

УДК 541.64:544.169

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

## КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЛАУРИЛМЕТАКРИЛАТА В БАЗОВОМ СИНТЕТИЧЕСКОМ ПОЛИАЛЬФАОЛЕФИНОВОМ МАСЛЕ

© 2023 г. Е. В. Черникова<sup>1,2,3,\*</sup>, М. С. Павлова<sup>2</sup>, А. В. Плуталова<sup>1</sup>,  
Е. А. Литманович<sup>1</sup>, член-корреспондент РАН А. Л. Максимов<sup>3</sup>

Поступило 18.12.2022 г.

После доработки 09.02.2023 г.

Принято к публикации 10.02.2023 г.

Впервые осуществлена контролируемая радикальная полимеризация лаурилметакрилата в растворе базового синтетического полиальфаолефинового масла в присутствии 2-циано-2-пропилдодецилтретиокарбоната. Показано, что полимеризация протекает до высоких конверсий мономера и приводит к образованию полимера с узким молекулярно-массовым распределением. При этом реакционные смеси по окончании полимеризации сохраняют свою прозрачность. Синтезированные полимеры обладают загущающей способностью, которая закономерно возрастает с ростом их среднечисловой молекулярной массы.

**Ключевые слова:** высшие алкилметакрилаты, полилаурилметакрилат, радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи, кинетика полимеризации, загущающая присадка

**DOI:** 10.31857/S268695352260091X, **EDN:** QNDIYK

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач при разработке топлив и масел, отвечающих современным, в том числе и экологическим требованиям, является расширение линейки доступных функциональных присадок, обеспечивающих достижение необходимых эксплуатационных свойств конечных продуктов [1]. Особый интерес среди них представляют депрессорные присадки, понижающие температуры застывания и фильтруемости топлив и влияющие на процесс кристаллообразования парафинов, а также вязкостные присадки, обеспечивающие работу двигателей в широком диапазоне температур. Данными свойствами обладают присадки для масел на основе высших по-

лиалкилметакрилатов [2–4], что обуславливает их широкое применение в автомобильных моторных маслах, трансмиссионных маслах, в гидравлических жидкостях и промышленных маслах.

Свойства полимеров, используемых в качестве подобных присадок, определяются их химическим составом и молекулярной массой (ММ) [5]. Однако неоднородность макромолекул по ММ и составу может маскировать или искажать характер влияния перечисленных параметров. В большинстве работ выбор (со)полимера осуществляется исключительно эмпирическим путем, поскольку четкая корреляция между составом сополимера, ММ и его депрессорными и загущающими свойствами в отношении топлив или масел определенного состава однозначно не установлена. Хотя известно, что увеличение длины алкильного заместителя в высших метакрилатах и их содержания в сополимерах, полученных из смесей высших алкилметакрилатов  $C_8$ – $C_{10}$  и  $C_{12}$ – $C_{16}$ , повышают вязкостно-температурные свойства масел [6–9]. Исследование депрессорных и вязкостных свойств сополимеров алкилакрилатов и алкилакрилатов/метакрилатов, а также сополимеров децилакрилата или децилметакрилата с *N*-трет-нонилакриламидом неопределенного состава показало, что стойкость к механодеструк-

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Высший химический колледж Российской академии наук, 125047 Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

\*E-mail: chernikova\_elena@mail.ru

ции у полиакрилатов и полиметакрилатов близкая, а добавка амидного сомономеров улучшает депрессорные свойства сополимеров [5, 10, 11]. Соплимеры стеарилметакрилата с акрилонитрилом или винилацетатом с узким молекулярно-массовым распределением (ММР) проявляют слабые депрессорные свойства, которые практически не зависят от состава сополимера [12, 13].

Высшие полиалкилметакрилаты получают реакцией радикальной полимеризации в массе или растворе. Длина алкильного заместителя оказывает существенное влияние на кинетику процесса из-за роста вязкости реакционной среды и сложности образовывать флуктуационную сетку зацеплений с увеличением длины алкила в метакрилате [14–18]. С увеличением длины бокового заместителя константа скорости обрыва цепи падает, а константа скорости роста практически не изменяется, что приводит к росту начальной скорости полимеризации. При этом классическая радикальная полимеризация всех алкилакрилатов в массе сопровождается автоускорением, но с ростом длины алкильного заместителя гель-эффект наступает позже и интенсивность автоускорения падает. Причиной этого является формирование флуктуационной сетки зацеплений полимера в мономере, которая тем гуще и тем легче формируется, чем меньше объем алкильного заместителя в алкилметакрилате.

Как правило, сами присадки на основе полиалкилметакрилатов формируют с использованием уже готовых полимеров. В то же время недавно появились сообщения о синтезе сополимеров высших ( $C_{12}$ – $C_{15}$ ) и низших алкилметакрилатов (метил- и бутилметакрилат, до 25%) непосредственно в промышленных маслах в присутствии лаурилмеркаптана, однако кинетические закономерности такой сополимеризации не известны [19–21]. Такой подход позволяет снизить расходы на формирование конечного товарного масла и выглядит привлекательным.

Устранить неоднородность по составу сополимера и его ММ и установить искомую корреляцию между молекулярными характеристиками сополимера и его вязкостными и депрессорными свойствами возможно с использованием радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи [22–25]. Синтез гомополимера стеарилметакрилата и его сополимера с акрилонитрилом или винилацетатом с узким ММР и контролируемой ММ полимеризацией с переносом атома впервые описан в работах [12, 13]. Успешно осуществлена контролируемая радикальная полимеризация додецилметакрилата с обратимой передачей цепи (ОПЦ) в анизоле [26], лаурил- и стеарилметакрилата в толуоле [27, 28]. Полученные полимеры использовали для синтеза блок-сополимеров дисперсионной полимериза-

ции в минеральном масле [27, 29]. Однако систематические исследования как закономерностей радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи высших алкилметакрилатов в разных средах, так и свойств образующихся полимеров, характеризующихся однородностью по составу и ММ, отсутствуют.

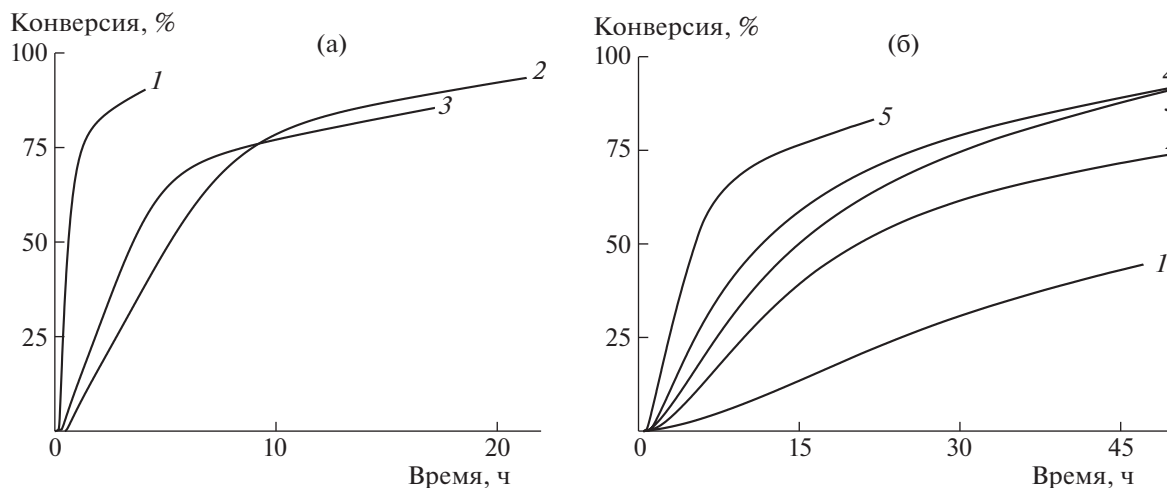
В данной работе впервые описан подход контролируемого синтеза полилаурилметакрилата в условиях радикальной ОПЦ-полимеризации в базовом синтетическом полиальфаолефиновом масле ПАОМ-4. Изучены кинетика полимеризации, возможность регулирования молекулярно-массовых характеристик полимера и загущающих свойства полимера. Отсутствие органических растворителей, стадий выделения и очистки полимеров делает этот подход экологичным и экономичным и позволяет получать набор готовых концентратов для создания мультикомпонентных присадок разной функциональности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лаурилметакрилат (ЛМА) (96%; “Aldrich”), 2-циано-2-пропилдодецилтретиокарбонат (ЦТК) (“Aldrich”) и масло ПАОМ-4 (плотность  $0.820 \text{ г см}^{-3}$  при  $20^\circ\text{C}$ ; “Татнефть-Нижнекамскнефтехим-Ойл”) очистке не подвергали. Радикальный инициатор динитрил-азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК) очищали перекристаллизацией из этанола с последующей сушкой в вакууме до постоянного веса, хранили в холодильнике без доступа света. Растворители диметилформамид (ДМФА) (“Aldrich”), тетрагидрофуран (ТГФ) (“AppliChem Panreac”), изопропанол (“Acros Organics”), толуол и бензол (“Химмед”) очищали по стандартным методикам.

Для проведения полимеризации готовили реакционные смеси, содержащие ЛМА и ПАОМ-4 в объемном отношении 1 : 1, заданное количество ДАК и, при необходимости, ЦТК. Смеси заливали в ампулы, дегазировали трехкратным повторением циклов заморозки-разморозки и ампулы запаивали. Полимеризацию проводили при 60 или  $80^\circ\text{C}$ . По окончании полимеризации ампулы вскрывали, образцы растворяли в бензоле, полимер выделяли осаждением в изопропанол, осадок отфильтровывали, повторно растворяли в бензоле и лиофильно высушивали.

Исследование кинетики радикальной полимеризации ЛМА проводили калориметрическим методом на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1а в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения ( $dQ/dt$ ) в изотермических условиях при 60 или  $80^\circ\text{C}$ . В рабочую ячейку помещали ампулу с исследуемой смесью с известной массой образца, в компенсационную ячейку сравнения — ампулу с приблизи-



**Рис. 1.** Зависимости конверсии от времени при полимеризации ЛМА в 50%-м растворе ПАОМ-4, инициированной ДАК: (а)  $T = 60^\circ\text{C}$  (2, 3) и  $80^\circ\text{C}$  (1),  $[\text{ДАК}]_0 = 1 \times 10^{-2}$  моль л $^{-1}$  (1),  $3 \times 10^{-3}$  моль л $^{-1}$  (2) и  $1 \times 10^{-3}$  моль л $^{-1}$  (3); (б)  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $[\text{ДАК}]_0 = 1 \times 10^{-3}$  моль л $^{-1}$ ,  $[\text{ЦТК}]_0 = 1 \times 10^{-1}$  моль л $^{-1}$  (1),  $3 \times 10^{-2}$  моль л $^{-1}$  (2),  $1 \times 10^{-2}$  моль л $^{-1}$  (3),  $3 \times 10^{-3}$  (4) и  $1 \times 10^{-3}$  моль л $^{-1}$  (5).

тельно равным количеством полилаурилметакрилата. Для расчетов использовали значение энтальпии полимеризации ЛМА, равное  $-(55.2 \pm 0.8)$  кДж моль $^{-1}$  [18].

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на хроматографе 1260 Infinity II GPC/SEC Multidetector System (фирма “Agilent”), оснащенный двумя колонками PLgel 5  $\mu\text{m}$  MIXED B ( $M = 5 \times 10^2 - 1 \times 10^7$ ), при  $40^\circ\text{C}$  в ТГФ при скорости потока 1 мл мин $^{-1}$ . Средние молекулярные массы рассчитывали по узкодисперсным стандартам полиметилметакрилата (ПММА).

Для измерения динамической вязкости растворов  $\eta$  использовали капиллярный вискозиметр Уббелюде с подвешенным мениском (время истечения масла ПАОМ-4 324 с). Все измерения проводили при температуре  $40^\circ\text{C}$ . Для получения концентрационных зависимостей вязкости исходный раствор последовательно разбавляли порциями растворителя непосредственно в резервуаре вискозиметра. Перед измерением образцы термостатировали в течение 5 мин, температуру в ячейке поддерживали с точностью  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ . Постоянную

вискозиметра  $K = \frac{\eta_0}{\rho_0 t_0} = 4.27 \times 10^{-4}$  см $^2$  с $^{-2}$  определяли по времени истечения жидкости с известной вязкостью — воды ( $\eta_0 = 6.53 \times 10^{-3}$  г см $^{-1}$  с $^{-1}$  — динамическая вязкость воды при  $40^\circ\text{C}$ ;  $\rho_0 = 0.992$  г см $^{-3}$  — плотность воды при  $40^\circ\text{C}$ ;  $t_0 = 15.4$  с — время истечения воды при  $40^\circ\text{C}$ ). Расчет динамической вязкости (в сантипуазах) растворов полимеров в масле проводили по формуле:  $\eta = 100 K \rho_1 t_1$  ( $\rho_1 = 0.814$  г см $^{-3}$  —

плотность масла при  $40^\circ\text{C}$ ;  $t_1$  — время истечения раствора, с).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические закономерности радикальной полимеризации высших и низших алкилметакрилатов существенно различаются [17, 18]. Основное различие заключается в том, что для первых гель-эффект при полимеризации в массе менее выражен, чем для вторых. Можно предполагать, что подобные закономерности сохраняются и при полимеризации высших алкилметакрилатов, например, ЛМА в вязких средах — в синтетическом полиальфаолефиновом масле. На рис. 1а приведены зависимости конверсии ЛМА от времени при полимеризации в 50%-м растворе ПАОМ-4, инициированной ДАК. Скорость полимеризации растет с повышением как температуры реакции, так и концентрации инициатора. Стоит отметить, что в широком интервале времен полимеризации полученные зависимости оказываются линейными, после чего происходит автоторможение реакции, что указывает на практическое отсутствие гель-эффекта. ПЛМА, образующийся уже на начальных конверсиях, характеризуется широким ММР (табл. 1). С ростом конверсии его ММР уширяется, а на глубоких конверсиях полимер теряет растворимость, по-видимому, из-за образования пространственной трехмерной сетки.

Образование сшитого полимера для ЛМА малохарактерно. Возможной причиной его формирования может быть участие в полимеризации (реакции передачи цепи) компонентов масла, таких как олигомеры децена-1 [30]. Для подавления этого нежелательного процесса была использова-

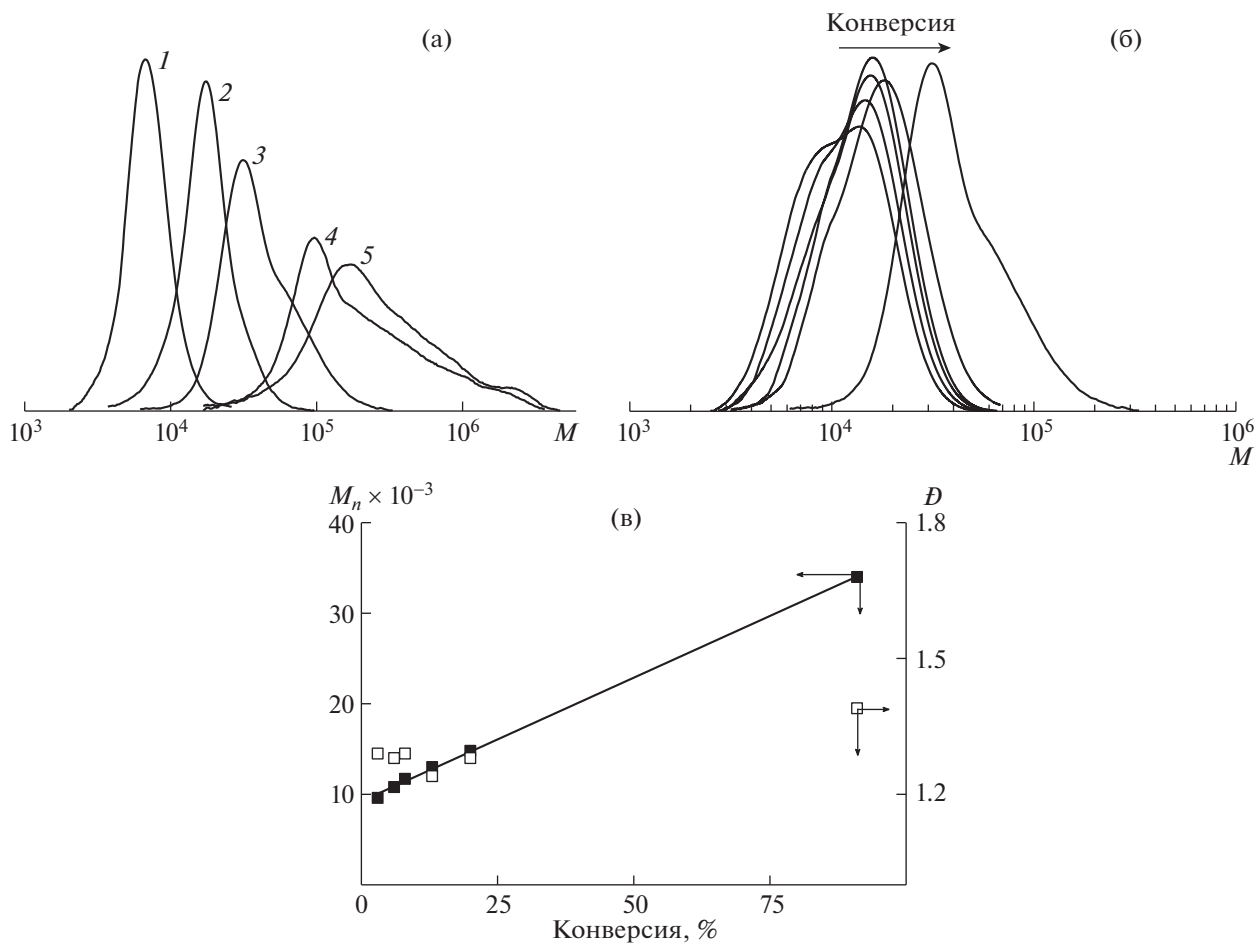
**Таблица 1.** Молекулярно-массовые характеристики гомополимеров ЛМА, синтезированных при полимеризации в масле ПАОМ-4, инициированной  $1 \times 10^{-2}$  моль л $^{-1}$  ДАК при 80°C

| Время, мин | Конверсия, % | $M_n \times 10^{-3}$ | $\bar{D} = M_w/M_n$ |
|------------|--------------|----------------------|---------------------|
| 3          | 4            | 333.4                | 2.2                 |
| 5          | 13           | 343.8                | 2.5                 |
| 10         | 26           | 319.3                | 3.1                 |
| 15         | 33           | 295.2                | 4.0                 |

на ОПЦ-полимеризация, благодаря которой появляются новые стадии обратимой передачи цепи, конкурирующие с побочными реакциями и позволяющие контролировать молекулярные характеристики продукта полимеризации [23]. Как видно на рис. 1б, введение агента ОПЦ приводит к понижению общей скорости полимеризации, что является типичным для ОПЦ-процесса

[31]. Независимо от температуры синтеза полимеры, образующиеся на высоких конверсиях при  $[\text{ЦТК}]_0/[\text{ДАК}]_0 > 10$ , характеризуются узким ММР ( $\bar{D} < 1.5$ ). Для примера на рис. 2а приведены кривые ММР полимеров, выделенных на предельных конверсиях при ОПЦ-полимеризации ЛМА, а в табл. 2 даны их молекулярно-массовые характеристики. Видно, что понижение концентрации ОПЦ-агента приводит к росту ММ и уширению ММР, а при  $[\text{ЦТК}]_0/[\text{ДАК}]_0 = 1$  наряду с растворимым полимером с  $\bar{D} > 2$  образуется сетчатый полимер.

Для доказательства ОПЦ-механизма было изучено конверсионное изменение молекулярно-массовых характеристик образующихся полимеров (рис. 2б,в). С ростом конверсии мономера кривые ММР полимеров сдвигаются в область высоких ММ. При этом  $M_n$  линейно растет при увеличении конверсии мономера, а дисперсность полимера остается низкой, хотя и повышается с ростом конверсии.



**Рис. 2.** Кривые ММР полимеров, образующихся при полимеризации ЛМА в 50% растворе ПАОМ-4 в присутствии  $1 \times 10^{-3}$  моль л $^{-1}$  ДАК и ЦТК при 60°C: (а)  $[\text{ЦТК}]_0 = 1 \times 10^{-1}$  (1),  $3 \times 10^{-2}$  моль л $^{-1}$  (2),  $1 \times 10^{-2}$  моль л $^{-1}$  (3),  $3 \times 10^{-3}$  моль л $^{-1}$  (4) и  $1 \times 10^{-3}$  моль л $^{-1}$  (5); (б)  $[\text{ЦТК}]_0 = 1 \times 10^{-2}$  моль л $^{-1}$ . (в) Зависимость  $M_n$  и дисперсности  $\bar{D}$  полимеров от конверсии:  $[\text{ДАК}]_0 = 1 \times 10^{-3}$  моль л $^{-1}$  и  $[\text{ЦТК}]_0 = 1 \times 10^{-2}$  моль л $^{-1}$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$ .

Таким образом, как и ожидалось, введение агента ОПЦ позволяет получить ПЛМА с узким ММР и ММ, регулируемой конверсией мономера и концентрацией агента ОПЦ.

На основании полученных данных были синтезированы три образца ПЛМА разной ММ с узким ММР (ПЛМА1 с  $M_n = 6100$  и  $D = 1.14$ , ПЛМА2 с  $M_n = 13200$  и  $D = 1.26$  и ПЛМА3 с  $M_n = 36300$  и  $D = 1.34$ ) и изучено их влияние на вязкость масла ПАОМ-4 (рис. 3).

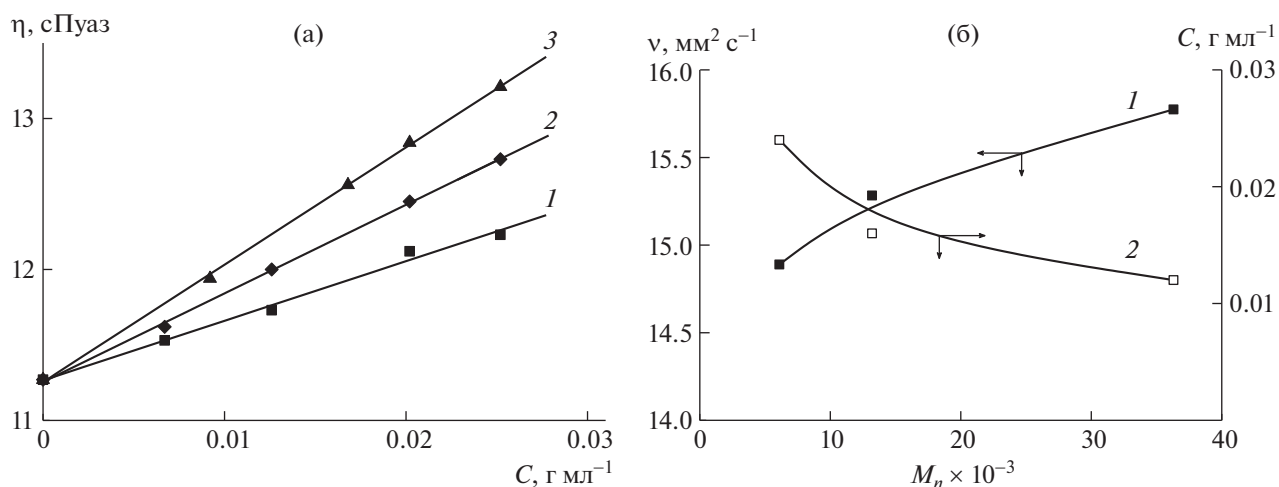
Следует отметить, что реакционные смеси после полимеризации оставались прозрачными и их текучесть заметно падала. Зависимости динамической вязкости от концентрации полимера при 40°C линейны, и загущение масла тем сильнее, чем выше ММ полимера (рис. 3а). При постоянной концентрации полимера  $C = 0.02$  г мл<sup>-1</sup> кинематическая вязкость  $\nu$  ( $\nu = \eta/\rho$ ) растет с увеличением  $M_n$  полимера (рис. 3б). В свою очередь концентрация полимера, требующаяся для достижения заданной величины загущения (кинематической вязкости  $\nu = 15$  мм<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>), понижается с ростом  $M_n$  полимера. Сравнение полученных результатов с данными работ, в которых использованы базовая основа трансформаторного масла, низкозастывающая минеральная основа гидравлического масла и индустриальные масла [5, 10], позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемое авторами двух- и трехкратное загущение масел при относительно низкой концентрации полимера 1–2 мас. % вызвано, по-видимому, присутствием в исследуемых полимерах высокомолекулярной фракции и их неоднородностью по составу.

**Таблица 2.** Молекулярно-массовые характеристики ПЛМА, синтезированного при полимеризации, иницированной  $1 \times 10^{-2}$  моль л<sup>-1</sup> ДАК в присутствии ЦТК при 60°C в масле ПАОМ-4

| [ЦТК],<br>моль л <sup>-1</sup> | Конверсия, % | $M_n \times 10^{-3}$ | $D$  |
|--------------------------------|--------------|----------------------|------|
| $1 \times 10^{-1}$             | 42           | 6.4                  | 1.16 |
| $3 \times 10^{-2}$             | 75           | 15.8                 | 1.21 |
| $1 \times 10^{-2}$             | 91           | 34.0                 | 1.39 |
| $3 \times 10^{-3}$             | 91           | 123.5                | 2.6  |
| $1 \times 10^{-3}$             | 24 (золь)    | 157.3                | 2.7  |

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые описаны закономерности ОПЦ-полимеризации ЛМА в базовом масле ПАОМ-4. Независимо от механизма полимеризации гель-эффект в исследуемых системах практически не проявляется. Показано, что в отличие от классической радикальной полимеризации образование сшитого полимера не происходит при  $[\text{ЦТК}]_0/[\text{ДАК}]_0 \geq 10$ . Образующиеся полимеры характеризуются узким ММР, а их ММ контролируется концентрацией ОПЦ-агента и конверсией мономера. По окончании полимеризации реакционные смеси остаются прозрачными, а их текучесть зависит от ММ полимера. Загущающая способность ПЛМА проявляется сильнее с ростом его ММ. Таким образом, предлагаемый подход позволяет синтезировать полимеры на основе высших алкилметакрилатов с высоким выходом и с узким ММР. Это делает возможным создавать концентраты присадок для создания из них паке-



**Рис. 3.** (а) Зависимость динамической вязкости масла ПАОМ-4 от концентрации полимера при 40°C для ПЛМА1 (1), ПЛМА2 (2) и ПЛМА3 (3). (б) Зависимости кинематической вязкости при  $C = 0.02$  г мл<sup>-1</sup> (1) и концентрации ПЛМА, требуемой для достижения  $\nu = 15$  мм<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>, (2) от  $M_n$  полимера.

тов мультикомпонентных присадок необходимой функциональности.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vinogradov A.A., Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., Borisov R.S., Ivchenko P.V. // *Mendelev Commun.* 2021. V. 31. P. 709–711.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.039>
2. Grishin D.F. // *Pet. Chem.* 2017. V. 57. № 10. P. 813–825.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544117100097>
3. Danilov A.M., Bartko R.V., Antonov S.A. // *Pet. Chem.* 2021. V. 61. № 1. P. 35–42.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544121010035>
4. Yang F., Zhao Y., Sjöblom J., Li C., Paso K.G. // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2015. V. 36. № 2. P. 213–225.  
<https://doi.org/10.1080/01932691.2014.901917>
5. Kazantsev O.A., Volkova G.I., Prozorova I.V., Litvinets I.V., Orekhov D.V., Samodurova S.I., Kamorin D.M., Moikin A.A., Medzhibovskii A.S. // *Pet. Chem.* 2016. V. 56. № 1. P. 68–72.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544115060079>
6. Akhmedov A.I., Ibragimova R.I. // *Chem. Technol. Fuels Oils.* 1991. V. 27. № 3. P. 160–162.  
<https://doi.org/10.1007/BF00725366>
7. Akhmedov A.I., Levshina A.M. // *Chem. Technol. Fuels Oils.* 1986. V. 22. № 6. 300–301.  
<https://doi.org/10.1007/BF00719560>
8. Akhmedov A.I., Buniyat-Zade I.A. // *Chem. Technol. Fuels Oils.* 1993. V. 29. № 4. P. 207–212.  
<https://doi.org/10.1007/BF00727395>
9. Jukic A., Vidovic E., Janovic Z. // *Chem. Technol. Fuels Oils.* 2007. V. 43. № 5. P. 386–394.  
<https://doi.org/10.1007/s10553-007-0068-9>
10. Kazantsev O.A., Samodurova S.I., Sivokhin A.P., Moikin A.A., Medzhibovskii A.S. // *Pet. Chem.* 2014. V. 54. № 1. P. 72–77.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544114010137>
11. Kazantsev O.A., Samodurova S.I., Kamorin D.M., Sivokhin A.P., Moikin A.A., Medzhibovskii A.S. // *Pet. Chem.* 2014. V. 54. № 6. P. 473–476.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544114060073>
12. Simanskaya K.Yu., Grishin I.D., Pavlovskaya M.V., Grishin D.F. // *Polym. Sci., Ser. B.* 2019. V. 61. № 2. P. 155–162.  
<https://doi.org/10.1134/S1560090419020118>
13. Simanskaya K.Yu., Grishin I.D., Grishin D.F. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. № 7. P. 1119–1125.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427216070119>
14. Череп Е.И., Лачинов М.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. Сер. Б.* 1986. Т. 28. № 3. С. 165–169.
15. Королев Б.А., Лачинов М.Б., Древаль В.Е., Зубов В.П., Виноградов Г.В., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. Сер. А.* 1983. Т. 25. № 11. С. 2430–2434.
16. Лачинов М.Б., Королев Б.А., Древаль В.Е., Череп Е.И., Зубов В.П., Виноградов Г.В., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. Сер. А.* 1982. Т. 24. № 10. С. 2220–2226.
17. Траченко Д.В., Лачинов М.Б. // *Высокомолек. соед. Сер. А.* 1996. Т. 38. № 7. С. 1093–1098.
18. Траченко Д.В., Лачинов М.Б. // *Высокомолек. соед. Сер. А.* 1997. Т. 39. № 1. С. 109–115.
19. Большакова Е.А., Шишин К.В., Мойкин А.А., Меджибовский А.С., Ожогина О.Р., Шишулина А.В., Лазарева Л.Г. // *Пластические массы.* 2020. № 11–12. С. 45–47.  
<https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-11-12-45-47>
20. Чугунов М.А., Рыбин А.Г., Меджибовский А.С., Колокольников А.С., Дементьев А.В. Способ получения полиметакрилатной депрессорной присадки и депрессорная присадка, полученная этим способом. Патент РФ № 2402571. 2010.
21. Рамазанов К.Р. Способ получения полиалкилметакрилатных присадок и установка для его осуществления. Патент РФ № 2466146. 2011.
22. Controlled and living polymerizations. Müller A.H.E., Matyjaszewski K. (Eds.). Weinheim: Wiley-VCH, 2009. 612 p.
23. RAFT polymerization. Methods, synthesis and applications. Moad G., Rizzardo E. (Eds.). V. 1. Weinheim: Wiley-VCH, 2022. 1240 p.
24. Grishin D.F., Grishin I.D. // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. № 2. P. 231–264.  
<https://doi.org/10.1070/RCR4964>
25. Skvortsov I.Yu., Varfolomeeva L.A., Kuzin M.S., Vashchenko A.F., Chernikova E.V., Toms R.V., Kulichikhin V.G. // *Mendelev Commun.* 2022. V. 32. P. 652–654.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.09.028>
26. Brodu N., Talouba I., Lahoud I., Balland L., Mouhab N. // *Chem. Pap.* 2021. V. 75. № 4. P. 1607–1617.  
<https://doi.org/10.1007/s11696-020-01412-x>
27. György C., Verity C., Neal T.J., Rymaruk M.J., Cornel E.J., Smith T., Growney D.J., Armes S.P. // *Macromolecules.* 2021. V. 54. № 20. P. 9496–9509.  
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c01528>
28. Derry M.J., Fielding L.A., Warren N.J., Mable C.J., Smith A.J., Mykhaylyk O.O., Armes S.P. // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. № 8. P. 5078–5090.  
<https://doi.org/10.1039/C6SC01243D>
29. Docherty P.J., Derry M.J., Armes S.P. // *Polym. Chem.* 2019. V. 10. № 5. P. 603–611.  
<https://doi.org/10.1039/C8PY01584H>
30. Matkovskii P.E., Startseva G.P., Churkina V.Ya., Knerel'man E.I., Davydova G.I., Vasil'eva L.P., Yarullin R.S. // *Polym. Sci. Ser. A.* 2008. V. 50. № 11. P. 1175–1186.  
<https://doi.org/10.1134/S0965545X08110072>
31. Chernikova E.V., Sivtsov E.V. // *Polym. Sci. Ser. B.* 2017. V. 59. № 2. P. 117–146.  
<https://doi.org/10.1134/S1560090417020038>

## CONTROLLED RADICAL POLYMERIZATION OF LAURYL METHACRYLATE IN THE BASE SYNTHETIC POLYALPHAOLEFIN OIL

**E. V. Chernikova<sup>a,b,c,#</sup>, M. S. Pavlova<sup>b</sup>, A. V. Plutalova<sup>a</sup>,  
E. A. Litmanovich<sup>a</sup>, and Corresponding Member of the RAS A. L. Maksimov<sup>c</sup>**

<sup>a</sup>*M. V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, 119991 Moscow, Russian Federation*

<sup>b</sup>*Mendeleev University of Chemical Technology, Higher Chemical College of the Russian Academy of Sciences,  
125047 Moscow, Russian Federation*

<sup>c</sup>*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: chernikova\_elena@mail.ru*

Controlled radical polymerization of lauryl methacrylate in the base polyalphaolefin oil was performed first in the presence of 2-cyano-2-propyl dodecyl trithiocarbonate. It has been shown that polymerization proceeds to high monomer conversions and leads to the formation of a polymer with a narrow molecular weight distribution. At the same time, the reaction mixtures retain their transparency after polymerization is completed. The synthesized polymers have a thickening ability, which naturally increases with an increase in their number average molecular weight.

**Keywords:** higher alkyl methacrylates, poly(laurylmethacrylate), reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, polymerization kinetics, viscosity modifier