НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 6, с. 890–898

УДК 621.892.8:541.64

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ВЫСШИХ АЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ НА ИХ ДИСПЕРГИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА В НЕФТЯНОМ МАСЛЕ И-20А

© 2021 г. Е. А. Большакова[1], О. А. Казанцев[1,*], И. Р. Арифуллин[1], Д. М. Каморин[1], А. А. Мойкин[1,2], А. С. Меджибовский[2], А. С. Симагин[1]

[1] Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, 603950 Россия
[2] ООО НПП «Квалитет», Москва, 115172 Россия
[*]E-mail: kazantsev@dpingtu.ru

Поступила в редакцию 27 апреля 2021 г.
После доработки 19 июля 2021 г.
Принята к публикации 1 октября 2021 г.

Проведено сравнительное исследование влияния состава полимеров высших алкил(мет)акрилатов на количественный параметр их диспергирующих свойств (определяемый по предложенной модифицированной спектрофотометрической методике) в нефтяном масле И-20А. Показано, что повышение амфифильности полимеров за счет введения 5–15% азотсодержащих звеньев приводит к резкому усилению указанных свойств, причем амидные группы дают более сильный эффект по сравнению с аминными. Увеличение амфифильности полиалкилметакрилатов путем введения 5–40% звеньев алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (АОЭГМ), содержащих 3–7 этоксильных групп, не усиливает диспергирующей способности полимеров. Однако сополимер, содержащий 30% звеньев АОЭГМ с длинными гидрофильными цепочками из 10 этоксильных групп, проявил высокую диспергирующую эффективность.

Ключевые слова: нефтяное масло, вязкостные присадки, диспергирующие свойства, количественная оценка, полиалкил(мет)акрилаты, амфифильные сополимеры

DOI: 10.31857/S0028242121060149

Важным фактором долговременной эффективной работы масел является минимизация отложений на внутренних поверхностях двигателей, поэтому для предотвращения укрупнения образующихся нерастворимых частиц и удерживания их во взвешенном состоянии в масла вводятся амфифильные азотсодержащие дисперсанты. Наибольшее применение имеют сукцинимидные присадки, содержащие аминные и имидные группы [1].

В качестве загущающих, депрессорных и вязкостно-депрессорных присадок для нефтяных масел широко применяются полимеры фракционных высших алкилметакрилатов (АМА), причем для обеспечения хороших вязкостных свойств используются АМА, содержащие в боковых заместителях от 8 до 15 атомов углерода [2, 3]. Для придания полиалкилметакрилатным присадкам диспергирующей функции необходимо усиливать их амфифильные свойства путем введения полярных фрагментов, обычно азотсодержащих звеньев в количестве 3–15 мол. %. Так, для применения в качестве вязкостно-диспергирующих присадок предлагаются сополимеры высших АМА с N,N-диметиламиноэтилметакрилатом или N,N-диэтиламиноэтилметакрилатом (ДЭАЭМ) [4–9], N-(3-диметиламинопропил)метакриламидом (ДМАПМА) [9–12], акриламидом и высшими N-алкилакриламидами [11, 13], N-винилпирролидоном (NВП) [9, 11, 14].

Потенциально диспергирующей способностью могут обладать также амфифильные сополимеры АМА с мономерами, содержащими повышенное

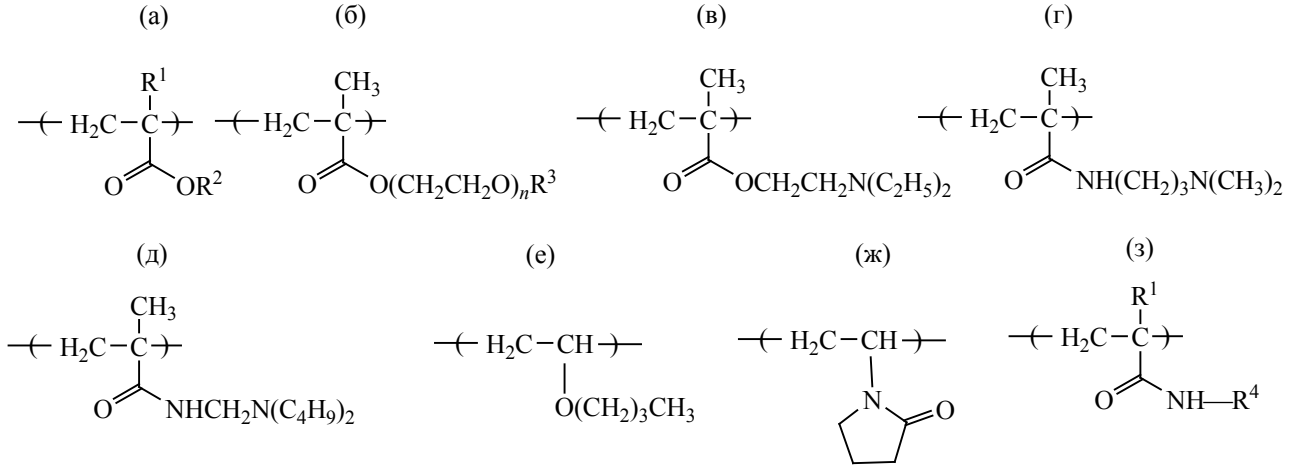

Рис. 1. Исследованные полимеры содержат звенья следующих мономеров: (а) – высших алкилметакрилатов ($R^1 = CH_3$) и алкилакрилатов ($R^1 = H$); (б) – алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов; (в) – N,N-диэтиламиноэтилметакрилата; (г) – N-(3-диметиламинопропил)метакриламида; (д) – N-(ди-*н*-бутиламинометил)метакриламида; (е) – винил-*н*-бутилового эфира; (ж) – N-винилпирролидона; (з) – N-(*трет*-нонил)акриламида (R^4 = *трет*-C_9H_{19}).

содержание атомов кислорода. К ним можно отнести, в частности, предложенные в качестве вязкостных присадок к маслам сополимеры АМА с винил-*н*-бутиловым эфиром (ВБЭ) [15] или АОЭГМ [16]. Ранее было показано [17, 18], что, благодаря наличию гидрофобных фрагментов и гидрофильной внутренней олигоэтиленгликолевой цепочки, АОЭГМ в системах вода–углеводород проявляет ярко выраженные амфифильные свойства. Не случайно сополимеры АОЭГМ с АМА и стиролом проявили себя как эффективные диспергаторы для пигментных паст [19].

Несмотря на достаточно большое количество проведенных исследований для разных амфифильных полимеров высших алкил(мет)акрилатов в качестве диспергаторов для нефтяных масел, влияние строения и содержания амфифильных групп и молекулярно-массовых характеристик полимеров на диспергирующие свойства ранее систематически не изучалось, а описанные экспериментальные данные были получены в различных условиях, что не позволяло сравнить полученные результаты. Заполнение этого пробела и было главной задачей данной работы. Кроме того, несколько амфифильных полимеров было впервые испытано в качестве диспергирующих присадок.

С учетом литературных данных, в качестве объектов исследований были выбраны полимеры высших алкилметакрилатов (АМА) и алкилакрилатов (АА), содержащих в *н*-алкильных фрагментах от 8 до 20 атомов углерода (в обозначениях состава полимеров эти значения указаны сразу после соответствующей аббревиатуры), их сополимеры с метилметакрилатом (ММА), а также амфифильные сополимеры указанных высших алкил(мет)акрилатов, содержащие полярные звенья АОЭГМ, ДЭАЭМ, ВБЭ, NВП, ДМАПМА, N-(ди-*н*-бутиламинометил)метакриламида (ДБАММА), N-(*трет*-нонил)акриламида (НАА). Общие структуры звеньев разного типа в испытанных сополимерах представлены на рис. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза и анализа образцов полимеров были использованы методики, ранее разработанные для гомополимеров и сополимеров высших алкилметакрилатов и алкилакрилатов [20, 21], их сополимеров с аминосодержащими метакриловыми эфирами и амидами [22], N-алкил(мет)акриламидами [23], алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатами [24], ВБЭ [15]. Для сравнения с синтезированными полимерами, в аналогичных условиях оценивались диспергирующие свойства промышленных полиметакрилатных вязкостных присадок «Viscoplex 0-220», «Viscoplex 7-610» и вязкостно-диспергирующие

рующей присадки «Viscoplex 12-310» (производства компании «Evonik RohMaX Additives GmbH»), диспергирующей сукцинимидной присадки С-40 (ООО «НПП «Квалитет»), загущающей присадки «Синтолюкс В-15» (ЗАО «СОВХИМТЕХ»), которая является гомополимером ВБЭ.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров оценивали методом эксклюзионной хроматографии с использованием прибора «Хромос ЖХ-301» с УФ-детектором марки «Sapphire» и колонками «Phenogel» 10E4A, 10E6A фирмы «Phenomenex». В качестве элюента использовали тетрагидрофуран, для расчета молекулярной массы применяли калибровку по полистирольным стандартам.

Для определения диспергирующих свойств присадок использовали модифицированный вариант спектрофотометрического метода [25], основанного на анализе раствора присадки в выбранном масле, содержащем 1 мас. % антиокислительной присадки ДФ-11 (диалкилдитиофосфата цинка), до и после высокотемпературной обработки. Указанная зольная присадка, с одной стороны, снижает скорость термоокисления углеводородов масляной основы (и заметного изменения их свойств), а с другой стороны, при использовании температур выше 200°С ионы цинка выступают центрами образования и роста нерастворимых в масле частиц. В представляемой работе для экспериментов использовалось масло И-20А, испытуемые смеси выдерживались при перемешивании при температуре 230°С в течение 2 ч. Затем при температуре 25°С до и после центрифугирования испытуемого образца (которое осуществлялось при 3000 об/мин в течение 10 мин) определяли его оптическую плотность на фотоэлектрическом колориметре КФК 2МП в кюветах толщиной 3 мм. Измерения проводили при использовании красного ($Д_К$) и синего ($Д_С$) светофильтров, и по уравнению (1) рассчитывали показатели дисперсности (S) масла до и после центрифугирования.

$$S = Д_С \cdot Д_К \times 100\%. \quad (1)$$

Диспергирующую способность присадок (спектрофотометрический показатель диспергирования $\Delta S_Ц$) оценивали по степени изменения показателя S в результате центрифугирования термообработанной пробы с использованием уравнения (2):

$$\Delta S_Ц = \frac{S_0 - S_Ц}{S_0} \times 100\%, \quad (2)$$

где $S_Ц$ – показатель дисперсности масла после центрифугирования; S_0 – показатель дисперсности масла до центрифугирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из причин отсутствия обобщающих данных по диспергирующим свойствам загущающих полимерных присадок разного строения являлся недостаточный уровень адекватности и воспроизводимости применяемых методик количественной оценки указанных свойств присадок в нефтяных маслах. В течение длительного времени применялись варианты методик, использующих бумажную хроматографию [26, 27]. Они основаны на термостатировании масла с добавками при выбранной температуре в течение определенного времени, с последующим нанесением капли пробы на хроматографическую бумагу и сравнением (после полного впитывания пробы) диаметров двух проявившихся зон – центральной (ядра) и диффузионной. В масла в ряде случаев предварительно вводились загрязнители (сажа, битумы, асфальтены, осадки, выделенные из отработанных масел) и органические растворители. Точность и воспроизводимость таких методик была недостаточной и более адекватным являлся показатель S, предложенный в работе [25] для оценки эффективности сукцинимидных диспергирующих присадок. Для его определения использовались описанные в экспериментальной части условия обработки масел и уравнение (1). Чем меньшее значение имеет данный показатель, тем лучше диспергирующая способность присадки.

Проведенные нами эксперименты показали, что при сравнительной оценке полимеров с различной диспергирующей способностью этот метод не всегда дает адекватные результаты. Например, показатель S для вязкостной полиметакрилатной присадки «Viscoplex 0-220», не позиционируемой производителем как диспергирующая добавка, был в 1.7 раза ниже, чем для сукцинимидных присадок –

основных применяемых для масел дисперсантов. Однако степень изменения показателя S в результате центрифугирования пробы (спектрофотометрический показатель диспергирования $\Delta S_{Ц}$) оказалась гораздо более объективным показателем. Сукцинимидная присадка С-40 имела нулевой показатель $\Delta S_{Ц}$ при концентрации полимера 1.4 мас. % (выбранной с учетом интервала обычно используемых концентраций этого дисперсанта) по сравнению со значением 34% для присадки «Viscoplex 0-220» при той же концентрации. Не обладающие диспергирующими свойствами полиметакрилатные присадки «Viscoplex 0-220» и «Viscoplex 7-610» показали высокие значения $\Delta S_{Ц}$ и при гораздо более высоких концентрациях, необходимых для загущения масел до требуемых уровней. Например, для низкомолекулярной присадки «Viscoplex 0-220» (M_n = 22 000) при концентрации 13.1 мас. % спектрофотометрический показатель диспергирования составил 51%, а для более высокомолекулярной присадки «Viscoplex 0-220» (M_n = 38000) при концентрации 6.8 мас. % он был равен 64%.

В то же время, для вязкостно-диспергирующей полиметакрилатной присадки «Viscoplex 12-310» (M_n = 15000) значение $\Delta S_{Ц}$, как и для диспергирующей сукцинимидной присадки, было практически нулевым. Таким образом, указанный показатель хорошо подходит именно для разделения полимеров на «обладающие» или «не обладающие» хорошими диспергирующими свойствами. Кроме того, степень отклонения полученных результатов в параллельных опытах составила не более 3%. Поэтому в дальнейших сравнительных сериях экспериментов для поли(мет)акрилатов разного строения определялся спектрофотометрический показатель диспергирования $\Delta S_{Ц}$. При анализе представленных ниже результатов необходимо иметь в виду, что все полимеры со значениями $\Delta S_{Ц}$ более 20% проявляют очень плохие диспергирующие свойства, а полимеры со значением данного показателя менее 3% можно считать эффективными дисперсантами.

В первой серии были испытаны полиалкил(мет)акрилаты, не содержащие звеньев другой структуры и имеющие разные молекулярные массы, акриловые или метакриловые звенья в основной цепочке и разную длину боковых *н*-алкильных групп (от С8 до С20). Такой выбор был связан с применяемым на практике варьированием характеристик полиалкил(мет)акрилатных присадок для нефтяных масел. В частности, основное применение в качестве загущающих присадок имеют полиалкилметакрилаты С8–С15. При этом сочетание в полимерах акриловых и метакриловых звеньев может улучшать низкотемпературные свойства масел. В случае необходимости повышения загущающей способности увеличивают молекулярную массу полимеров, а при необходимости повысить стойкость полимеров к механодеструкции их молекулярную массу понижают (частично жертвуя при этом загущающей способностью). Использование в полиалкил(мет)акрилатах звеньев с *н*-алкильными радикалами С16 и выше позволяет придать присадкам дополнительные депрессорные свойства. Применяемые концентрации присадок также сильно меняются в зависимости от их характеристик и предъявляемых к маслам требований. Поэтому представляло интерес оценить влияние всех этих факторов на диспергирующие свойства присадок такого типа.

Представленные в табл. 1 результаты показывают, что варьирование всех перечисленных факторов, а также изменение концентрации полимеров в масле не оказывают принципиального влияния на диспергирующую способность, которая во всех случаях была низкой (показатель $\Delta S_{Ц}$ более 20%). Лучшие результаты были достигнуты для сополимера, содержащего и метакриловые, и акриловые звенья (образец 1-4), что можно связать с несколько повышенной амфифильностью таких полимеров.

Как было указано во введении, основным применяемым методом придания полиалкил(мет)акрилатным загустителям диспергирующих свойств является введение в их состав различных азотсодержащих звеньев. Во второй серии экспериментов были проведены сравнительные испытания полиалкил(мет)акрилатов, содержащих только амидные азотсодержащие звенья (NВП, НАА), только аминные (ДЭАЭМ) или аминные в сочетании с амидными (ДМАПМА, ДБАММА), см. табл. 2. Массовое содержание азота, которое часто используется для оценки потенциальной эффективности дисперсантов [26], в сравниваемых сополимерах существенно отличалось. Например, в случае одинакового мольного содержания сомономерных звеньев разного строения, сополимеры со звеньями ДБАММА содержат в 1.5 раза больше азота, чем сополимеры ДЭАЭМ, а сополимеры ДПАПМА – почти в

Таблица 1. Характеристики и диспергирующая способность полиалкил(мет)акрилатов, не содержащих звеньев другой структуры (*C* – концентрация полимера в масле)

№	Состав полимеров		M_n	M_w	*C*, мас. %	$\Delta S_Ц$, %
	сомономеры	содержание, мол. %				
1-1	АМА8–10	100	122000	372000	1.4	49
1-2	АМА8–10	100	14000	34000	1.4	67
1-3	АМА10	100	29000	138000	1.4	43
1-4	АМА10	80	39000	155000	1.4	21
	АА10	20				
1-5	АМА12	100	38000	169000	1.4	32
1-6	АМА12–15	100	29000	45000	12.3	49
1-7	АМА12–15	88	17000	35000	12.5	34
	ММА	12				
1-8	АМА12–15	88	17000	35000	1.4	34
	ММА	12				
1-9	АА16–20	100	36000	102000	2.0	48

Таблица 2. Характеристики и диспергирующая способность сополимеров алкил(мет)акрилатов, содержащих азотсодержащие звенья (*C* – концентрация полимера в масле)

№	Состав полимеров		Содержание азота, мас. %	M_n	M_w	*C*, мас. %	$\Delta S_Ц$, %
	сомономеры	содержание, мол. %					
2-1	АМА12–15	78	0.63	15000	30000	1.4	1
	ММА	12					
	NВП	10					
2-1	АМА12–15	78	0.63	15000	30000	12.8	0
	ММА	12					
	NВП	10					
2-2	АМА12	95	0.28	48000	166000	1.4	1
	НАА	5					
2-3	АМА12	95	0.56	37000	143000	1.4	0
	ДМАПМА	5					
2-4	АА16–20	95	0.46	18000	44000	2.0	9
	ДБАММА	5					
2-5	АА16–20	90	0.92	18000	34000	2.0	2
	ДБАММА	10					
2-6	АМА10	95	0.31	32000	137000	1.4	11
	ДЭАЭМ	5					
2-7	АМА10	85	0.96	37000	160000	1.4	2
	ДЭАЭМ	15					

2 раза больше по сравнению с сополимерами НАА. Это связано, во-первых, с отличающейся молекулярной массой звеньев, а во-вторых, с тем, что в каждом аминоамидном звене содержится два атома азота. Как следует из табл. 2, наблюдается тенденция зависимости диспергирующей эффективности от содержания азота, в то же время в ряде случаев прямой корреляции нет (см. образцы 2-2, 2-4 и 2-6).

Более показательным является сравнение данных при одинаковых мольных содержаниях азот-

содержащих звеньев разной структуры. Примеры зависимостей значений $\Delta S_{Ц}$ от мольного содержания азотсодержащих звеньев разной структуры (ДБАММА и ДЭАЭМ) представлены на рис. 2. Показано также, что введение 5–10 % звеньев NВП, НАА, ДБАММА или ДМАПМА является достаточным для достижения показателя $\Delta S_{Ц}$, близкого к нулю. В случае наличия в полимерах только аминогрупп (как в звеньях ДЭАЭМ), для достижения такого показателя потребовалось введение 15 мол. % азотсодержащих звеньев. Следует отметить, что не выявлено улучшение диспергирующих свойств аминоамидных сополимеров по сравнению с амидными (т.е. в результате дополнительного введения аминных групп в амидные звенья).

В третьей серии экспериментов оценивалось влияние введения в полиалкилметакрилаты звеньев с одной (ВБЭ) или несколькими (АОЭГМ) простыми эфирными группами (см. табл. 3). Звенья АОЭГМ имели разное строение, для них в обозначениях слева указано число атомов углерода в концевой н-алкильной группе, а после буквы Э – среднее содержание этокси-групп (n) в полиэтиленгликолевом фрагменте. Например, звенья С12–14Э7М содержат в сложноэфирной группе концевой алкильный радикал С12–14 и цепочку из 7 этокси-групп. Оба типа полимеров имели высокую степень чередования алкилметакрилатных и сомономерных звеньев [15, 24]. Но в сополимерах АМА–ВБЭ все атомы кислорода соединены с основной макромолекулярной цепью непосредственно и сополимеры в неполярной масляной среде должны образовывать, в зависимости от температуры, свернутые или развернутые полимерные клубки. Такие полимеры не проявили улучшенных диспергирующих свойств по сравнению с гомополимерами алкилметакрилатов.

Аналогичные результаты были получены в большинстве случаев и для сополимеров высших алкилметакрилатов и АОЭГМ. Однако высокую диспергирующую эффективность проявил сополимер додецилметакрилата, содержащий 30% звеньев АОЭГМ с концевой $н$-алкильной группой С12–С14, которая соединена с основной гидрофобной макромолекулярной цепочкой длинным гидрофильным спейсером из 10 этоксильных групп (образец 3-10).

По мере увеличения амфифильности органорастворимых полимеров их диспергирующие свойства

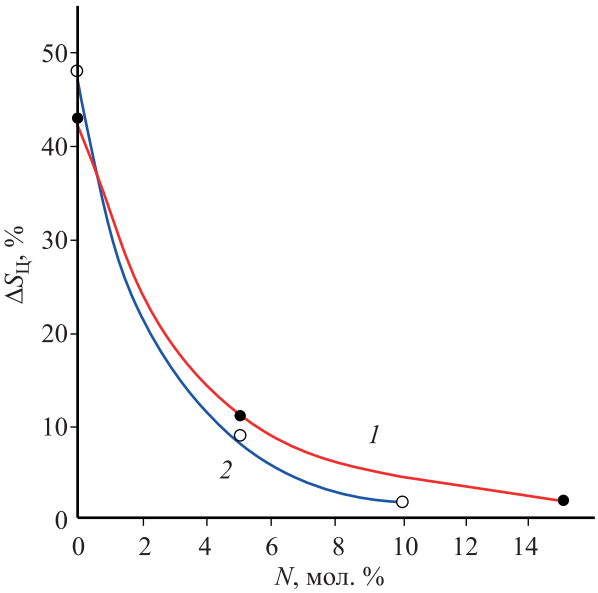

Рис. 2. Зависимость показателя диспергирующей способности $\Delta S_{Ц}$ сополимеров АМА10–ДЭАЭМ (*1*) и сополимеров АА16–20–ДБАММА (*2*) от содержания азотсодержащих звеньев (N, мол. %). Концентрация полимеров в масле И-20А, мас. %: 1.4 (*1*); 2.0 (*2*).

обычно усиливаются, что показали исследования для серии азотсодержащих полимеров. Сополимеры АОЭГМ содержат значительную долю полярных фрагментов и являются амфифильными. Возможной причиной низкой диспергирующей способности большинства исследуемых полимеров такого типа является образование в неполярных масляных средах мицеллоподобных структур типа ядро-оболочка, в которых компактное полярное ядро образовано гидрофильными полиэтиленгликолевыми фрагментами, а малополярная оболочка – основной углеродной цепью и боковыми высшими $н$-алкильными группами обоих сомономеров. В результате высокополярные фрагменты таких сополимеров имеют мало возможностей контактировать с полярными участками диспергируемых твердых частиц. Можно предположить, что при высокой доле в сополимере звеньев АОЭГМ, содержащих длинные полярные спейсеры, такие мицеллы становятся менее стабильными, что приводит к росту числа контактов гидрофильных спейсеров с полярными участками твердых частиц, что и является предпосылкой для проявления полимерами диспергирующих свойств.

Таблица 3. Характеристики и диспергирующая способность сополимеров, содержащих звенья с простыми эфирными группами

№	Состав полимеров		M_n	M_w	C, мас. %	$\Delta S_Ц$, %
	сомономеры	содержание, мол. %				
3-1	ВБЭ[a]	100	13000	541000	1.4	51
3-2	АМА8–10	50	24000	39000	1.4	42
	ВБЭ	50				
3-3	АМА12	95	30000	103000	1.0	69
	С12–14Э$_7$М	5				
3-4	АМА12	80	17000	28000	1.4	68
	С12–14Э$_7$М	20				
3-5	АМА12	80	42000	185000	1.4	75
	С12–14Э$_3$М	20				
3-6	АМА12	60	37000	53000	1.4	74
	С1Э$_7$М	40				
3-7	АМА12	95	37000	65000	1.0	38
	С12–14Э$_{10}$М	5				
3-8	АМА12	85	20000	33000	1.0	41
	С12–14Э$_{10}$М	15				
3-9	АМА12	75	10000	17000	1.0	28
	С12–14Э$_{10}$М	25				
3-10	АМА12	70	4000	11000	1.0	0
	С12–14Э$_{10}$М	30				

[a] Присадка «Синтолюкс В-15».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием нового параметра (спектрофотометрического показателя диспергирования) установлено количественное влияние введения амфифильных звеньев разного строения на диспергирующую способность полимеров высших алкил(мет)акрилатов в термообработанном нефтяном масле И-20А. Показано, что введение в такие полимеры азотсодержащих (мет)акриловых звеньев с амидными группами обеспечивает большее усиление диспергирующих свойств по сравнению с аминосодержащими звеньями. При повышении амфифильности полиалкилметакрилатов путем введения различных мономерных звеньев с простыми эфирными группами высокая диспергирующая способность была получена только для сополимера додецилметакрилата и АОЭГМ (70:30) при сочетании в звеньях последнего алкильной группы С12–С14 и олигоэтиленгликолевого фрагмента из 10 оксиэтильных звеньев.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Большакова Евгения Александровна, м.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5939-2913

Казанцев Олег Анатольевич, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1536-3966

Арифуллин Ильдар Раисович, н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0154-2552

Каморин Денис Михайлович, к.х.н., с.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8712-5062

Мойкин Алексей Анатольевич, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8339-0088

Меджибовский Александр Самойлович, д.т.н.

Симагин Александр Сергеевич, м.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6985-2098

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Представленные результаты, связанные с сополимерами АМА и АОЭГМ, были финансово поддержаны Российским научным фондом (проект

№ 19-73-00273), работы по синтезу и анализам аминосодержащих сополимеров финансировались в форме стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-4035.2021.1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rudnick L.* Lubricant additives: chemistry and applications. CRC Press, 2009. 779 p.
2. *Abdel Azim A., Nassar A.M., Ahmed N.S., Kamal R.S.* Preparation and evaluation of acrylate polymers as pour point depressants for lube oil // Petroleum Science and Technology. 2006. V. 24. P. 887–894. https://doi.org/10.1081/LFT-200041129
3. *Jukic A., Rogošic M., Janovic Z.* Optimization of alkyl methacrylate terpolymer properties as lubricating oil rheology modifier // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2007. V. 46. № 10. P. 3321–3327. https://doi.org/10.1021/ie060890c
4. *Jukic A., Kraguljac K., Jerbic S., Vidovic E., Barisic A.* Viscosity and rheological properties of mineral lubricating oils containing dispersive polymethacrylate additives // Goriva i maziva. 2010. V. 49. № 3. P. 239–249.
5. *Jerbic S., Vukovic P., Jukic A.* Production and application properties of dispersive viscosity index improvers // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2012. V. 51. № 37. P. 11914–11923. https://doi.org/10.1021/ie301010n
6. *Cosimbescu L., Vellore A., Ramasamy U.S., Martini A.* Low molecular weight polymethacrylates s multi-functional lubricant additives // European Polymer J. 2018. V. 104. P. 39–44. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.04.029
7. *Baum M., Qin H., Dohner B.R.* Polymethacrylates as high VI viscosity modifiers // Patent USA № 8835367 B2. Lubrizol Corp; 02.06.2010; public. 16.09.2014.
8. *Kocsis J.A., Dohner B.R., Qin H., Baum M.* Lubricating composition containing friction modifier and viscosity modifier // Patent WO № 2010141530. Lubrizol Corp; 04.06.2009; public. 09.12.2010.
9. *Eisenberg B., Janssen D., Suchert E., Stihulka M.K., Voigt L.* Polyalkyl(meth)acrylate for improving lubricating oil properties // Patent USA № 9777098 B2. Evonik Oil Additives GmbH; 27.06.2011; public. 03.10.2017.
10. *Liesen G., Srinivasan S.* Dispersant(meth)acrylate copolymers having excellent low temperature properties // Patent USA № 6323164 B1. Ethyl Corporation; 01.11.2000; public. 27.11.2011.
11. *Sivik M., Bryant C.* Dispersant-viscosity improvers for lubricating oil compositions // Patent USA № 6639034 B2. Lubrizol Corp.; 23.10.2001; public. 04.07.2002.
12. *Sivik M., Bryant C.* Nitrogen containing acrylic copolymers // Patent USA № 6331603 B1. Lubrizol Corp.; 16.07.1998; public. 18.12.2001.
13. *Bryant C.P., Grisso B.A., Cantiani R.* Dispersant-viscosity improvers for lubricating oil compositions // Patent USA № 6881780 B2. Lubrizol Corp; 07.08.2001; public. 19.04.2005.
14. *Neveu C.D., Sondjaja R., Stöhr T., Iroff N.J.* Lubricant and fuel additives based on polyalkylmethacrylates // Polymer Science: A Comprehensive Reference. 2012. V. 10. P. 453–478. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00277-6
15. *Семенычева Л.Л., Богатова Е.И., Винс В.В.* Сополимеры бутилакрилата с винилалкиловыми эфирами как загущающие присадки к маслам // Журн. прикладной химии. 2008. Т. 81. № 9. С. 1563–1566 [*Semenycheva L.L., Bogatova E.I., Vins V.V.* Copolymers of butyl acrylate with vinyl alkyl ethers as thickening additives to oils // Russian J. of Applied Chemistry. 2008. V. 81. № 9. P. 1638–1641. https://doi.org/10.1134/S1070427208090310]
16. *Koschabek R., Kuenzel S., Weber M., Bartels T., Wincierz C.* (Meth)acrylate polymers for improving the viscosity index // Patent USA № 9200233 B2. Evonik RohMaX Additives GmbH; 08.12.2010; public. 01.12.2015.
17. *Orekhov D.V., Kamorin D.M., Rumyantsev M., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Gushchin A.V., Savinova M.V.* Assembly of oligo(ethylene glycol)- and amine-containing methacrylic esters in water and water-hexane mixtures // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2015. V. 481. P. 20–30. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.04.018.
18. *Kazantsev O.A., Kamorin D.M., Orekhov D.V., Sivokhin A.P.* Study of amphiphilic properties of amine- and oligo(ethylene glycol)-containing (meth)acrylic monomers // Designed Monomers and Polymers. 2015. V. 18. № 4. P. 378–384. https://doi.org/10.1080/15685551.2015.1012627.
19. *Fechner B., Schaefer C., Woerndle A.* Non-anionic water-soluble additives // Patent USA № 8318881 B2. Clariant International Ltd; 29.04.2008; public. 27.11.2012.
20. *Kazantsev O.A., Samodurova S.I., Sivokhin A.P., Goncharova O.S., Kamorin D.M., Shirshin K.V., Orekhov D.V.* Homopolymerization of higher alkyl-

(meth)acrylates and N-alkyl acrylamides in toluene: An effect of monomer self-organization // J. of Polymer Research. 2013. V. 20. № 52. I. 1. https://doi.org/10.1007/s10965-012-0052-x

21. *Kazantsev O.A., Kamorina S.I., Rumyantsev M., Kamorin D.M., Sivokhin A.P.* Radical copolymerization of higher alkyl methacrylates with acrylic esters and amides in toluene: influence of monomer association on copolymer composition // J. of Polymer Research. 2016. V. 23. № 5. I. 5. https://doi.org/10.1007/s10965-016-0991-8
22. *Kazantsev O., Kamorin D., Sivokhin A.P., Samodurova S., Orekhov D., Korotkova T.* Copolymerization of amine-containing monomers and dodecyl(meth)acrylate in toluene: controlling compositional heterogeneity // J. of Polymer Research. 2014. V. 21. № 353. I. 2. https://doi.org/10.1007/s10965-013-0353-8
23. *Казанцев О.А., Сивохин А.П., Самодурова С.И., Каморин Д.М., Орехов Д.В.* Влияние условий синтеза на композиционную неоднородность сополимеров высших N-алкилакриламидов и бутил(мет)-акрилата // Журн. прикладной химии. 2012. Т. 85. № 5. С. 805–812. [*Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Samodurova S.I., Kamorin D.M., Orekhov D.V.* Effect of the synthesis conditions on the compositional heterogeneity of copolymers of higher N-alkylacrylamides and butyl(meth)acrylate // Russian J. of Applied Chemistry. 2012. V. 85. № 5. P. 804–811. https://doi.org/10.1134/S1070427212050217].
24. *Orekhov D.V., Kamorin D.M., Simagin A.S., Ariful-lin I.R., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Savinova M.V.* Molecular brushes based on copolymers of alkoxy-oligo(ethylene glycol) methacrylates and dodecyl(meth)-acrylate: features of synthesis by conventional free radical polymerization // Polymer Bulletin. 2020. https://doi.org/10.1007/s00289-020-03390-2
25. *Чудиновских А.Л., Первушин А.Н., Звонцов А.А., Якубяк В.М., Противень С.В.* Оценка эффективности действия детергентов в моторных маслах // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2013. № 6. С. 16–18.
26. *Главати О.Л.* Физикохимия диспергирующих присадок к маслам. Киев: Наукова. думка. 1989. 184 с.
27. *Гурьянов Ю.А.* Способ определения диспергирующе-стабилизирующих свойств и загрязненности масла // Патент РФ № 2312344 C1. ФГОУ ВПО «Челябинский государственный агроинженерный университет»; 09.11.2006; опубл. 10.12.2007.