

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ СТЕАРИЛМЕТАКРИЛАТА С N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК К ДИЗЕЛЬНОМУ ТОПЛИВУ

М.В. Павловская, Е.Д. Долганов, А.А. Беликов, Д.Ф. Гришин

Марина Викентьевна Павловская (ORCID 0000-0001-5784-8166)*, Евгений Дмитриевич Долганов (ORCID 0009-0001-0725-5378), Дмитрий Федорович Гришин (ORCID 0000-0001-5467-2687)

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

E-mail: pavlovskaya@ichem.unn.ru*, grishin@ichem.unn.ru

Алексей Александрович Беликов (ORCID 0009-0005-9560-832X)

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, Российская Федерация, 603137

Изучены особенности радикальной полимеризации стеарилметакрилата и его сополимеризации с N-винилпирролидоном по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ) с использованием в качестве ОПЦ-агента 2-циано-2-пропилдодецилтретиокарбоната. Установлено, что процесс полимеризации протекает в контролируемом режиме без гелевого эффекта до высоких конверсий и характеризуется линейным увеличением молекулярной массы сополимеров с ростом конверсии. Кривые молекулярно-массового распределения унимодальные, мода синтезируемых образцов последовательно смещается в высокомолекулярную область с ростом конверсии. Дисперсность синтезированных образцов имеет значения 1,4-1,6. Экспериментально определенные значения среднечисленной молекулярной массы полимерных образцов хорошо коррелируют с теоретически рассчитанными величинами. Методом ЯМР-спектроскопии определен состав сополимеров. Исследованы зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси, и на их основе методами Файнемана-Росса и Келена-Тюдеша определены относительные активности стеарилметакрилата и N-винилпирролидона при их сополимеризации в присутствии ОПЦ-агента. Выявлено, что производство относительных активностей мономеров меньше единицы, что свидетельствует в пользу образования статистического сополимера с точкой азеотропности. Полученные полимерные образцы апробированы в качестве депрессорных присадок к гидроочищенному дизельному топливу. Показано, что разработанные полимерные присадки способны оказывать существенное влияние на низкотемпературные свойства и характеристики гидроочищенного дизельного топлива, одновременно понижая температуру его застывания, температуру помутнения и предельной фильтруемости. При этом сополимеры стеарилметакрилата с N-винилпирролидоном более эффективны как депрессорные присадки, чем гомополимеры стеарилметакрилата. Установлено, что синтезированные сополимеры оказывают наиболее существенное влияние на температуру застывания дизельного топлива, депрессорный эффект превышает 20 градусов. По эффективности влияния на низкотемпературные характеристики дизельного топлива предложенные присадки не уступают используемым в настоящее время в промышленности импортным аналогам и могут представлять интерес в плане практического использования.

Ключевые слова: контролируемая радикальная полимеризация, депрессорные присадки, дизельное топливо, стеарилметакрилат, N-винилпирролидон

Для цитирования:

Павловская М.В., Долганов Е.Д., Беликов А.А., Гришин Д.Ф. Синтез сополимеров стеарилметакрилата с N-винилпирролидоном и применение их в качестве присадок к дизельному топливу. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2025. Т. 68. Вып. 1. С. 63–71. DOI: 10.6060/ivkkt.20256801.7110.

For citation:

Pavlovskaya M.V., Dolganov E.D., Belikov A.A., Grishin D.F. Synthesis of copolymers of stearyl methacrylate with N-vinylpyrrolidone and their use as additives for diesel fuel. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 1. P. 63–71. DOI: 10.6060/ivkkt.20256801.7110.

**SYNTHESIS OF COPOLYMERS OF STEARYL METHACRYLATE
WITH N-VINYLPYRROLIDONE AND THEIR USE AS ADDITIVES FOR DIESEL FUEL**

M.V. Pavlovskaya, E.D. Dolganov, A.A. Belikov, D.F. Grishin

Marina V. Pavlovskaya (ORCID 0000-0001-5784-8166)*, Evgeniy D. Dolganov (ORCID 0009-0001-0725-5378), Dmitry F. Grishin (ORCID 0000-0001-5467-2687)

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Gagarin ave., 23, Nizhny Novgorod, 603022, Russia
E-mail: pavlovskaya@ichem.unn.ru*, grishin@ichem.unn.ru

Aleksey A. Belikov (ORCID 0009-0005-9560-832X)

G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the RAS, Tropinina st., 49, Nizhny Novgorod, 603137, Russia

The features of radical polymerization of stearyl methacrylate and its copolymerization with N-vinylpyrrolidone by the reversible chain transfer (RAFT) mechanism using 2-cyano-2-propyldodecyltritiocarbonate as a RAFT agent were studied. It has been established that the polymerization process proceeds in a controlled manner without a gel effect up to high conversions and is characterized by a linear increase in the molecular weight of homo- and copolymers with increasing conversion. The molecular weight distribution curves are unimodal; the mode of the synthesized samples consistently shifts to the high-molecular region with increasing conversion. The dispersion of the synthesized images has values of 1.4-1.6. The experimentally determined values of the number-average molecular weight of polymer samples correlate well with the theoretically calculated values. The composition of the copolymers was determined using nuclear magnetic resonance spectroscopy. The dependences of the composition of the copolymer on the composition of the monomer mixture were studied and, based on them, the relative activities of stearyl methacrylate and N-vinylpyrrolidone during their copolymerization in the presence of a RAFT agent were determined using the Fayneman-Ross and Kelen-Tudes methods. It was revealed that the product of the relative activities of the monomers is significantly less than unity, which indicates the formation of a statistical copolymer with an azeotropy point. The resulting polymer samples were tested as depressant additives for hydrotreated diesel fuel. It has been shown that the developed polymer additives are capable of having a significant impact on the low-temperature properties and characteristics of hydrotreated diesel fuel, while simultaneously lowering its pour point, cloud point and ultimate filterability. At the same time, copolymers of stearyl methacrylate with N-vinylpyrrolidone are more effective as depressants than homopolymers of stearyl methacrylate. It has been established that the synthesized copolymers have the most significant effect on the pour point of diesel fuel, in which case the depressant effect exceeds 20 degrees. In terms of their effectiveness in influencing the low-temperature characteristics of diesel fuel, the proposed additives are not inferior to imported analogues currently used in industry and may be of interest in terms of practical use and application.

Keywords: controlled radical polymerization, depressant additives, diesel fuel, stearyl methacrylate, N-vinylpyrrolidone

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы увеличение парка автомобилей, оснащенных дизельными двигателями, повышает потребность в производстве экологически чистого дизельного топлива (ДТ). При этом в

странах с арктическим и холодным климатом остро стоит проблема производства дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными характеристиками. Это связано с тем, что в состав указанного топлива входят высокомолекулярные углеводороды, которые при низких температурах способны

кристаллизоваться и образовывать структуры, мешающие нормальному поступлению топлива в механизмы двигателя, что приводит к нарушению его работы, вызывает проблемы с запуском двигателя и его эксплуатацией [1-5]. Перспективным способом улучшения низкотемпературных свойств и характеристик ДТ является введение в его состав депрессорных присадок [3-5], которые способны снижать температуру застывания, помутнения и предельной фильтруемости топлива. В настоящее время в качестве основного компонента таких присадок нередко применяют высокомолекулярные соединения [3, 4, 6]. В частности, достаточно широкое распространение получила товарная присадка Dodiflow фирмы BASF на основе сополимеров этилена с винилацетатом, а также ряд ее аналогов [4-6]. Сопolíмеры этилена с винилацетатом при введении их в топливо проявляют хороший депрессорный эффект, однако их синтез достаточно трудоемок и, как правило, осуществляется при высоких давлениях и температурах [3, 4, 6]. Альтернативой указанным присадкам на основе винилацетата являются высокомолекулярные соединения высших алкилметакрилатов и виниловых мономеров, содержащих в своем составе полярные группы, в частности звенья малеинового ангидрида, модифицированные высшими спиртами и аминами, а также сополимеры алкилметакрилатов с акриламидами, N-винилпирролидоном и N-винилимидазолом [7, 8]. Эти соединения представляют практический интерес вследствие мягких условий их синтеза и несложного технологического оформления производства. Присадки на основе полиметакрилатов, содержащие в своих звеньях полярные группы и гетероатомы (кислород, азот и др.), способны эффективно влиять на низкотемпературные свойства нефти [7], а также нефтепродуктов, в частности гидроочищенного дизельного топлива [8].

Эффективность действия депрессорных присадок определяется их структурой, наличием полярных групп, а также молекулярно-массовыми характеристиками (со)полимеров. Одним из наиболее перспективных подходов к синтезу полимеров с заданными характеристиками является контролируемая радикальная полимеризация по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ-полимеризация) [9-14]. Несомненным достоинством ОПЦ-полимеризации является универсальность и простота осуществления, поскольку условия ее проведения совпадают с таковыми для классической радикальной полимеризации.

В свете изложенного выше, основной целью данной работы явился синтез сополимеров стеарилметакрилата с N-винилпирролидоном в условиях обратимой передачи цепи и исследование их влияния на низкотемпературные характеристики гидроочищенного дизельного топлива.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез гомо- и сополимеров стеарилметакрилата по механизму обратимой передачи цепи. В работе использовались стеарилметакрилат (СМА), N-винилпирролидон (N-ВП) фирмы Aldrich, каталожные номера: 32360-05-7 и 613-168-00, соответственно. СМА использовали без предварительной очистки. N-ВП очищали вакуумной перегонкой. ОПЦ-агент (2-циано-2-пропилдодецилтретиокарбонат) был получен по методике [15]. Толуол (Sigma-Aldrich, 99,8%) сушили над металлическим натрием и перегоняли при атмосферном давлении. Инициатор азобисизобутиронитрил (динитрил азоизомасляной кислоты - ДАК) дважды перекристаллизовывали из этилового спирта.

При проведении экспериментов по синтезу сополимеров в колбу помещали предварительно рассчитанные количества инициатора ДАК, ОПЦ-агента, мономеров СМА и N-ВП в толуоле. Концентрация СМА в толуоле составляла 10 мол. %. Реакционную смесь в ампулах дегазировали трижды до остаточного давления $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст., замораживая в жидком азоте. Затем ампулы запаивали и помещали в термостат на заданное время при температуре 60 °С для проведения полимеризации.

Выход полученных образцов сополимеров определяли гравиметрически. Для очистки синтезированных образцов от непрореагировавших мономеров и инициатора сополимеры высаживали в этиловый спирт, пересаждали и затем сушили в вакууме до постоянной массы.

Определение молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров. Молекулярно-массовые характеристики полученных сополимеров СМА – N-ВП определяли методом гелевой проницающей хроматографии. Анализ образцов полимеров проводили на установке “Knauer” с линейной колонкой (“Nucleogel”, Германия) или каскадом колонок (10^3 – 10^5 , “Phenomenex”, США). Детектором служили дифференциальный рефрактометр (RI Detektor K-2301) и УФ-детектор (UV Detektor K-2501), элюентом – ТГФ (25,0±0,1 °С). Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полиметилметакрилата. Хроматографические данные интерпретировали с помощью программы ChomGate.

Регистрация спектров $^1\text{H ЯМР}$. Спектр полимеров регистрировали в растворе CDCl_3 на спектрометре «Agilent DD2 400».

Расчет констант сополимеризации (относительных активностей мономеров) [16]. Константы сополимеризации (или относительные активности мономеров) определяли методом Файнмана – Росса:

$$\left(\frac{F_2}{F_1} - 1\right) \frac{f_1}{f_2} = r_2 - r_1 \left(\frac{f_1}{f_2}\right)^2 \frac{F_2}{F_1}, \quad (1)$$

где F_1 и F_2 – мольные доли звеньев СМА и N-ВП в сополимере; f_1 и f_2 – мольные доли мономеров СМА и N-ВП в исходной мономерной смеси; r_1 – константа сополимеризации СМА; r_2 – константа сополимеризации N-ВП.

Константы сополимеризации были также рассчитаны по методу Келена – Тюдеша, основанному на линеаризации уравнения состава сополимера с учетом степени разброса экспериментальных данных с помощью фактора α :

$$\eta = r_1 \xi - \frac{r_2}{\alpha} (1 - \xi), \quad \text{где} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{F(f-1)}{f} : \left(\alpha + \frac{F^2}{f}\right), \quad (3)$$

$$\xi = \frac{F^2}{f} : \left(\alpha + \frac{F^2}{f}\right), \quad (4)$$

$$\alpha = \sqrt{\left(\frac{F^2}{f}\right)_{\min} \left(\frac{F^2}{f}\right)_{\max}}, \quad (5)$$

где в уравнениях (3)–(5) F – отношение мольных долей СМА и N-ВП в мономерной смеси; f – отношение мольных долей звеньев СМА и N-ВП в сополимере; \min и \max – экстремальные значения отношений величин из ряда опытных данных.

Определение низкотемпературных свойств дизельного топлива. Исследование низкотемпературных свойств ДТ проводили на анализаторе МХ-700 (ПЭ-7200И) в соответствии с требованиями ГОСТ 5066-91 («Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации»), ГОСТ 20287-91 («Нефтепродукты. Методы определения температуры текучести и застывания») и международного стандарта качества нефтепродуктов ISO-3016 («Нефтепродукты. Определение температуры потери текучести»). Для проведения исследований по влиянию синтезированных полимеров на низкотемпературные свойства топлива использовали гидроочищенное дизельное топливо, производимое на нефтеперерабатывающем заводе «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез», которое было отобрано с установки ЛЧ24/2000 до вовлечения пакета присадок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффективность действия полимерных присадок определяется их структурой, наличием полярных групп, а также молекулярно-массовыми характеристиками. В частности, полимеры с высокой неконтролируемой молекулярной массой плохо растворимы в дизельном топливе и в этой связи не могут использоваться в качестве присадок. Известно [10-13], что одним из наиболее эффективных методов синтеза гомо- и сополимеров с определенными молекулярно-массовыми характеристиками является контролируемая радикальная полимеризация по механизму обратимой передачи цепи. Нами для синтеза сополимеров СМА с N-винилпирролидоном с заданными молекулярно-массовыми характеристиками в качестве ОПЦ-агента был использован 2-циано-2-пропилдодецилтриокарбонат. Согласно литературным данным [9] указанный ОПЦ-агент наиболее эффективен в процессах полимеризации метакриловых мономеров.

Установлено, что введение ОПЦ-агента приводит к снижению конверсии при сополимеризации СМА с N-ВП по сравнению с аналогичным процессом без его участия. При этом последовательное увеличение концентрации 2-циано-2-пропилдодецилтриокарбоната от 0,2 до 0,6 мол.% способствует снижению скорости полимеризации, что характерно для процессов, протекающих в условиях ОПЦ-полимеризации (рис. 1).

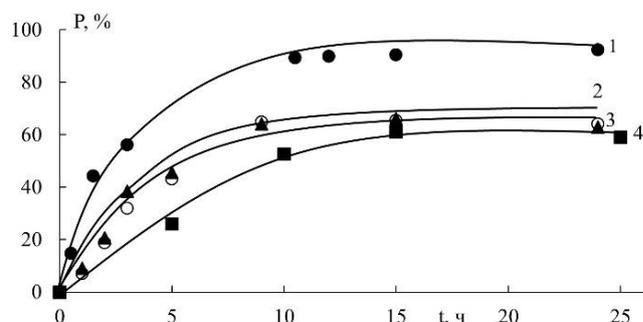


Рис. 1. Зависимость конверсии сополимера СМА/N-ВП (состав мономерной смеси 50/50 мол.%) от времени при 60 °C. [ДАК] = 0,1 мол.%. [ОПЦ-агент], мол.%: 1-0; 2-0,2; 3-0,4, 4-0,6

Fig. 1. Dependence of conversion of SMA/N-VP copolymer (composition of monomer mixture 50/50 mol.%) on time at 60 °C. [AIBN] = 0.1 mol.%. [RAFT agent], mol.%: 1-0; 2-0.2; 3-0.4, 4-0.6

Как и следовало ожидать, молекулярная масса синтезированных полимеров, полученных с участием ОПЦ-агента, значительно ниже по сравнению с сополимерами, синтезированными на радикальном инициаторе без участия триокарбоната (табл. 1, строки 1, 2). При этом необ-

ходимо отметить, что среднечисленная молекулярная масса (M_n) сополимеров (СМА - N-ВП), синтезированных в присутствии ОПЦ-агента, линейно возрастает с ростом конверсии (рис. 2), что характерно для процессов контролируемой радикальной полимеризации [9-11]. Дисперсность (PDI) образцов указанных сополимеров имеет значения 1,4-1,6, (табл. 1), что значительно ниже аналогичного параметра для сополимеров, синтезированных в присутствии радикального инициатора (ДАК) без введения ОПЦ-агента, в случае которых дисперсность изменяется в пределах 2,3-4,5 (табл. 1).

Экспериментально полученные значения среднечисленной молекулярной массы сополимеров (M_n), синтезированных при концентрации ОПЦ-агента 0,6 мол.%, хорошо коррелируют с теоретически рассчитанными по формуле [16]:

$$M_n = M_{\text{ОПЦ}} + ((P \cdot [M]_0) / [\text{ОПЦ}]_0) \cdot M_M, \quad (6)$$

где $M_{\text{ОПЦ}}$ – молекулярная масса ОПЦ – агента; P – конверсия мономеров, %; M_0 – начальная концентрация мономеров; $[\text{ОПЦ}]_0$ – начальная концентрация ОПЦ – агента; M_M – молекулярная масса мономеров.

Однако, при конверсии от 60% (табл. 1) наблюдаются отклонения от теоретической молекулярной массы. Вероятно, это связано с возможным протеканием в полимеризационной системе ряда побочных процессов, обусловленных вырожденным обменом растущих радикалов со спящими цепями путем бимолекулярного взаимодействия [9-13]. В связи с этим доля «живых» цепей уменьшается, и процесс напоминает обычную радикальную полимеризацию [18]. Известно [17, 19], что ОПЦ-полимеризация N-винилпирролидона протекает с образованием относительно стабильных радикалов, обусловленных наличием тритиокарбонатного фрагмента ОПЦ-агента, что затрудняет его полимеризацию в контролируемом режиме.

Таблица 1

Сополимеризация СМА с N-ВП (соотношение 50/50 мол.% в мономерной смеси)
Table 1. Copolymerization of SMA with N-VP (ratio 50/50 mol.% in the monomer mixture)

№	[ОПЦ], мол.%	Время, ч	Конверсия, %	M_n	$M_{\text{теорет}}$	PDI
1	0	3	56	113500	-	2,30
2		15	89	330000	-	4,50
3	0,6	2	22	14600	16700	1,49
4		3	26	18000	19700	1,43
5		10	52	21800	39200	1,54
6		15	61	23100	45000	1,60

Примечание: [ДАК] = 0,1 мол.%, T=60 °C. [СМА/толуол] = 10 мол.%

Note: [AIBN] = 0.1 mol.%, T=60 °C. [SMA/toluene] = 10 mol.%

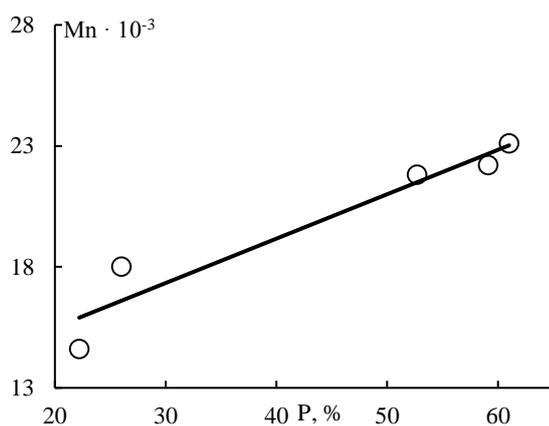


Рис. 2. Зависимость M_n сополимеров, полученных при полимеризации СМА с N-ВП состава 50/50 мол.% в мономерной смеси в присутствии ДАК (0,1 мол.%) и ОПЦ-агента (0,6 мол.%) в толуоле при 60 °C, от конверсии. [СМА/толуол] = 10 мол.%

Fig. 2. Dependence of M_n of copolymers obtained by polymerization of SMA with N-VP composition 50/50 mol.% in a monomer mixture in the presence of AIBN (0.1 mol.%) and RAFT-agent (0.6 mol.%) in toluene at 60 °C on conversion. [SMA/toluene] = 10 mol.%

Кривые молекулярно-массового распределения сополимеров, синтезированных в присутствии ОПЦ-агента (0,6 мол.%) являются унимодальными, а мода последовательно смещается в область более высоких молекулярных масс с ростом конверсии (рис. 3), что характерно для процессов, протекающих в режиме «живых» цепей.

Исследовано влияние состава мономерной смеси на состав сополимера (рис. 4) и методами Файнемана-Росса и Келена-Тюдеша определены относительные активности сополимеров СМА/N-ВП при их сополимеризации в условиях обратимой передачи цепи (табл. 2).

Состав сополимеров определяли методом ^1H ЯМР спектроскопии по интенсивности сигналов, соответствующих химическим сдвигам характеристических протонов СМА и N-ВП: 3,9-4,0 м.д. (CH_2 -) протоны от СМА, сигналы в области 3,9-4,1 м.д. от (CH -) протона в виниловом фрагменте N-ВП и 3,0-3,2 м.д. от (CH_2 -) протонов в гетероциклическом фрагменте N-ВП [19].

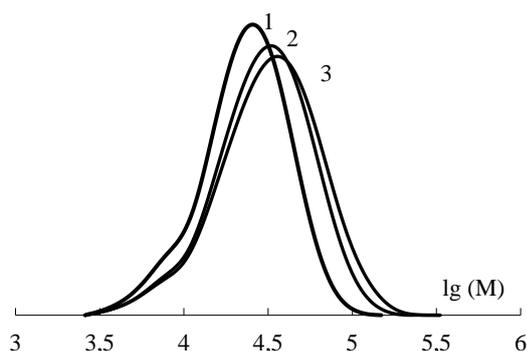


Рис. 3. Кривые молекулярно-массового распределения сополимеров СМА/Н-ВП. Условия синтеза аналогичны приведенным на рис. 2. Конверсия, % : 1- 26; 2- 52; 3- 61
 Fig. 3. Molecular weight distribution curves for SMA/N-VP copolymers. The synthesis conditions are similar to those shown in Fig. 2. Conversion, % : 1-26; 2- 52; 3- 61

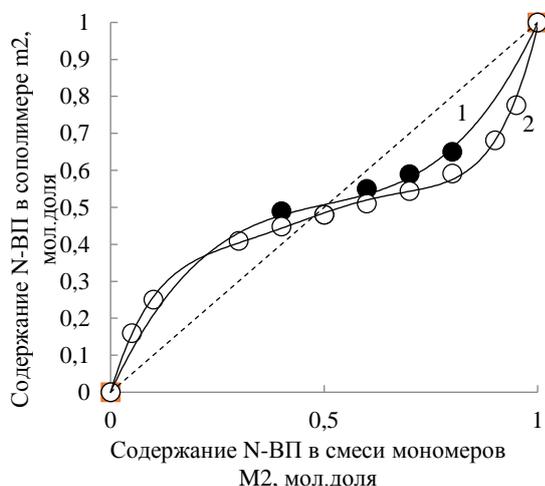


Рис. 4. Кривая состава сополимера СМА с N-ВП при сополимеризации в присутствии ДАК и ОПЦ-агента при 60 °С. 1- экспериментальная кривая; 2 – теоретически рассчитанная кривая; конверсия ~6%
 Fig. 4. Composition curve of the SMA copolymer with N-VP during copolymerization in the presence of AIBN and a RAFT-agent at 60 °C. 1 - experimental curve; 2 – theoretically calculated curve; conversion ~6%

Таблица 2

Значение относительных активностей СМА (1) и N-ВП (2) при их сополимеризации в присутствии ДАК и ОПЦ-агента

Table 2. The value of the relative activities of SMA (1) and N-VP (2) during their copolymerization in the presence of AIBN and a RAFT agent

Метод определения	r_1	r_2
Метод Келена – Тюдеша	0,274±0,182	0,164±0,109
Метод Файнемана – Росса	0,226±0,151	0,132±0,09

Как следует из представленных данных, произведение $r_1 \cdot r_2$ меньше единицы, $r_1 < 1$, а $r_2 < 1$, что свидетельствует об образовании статистического сополимера с точкой азеотропности (рис. 4).

Синтезированные в условиях ОПЦ-полимеризации сополимеры СМА-Н-ВП были апробированы нами в качестве присадок к гидроочищенному дизельному топливу. При этом указанные сополимеры СМА с N-ВП вовлекались в ДТ в концентрациях 200-1600 ppm в 1% растворе толуола. Установлено, что депрессорный эффект в случае использования сополимеров СМА с N-ВП значительно выше, чем при введении в ДТ добавок гомополимера СМА. При этом исследование влияния состава сополимера на депрессорные характеристики топлива свидетельствует о том, что при высоком содержании звеньев N-ВП в сополимере (44% и более) депрессорный эффект для температуры застывания ДТ, определяемый как разница в температуре застывания топлива с присадкой и без нее, весьма существенен и составляет около 20 °С. В случае применения сополимеров СМА/Н-ВП одинакового состава, но разной молекулярной массы (23100 и 62500), заметного различия во влиянии присадок на низкотемпературные свойства ДТ не наблюдается (табл. 3).

Эффективное влияние сополимеров СМА/Н-ВП на низкотемпературные характеристики топлива обусловлено тем, что при введении полимерной присадки в ДТ возможно встраивание молекулы депрессора (ее неполярной части) в кристалл парафина, что препятствует дальнейшей кристаллизации парафина в топливе. Кроме того, в соответствии с литературными данными [6, 8, 20], не исключена сорбция полярной части молекулы депрессорной присадки на поверхности кристалла, в то время как неполярная часть находится снаружи и изолирует кристаллы парафина друг от друга, не давая им укрупниться и создать упорядоченную структуру.

В настоящее время в промышленности в качестве депрессорной присадки широко используется товарная присадка Dodiflow, представляющая собой сополимер винилацетата с этиленом [6, 21, 22], которая применяется в пакете присадок в концентрации 200-400 ppm. Сравнительный анализ литературных данных по влиянию присадки Dodiflow и присадок на основе алкилметакрилатов [3, 4, 21], которые используются при введении их в топливо в концентрации 1000-3000 ppm, показал, что предложенные нами присадки на основе сополимеров СМА с N-ВП перспективны в плане улучшения низкотемпературных свойств и характеристик ДТ.

Таблица 3

Низкотемпературные свойства ДТ в присутствии сополимеров СМА/ N-ВП. Концентрация вводимой присадки (сополимера) 1600 ppm

Table 3. Low-temperature properties of diesel fuel in the presence of SMA/N-VP copolymers. Concentration of involved additive (copolymer) 1600 ppm

Состав мономерной смеси, СМА/N-ВП, мол. %	Состав присадки, СМА/N-ВП, мол. %	ММ присадки, kDa	Температура помутнения, °С	Температура застывания, °С	Предельная температура фильтруемости, °С
ДТ без присадки		-	-9,1	-13,5	-10,9
60/40	56/44*	43100	-14,9	-33,3	-15,4
50/50	52/48	23100	-15,2	-32,5	-15,9
50/50	52/48	62500	-15,2	-32,5	-15,4
40/60	49/51*	55400	-15,2	-34,5	-15,4
30/70	48/52	68600	-15,1	-32,5	-15,4
20/80	34/66	56000	-14,9	-34,5	-15,4
100/0	100/0	57000	-9,6	-17,5	-10,9

Примечание: * - состав сополимера рассчитан исходя из уравнения состава сополимера

Note: * - the composition of the copolymer is calculated based on the equation of the composition of the copolymer

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что применение агента обратной передачи цепи (2-циано-2-пропилдодецилтри-тиокарбоната) перспективно в плане синтеза сополимеров на основе СМА. При этом установлено, что сополимеры на основе стеарилметакрилата и N-винилпирролидона являются более эффективными депрессорами по сравнению с гомополимерами стеарилметакрилата. В частности, синтезированные присадки позволяют снижать температуру застывания гидроочищенного дизельного топлива с минус 13,5 °С до минус 34 °С. В этой связи присадки на основе сополимеров СМА с N-винилпирролидоном могут представлять интерес в плане практического применения в качестве депрессор-

ной присадки и эффективной альтернативы используемому в настоящее время импортным товарным депрессорно-диспергирующим присадкам к гидроочищенному дизельному топливу.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Александрян К.Г., Валиев А.И., Сухарева Н.М., Агаджанян С.А.** Улучшение низкотемпературных свойств дизельного топлива с помощью депрессорных присадок. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 12. С. 25-31. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6897.
2. **James G. Speight.** Handbook of Petrochemical Processes. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor & Francis Group. 2019. 578 p.
3. **Ивченко П.В., Нифантьев И.Э.** Полимерные депрессорные присадки: синтез, микроструктура, эффективность. *Высокомолекул. соедин.* 2018. Т. 60А. № 5. С. 384–401. DOI: 10.1134/S2308112018050061.
4. **Гришин Д.Ф.** Депрессорные, противоизносные и антиокислительные присадки к гидроочищенным дизельным топливам с низким и ультранизким содержанием серы. *Нефтехимия*. 2017. V. 57. № 5. С. 489-502. DOI: 10.7868/S0028242117050094.

REFERENCES

1. **Aleksanian K.G., Valiev A.I., Sukhareva N.M., Agadzhanian S.A.** Improving the low-temperature properties of diesel fuel with the help of pour-point depressants. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 12. P. 25-31. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6897.
2. **James G. Speight.** Handbook of Petrochemical Processes. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor & Francis Group. 2019. 578 p.
3. **Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E.** Polymer Depressor Additives: Synthesis, Microstructure, Efficiency. *Polym. Sci.* 2018. V. 60A. N 5. P. 577–593. DOI: 10.1134/S0965545X18050061.
4. **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.

5. Данилов А.М. Развитие исследований в области присадок к топливам. *Нефтехимия*. 2015. Т. 55. № 3. С. 179-189. DOI: 10.7868/S0028242115030028.
6. 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. 120002. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.120002.
7. Kazantsev O.A., Arifullin I.R., Moikin A.A., Sivokhin A.P., Medzhibovsky A.S., Kamorin D.M., Orekhov D.V., Simagin A.S. Dependence of efficiency of polyalkyl acrylate-based pour point depressants on composition of crude oil. *Egypt. J. Petrol.* 2021. V. 30. N 3. P. 21-26. DOI: 10.1016/j.ejpe.2021.06.002.
8. 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. 120035. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.120035.
9. Corrigan N., Jung K., Moad G., Hawker C.J., Matyjaszewski K., Boyer C. Reversible-deactivation radical polymerization (Controlled/living radical polymerization): From discovery to materials design and applications. *Progr. Polym. Sci.* 2020. V. 111. P. 101311. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101311.
10. Черникова Е.В., Сивцов Е.В. Полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации: фундаментальные основы и практическая реализация. *Высокомолекул. соед.* 2017. Т. 59Б. № 2. С. 93–123. DOI: 10.7868/S2308113917020139.
11. Semsarilar M., Abetz V. Polymerizations by RAFT: Developments of the technique and its application in the synthesis of tailored (co)polymers. *Macromolec. Chem. Phys.* 2020. V. 222. 2000311. DOI: 10.1002/macp.202000311.
12. Tilottama B., Manojkumar K., Haribabu P. M., Vijayakrishna K. A short review on RAFT polymerization of less activated monomers. *J. Macromolec. Sci., Pt. A. Pure Appl. Chem.* 2022. V. 59. N 3. P. 180-201. DOI: 10.1080/10601325.2021.2024076.
13. 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. 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.
15. 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.
16. Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д., Васильева Е.В., Курушина Л.В. Контролируемая радикальная (со)полимеризация эфиров (мет)акрилатов ряда в условиях обратимой передачи цепи. *Высокомолекул. соед.* 2012. Т. 54Б. № 4. С. 605–614. DOI: 10.1134/S1560090412040070.
17. Черникова Е.В., Терпугова П.С., Филиппов А.Н., Гарина Е.С., Голубев В.Б., Гостев А.И., Сивцов Е.В. Контролируемая радикальная полимеризация N-винилпирролидона и N-винилсукцинимиды в условиях обратимой передачи цепи по механизму присоединение-фрагментация.
5. Danilov A.M. Progress in research on fuel additives. *Petrol. Chem.* 2015. V. 55. N 3. P. 169–179. DOI: 10.7868/S0028242115030028.
6. 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. 120002. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.120002.
7. Kazantsev O.A., Arifullin I.R., Moikin A.A., Sivokhin A.P., Medzhibovsky A.S., Kamorin D.M., Orekhov D.V., Simagin A.S. Dependence of efficiency of polyalkyl acrylate-based pour point depressants on composition of crude oil. *Egypt. J. Petrol.* 2021. V. 30. N 3. P. 21-26. DOI: 10.1016/j.ejpe.2021.06.002.
8. 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.
9. Corrigan N., Jung K., Moad G., Hawker C.J., Matyjaszewski K., Boyer C. Reversible-deactivation radical polymerization (Controlled/living radical polymerization): From discovery to materials design and applications. *Progr. Polym. Sci.* 2020. V. 111. P. 101311. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101311.
10. Chernikova E.V., Sivtsov E.V. Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization: fundamentals and use in practice. *Polym. Sci.* 2017. V. 59B. N 2. P. 117-146. DOI: 10.1134/S1560090417020038.
11. Semsarilar M., Abetz V. Polymerizations by RAFT: Developments of the technique and its application in the synthesis of tailored (co)polymers. *Macromolec. Chem. Phys.* 2020. V. 222. P. 2000311. DOI: 10.1002/macp.202000311.
12. Tilottama B., Manojkumar K., Haribabu P. M., Vijayakrishna K. A short review on RAFT polymerization of less activated monomers. *J. Macromolec. Sci., Pt. A. Pure Appl. Chem.* 2022. V. 59. N 3. P. 180-201. DOI: 10.1080/10601325.2021.2024076.
13. 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. Pavlovskaya M.V., Abaimova K.A., Pronina Yu.S., Grishin D.F. Synthesis of copolymers of stearylmetacrylate 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.
15. 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.
16. Zaitsev S.D., Semchikov Y.D., Vasil'eva E.V., Kurushina L.V. Controlled radical (co)polymerization of (meth)acrylic esters via the reversible addition-fragmentation chain-transfer mechanism. *Polym. Sci.* 2012. V. 54B. N 4. P. 205-214. DOI: 10.1134/S1560090412040070.
17. Chernikova E.V., Terpugova P.S., Filippov A.N., Garina E.S., Golubev V.B., Gostev A.I., Sivtsov E.V. Controlled radical polymerization of n-vinylpyrrolidone and n-vinylsuccinimide under the conditions of reversible chain transfer by the addition-fragmentation mechanism.

- Журн. прикл. химии.* 2009. Т. 82. № 10. С. 1730 – 1737. <https://doi.org/10.1134/S1070427209100267>
18. **Черникова Е.В., Терпугова П.С., Гарина Е.С., Голубев В.Б.** Контролируемая радикальная полимеризация стирола и н-бутилакрилата в присутствии тритиокарбоната. *Высокомолекул. соед.* 2007. Т. 49А. № 2. С. 208–211. DOI: 10.1134/S0965545X07020022.
 19. **Mitsoni E., Roka N., Pitsikalis M.** Statistical copolymerization of N-vinyl-pyrrolidone and alkyl methacrylates via RAFT: reactivity ratios and thermal analysis. *J. Polym. Res.* 2019. V. 26. N 118. P.12. DOI: 10.1007/s10965-019-1776-7.
 20. **Симанская К.Ю., Гришин И.Д., Гришин Д.Ф.** Синтез полимеров на основе стеарилметакрилата и их применение в качестве присадок к дизельному топливу. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 82-89. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5736.
 21. **Иванова Л.В., Макаров И.А., Примерова О.В., Буров Е.А., Сорокина А.С., Кошелев В.Н.** Сравнительное исследование действия депрессорно-диспергирующих присадок в дизельном топливе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 3. Р. 60-66. DOI: 10.6060/ivkkt.20226503.6446.
 22. **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.
 18. **Chernikova E.V., Terpygova P.C., Garina E.C., Golybev V.B.** Controlled radical polymerization of styrene and n-butyl acrylate mediated by trithiocarbonate. *Polymer Sci.* 2007. V. 49. N 2. P. 108-119. DOI: 10.1134/S0965545X07020022.
 19. **Mitsoni E., Roka N., Pitsikalis M.** Statistical copolymerization of N-vinyl-pyrrolidone and alkyl methacrylates via RAFT: reactivity ratios and thermal analysis. *J. Polym. Res.* 2019. V. 26. N 118. P.12. DOI: 10.1007/s10965-019-1776-7.
 20. **Simanskaya K.Yu., Grishin I.D., Grishin D.F.** Synthesis of polymers based on stearyl methacrylate and their use as additives for diesel fuel. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2018. V. 61. N 7. P. 82-89. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5736.
 21. **Ivanova L.V., Makarov I.A., Primerova O.V., Burov E.A., Sorokina A.S., Koshelev V.N.** Comparative study of the depressant-dispersant additives efficiency in diesel fuel. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2022. V. 65. N 3. P. 60-66. DOI: 10.6060/ivkkt.20226503.6446.
 22. **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.

Поступила в редакцию 24.05.2024

Принята к опубликованию 07.10.2024

Received 24.05.2024

Accepted 07.10.2024