополимеры на основе высших эфиров акриловой и метакриловых кислот, в частности стеарилметакрилата, октилметакрилата и их аналогов [5-7]. При этом эффективность указанных присадок в значительной степени зависит от строения полимеров, в том числе длины и степени разветвленности углеводородной цепи, а также от молекулярной массы гомо- и сополимеров [3, 6, 7].

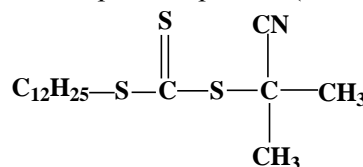
Как известно [8-11], наиболее перспективным методом синтеза полимеров с заданным комплексом свойств и характеристик является контролируемая радикальная полимеризация (КРП), которая позволяет направленно регулировать не только молекулярно-массовые характеристики полимеров, но и открывает широкие возможности для синтеза макромолекул с точно управляемой архитектурой, включая блок-сополимеры, а также всевозможные разветвленные, сетчатые, звездообразные и циклические структуры.

В данной работе с использованием одного из методов КРП – полимеризации в условиях обратимой передачи цепи (ОПЦ), изучены особенности синтеза сополимеров стеарилакрилата (СА) и стеарилметакрилата (СМА) с N-изопропилакриламидом и N,N-диметилакриламидом и оценено их влияние на низкотемпературные свойства гидроочищенного ДТ. Выбор указанных мономеров обусловлен тем, что высшие алкил(мет)акрилаты и акриламиды, с одной стороны, содержат в своем составе полярные группы, которые способны формировать у присадок на их основе диспергирующие свойства, а с другой стороны, характеризуются высоким сродством к ДТ, в составе которого преобладают фракции углеводородов C₁₇-C₁₈ [12-14]. Кроме того, существует точка зрения, что наличие длинных боковых n-алкильных групп в составе присадки способствует их лучшей сокристаллизации с линейными высшими парафинами, присутствующими в ДТ, и приводит к затруднению дальнейшего роста кристаллов, что в конечном итоге благоприятно сказывается на низкотемпературных свойствах топлива [15-20].

В качестве ОПЦ-агентов были использованы тиоэфиры различного строения: дибензилтритиокарбонат (ОПЦ-1) и 2-цианоизопропилдодецилтритиокарбонат (ОПЦ-2):



Дибензилтритиокарбонат (ОПЦ-1)



2-цианоизопропилдодецилтритиокарбонат (ОПЦ-2)

Выбор указанных выше ОПЦ-агентов обусловлен тем, что серосодержащие соединения с цианоизопропильными радикалами наиболее эффективны в процессах полимеризации метакриловых мономеров, тогда как бензилтритиокарбонаты более активны при полимеризации акриловых мономеров, а также стирола и акрилонитрила [21-23].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Дибензилтритиокарбонат – коммерческий продукт. 2-цианоизопропилдодецилтритиокарбонат синтезирован по методике [22]. Использованные в работе мономеры: СМА и СА – коммерческие продукты фирмы Aldrich, очищали по стандартным методикам. Динитрилазоизомаасляной кислоты (ДАК), использованный в качестве радикального инициатора, перекристаллизовывали из этанола. Физико-химические и спектральные характеристики всех использованных соединений, включая растворители, соответствовали литературным данным.

Синтез сополимеров СМА, СА с азотсодержащими мономерами проводили по следующей методике. В круглодонную колбу помещали взвешенное предварительно рассчитанное количество мономера в тетрагидрофуране (или мономеров в толуоле в случае проведения сополимеризации), добавляли заранее рассчитанные количества инициатора ДАК и ОПЦ-агента. Полученную смесь разливали по приготовленным ампулам, замораживали, дегазировали, запаивали и помещали в термостат на определенное время при заданной температуре для проведения полимеризации. По истечении определенного времени ампулу вынимали из термостата и высаживали содержимое в этиловый спирт. С целью очистки полимера от остатков ини-

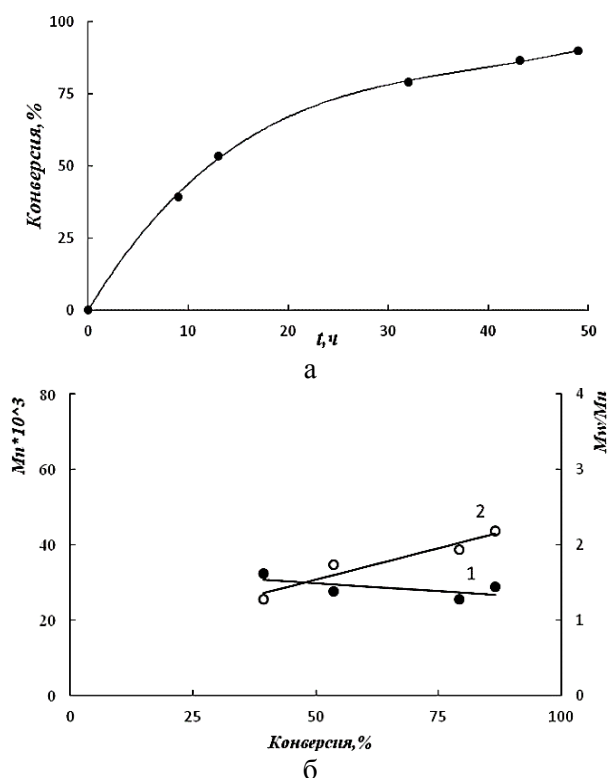


Рис. 1. Зависимость конверсии от времени (а) и M_n/M_w образцов (1) и ММ (2) (б) от конверсии при полимеризации СМА.

Условия синтеза: $T=60^\circ\text{C}$. [СМА/ТГФ]=10 мол.%, [ОПЦ-2]=0,2 мол.%, [ДАК]=0,1 мол.%

Fig. 1. Dependence of conversion on time (a) and M_n/M_w of samples (1) and ММ (2) (б) on conversion during SMA polymerization. Synthesis conditions: $T=60^\circ\text{C}$. [SMA/THF]=10 mol.%, [RAFT-2]=0.2 mol.%, [DAA]=0.1 mol.%

Аналогичные закономерности наблюдаются и при исследовании сополимеризации СМА с

N-изопропилакриламидом в присутствии используемых ОПЦ-агентов. Установлено, что процесс протекает до высоких конверсий и приводит к синтезу сополимеров с относительно узким молекулярно-массовым распределением (ММР). При этом наблюдается снижение ММ образцов с ростом содержания N-изопропилакриламида в мономерной смеси (табл. 1).

Сравнительный анализ полидисперсности синтезированных образцов (табл. 1) свидетельствует о том, что введение звеньев азотсодержащего мономера способствует получению полимеров с более узким молекулярно-массовым распределением, чем в случае гомополимеризации СМА в аналогичных условиях. Причем при использовании ОПЦ-агента с увеличением содержания азотсодержащих мономеров (N-изопропилакриламида и N,N-диметилакриламида) в мономерной смеси наблюдается снижение значения коэффициента полидисперсности получаемых сополимеров (табл. 1, 2).

Кривые ММР синтезированных сополимеров унимодальные независимо от состава мономерной смеси (рис. 2).

Полученные сополимеры охарактеризованы методами ^1H ЯМР и ИК-спектроскопии. В ИК спектрах полученных образцов зарегистрированы полосы поглощения в области 3300 см^{-1} , соответствующие колебаниям связи $>\text{N-H}$, что однозначно свидетельствует о вхождении звеньев азотсодержащего мономера в состав сополимера. Количественный анализ сополимеров (табл. 3) проведен методом ^1H ЯМР-спектроскопии по интенсивности сиг-

Таблица 1

Сополимеризация N-изопропилакриламида с СМА и СА в толуоле (10 мол.%). [ДАК]=0,1 мол.%.

[ОПЦ]=0,2 мол.%. Температура синтеза 60°C

Table 1. Copolymerization of N-isopropylacrylamide with SMA and SA in toluene (10 mol %). [AIBN]=0.1 mol.%. [RAFT]=0.2 mol.%. Synthesis temperature is 60°C

	[СМА/N-изопропилакриламид], мол.%	Конверсия, %	M_n	M_w/M_n
	[ОПЦ-2]	80/20	72,0	77800
70/30		81,5	67000	1,47
60/40		62,3	67000	1,46
50/50		94,1	43200	1,30
40/60		71,7	37100	1,24
30/70		93,5	35300	1,18
20/80		80,7	32000	1,19
	[СА/N-изопропилакриламид], мол.%	Конверсия, %	M_n	M_w/M_n
	[ОПЦ-1]	80/20	91,3	27100
70/30		95,0	22100	1,34
60/40		95,0	22600	1,29
50/50		86,7	33200	1,23
40/60		73,0	38600	1,27
30/70		60,4	29000	1,24
20/80		45,7	30300	1,18

налов, соответствующих химическим сдвигам характеристических протонов СМА и N-изопропилакриламида: 3,97 м.д. метиленовые звенья (-OCH₂-) СМА и 5,5-7,0 м.д. сигналы, соответствующие протонам изопропиламидной группы (-NHCH(CH₃)₂)N-изопропилакриламида, а также сигналы в области 2,88 м.д., соответствующие диметиламидной группе (-N(CH₃)₂) N,N-диметилакриламида.

Как следует из представленных данных, синтезированные сополимеры характеризуются относительно узким молекулярно-массовым распределением: коэффициенты полидисперсности полимерных образцов изменяются в диапазоне от 1,18 до 1,49 в случае использования N-изопропилакриламида (табл. 1, ОПЦ-1) и от 1,21 до 1,38 при применении N,N-диметилакриламида как сомономера к высшим алкилакрилатам (табл. 2, ОПЦ-1), что характерно для процессов радикальной полимеризации, протекающих в контролируемом режиме [8]. Кроме того, с увеличением содержания N,N-диметилакриламида в мономерной смеси

наблюдается замедление процесса полимеризации и снижение предельной конверсии.

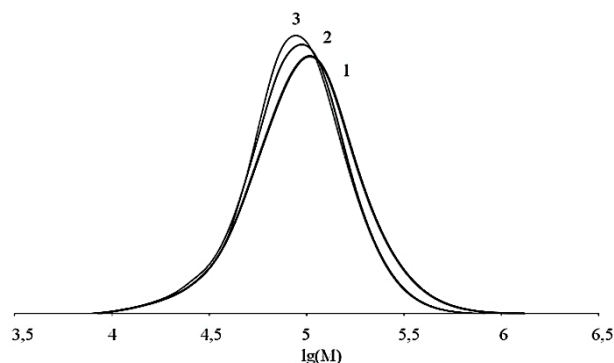


Рис. 2. Кривые молекулярно-массового распределения образцов сополимеров СМА с N-изопропилакриламидом, полученных с участием ОПЦ-2 и выделенных на конверсии 70-95%. Состав сополимера СМА : N-изопропилакриламид: 1-60/40; 2 -70/30; 3 -80/20

Fig. 2. Curves of the molecular weight distribution of samples of SMA copolymers with N-isopropylacrylamide obtained with the participation of RAFT-2 and isolated at a conversion of 70-95%. The composition of the SMA copolymer: N-isopropylacrylamide: 1 – 60/40; 2 – 70/30; 3 – 80/20

Таблица 2

Сополимеризация N,N-диметилакриламида (N,N-ДМАА) с СМА и СА в толуоле (10 мол.%).

[ДАК]=0,1 мол.%. [ОПЦ]=0,2 мол.%. Температура синтеза 60 °С

Table 2. Copolymerization of N,N-dimethylacrylamide (N,N-DMAA) with SMA and SA in toluene (10 mol%).

[AIBN]=0.1 mol.%. [RAFT]=0.2 mol.%. Synthesis temperature is 60 °C

	[СМА/N,N-ДМАА], мол.%	Конверсия, %	M _n	M _w	M _w /M _n
	ОПЦ-2	80/20	89	44200	63500
70/30		95	43100	59000	1,37
60/40		99	48400	64500	1,33
50/50		66	93000	137000	1,47
40/60		48	43100	53400	1,24
30/70		58	35700	46100	1,29
	[СА /N,N-ДМАА], мол.%	Конверсия, %	M _n	M _w	M _w / M _n
	ОПЦ-1	80/20	92	35500	49100
70/30		97	29400	38100	1,30
60/40		94	41900	56800	1,36
50/50		93	37800	50100	1,33
40/60		93	38100	46700	1,23
30/70		20	22600	27400	1,21

Синтезированные сополимеры СМА с N-изопропилакриламидом и СА с N-изопропилакриламидом были апробированы в качестве депрессорных присадок к гидроочищенному дизельному топливу при вовлечении их в количестве 1600 ppm или 1,6·10⁻³ % (табл. 4).

Как следует из полученных данных, сополимеры СМА и СА с полярными азотсодержащими мономерами оказывают более эффективное влияние на низкотемпературные свойства ДТ, чем гомополимеры СМА. При этом наиболее существенное влияние на низкотемпературные характери-

стики топлива оказали присадки на основе сополимеров стеарилметакрилата с N-изопропилакриламидом состава 70/30 мол.% и стеарилакрилата с N-изопропилакриламидом состава 20/80 мол.%. Депрессорный эффект температуры застывания составил 22 и 20 °, соответственно. Следует отметить, что указанные сополимеры положительно влияют не только на температуру застывания, но и предельную температуру фильтруемости топлива, что имеет важное значение в плане практического применения данных присадок. Так, синтезированные сополимеры понижают предельную температуру фильтруемости ДТ на 6-9 °.

Таблица 3

Зависимость состава сополимеров от состава мономерной смеси. Условия синтеза аналогичны приведенным в табл. 2

Table 3. Dependence of the composition of copolymers on the composition of the monomer mixture. Synthesis conditions are similar to those given in Table 2

Конверсия, %	Мономерная пара	Состав мономерной смеси, моль.%	Состав сополимера, моль.%
72,0	СМА / N-изопропилакриламид	80/20	51/49
62,3		60/40	45/55
94,1		50/50	35/65
71,7		40/60	30/70
93,5		30/70	30/70
60,4	СА / N-изопропилакриламид	30/70	27/73
86,7		50/50	40/60
95,0		60/40	68/32
66,0	СМА / N,N-диметилакриламид	50/50	58/42

Таблица 4

Низкотемпературные характеристики дизельного топлива в присутствии сополимеров СА–N-изопропилакриламид и СМА–N-изопропилакриламид. Концентрация вовлекаемой присадки (сополимера) 1600 ppm

Table 4. Low temperature characteristics of diesel fuel in the presence of SA–N-isopropylacrylamide and SMA–N-isopropylacrylamide copolymers. Concentration of involved additive (copolymer) is 1600 ppm

Состав полимерной присадки	Мольное соотношение мономеров, мол.%	Состав сополимера, мол.% СМА (или СА) + N-изопропилакриламид	Молекулярная масса присадки/PDI	Низкотемпературные свойства ДТ		
				Температура помутнения, °С	Температура застывания, °С	Предельная температура фильтруемости, °С
ДТ	-	-	-	-8,7	-14,2	-9,7
ДТ+полиСМА	-	-	65400/1,30	-8,7	-18,2	-9,7
ДТ+сополимер (СМА-N-изопропил-акриламид)	80/20	51/49	77800/1,60	-15,2	-36,1	-16,0
	70/30	56/43	67000/1,47	-15,3	-36,2	-16,1
	60/40	45/55	67000/1,46	-15,0	-34,5	-18,8
	50/50	35/65	43200/1,30	-15,3	-34,8	-16,0
ДТ+сополимер (СА-N-изопропил-акриламид)	30/70	30/70	35300/1,18	-13,3	-35,0	-14,2
	70/30	-	22100/1,34	-11,1	-22,8	-11,7
	60/40	68/32	22600/1,29	-11,4	-23,8	-12,1
	50/50	40/60	33200/1,23	-12,2	-21,7	-12,9
	40/60	-	25700/1,33	-13	-29,1	-13,8
	30/70	27/73	29000/1,44	-13,1	-32,0	-14
	20/80	-	30300/1,18	-13,3	-34,2	-14,2

Таким образом, с использованием методов обратимой передачи цепи в условиях радикального инициирования синтезированы сополимеры СМА и СА с N-изопропилакриламидом и N,N-диметилакриламидом в широком диапазоне мономерных смесей. Установлено, что синтезированные сополимеры представляют интерес в плане использования в качестве депрессорных присадок к гидроочищенному дизельному топливу, позволяя существенно снижать температуру застывания и предельную температуру фильтруемости топлива.

ФИНАНСИРОВАНИЕ И БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00130).

This work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 23-23-00130).

Авторы выражают признательность д.х.н. Зайцеву С.Д. за предоставление методики синтеза 2-цианоизопропилдодecilтритиокарбоната и к.х.н. Арсеньеву М.В. за синтез дибензилтритиокарбоната.

The authors express their gratitude to Dr. Sc. Zaitsev S.D. for providing the method for the synthesis of 2-cyanoisopropyl dodecyltrithiocarbonate and Ph.D. Arsenyev M.V. for the synthesis of dibenzyl trithiocarbonate.

Авторы заявляют о соблюдении этики научных публикаций и отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare no conflict of interest and observation for ethical rules.

ЛИТЕРАТУРА

1. **James G. Speight.** Handbook of Petrochemical Processes. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor & Francis Group. 2019. 578 p.
2. **Ивченко П.В., Нифантьев И.Э.** Полимерные депрессорные присадки: синтез, микроструктура, эффективность. *Высокомолекул. соед. Сер. А.* 2018. Т. 60. № 5. С. 384–401. DOI: 10.1134/S2308112018050061.
3. **Гришин Д.Ф.** Депрессорные, противоизносные и антиокислительные присадки к гидроочищенным дизельным топливам с низким и ультранизким содержанием серы. *Нефтехимия.* 2017. Т. 57. № 5. С. 489–502. DOI: 10.7868/S0028242117050094.
4. **Данилов А.М.** Развитие исследований в области присадок к топливам. *Нефтехимия.* 2015. Т. 55. № 3. С. 179. DOI: 10.7868/S0028242115030028.
5. **Буров Е.А., Иванова Л.В., Кошелев В.Н., Санджиева Д.А., Саркисов С.А., Джусубалиева Ц.О.** Оценка эффективности действия функциональных присадок в зимних дизельных топливах различного группового углеводородного состава. *Химия и технология топлив и масел.* 2021. Т. 57. № 1 (623). С. 11–16. DOI: 10.1007/s10553-021-01223-0.
6. **Симанская К.Ю., Гришин И.Д., Гришин Д.Ф.** Синтез комплексной присадки для экологически чистого дизельного топлива на основе стеарилметакрилата и винилацетата. *Журн. прикл. химии.* 2016. Т. 89. № 7. С. 927–934. DOI: 10.1134/S1070427216070119.
7. **Павловская М.В., Криulichев И.П., Гришин Д.Ф.** Синтез сополимеров стеарилметакрилата с глицидилметакрилатом и их применение в качестве многофункциональных присадок для дизельного топлива. *Журн. прикл. химии.* 2020. Т. 93. № 9. С. 1282–1290. DOI: 10.31857/S0044461820090042.
8. **Гришин Д.Ф., Гришин И.Д.** Современные тенденции контролируемого синтеза функциональных полимеров: фундаментальные аспекты и практическое применение. *Усп. химии.* 2021. Т. 90. № 2. С. 231–264. DOI: 10.1070/RCR4964.
9. **Павловская М.В., Гришин Д.Ф.** Полимеризация метилметакрилата в присутствии иницирующих систем на основе комплексов железа различного строения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 3. С. 30–36. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6039.
10. **Галимуллин Р.Р., Сигаева Н.Н., Колесов С.В.** Радиально иницируемая сополимеризация метилметакрилата и акрилонитрила в присутствии комплексов железа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 4. С. 34–41. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6316.
11. **Лопатин А.Г., Вент Д.П., Брылов Б.А.** Синтез нейронечеткой модели кинетики процессов радикальной полимеризации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 7. С. 67–73. DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6081.
12. **Зинина Н.Д., Шеянова А.В., Фаерман В.И., Гришин Д.Ф.** Исследование влияния углеводородного состава дизельных топлив на их низкотемпературные свойства. *Нефтепереработка и нефтехимия.* 2015. № 10. С. 14–19.
13. **Иванова Л.В., Оганесян А.Н., Сорокина А.С., Буров Е.А., Кошелев В.Н.** Влияние молекулярно-массового распределения n-алканов в дизельном топливе на эффективность действия депрессорной присадки. *Бутлеров. сообщ.* 2021. Т. 67. № 8. С. 61–67. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-67-8-61.

REFERENCES

1. **James G. Speight.** Handbook of Petrochemical Processes. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor & Francis Group. 2019. 578 p.
2. **Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E.** Polymer depressor additives: synthesis, microstructure, efficiency. *Polym. Sci. Ser. A.* 2018. V. 60. N 5. P. 577–593. DOI: 10.1134/S0965545X18050061.
3. **Grishin D.F.** Depressant, antiwear, and antioxidant additives to hydrotreated diesel fuels with low and ultralow sulfur content. *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. N 5. P. 813–825. DOI: 10.1134/S0965544117100097.
4. **Danilov A.M.** Progress in research on fuel additives. *Petrol. Chem.* 2015. V. 55. N 3. P. 169–179. DOI: 10.7868/S0028242115030028.
5. **Burov E.A., Ivanova L.V., Koshelev V.N., Saudzhieva D.A., Sarkisov S.A., Dzhusubalieva T.O.** Evolution of the efficiency of functional additives to winter diesel fuels of various hydrocarbon group compositions. *Chem. Technol. Fuels Oils.* 2021. V. 57. N 1. P. 16–25. DOI: 10.1007/s10553-021-01223-0.
6. **Simanskaya K.Yu., Grishin I.D., Grishin D.F.** Synthesis of a complex additive based on stearyl methacrylate and vinyl acetate for environmentally clean diesel fuel. *Rus. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 7. P. 1119–1125. DOI: 10.1134/S1070427216070119.
7. **Pavlovskaya M.V., Kriulichев I.P., Grishin D.F.** Synthesis of stearyl methacrylate–glycidyl methacrylate copolymers and their use as multifunctional additives to diesel fuel. *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. N 9. P. 1332–1339. DOI: 10.1134/S1070427220090049.
8. **Grishin D.F., Grishin I.D.** Modern trends in controlled synthesis of functional polymers: fundamental aspects and practical applications. *Usp. Khim.* 2021. V. 90. N 2. P. 231–264 (in Russian). DOI: 10.1070/RCR4964.
9. **Pavlovskaya M.V., Grishin D.F.** Полимеризация метилметакрилата в присутствии иницирующих систем на основе комплексов железа различного строения. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2020. V. 63. N 3. P. 30–36 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6039.
10. **Galimullin R.R., Sigaeva N.N., Kolesov S.V.** Radical initiated copolymerization of methyl methacrylate and acrylonitrile in the presence of iron complex. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2021. V. 64. N 4. P. 34–41 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6316.
11. **Lopatin A.G., Vent D.P., Brylov B.A.** Synthesis of a neuro-fuzzy model of radical polymerization process kinetics. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2020. V. 63. N 7. P. 67–73 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6081.
12. **Zinina N.D., Sheyanova A.V., Faerman V.I., Grishin D.F.** Research of the Influence of Hydrocarbon Composition of Diesel Fuels on Their Low-Temperature Properties. *Neftpererabotka Neftekhim. (Oil Processing and Petrochemistry).* 2015. N 10. P. 14–19 (in Russian).
13. **Ivanova L.V., Oganesyаn A.N., Sorokina A.S., Burov E.A., Koshelev V.N.** The effect of the molecular-mass distribution of n-alkanes in diesel fuel on the effectiveness of the depressor additive. *Butlerov Soobshch.* 2021. V. 67. N 8. P. 61–67 (in Russian). DOI: 10.37952/ROI-jbc-A/21-2-3-17.

14. **Pucko I., Racar M., Faraguna F.** Synthesis, characterization, and performance of alkyl methacrylates and tert-butylaminoethyl methacrylate tetra polymers as pour point depressants for diesel Influence of polymer composition and molecular weight. *Fuel*. 2022. V. 324. P. 124821. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124821.
15. **Chen F., Liu J., Yang T., Yin S., Su B., Xie M., Dai B., Han S., Xue Y.** Influence of maleic anhydride-co-methyl benzyl acrylate copolymers modified with long-chain fatty amine and long-chain fatty alcohol on the cold flow properties of diesel fuel. *Fuel*. 2020. V. 268. P. 117392. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117392.
16. **Башкатова С.Т., Винокурова В.А., Гришина И.Н., Егоркина Ю.Б.** Межмолекулярные взаимодействия в топливной дисперсной системе и их вклад в механизм действия присадок в дизельных топливах. *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 5. С. 369–375. DOI: 10.1134/S0965544111030030.
17. **Yang T., Wu J., Yuan M., Li X., Yin S., Su B., Yan J., Lin H., Xue Y., Han S.** Influence of polar groups on the depressive effects of polymethacrylate polymers as cold flow improvers for diesel fuel. *Fuel*. 2021. V. 290. P. 120035. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.120035.
18. **Lin H., Yin S., Su B., Xue Y., Han S.** Research on combined-pour point depressant of methacrylate-acrylamide copolymers and ethylene-vinyl acetate copolymers for diesel fuel. *Fuel*. 2021. V. 290. P. 120002. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.120002.
19. **Ren F., Lu Y., Sun B., Wang C., Yan J., Lin H., Xue Y., Han S.** Structure regulation and influence of comb copolymers as pour point depressants on low temperature fluidity of diesel fuel. *Energy*. 2022. V. 25. P. 124438. DOI: 10.1016/j.energy.2022.124438.
20. **Черникова Е.В., Сивцов Е.В.** Полимеризация с обратной передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации: фундаментальные основы и практическая реализация. *Высокомолекул. соедин. Сер. Б*. 2017. Т. 59. № 2. С. 93-123. DOI: 10.7868/S2308113917020139.
21. **Kozhunova E.Y., Plutalova A.V., Chernikova E.V.** Raft copolymerization of vinyl acetate and acrylic acid in the selective solvent. *Polymers*. 2022. V. 14. N 3. P. 555. DOI: 10.3390/polym14030555.
22. **Chong Y.K., Moad G., Rizzardo E., Tang S.H.** Thiocarbonylthio End Group Removal from RAFT-Synthesized Polymers by Radical-Induced Reduction. *Macromolecules*. 2007. V. 40. N 13. P.4446-4455. DOI: 10.1021/ma062919u.
23. **Perrier S.** 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization — A User Guide. *Macromolecules*. 2017. V. 50. N 19. P. 7433–7447. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00767.
14. **Pucko I., Racar M., Faraguna F.** Synthesis, characterization, and performance of alkyl methacrylates and tert-butylaminoethyl methacrylate tetra polymers as pour point depressants for diesel Influence of polymer composition and molecular weight. *Fuel*. 2022. V. 324. P. 124821. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124821.
15. **Chen F., Liu J., Yang T., Yin S., Su B., Xie M., Dai B., Han S., Xue Y.** Influence of maleic anhydride-co-methyl benzyl acrylate copolymers modified with long-chain fatty amine and long-chain fatty alcohol on the cold flow properties of diesel fuel. *Fuel*. 2020. V. 268. P. 117392. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117392.
16. **Bashkatova S.T., Vinokurov V.A., Grishina I.N., Egorkina Yu.B.** Intermolecular interactions in a disperse fuel system and their contribution to the mechanism of action of diesel fuel additives. *Petrol. Chem*. 2011. V. 51. N 5. P. 363–369. DOI: 10.1134/S0965544111030030.
17. **Yang T., Wu J., Yuan M., Li X., Yin S., Su B., Yan J., Lin H., Xue Y., Han S.** Influence of polar groups on the depressive effects of polymethacrylate polymers as cold flow improvers for diesel fuel. *Fuel*. 2021. V. 290. P. 120035. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.120035.
18. **Lin H., Yin S., Su B., Xue Y., Han S.** Research on combined-pour point depressant of methacrylate-acrylamide copolymers and ethylene-vinyl acetate copolymers for diesel fuel. *Fuel*. 2021. V. 290. P. 120002. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.120002.
19. **Ren F., Lu Y., Sun B., Wang C., Yan J., Lin H., Xue Y., Han S.** Structure regulation and influence of comb copolymers as pour point depressants on low temperature fluidity of diesel fuel. *Energy*. 2022. V. 25. P. 124438. DOI: 10.1016/j.energy.2022.124438.
20. **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. 117-146. DOI: 10.7868/S2308113917020139.
21. **Kozhunova E.Y., Plutalova A.V., Chernikova E.V.** Raft copolymerization of vinyl acetate and acrylic acid in the selective solvent. *Polymers*. 2022. V. 14. N 3. P. 555. DOI: 10.3390/polym14030555.
22. **Chong Y.K., Moad G., Rizzardo E., Tang S.H.** Thiocarbonylthio End Group Removal from RAFT-Synthesized Polymers by Radical-Induced Reduction. *Macromolecules*. 2007. V. 40. N 13. P.4446-4455. DOI: 10.1021/ma062919u.
23. **Perrier S.** 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization — A User Guide. *Macromolecules*. 2017. V. 50. N 19. P. 7433–7447. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00767.

Поступила в редакцию (Received) 13.02.2023
 Принята к опубликованию (Accepted) 11.05.2023