

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК ДЛЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ СТЕАРИЛМЕТАКРИЛАТА С МОНОМЕРАМИ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

© Е. В. Колякина, М. В. Павловская, Ю. С. Пронина, С. Д. Зайцев, Д. Ф. Гришин

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского,
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23
E-mail: kelen@ichem.unn.ru

Поступила в Редакцию 6 февраля 2023 г.

После доработки 25 декабря 2023 г.

Принята к публикации 25 декабря 2023 г.

Синтезированы депрессорные присадки на основе гомо- и сополимеров стеарилметакрилата с различными мономерами (бутилметакрилат, высшие эфиры метакриловой кислоты фракции C_{10} – C_{14} , малеиновый ангидрид) в присутствии агентов обратимой передачи цепи, позволяющих контролировать молекулярно-массовые характеристики полимеров. Оценены низкотемпературные свойства дизельного топлива, содержащего присадки на основе описанных выше полимеров, и показано, что сополимеры обладают лучшим депрессорным эффектом по сравнению с гомополимером стеарилметакрилата. Осуществлена модификация сополимера стеарилметакрилата с малеиновым ангидридом октанолом-1. Установлено, что модифицированная присадка по эффективности не уступает современным товарным депрессорно-диспергирующим присадкам и способна снижать температуру застывания гидроочищенных дизельных топлив на 20°C.

Ключевые слова: контролируемая радикальная полимеризация; депрессорная присадка; сополимеры стеарилметакрилата; низкотемпературные свойства; дизельные топлива

DOI: 10.31857/S004446182310002X; EDN: LSEVFG

При использовании современных дизельных топлив (ДТ) для эксплуатации крупногабаритных транспортных средств, локомотивов и судов на нефтеперерабатывающих предприятиях особое внимание уделяют их низкотемпературным характеристикам [1–3], таким как температура помутнения (T_n), предельная температура фильтруемости (ПТФ) и температура застывания (T_z). Их оптимальные значения обуславливают нормальную работу двигателя и топливopодающей системы при низких температурах. Низкотемпературные свойства ДТ имеют особо важное значение для стран с холодным климатом. В част-

ности, производство зимних сортов топлив весьма актуально для РФ с ее развивающимися северными и северо-восточными регионами. Действительно, большинство нефтей, добываемых в РФ, являются парафинистыми нефтями, т. е. содержащими значительное количество алканов нормального или разветвленного строения, имеющих сравнительно высокие температуры кристаллизации и ухудшающих низкотемпературные свойства как самой нефти, так и производимых из нее топлив [2–4].

Один из путей улучшения низкотемпературных свойств ДТ наряду с проведением промышленных

процессов депарафинизации и снижением температуры окончания кипения дизельных фракций заключается во введении специальных добавок — депрессорных и депрессорно-диспергирующих присадок. Считается, что этот подход наиболее экономически оправдан, а также позволяет повысить эффективность и гибкость процессов нефтепереработки [1–4]. В качестве таких присадок преимущественное распространение получили высокомолекулярные полимерные соединения различных типов, в том числе на основе алкилметакрилатов. Интерес к данным полимерам обусловлен не только явно выраженным депрессорным эффектом, но и достаточно легкой модификацией их структуры за счет реализации сополимеризации с мономерами широкого спектра и полимераналогичных превращений, позволяющих повысить их эффективность как депрессоров [5–15]. При создании депрессорных присадок с целью прогнозирования их поведения в нефтепродуктах и увеличения эффективности их действия особое внимание уделяется молекулярно-массовым характеристикам полимеров, составляющих основу присадок. К наиболее известным методам регулирования молекулярно-массовых характеристик полимеров относится контролируемая радикальная полимеризация (КРП), в том числе полимеризация по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ) [16–20]. С ее помощью можно получать (со)полимеры с четко заданными значениями молекулярных масс (ММ), низкой полидисперсностью и определенной структурой полимерной цепи. Кроме того, несомненным достоинством ОПЦ-полимеризации является универсальность, так как условия ее проведения совпадают с таковыми для классической радикальной полимеризации.

В данном исследовании методом ОПЦ-полимеризации получен ряд статистических сополимеров на основе стеарилметакрилата (СМА) с бутилметакрилатом (БМА), алкилметакрилатами (высшими эфирами метакриловой кислоты фракции C_{10} – C_{14} — АМА) и малеиновым ангидридом (МА), а также изучено влияние полученных образцов на низкотемпературные характеристики ДТ. Отметим, что успешный

контроль ОПЦ-полимеризации обусловлен выбором подходящего агента переноса цепи, который в свою очередь зависит от типа полимеризуемого мономера, а также от условий реакции [18–20]. В связи с этим нами были исследованы два различных агента ОПЦ-полимеризации: 2-циано-2-пропилдитиобензоат (ЦПТБ) и 2-циано-2-пропилдодецилтритиокарбонат (ЦПТК), формулы которых представлены на схеме 1.

Цель исследования — разработка эффективных методов синтеза депрессорных присадок к гидроочищенным дизельным топливам на основе гомо- и сополимеров стеарилметакрилата с заданными молекулярно-массовыми характеристиками.

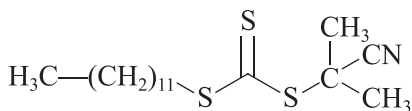
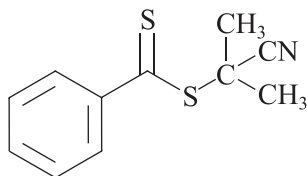
Экспериментальная часть

Реагенты. ЦПТБ — коммерческий продукт (Aldrich, каталожный номер 722987), ЦПТК синтезирован по методике [21]. Мономеры СМА и МА (Aldrich, каталожные номера 411442, M188) использовались без предварительной очистки, БМА (Aldrich, каталожный номер 8.00585) очищали от ингибитора по стандартной методике [22]. Коммерческий продукт АМА (фракция C_{10} – C_{14} , ООО «Химдирект Сервис»), содержащий 16 об% толуола, характеризовали методом хроматомасс-спектрометрии, применяли без предварительной очистки. Динитрил азоизомасляной кислоты — ДАК (HimReakt, каталожный номер 97-98-1), применяемый в качестве радикального инициатора, перекристаллизовывали из этанола. Растворители: этиловый спирт, гексан, толуол, хлористый метилен, тетрагидрофуран (ТГФ, ООО «Компонент-реактив», х.ч.), используемые при проведении экспериментов, очищали по общепринятым методикам [23]. Октанол-1 и *n*-толуолсульфокислота (Aldrich, каталожные номера 8.20931 и 27818), $NaHCO_3$ и Na_2SO_4 (ООО «РЕАРУС», каталожные номера 141638.1210 и 214850250) использовались без предварительной очистки.

ДТ (ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез») было отобрано с установки ЛЧ24/2000 до вовлечения пакета присадок и соответствует

Схема 1

ОПЦ-агенты, использованные в работе



ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН590:2009) «Топливо дизельное Евро. Технические условия». Низкотемпературные характеристики используемого ДТ: $T_{\text{п}} = -8^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{з}} = -15^{\circ}\text{C}$, ПТФ = -10°C . Dodiflow — депрессорно-диспергирующая присадка на основе сополимера этилена с винилацетатом, предоставлена ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез».

Синтез присадок на основе сополимеров стеарилметакрилата. Рассчитанные количества СМА и второго мономера, взятые в заданных мольных соотношениях, а также инициатор ДАК и ОПЦ-агент в определенной концентрации (см. «Обсуждение результатов») растворяли в толуоле или ТГФ (концентрация мономерной смеси в растворителе составляла 10 мол%). Раствор помещали в стеклянные ампулы, освобождали от кислорода путем трехкратного замораживания реакционной смеси в жидком азоте и откачивания ее до остаточного давления <1.3 Па. Полимеризацию проводили при температурах 60 и 80°C . По истечении определенного времени ампулы с реакционной смесью вскрывали, сополимеры осаждали этанолом, полученные продукты сушили до постоянного веса при пониженном давлении и температуре 40°C .

Модификация сополимера СМА–МА. Модификацию сополимеров проводили октанолом-1 в соответствии с методикой [6]. В круглодонную двугорлую колбу помещали предварительно рассчитанное количество сополимера, *n*-толуолсульфокислоты и спирта в толуоле. Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 30 ч, охлаждали до комнатной температуры и полученную смесь разбавляли этилацетатом. Органический слой промывали дистиллированной водой, 5%-ным раствором NaHCO_3 и сушили над Na_2SO_4 . Растворитель выпаривали с использованием роторного испарителя. Продукт сушили при пониженном давлении и анализировали методами гель-проникающей хроматографии (ГПХ), ЯМР и ИК-спектроскопии.

Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров. Анализ молекулярно-массовых характеристик сополимеров проводили методом ГПХ на жидкостном хроматографе KNAUER (Германия) с каскадом колонок (10^3 – 10^6 Phenomenex, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр RI Detector K-2301. Элюентом служил ТГФ, скорость потока которого составляла $1 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола. Хроматографические данные интерпретировали с помощью программы ChomGate. Расчет среднечисленной (M_n) и средневесовой (M_w) молекулярных

масс гомо- и сополимеров проводили с использованием констант K и α для полиметилметакрилата.

Определение качественного и количественного состава полимеров методами ЯМР и ИК-спектроскопии. Исследование состава статистических сополимеров на основе стеарилметакрилата, синтезированных в присутствии ОПЦ-агентов, проводили на ЯМР-спектрометре Agilent DD2 400 с рабочей частотой 400 МГц. Спектры ЯМР ^1H регистрировали в CDCl_3 при комнатной температуре относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя. Расшифровка и моделирование спектров проведены с использованием программы ACD NMR processing.

Регистрацию ИК-спектров проводили на ИК-Фурье-спектрометре FTIR 8400S в диапазоне волновых чисел 4000 – 400 см^{-1} . Спектры образцов сополимеров снимали в таблетках с матрицей KBr.

Введение присадок в дизельное топливо. В случае сополимеров на основе СМА с БМА или алкилметакрилатами, которые обладали достаточно хорошей растворимостью в ДТ, введение присадок осуществляли в твердом состоянии. На аналитических весах взвешивали точные навески полученных сополимеров, растворяли их в расчетном количестве топлива, создавая концентрацию присадок на уровне 1600 ppm. Для полного растворения присадки емкость с топливом и присадкой при активном перемешивании подогревали не выше 40°C с целью исключения процессов термической и термоокислительной деструкции. Присадки на основе СМА с МА вводили в ДТ в виде 1%-ного раствора полученного сополимера в толуоле, поскольку непосредственное вовлечение указанного твердого сополимера в дизельное топливо в чистом виде затруднено.

Определение низкотемпературных характеристик дизельного топлива. Исследование низкотемпературных свойств дизельного топлива ($T_{\text{з}}$, $T_{\text{п}}$ и ПТФ) проводили по ГОСТ 20287–91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания» и ГОСТ 22254–92 «Топливо дизельное. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре». За температуру помутнения/застывания испытуемого нефтепродукта принимали среднее арифметическое значение трех параллельных измерений.

Обсуждение результатов

Особенности гомо- и сополимеризации высших алкилметакрилатов в присутствии обратимых передатчиков цепи. С целью подбора наиболее опти-

мальных условий проведения ОПЦ-полимеризации применялись различные по строению и реакционной способности ОПЦ-агенты (схема 1). Скрининг эффективности действия указанных ОПЦ-агентов осуществлялся на примере гомополимеризации СМА.

Установлено, что влияние исследованных ОПЦ-агентов на процесс гомополимеризации СМА несколько различается. Так, в случае использования $0.005 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ЦПТБ скорость полимеризации незначительно уменьшается в сравнении со скоростью на ДАК (рис. 1, а).

Увеличение концентрации ЦПТБ до $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ приводит к более существенному снижению скорости в начальный момент времени в отличие от полимеризации на ДАК без введения ОПЦ-агента. Однако независимо от выбранной концентрации дитиобензоата общая скорость гомополимеризации СМА сопоставима со скоростью полимеризации на традиционном инициаторе.

Анализ гомополимеризации СМА в присутствии $0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ЦПТК свидетельствует о том, что на начальных степенях превращения мономера скорость полимеризации СМА сопоставима со скоростью на традиционном инициаторе, однако на глубоких конверсиях наблюдается более значительное снижение скорости гомополимеризации СМА (рис. 1, б).

Зависимости молекулярно-массовых характеристик полимеров от конверсии, полученных с участием ОПЦ-агентов, представлены на рис. 2. В присутствии обоих ОПЦ-агентов наблюдается линейный рост молекулярной массы (ММ) полистеарилметакрилата (ПСМА) в отличие от ПСМА, полученного на традиционном инициаторе ДАК, в случае которого ММ не изменяется с конверсией мономера и имеет более высокие значения ($50\,000\text{--}90\,000$ в зависимости от используемой концентрации инициатора). Отметим, что полидисперсность (M_w/M_n) образцов ПСМА, синтезированных в присутствии ОПЦ-агентов, остается низкой в течение всего процесса полимеризации и на глубоких степенях превращения мономера составляет 1.30 для ЦПТБ и 1.44 для ЦПТК в отличие от гомополимеров ПСМА, полученных на ДАК без ОПЦ-агента ($M_w/M_n = 2.5\text{--}3.0$).

В целом исследование полимеризации СМА в присутствии дитиокарбоната и тритиокарботана показало, что оба использованных ОПЦ-агента оказывают существенное влияние на процесс синтеза ПСМА и позволяют получать полимеры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками (достаточно низкими значениями полидисперсности и молекулярными массами в широком диапазоне от 4000 до 50 000), однако в плане получения образцов ПСМА с

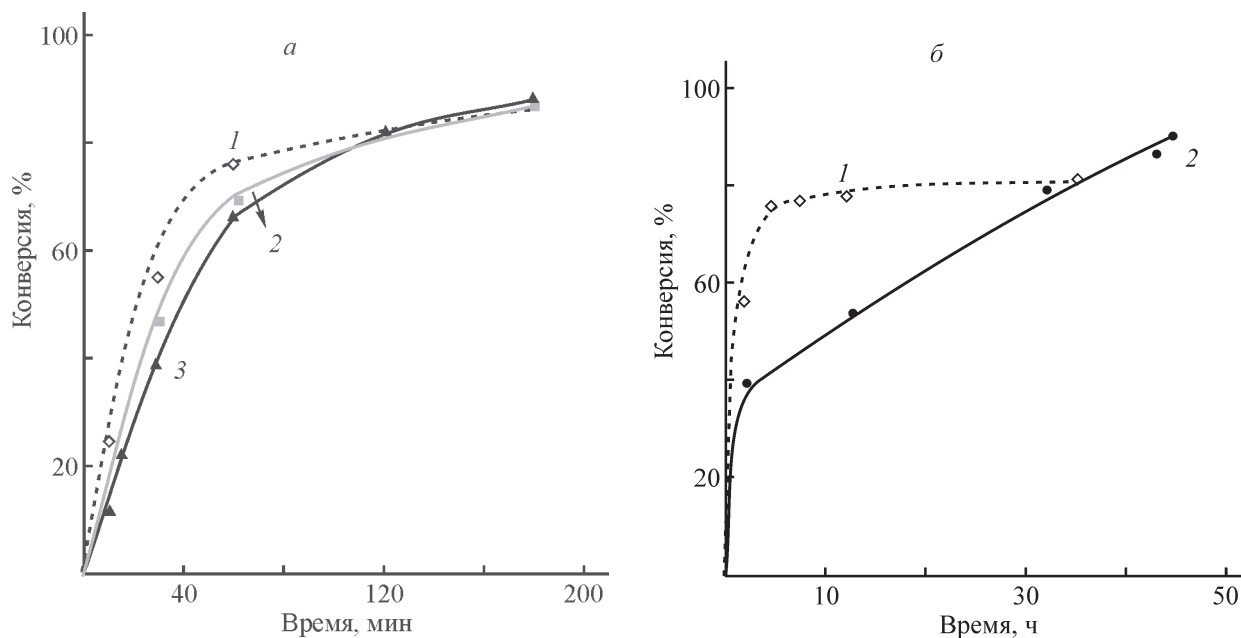


Рис. 1. Зависимость степени полимеризации стеарилметакрилата от времени.

Полимеризация проводилась в растворе толуола, концентрация стеарилметакрилата — 10 мол%. Условия синтеза: а — в присутствии $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ динитрила азоизомасляной кислоты и 2-циано-2-пропилдитиобензоата, $T = 80^\circ\text{C}$; 1 — в отсутствие агента обратимой передачи цепи, 2 — в присутствии $0.005 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ 2-циано-2-пропилдитиобензоата, 3 — в присутствии $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ 2-циано-2-пропилдитиобензоата; б — в присутствии $0.001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ динитрила азоизомасляной кислоты и 2-циано-2-пропилдодецилтритиокарбоната, $T = 60^\circ\text{C}$; 1 — в отсутствие агента обратимой передачи цепи, 2 — в присутствии $0.002 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ 2-циано-2-пропилдодецилтритиокарбоната.

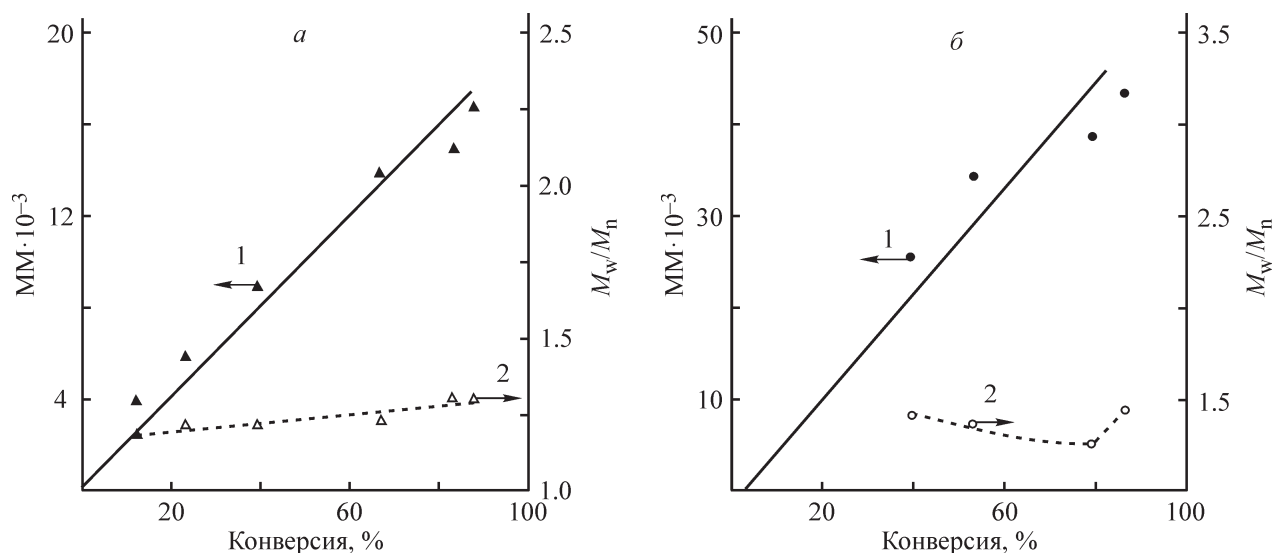


Рис. 2. Зависимости среднечисленной молекулярной массы (1) и полидисперсности (2) от конверсии стеарилметакрилата.

Полимеризация проводилась в растворе толуола, концентрация стеарилметакрилата — 10 мол%.

Условия синтеза полимеров: *a* — в присутствии 0.01 моль·л⁻¹ динитрила азоизомасляной кислоты и 0.01 моль·л⁻¹ 2-циано-2-пропилдитиобензоата, $T = 80^\circ\text{C}$; *b* — в присутствии 0.001 моль·л⁻¹ динитрила азоизомасляной кислоты и 0.002 моль·л⁻¹ 2-циано-2-пропилдодецилтритиокарбоната, $T = 60^\circ\text{C}$.

наиболее узким молекулярно-массовым распределением предпочтительным является применение ЦПТБ.

Выявленные особенности полимеризации СМА в присутствии дитиобензоата и тритиокарбоната свидетельствуют о реализации ОПЦ-механизма (схема 2). При этом для дитиобензоата характерными будут реакции 1 и 2, а в случае тритиокарбоната возможна реализация и двух дополнительных стадий (реакции 3 и 4).

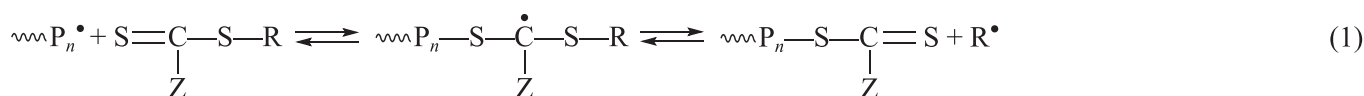
Таким образом, при использовании различных ОПЦ-агентов в процессе полимеризации могут образовываться разные по структуре полимеры — полиОПЦ-агенты. Так, при использовании ПЦТБ будут образовываться полиОПЦ-агенты 1 и 2, а при применении ПЦТК возможно образование полиОПЦ-агентов 3 и 4 (схема 2). С целью доказательства образования полимеров такого строения была проведена модификация гомополимеров СМА, полученных с участием как дитиобензоата, так и тритиокарбоната, методом замены серосодержащих групп на цианпропильный радикал при стократном мольном избытке ДАК и 80°C в течение 1 сут. Модифицированные полимеры были исследованы методом ГПХ. Показано, что в случае использования ЦПТБ молекулярно-массовые характеристики полимера практически не изменялись ($M_{n,исх} = 9100$, $M_w/M_{n,исх} = 1.22$; $M_{n,мод} = 9200$, $M_w/M_{n,мод} = 1.23$). При этом кривые молекулярно-массового распределения (ММР) оставались идентичны исходному образцу. Данный факт свидетельствует

о наличии в полимере концевых серосодержащих цепей (полиОПЦ-агенты 1 и 2, схема 2), замена которых на цианпропильный радикал не приводит к изменению молекулярно-массовых характеристик полимера. В отличие от СМА, полученного в присутствии дитиобензоата, при разложении ПСМА, синтезированного с участием тритиокарбоната — ЦПТК, наблюдается образование низкомолекулярной моды (с $M_{n,мод} \approx 1000$, $M_w/M_{n,мод} = 1.08$) на кривой ММР (рис. 3). Это свидетельствует о наличии в ПСМА, синтезированного в присутствии тритиокарбоната, структур типа полиОПЦ-агента 3 и 4, при нагревании которых с избытком радикального инициатора происходит последовательное отщепление полимерных заместителей с уменьшением ММ и их замена фрагментами инициатора. При этом модификации подвергаются не все фракции полимеров, только их часть (рис. 3), поскольку остается высокомолекулярная мода, по молекулярно-массовым характеристикам практически совпадающая с исходным образцом ($M_{n,исх} = 11\,500$, $M_w/M_{n,исх} = 1.60$; $M_{n,мод} = 14\,600$, $M_w/M_{n,мод} = 1.57$).

Некоторое «видимое» увеличение ММ оставшейся высокомолекулярной части продукта после модификации обусловлено распадом доли фракций, соответствующих полиОПЦ-агентам 3 и 4, а также наличию в структуре ПСМА полиОПЦ-агентов 1 и 2 (схема 2).

В результате исследования сополимеризации СМА с мономерами различного строения (БМА, АМА и

Схема 2
Механизм ОПЦ-полимеризации

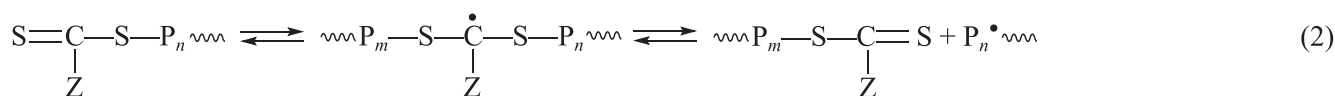


ОПЦ-агент

Интермедиат 1

полиОПЦ-агент 1

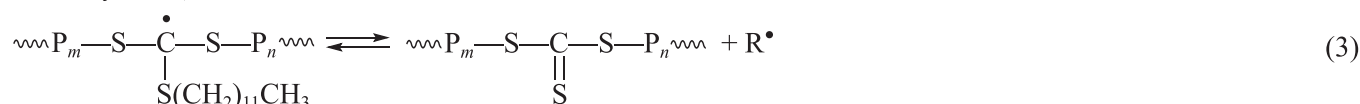
где Z — • или CH₃(CH₂)₁₁S•



Интермедиат 2

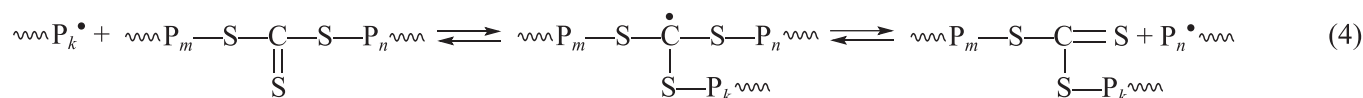
полиОПЦ-агент 2

где в случае ЦПТК:



Интермедиат 2

полиОПЦ-агент 3



Интермедиат 3

полиОПЦ-агент 4

МА) установлено, что, как и в случае гомополимеризации СМА, ЦПТК более существенно влияет на кинетику процесса сополимеризации в сравнении с ЦПТБ (табл. 1). Такое влияние ЦПТК на кинетику как гомополимеризации, так и сополимеризации СМА с МА может быть обусловлено стабильностью образовавшихся интермедиатов (схема 2). Действительно, в ряде систем время жизни интермедиатов может быть достаточно большим, что приводит к «заморозке» полимеризации или возможному протеканию побочных реакций, например захвату радикалов роста или иницированию новых цепей. При этом чем стабильнее образующийся радикальный интермедиат, тем значительнее выражено замедление полимеризации [19].

Присутствие ОПЦ-агентов отражается и на молекулярно-массовых характеристиках синтезированных сополимеров (табл. 1). При этом следует отметить некоторые особенности сополимеризации различных сомономерных систем. В случае сополимеризации СМА с различными алкилакрилатами (БМА и АМА), которые близки по своей природе к СМА, в присутствии ЦПТБ наблюдается выраженный рост

ММ с конверсией и низкие значения полидисперсности ($M_w/M_n = 1.13-1.28$). При этом кривые ММР, как показано на примере сополимеров СМА–БМА, с увеличением конверсии постепенно смещаются в область больших ММ (рис. 4). Данные факты свидетельствуют о четком контроле молекулярно-массовых характеристик и реализации полимеризации по механизму ОПЦ (схема 2).

Как видно из данных табл. 1, при сополимеризации СМА с МА в отличие от гомополимеризации СМА (рис. 2, а) M_n синтезированных в присутствии ЦПТК сополимеров остается постоянной в течение всего процесса. При этом ее значение существенно ниже M_n сополимера, синтезированного на обычном радикальном инициаторе без ОПЦ-агента. Коэффициенты полидисперсности для сополимеров СМА с МА, синтезированных в присутствии ЦПТК, так же как и ММ, практически не изменяются в ходе процесса и остаются на уровне 2.0, однако данное значение существенно ниже в сравнении с M_w/M_n для образца, полученного на ДАК. Таким образом, зависимость конверсии от времени и молекулярно-массовые ха-

Таблица 1
Сополимеризация стеарилметакрилата с различными мономерами
Концентрация мономерной смеси в толуоле составляет 10%

№ соединения	Второй сомономер	Соотношение СМА:сомономер, мол%	$T, ^\circ\text{C}$	$[\text{ДАК}], \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$[\text{ОПЦ-агент}], \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
1	МА	50:50	60	0.001	—	17	74	53.5	4.69
2	МА	50:50	60	0.001	ЦПТК 0.001	5	25	18.5	2.10
3	МА	50:50	60	0.001		6	30	18.2	1.94
4	МА	50:50	60	0.001		16	48	18.9	1.88
5	МА	50:50	60	0.001		30	60	18.8	1.94
6	МА	50:50	60	0.001		82	76	18.8	2.00
7	БМА	80:20	80	0.01	—	3	88	26.7	2.32
8	БМА	80:20	80	0.01	ЦПТБ 0.01	0.08	23	10.5	1.26
9	БМА	80:20	80	0.01		0.25	41	29.0	1.15
10	БМА	80:20	80	0.01		0.5	63	46.1	1.13
11	БМА	80:20	80	0.01		1	84	58.0	1.18
12	БМА	80:20	80	0.01		3	93	64.1	1.23
13	АМА	80:20	80	0.01	—	3	83	27.4	2.23
14	АМА	80:20	80	0.01	ЦПТБ 0.01	0.08	18	9.3	1.28
15	АМА	80:20	80	0.01		0.25	39	25.7	1.16
16	АМА	80:20	80	0.01		0.5	67	43.4	1.14
17	АМА	80:20	80	0.01		1	81	52.2	1.20
18	АМА	80:20	80	0.01		3	89	57.7	1.25

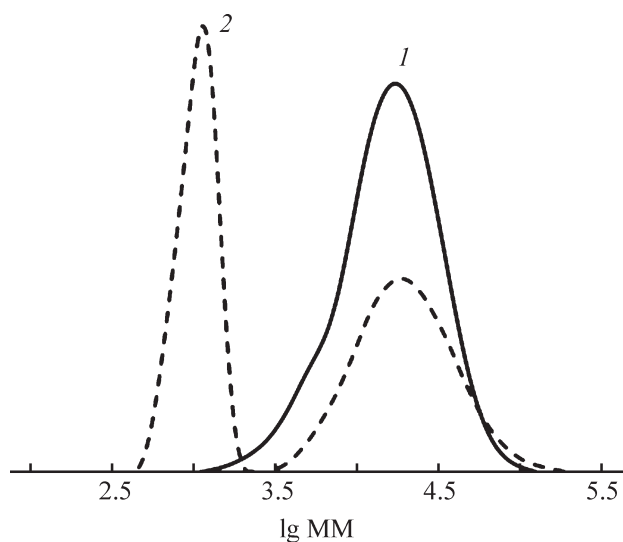


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение исходного полистеарилметакрилата (1) и модифицированного продукта в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 80°C (2).

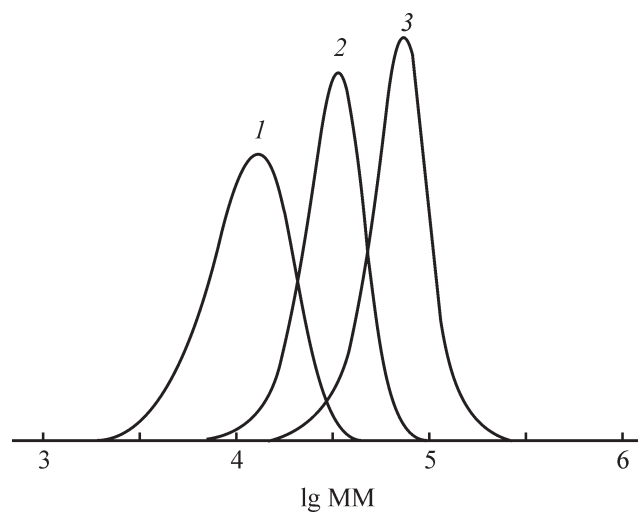


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение сополимеров стеарилметакрилата с бутилметакрилатом, синтезированных в присутствии 0.01 моль·л⁻¹ динитрила азоизомасляной кислоты и 0.01 моль·л⁻¹ 2-циано-2-пропилдитиобензоата при 80°C.

Конверсия (%): 1 — 23, 2 — 41, 3 — 84.

рактеристики сополимеров СМА с МА, полученных с участием ЦПТК, свидетельствуют о его роли как необратимого передатчика цепи, способного ингибировать процесс сополимеризации. Действительно, ОПЦ-агенты и необратимые передатчики цепи, например такие, как меркаптаны, могут являться ингибиторами процесса полимеризации [19, 24].

Поскольку соответствующие мономеры, входящие в состав сополимеров СМА–БМА и СМА–АМА, близки по своей природе и структуре, определить состав указанных сополимеров не представилось возможным. Логично предположить сопоставимость относительных активностей указанных выше сомономеров при сополимеризации вследствие сходства их строения и близкой реакционной способности. В отличие от вышеописанных мономерных пар, СМА и МА существенно различаются по своему строению и активностям в процессе сополимеризации. Так, на примере сополимеризации метилметакрилата с МА показано, что относительные активности мономеров при сополимеризации эфиров метакриловой кислоты с МА различаются весьма существенно (практически на два порядка) [25]. При этом МА не способен к гомополимеризации. Указанный факт может значимым образом сказываться на вхождении МА в состав сополимера СМА–МА как в случае традиционных процессов сополимеризации, так и в случае «живых» процессов полимеризации, протекающих по

механизму ОПЦ. В связи с этим представлялось необходимым оценить составы сополимеров СМА–МА различными спектральными методами. Включение в состав СМА звеньев МА однозначно установлено методом ИК-спектроскопии по наличию характеристических полос ангидридной группы в области 1857 см^{-1} наряду с характеристическими полосами поглощения сложноэфирного фрагмента СМА в области 1784 см^{-1} (рис. 5).

Более детально количественный состав сополимера СМА–МА был охарактеризован методом ^1H ЯМР-спектроскопии. Как видно из данных, приведенных на рис. 6, А, Б, спектры ПСМА и сополимера СМА–МА различаются. В спектре сополимера в области 2.6–3.0 ppm присутствуют сигналы, характерные для МА. Расчет состава сополимеров проводили на основании интегральных интенсивностей сигналов, соответствующих метиленовым протонам при атоме кислорода сложноэфирной группы СМА в области 3.8–4.1 ppm (сигнал ε , рис. 6, Б) и метиновых протонов малеинового ангидрида, находящихся в области 2.6–3.0 ppm (сигнал δ , рис. 6, Б) [6]. Полученные данные для сополимеров, выделенных на конверсии порядка 60–70%, представлены в табл. 2 и свидетельствуют о достаточно высокой доле МА в сополимере на глубоких степенях превращения. В этом случае молярное содержание МА в сополимере мало зависит от исходного состава мономерной смеси.

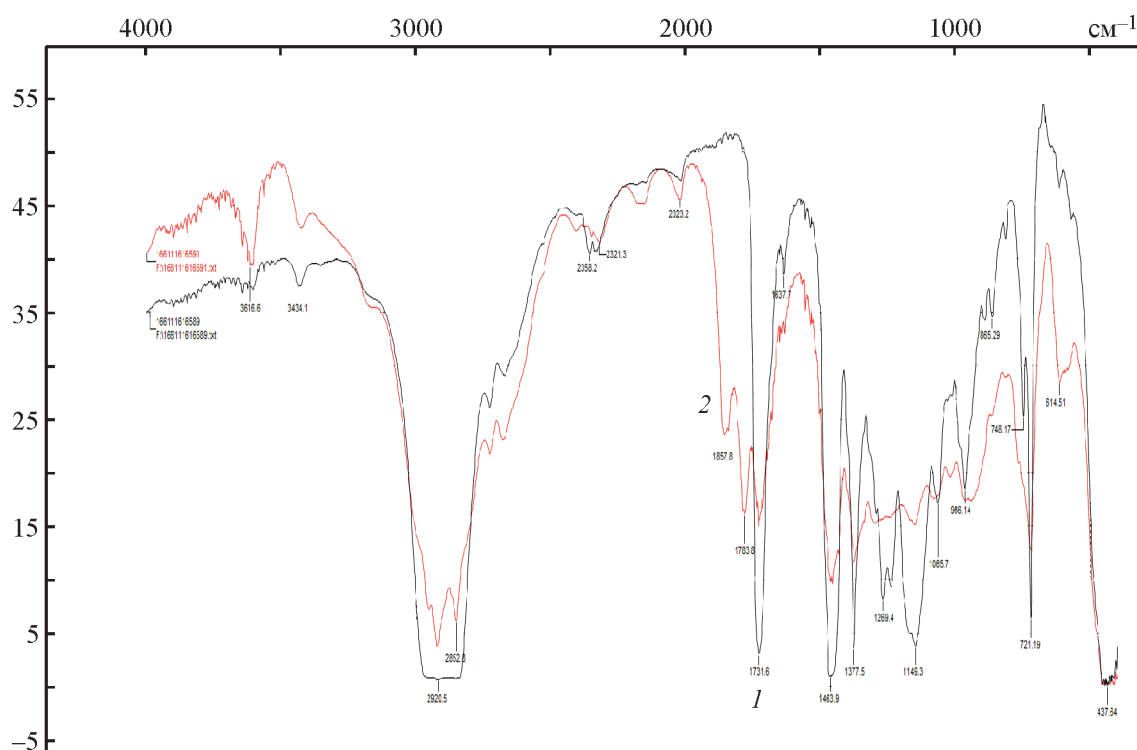


Рис. 5. ИК-спектры полистеарилметакрилата (1) и сополимера стеарилметакрилата с малеиновым ангидридом (2).

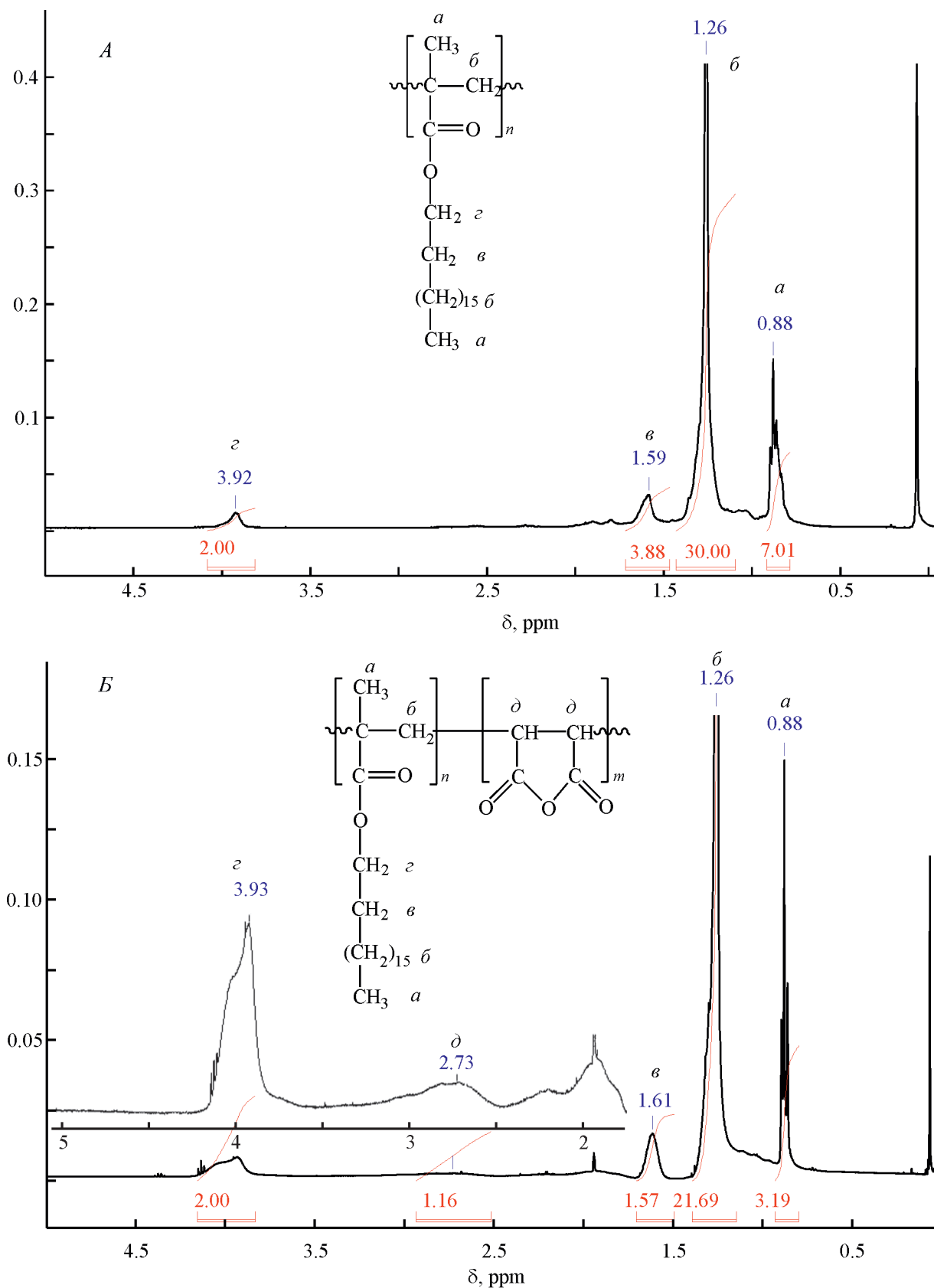


Рис. 6. ^1H ЯМР-спектры полистеарилметакрилата (А), сополимера стеарилметакрилата с малеиновым ангидридом с врезкой в области 2.0–5.0 ppm (Б), модифицированного октанолем-1 сополимера стеарилметакрилата с малеиновым ангидридом (В).

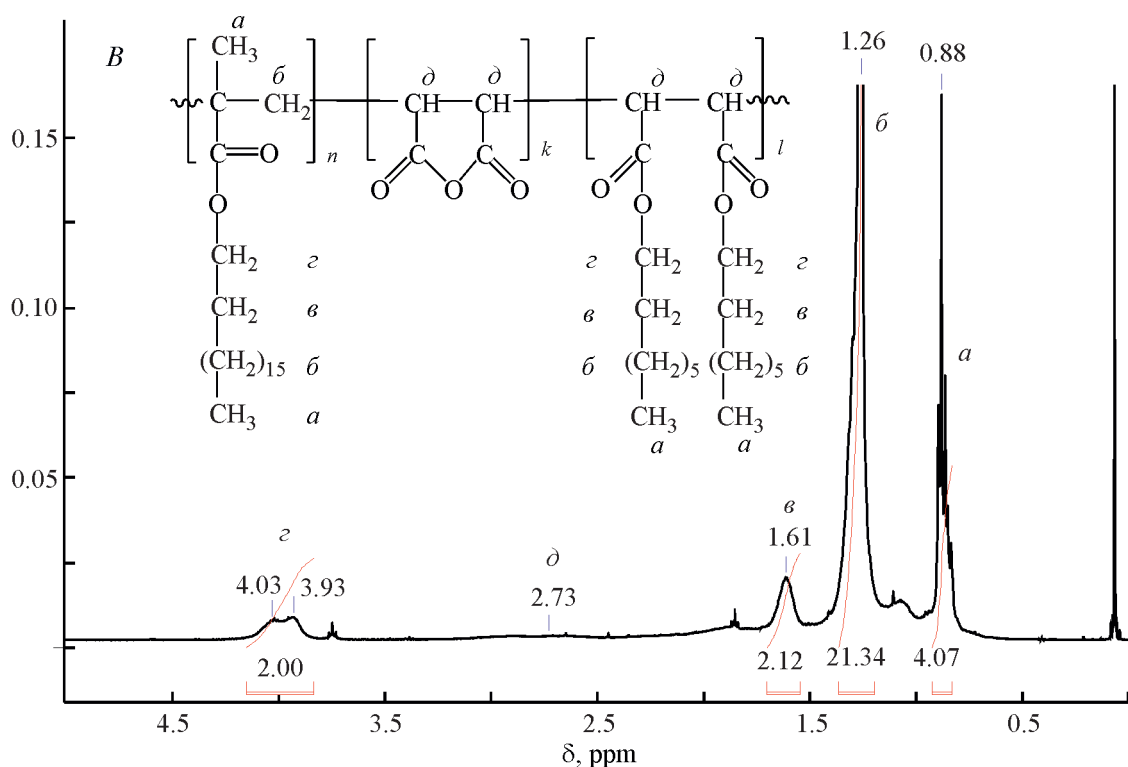


Рис. 6. Продолжение.

Таблица 2

Низкотемпературные свойства дизельного топлива в присутствии депрессорных присадок различных типов

Гомополимеры и сополимеры стеарилметакрилата с малеиновым ангидридом синтезировали при 60°C в присутствии 0.001 моль·л⁻¹ динитрила азоизомасляной кислоты и 0.001 моль·л⁻¹ 2-циано-2-пропилдодецилтретиокарбоната в среде толуола, конверсия ~65–70%

№ соединения	Присадка	Состав, мол%		M_n	M_w/M_n	Низкотемпературные характеристики ДТ		
		мономерной смеси СМА:МА	сополимера поли(СМА–МА)			T_n , °C	T_3 , °C	ПТФ, °C
1*	Без присадки	—	—	—	—	–8	–15	–10
2	Dodiflow**	—	—	—	—	–8	–24	–10
3	Dodiflow**	—	—	—	—	–8	–25	–17
4	ПСМА***	—	—	49000	3.0	–8	–20	–10
5	ПСМА	—	—	20900	1.9	–9	–17	–10
6	поли(СМА–МА)	80:20	64:36	28200	2.3	–13	–21	–14
7	поли(СМА–МА)	60:40	61:39	21000	2.0	–13	–20	–13
8	поли(СМА–МА)	50:50	64:36	18800	2.0	–13	–21	–14
9	поли(СМА–МА)	40:60	60:40	21000	2.0	–13	–20	–13
10	поли(СМА–МА)	50:50	Модифицированный	20800	2.0	–15	–35	–20

* Исходное ДТ.

** Товарная присадка на основе сополимера этилена с винилацетатом, введенная в концентрации 400 (соединение № 2) и 1600 ppm (соединение № 3).

*** Гомополимер, полученный в отсутствие ОПЦ-агента.

Таким образом, нами показано, что используемые в работе дитиобензоат и тритиокарбонат способны эффективно контролировать молекулярно-массовые характеристики не только ПСМА и сополимеров СМА с высшими алкилакрилатами, но и его сополимеров с МА. При этом, несмотря на существенную разницу в относительных активностях метакрилатов и МА, синтез сополимеров СМА с МА протекает до глубоких степеней превращения обоих сомономеров с образованием сополимеров, содержащих в своем составе до 40 мол% МА.

Влияние полимеров на основе стеарилметакрилата на низкотемпературные свойства дизельного топлива. Полученные полимеры были исследованы в качестве депрессорных присадок к базовому ДТ, не содержащему пакета присадок. На низкотемпературные свойства ДТ основное влияние оказывают структура и состав присадок, а также их молекулярно-массовые характеристики [1–4]. Используемые ОПЦ-агенты в зависимости от выбранной концентрации позволяют получать полимеры с четко заданными ММ широкого диапазона 20 000–700 000 и низкой полидисперсностью независимо от их природы. В связи с этим в данном разделе влияние (со) полимеров на низкотемпературные свойства дизельных топлив будем рассматривать безотносительно к используемому ОПЦ-агенту.

Исследуемые полимеры вводили в ДТ в концентрации 1600 ppm, что соответствует наиболее оптимальному диапазону присадок на основе алкил(мет)акрилатов, используемому на практике [7–13]. Отметим, что введение в ДТ низкомолекулярных гомополимеров, полученных в присутствии ОПЦ-агентов, не приводит к заметному изменению его низкотемпературных характеристик (T_n и ПТФ). Так, при введении в ДТ присадки на основе ПСМА с M_n 20 900 T_3 снижается лишь на 2°C (табл. 2). Увеличение ММ ПСМА до 40 000–70 000 позволяет улучшить депрессорный эффект. Депрессия температуры застывания (ΔT_3) при введении указанных образцов равна 5°C (рис. 7). Установленные закономерности на примере гомополимеров ПСМА, синтезированных в присутствии ОПЦ-агентов, свидетельствуют об увеличении депрессорного эффекта с возрастанием ММ присадок. Похожее влияние присадок на низкотемпературные характеристики ДТ было показано на примере ПСМА, полученного в присутствии традиционного инициатора ДАК и имеющего M_n = 49 000 (табл. 2). Полимеры, синтезированные в присутствии ОПЦ-агентов и имеющие концевые функциональные группы, в отличие от ПСМА, полученного на ДАК, в перспективе могут быть использованы в процес-

сах модификации состава, структуры и архитектуры полимеров, в том числе для создания депрессорных присадок с улучшенными низкотемпературными характеристиками.

Аналогичное влияние ММ присадок на низкотемпературные свойства ДТ наблюдали и на примере сополимеров СМА–БМА и СМА–АМА. Установлено, что сополимеры с ММ в диапазоне до 10 000 оказывают минимальный эффект на низкотемпературные характеристики топлива. Так, при введении указанных присадок в концентрации 1600 ppm значимого влияния на T_n , T_3 и ПТФ не выявлено. Депрессия указанных параметров составила лишь 1°C. Увеличение ММ присадок до 60 000 приводит к улучшению их депрессорного эффекта, при этом депрессия T_3 для сополимеров СМА–БМА составляет 8°C, а для сополимеров СМА с АМА — 11°C (рис. 7). Однако существенного влияния указанных присадок на T_n и ПТФ в данном случае также не обнаружено. В частности, наблюдается снижение T_n и ПТФ всего лишь на 3°C.

Сополимеры СМА с МА оказались более перспективны в плане их использования в качестве депрессорных присадок (табл. 2). Так, установлено,

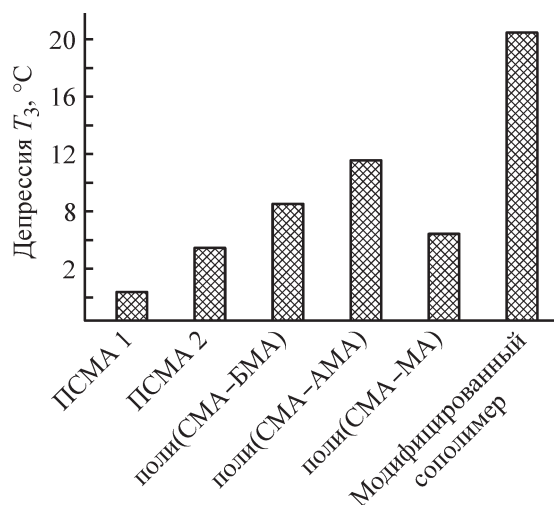


Рис. 7. Депрессорный эффект присадок на основе стеарилметакрилата, синтезированных в присутствии агентов обратимой передачи цепи.

Концентрация вовлекаемых присадок в дизельное топливо — 1600 ppm.

Полистеарилметакрилат (ПСМА1) — M_n = 20 900; полистеарилметакрилат (ПСМА 2) — M_n = 70 000; сополимер стеарилметакрилата с бутилметакрилатом [поли(СМА–БМА)] — M_n = 58 000; сополимер стеарилметакрилата с алкилметакрилатами [поли(СМА–АМА)] — M_n = 58 000; сополимер стеарилметакрилата с малеиновым ангидридом [поли(СМА–МА)] — M_n = 18 800; модифицированный сополимер стеарилметакрилата с малеиновым ангидридом — M_n = 20 800.

что введение присадок на основе СМА–МА в гидроочищенное ДТ в концентрации 1600 ppm приводит к снижению низкотемпературных характеристик ДТ в большей степени в сравнении с гомополимером ПСМА и сополимерами с БМА и АМА аналогичной ММ (рис. 7). Еще раз подчеркнем, что сополимеры СМА–БМА и СМА–АМА с ММ ~10 000–20 000 не приводят к снижению T_3 ДТ. Так как независимо от соотношения мономеров в исходной смеси на глубоких степенях превращения получаются сополимеры СМА–МА с практически идентичным составом, то и влияния в исследуемом интервале составов мономерной смеси на низкотемпературные свойства ДТ не выявлено (табл. 2). Также отметим несколько более значимое влияние сополимеров СМА–МА на депрессию T_H и ПТФ (табл. 2) в сравнении с сополимерами СМА с алкилметакрилатами.

Известно, что модифицированные сополимеры на основе МА обладают более выраженными депрессорными свойствами [6]. С этой целью нами была проведена модификация октанолем-1 сополимера СМА–МА, синтезированного в присутствии ОПЦ-агентов при мольном соотношении исходных мономеров 50:50 (схема 3).

Полученный продукт охарактеризовали методами ЯМР 1H и ИК-спектроскопии. По данным 1H ЯМР-спектроскопии установлено, что в области 10–12 ppm отсутствуют сигналы, характерные для протонов карбоксильных групп. В ИК-спектре в области 3100–2800 cm^{-1} также не наблюдалось наличия характеристических полос валентных колебаний ОН-групп кислотных фрагментов, что свидетельствует об отсутствии свободных карбоксильных групп в составе сополимера и вхождении двух октильных фрагментов

в одно звено МА (схема 3). Состав продукта был оценен на основании анализа интегральных интенсивностей сигналов ЯМР 1H , соответствующих суммарному содержанию метиленовых протонов при атоме кислорода в сложноэфирных группах СМА и модифицированных октанолем-1 звеньях (область 3.8–4.1 ppm, сигнал ε , рис. 6, В), а также на основании интенсивности сигнала в области 1.27 ppm (сигнал δ , рис. 6, В), суммарно относящегося к оставшимся метиленовым группам СМА и октанола-1 эфирных фрагментов и метиленовым звеньям СМА основной цепи сополимера. Решение системы уравнений (1) позволило определить содержание октанола-1, вошедшего в модифицированный продукт:

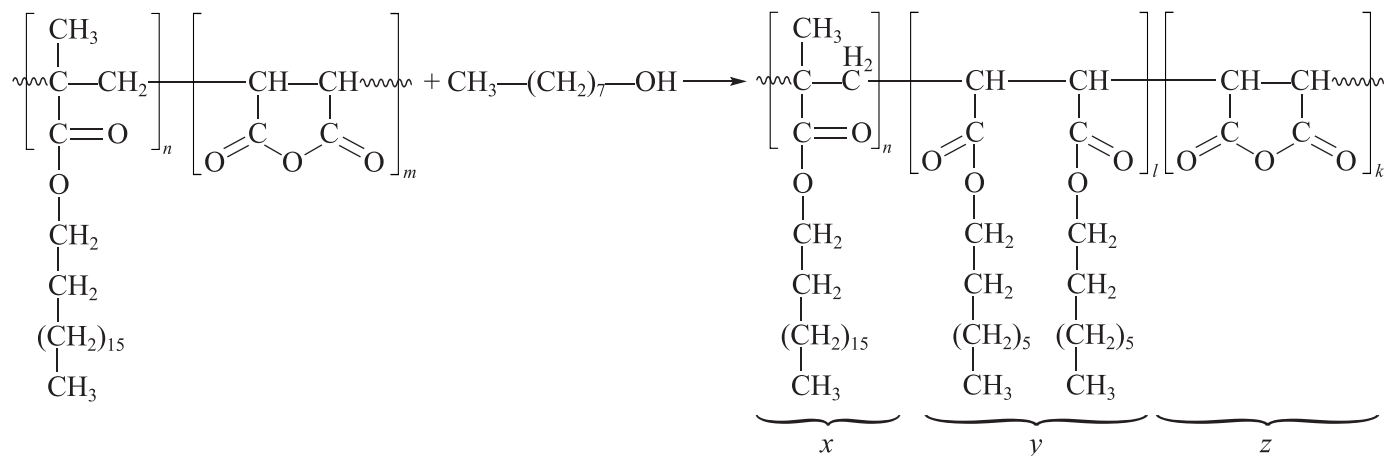
$$\begin{cases} 2x + 4y = 2, \\ 32x + 20y = 21, \\ x + y + z = 1, \end{cases} \quad (1)$$

где x — мольное содержание СМА; y — мольное содержание звеньев октанола-1, вошедшего в состав сополимера при модификации; z — мольное содержание оставшихся звеньев МА.

Показано, что продукт после модификации октанолем-1 характеризуется следующим составом (мол%): [СМА:модифицированные звенья:МА] = 50:25:25. Модификация сополимера СМА–МА составила 25%. При этом модификация октанолем-1 в расчете на звенья МА составила 50%.

Было исследовано влияние полученного модифицированного продукта на низкотемпературные показатели ДТ (рис. 7) и установлено, что модифицированный октанолем-1 сополимер СМА–МА значительно улучшает низкотемпературные свойства

Схема 3
Модификация сополимера СМА–МА октанолем-1



топлива. Депрессорный эффект для температуры застывания составляет 20°C. Данный эффект, на наш взгляд, связан с изменением структуры сополимера. В частности, длинные октильные фрагменты в модифицированном сополимере поли(СМА–МА) способны создавать стерические препятствия для слипания парафинов, тем самым понижая температуру застывания ДТ [4]. Кроме того, указанный модифицированный сополимер с $M_n = 20\,800$ эффективнее влияет на T_n и ПТФ (табл. 2) в отличие от сополимеров СМА с БМА и АМА, в случае которых при аналогичных значениях ММ заметного влияния на низкотемпературные свойства не выявлено. Отметим, что предложенные присадки на основе модифицированных сополимеров СМА с МА по депрессорному эффекту не уступают широкого используемой на практике товарной импортной присадке Dodiflow (табл. 2), а также известным присадкам на основе алкилметакрилатов, депрессорный эффект T_z в случае применения которых составляет 7–18°C [8, 10].

Выводы

Применение агентов обратимой передачи цепи (2-пропилдитиобензоата и 2-циано-2-пропилдодецилтретиокарбоната) при гомо- и сополимеризации стеарилметакрилата с различными алкилметакрилатами и малеиновым ангидридом весьма перспективно в плане синтеза функциональных полимеров в контролируемом режиме. Указанный подход позволил синтезировать (со)полимеры с четко заданными молекулярными массами и низкими значениями индекса полидисперсности, а также исследовать их влияние на низкотемпературные свойства летнего дизельного топлива. Показано, что сополимеры на основе стеарилметакрилата и алкилметакрилатов являются более эффективными депрессорами в сравнении с гомополимерами стеарилметакрилата. Модификация сополимера стеарилметакрилата с малеиновым ангидридом октанолом-1 позволила добиться наиболее значимого депрессорного эффекта для летнего дизельного топлива в ряду всех рассматриваемых присадок. Модифицированная присадка позволила снижать температуру застывания гидроочищенного дизельного топлива с –15 до –35°C. В связи с этим разработанная присадка может представлять несомненный интерес в плане практического применения в качестве депрессорной присадки и эффективной альтернативы используемым в настоящее время импортным товарным депрессорно-диспергирующим присадкам к гидроочищенному дизельному топливу.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Е. В. Колякина — сбор, анализ и интерпретация результатов работы по полимеризации мономеров в присутствии 2-циано-2-пропилдитиобензоата (ЦПТБ), исследование низкотемпературных характеристик дизельного топлива, написание текста статьи, внесение основного вклада в написание раздела «Обсуждение результатов», утверждение окончательного варианта статьи; М. В. Павловская — сбор, анализ и интерпретация результатов работы по полимеризации мономеров в присутствии 2-циано-2-пропилдодецилтретиокарбоната (ЦПТК), исследование низкотемпературных характеристик дизельного топлива, сбор данных литературы и оформление литературного обзора, утверждение окончательного варианта статьи; Ю. С. Пронина — разработка и написание методик эксперимента по модификации сополимеров стеарилметакрилата с малеиновым ангидридом, анализ состава сополимеров методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, описание полученных результатов, утверждение окончательного варианта статьи; С. Д. Зайцев — синтез 2-циано-2-пропилдодецилтретиокарбоната, участие в обработке данных путем критического пересмотра результатов и содержания статьи, утверждение окончательного варианта статьи; Д. Ф. Гришин — существенный вклад в концепцию работы, оценка и анализ полученных результатов, участие в обработке данных путем критического пересмотра результатов и содержания статьи, утверждение окончательного варианта статьи.

Информация об авторах

Колякина Елена Валерьевна, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1275-1026>

Павловская Марина Викентьевна, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5784-8166>

Пронина Юлия Сергеевна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9644-9042>

Зайцев Сергей Дмитриевич, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8897-4437>

Гришин Дмитрий Федорович, д.х.н., проф., член-корр. РАН
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5467-2687>

Список литературы

- [1] James G. Speight. Handbook of Petrochemical Processes. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2019. 578 p.
- [2] Данилов А. М. Развитие исследований в области присадок к топливам // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 3. С. 179–189.
<https://doi.org/10.7868/S0028242115030028>
[Danilov A. M. Progress in research on fuel additives (review) // Petrol. Chem. 2015. V. 55. P. 169–179.
<https://doi.org/10.1134/S0965544115030020>].
- [3] Гришин Д. Ф. Депрессорные, противоизносные и антиокислительные присадки к гидроочищенным дизельным топливам с низким и ультранизким содержанием серы // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 5. С. 489–502.
<https://doi.org/10.7868/S0028242117050094>
[Grishin D. F. Depressant, antiwear, and antioxidant additives to hydrotreated diesel fuels with low and ultralow sulfur content // Petrol. Chem. 2017. V. 57. N 10. P. 813–825.
<https://doi.org/10.1134/S0965544117100097>].
- [4] Ивченко П. В., Нифантьев И. Э. Полимерные депрессорные присадки: синтез, микроструктура, эффективность // Высокомолекуляр. соединения. 2018. Сер. Б. Т. 6. № 5. С. 384–401.
<https://doi.org/10.1134/S2308112018050061>
[Ivchenko P. V., Nifant'ev I. E. Polymer depressor additives: Synthesis, microstructure, efficiency // Polym. Sci. Ser. A. 2018. V. 60. P. 577–593.
<https://doi.org/10.1134/S0965545X18050061>].
- [5] Soldi R. A., Oliveira A. R. S., Barbosa R. V., César-Oliveira M. A. F. Polymethacrylates: Pour point depressants in diesel oil // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. N 8. P. 3671–3678.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.07.021>
- [6] Chen F., Liu J., Yang T., Yin S., Xie M., Dai B., Han S., Xue Y. Influence of maleic anhydride-co-methyl benzyl acrylate copolymers modified with long-chain fatty amine and long-chain fatty alcohol on the cold flow properties of diesel fuel // Fuel. 2020. V. 268. P. 1–8.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117392>
- [7] Lin H., Xie M., Yin S., Yang T., Su B., Chen F., Han S., Xue Y. Influence of methacrylate-benzyl methacrylate-N-vinyl-2-pyrrolidone as pour point depression on cold flow properties of diesel fuel // Energy Fuels. 2020. V. 34. N 2. P. 1514–1523.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03603>
- [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.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.120035>
- [9] 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.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.120002>
- [10] Ren F., Lu Y., Sun B., Wang C., Yan J., Lin H., Xue Y., Han S. Structure regulation and influence of comb copolymers as pour point depressants on low temperature fluidity of diesel fuel // Energy. 2022. V. 25. 124438.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124438>
- [11] Pucko I., Racar M., Faraguna F. Synthesis, characterization, and performance of alkyl methacrylates and tert-butylaminoethyl methacrylate tetra polymers as pour point depressants for diesel influence of polymer composition and molecular weight // Fuel. 2022. V. 324. 124821.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124821>
- [12] Li X., Yuan M., Xue Y., Lin H., Han S. Tetradecyl methacrylate-N-methylolacrylamide copolymer: A low concentration and high-efficiency pour point depressant for diesel // Colloid Surf. A. 2022. V. 642. 128672.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128672>
- [13] Sun B., Chen F., Lin H., Xue Y., Han S. Influence of comb type terpolymers of methyl benzyl acrylate-co-hexadecene-maleic anhydride with tetradecyl pendant on cold flow properties of diesel fuel // Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2023. V. 658. 130636.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130636>
- [14] Павловская М. В., Криуличев И. П., Гришин Д. Ф. Синтез сополимеров стеарилметакрилата с глицидилметакрилатом и их применение в качестве многофункциональных присадок для дизельного топлива // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 9. С. 1282–1290.
<https://doi.org/10.31857/S0044461820090042>
[Pavlovskaya M. V., Kriulichyev I. P., Grishin D. F. Synthesis of stearyl methacrylate–glycidyl methacrylate copolymers and their use as multifunctional additives to diesel fuel // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 9. P. 1332–1339.
<https://doi.org/10.1134/S1070427220090049>].
- [15] Симанская К. Ю., Гришин И. Д., Гришин Д. Ф. Синтез комплексной присадки для экологически чистого дизельного топлива на основе стеарилметакрилата и винилацетата // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 7. С. 927–933 [Simanskaya K. Y., Grishin I. D., Grishin D. F. Synthesis of a complex additive based on stearyl methacrylate and vinyl acetate for environmentally clean diesel fuel // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 7. P. 1119–1125.
<https://doi.org/10.1134/S1070427216070119>].
- [16] Гришин Д. Ф., Гришин И. Д. Современные тенденции контролируемого синтеза функциональных полимеров: фундаментальные аспекты // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 2. С. 231–264.
<https://doi.org/10.1070/RCR4964>
[Grishin D. F., Grishin I. D. Modern trends in controlled synthesis of functional polymers:

- Fundamental aspects and practical applications // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. P. 231. <https://doi.org/10.1070/RCR4964>].
- [17] *Semsarilar M., Abetz V.* Polymerizations by RAFT: Developments of the technique and its application in the synthesis of tailored (co)polymers // *Macromol. Chem. Phys.* 2021. V. 222. N 1. 2000311. <https://doi.org/10.1002/macp.202000311>
- [18] *Tilottama B., Manojkumar K., Haribabu P. M., Vijayakrishna K.* A short review on RAFT polymerization of less activated monomers // *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.* 2022. V. 59. N 3. P. 180–201. <https://doi.org/10.1080/10601325.2021.2024076>
- [19] *Черникова Е. В., Сивцов Е. В.* Полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации: фундаментальные основы и практическая реализация // *Высокомолекуляр. соединения.* 2017. Сер. Б. Т. 59. № 2. С. 93–123. <https://doi.org/10.7868/S2308113917020139> [*Chernikova E. V., Sivtsov E. V.* Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization: Fundamentals and use in practice // *Polym. Sci. Ser. B.* 2017. V. 59. N 2. P. 117–146. <https://doi.org/10.1134/S1560090417020038>].
- [20] *Perrier S.* 50th anniversary perspective: RAFT polymerization — A user guide // *Macromolecules.* 2017. V. 50. N 19. P. 7433–7447. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00767>
- [21] *Moad G., Chong Y. K., Postma A., Rizzardo E., Thang S. H.* Advances in RAFT polymerization: The synthesis of polymers with defined end-groups // *Polymer.* 2005. V. 46. P. 8458–8468. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.12.061>
- [22] Мономеры: сб. статей. Ч. 1 / Под ред. В. В. Коршака. М.: ИЛ, 1951. С. 138.
- [23] *Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители. М.: ИЛ, 1958. С. 267–389 [*Weissberger A., Proskauer E., Riddick J., Toops E.* Organic Solvents. New York: Intersci. Publ., 1955].
- [24] *Madrugá E. L., Roman J. S., Benedi P.* High conversion polymerization of methyl methacrylate in the presence of n-dodecylmercaptan // *J. Appl. Polym. Sci.* 1990. V. 41. N 5–6. P. 1133–1140.
- [25] *Brandrup J., Immergut E. H., Grulke E. A.* Polymer Handbook. New York; Chichester; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley, 1999.