

А. А. Ляпков, В. Г. Бондалетов, Е. И. Мельник,
О. В. Стоянов

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ $TiCl_4$

Ключевые слова: катионная полимеризация, стирол, винилтолуол, инден, *a*-метилстирол, дициклопентадиен, тетрахлорид титана, термометрический метод, кинетика, химический сдвиг, корреляционные зависимости.

Выявлена зависимость между параметрами реакционной способности мономеров и электронной плотностью на β -атоме углерода двойной связи, оцениваемой по химическому сдвигу соответствующих протонов в ЯМР 1H -спектрах. На основании выявленной зависимости получены корреляционные уравнения, позволяющие для широкого ряда винильных мономеров, имеющих электронодонорные заместители у двойной связи, до проведения экспериментальных исследований оценить значения параметров их реакционной способности под действием $TiCl_4$.

Установленные корреляционные зависимости между параметрами реакционной способности мономеров (такими как константа скорости роста цепи, энтальпия и энергия активации полимеризации) и электронной плотностью на β -атоме углерода двойной связи, оцениваемой по химическому сдвигу соответствующих протонов в ЯМР 1H -спектрах, могут быть использованы в дальнейшем для выбора оптимальных условий получения нефтеполимерных смол на предприятиях нефтехимической промышленности.

Keywords: cationic polymerization, styrene, vinyltoluene, indene, *a*-methylstyrene, dicyclopentadiene, titanium tetrachloride, thermometric method, the kinetics, chemical shift, correlations.

A relationship between the parameters of the reactivity of the monomers and the electron density on β -carbon double bond, as assessed by appropriate chemical shift of the protons in 1H NMR spectra. Based on the detected correlation obtained according to the equation, allowing for a wide range of vinyl monomers having electron-donating substituents on the double bond to the experimental studies to evaluate the parameters of their reactivity under the action of $TiCl_4$.

Established correlations between the parameters of the reactivity of the monomers (such as growth rate constant circuit, the activation energy and enthalpy of polymerization), and the electron density on β -carbon double bond, as assessed by appropriate chemical shift of the protons in 1H NMR spectra can be used to further to select the optimum conditions for obtaining petroleum resins in the petrochemical industry.

Введение

Ведущая роль в мировом производстве мономеров принадлежит низшим олефинам – этилену и пропилену. Производство этилена в России составляет 3 млн. т/год и постоянно растёт [1]. Основным процессом для производства олефинов является термический пиролиз углеводородов. На установках пиролиза получают продукты, которые являются сырьем для производства пластических масс, синтетических смол, каучуков и синтетических волокон. Вместе с этиленом и пропиленом образуется значительное количество побочных продуктов, которые называются жидкими продуктами пиролиза (ЖПП). Для получения этилена и пропилена преимущественно используют бензин прямой перегонки нефти, а также углеводородные газы, этан, бензин-рафинат платформинга, газойль и другие тяжелые нефтяные фракции, которые требуют дополнительной подготовки. При получении этилена выход ЖПП при пиролизе нефти может достигать 20 % [2], а при пиролизе керосино-газойлевых фракций – 50 % [3]. ЖПП содержат ценные ароматические углеводороды (толуол, бензол, ксилол, стирол, винилтолуол, α -метилстирол, инден, нафталин и др.), алифатические углеводороды (изопрен, пиперилен и др.) и циклоалифатические углеводороды (циклопентадиен, дициклопентадиен и их гомологи).

Вследствие этого ЖПП нельзя рассматривать как отходы. Важной технологической задачей является их комплексное использование для получения ценных продуктов. Одним из таких важных продуктов являются нефтеполимерные смолы (НПС), которые нашли применение в изготовлении резиновых смесей, бумаги и клеев, древесноволокнистых плит, адсорбентов, депрессорных присадок, формовочных материалов для производства металлических отливок, лакокрасочных материалов [4–7]. Переработка ЖПП с получением НПС повышает технико-экономические показатели установок по переработке нефтяного сырья, повышает глубину переработки и снижает себестоимость основной продукции. Комплексное использование ЖПП позволяет снизить эксплуатационные расходы при производстве олефинов на 30...40 % [8].

Сырьем для синтеза НПС являются фракции, выделенные из продуктов пиролиза жидкого и газообразного нефтяного сырья, а также некоторые продукты каталитического и термического крекинга [4]. Фракция C_9 продуктов пиролиза бензина при ведении пропиленового режима содержит до 50 % полимеризующихся углеводородов. При более жестких условиях пиролиза их содержание может достигать 65 %. С утяжелением сырья пиролиза во фракции C_9 уменьшается содержание стирола, ДЦПД и

винилтолуолов и возрастает содержание α -метилстирола и индена [2, 9].

Благодаря тому, что НПС похожи на такие продукты, как инден-кумароновые, политерпеновые смолы и канифоль, они способны не только их заменять, но и улучшать свойства композиционных материалов. Так, по водоотталкивающим свойствам НПС превосходят канифоль и поэтому нашли применение в качестве клеящего компонента в целлюлозно-бумажной промышленности [10–15].

НПС, полученные из ЖПП, используются как пленкообразующие материалы и заменители дефицитных растительных масел в лакокрасочной промышленности [16, 17]. Также НПС широко используются как изоляционные и антикоррозийные покрытия [18–21].

Кроме того, НПС нашли применение как основа депрессорных присадок [22, 23] для снижения температуры застывания, улучшения реологических свойств высокопарафинистых нефтей и предотвращения процесса осадкообразования асфальтосодержащих парафинистых отложений при добыче, транспорте и хранении нефти. PR применяют в качестве стабилизаторов водомасляных эмульсий [24, 25]. В резинотехнической промышленности НПС используются в качестве эффективного мягчителя резиновых смесей [26]. Они могут применяться как пластификаторы и наполнители в полимерных композициях [27, 28]. Таким образом, НПС заменяют дефицитные и дорогостоящие природные компоненты.

Процесс получения НПС с помощью радикальной полимеризации получил в нашей стране широкое распространение [2, 9, 29–34], однако имеет ряд серьезных недостатков. За рубежом большинство видов НПС получают при помощи катионной полимеризации. Достоинствами катионной полимеризации является возможность проведения процесса при низких температурах (20...60 °С) и атмосферном давлении, невысокая стоимость катализатора и высокие скорости процесса (от 15 мин до 2 ч), более высокая суммарная конверсия мономеров (до 96,5 %), а выход НПС достигает 60...80 %. Параметры процесса зависят от используемой каталитической системы, которая должна обеспечить достижение максимально возможной конверсии мономеров и требуемых свойств продуктов [35–47].

Большинство известных металлоорганических соединений, имеющих связи металл-углерод типа σ - π , относятся к кислотам Льюиса. Эти соединения являются не только одними из наиболее эффективных инициаторов катионной полимеризации винильных мономеров, но и обладают общим каталитическим действием. Объяснить действие иницирующих систем на основе металлоорганических соединений очень трудно. Это вызвано сложностью их собственной структуры и действием примесей, которые часто содержатся в реакционной среде.

Основной процесс, протекающий при реакциях иницирования, заключается в

образовании активного центра. При взаимодействии винильного мономера с кислотами Льюиса, этот процесс разбивается на несколько равновесных стадий [48–52], которые связаны с образованием активных заряженных частиц и их противоионов. Далее происходит последующее присоединение заряженной пары к мономеру. Обычно начальная равновесная стадия является относительно медленной, в то время как последующая атака активного центра на мономер (иницирование) часто протекает быстро. Ее скорость близка к скорости роста цепи.

Мономеры винильного и циклического типов хорошо полимеризуются под действием металлоорганических кислот Льюиса.

Суммарной движущей силой реакции олефинов является уменьшение свободной энергии вследствие ликвидации ненасыщенности при образовании полимерных цепей. Термодинамическая движущая сила при полимеризации циклических мономеров вызвана снижением напряжения цикла при образовании линейных полимерных цепей.

Вклад в реакцию могут вносить в разное время как свободные катионные частицы, так и различные ионные пары (или более сильно агрегированные частицы), что зависит от природы растущего катиона и его противоиона, сольватирующей и диссоциирующей способности используемого в реакции растворителя и температуры.

Катионная полимеризация характеризуется классическими стадиями: иницирование, рост цепи, обрыв и передача цепи.

Наибольший интерес среди катализаторов ионной полимеризации представляют каталитические системы на основе галогенидов металлов. Олигомеризация с их использованием протекает в гомогенной среде. Это позволяет точно контролировать параметры процесса и, соответственно, получать продукты требуемого качества. Однако, ввиду сложности и многокомпонентности состава ЖПП, технология получения НПС при помощи катионной полимеризации находится на таком этапе своего развития, который не позволяет использовать оптимальные технологические параметры для ее осуществления. Кинетика и термодинамика этого процесса, определяющие основные параметры получения нефтеполимерных смол посредством катионной полимеризации под действием каталитических систем на основе галогенидов металлов, являются недостаточно изученными.

В связи с этим исследование поведения непредельных компонентов ЖПП путем изучения основных закономерностей гомо-, со- и терполимеризации индивидуальных мономеров, максимально характеризующих компонентный состав фракций ЖПП под действием $TiCl_4$, является актуальным и важным. Полученные данные позволяют оценить влияние состава ЖПП на товарные свойства НПС.

Экспериментальная часть

Дициклопентадиен (ACROS Organics).
Содержание основного вещества 95 %.

Инден (ТУ 6-09-3254-77) марки «Ч», $T_{кип} = 182,8 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 0,9966 \text{ г/см}^3$.

Стирол (ГОСТ 10003-90) марки «Ч», $T_{кип} = 145,2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 0,9096 \text{ г/см}^3$.

α -Метилстирол (ТУ 38.103679-89) марки «Ч», $T_{кип} = 164 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 0,91 \text{ г/см}^3$.

п-Винилтолуол (Fluka) $T_{кип} = 170 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 0,914 \text{ г/см}^3$.

Толуол (ГОСТ 5789-78) марки «ЧДА» сушили кипячением над металлическим натрием и непосредственно перед использованием перегоняли над алюмогидридом лития LiAlH_4 . Содержание влаги в толуоле не превышало 0,0001 вес. %. $T_{кип} = 110,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0,8669 \text{ г/см}^3$.

Хлороформ (ГОСТ 20015-88) очищенный, $T_{кип} = 61,15 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 1,478 \text{ г/см}^3$. Для очистки встряхивали с концентрированной серной кислотой, промывали водой, сушили над хлоридом кальция и непосредственно перед использованием перегоняли.

Тетрахлорид титана с содержанием основного вещества 99,9 % и плотностью $1,727 \text{ г/см}^3$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), использовали без дополнительной очистки.

Мономеры очищали от стабилизатора промывкой раствором NaOH (20 %), сушили над хлористым кальцием CaCl_2 и перегоняли при давлении $\sim 6,6 \text{ кПа}$.

Рабочие растворы тетрахлорида титана готовили разбавлением основного компонента абсолютным растворителем до необходимой концентрации. Все работы с тетрахлоридом титана проводили в боксе (M.Braun Labstar) с инертной атмосферой.

Регистрацию хромато-масс спектров проводили на приборе Trace DSQ (колонка BPX5, длина 25 м, внутренний диаметр 0,32 мм, температура испарения $260 \text{ }^\circ\text{C}$, скорость газа-носителя 1 мл/с, скорость нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$).

^1H ЯМР-спектры регистрировали с помощью ЯМР-Фурье спектрометра Bruker AVANCE AV 300 с рабочей частотой 300 МГц. Внутренний стандарт – ГМДС.

Рентгенофлуоресцентный анализ полученных олигомеров проводили на приборе QUANT'X.

Обсуждение результатов

Для изучения кинетики процесса был использован термометрический метод, поскольку при проведении реакции в адиабатических условиях при небольшом перепаде температур термометрическая кривая является одновременно и кинетической кривой [53].

Реактором полимеризации являлся стеклянный сосуд Дьюара объемом 100 мл, снабженный перемешивающим устройством. Регистрацию температуры во времени производили цифровым термометром. Чувствительным элементом датчика являлся миниатюрный пленочный платиновый термометр сопротивления на керамической подложке, помещенный в тонкостенный

чехол из нержавеющей стали. Электронный термометр имеет цифровой интерфейс для связи с ПЭВМ и соответствующее программное обеспечение, позволяющее производить непрерывную запись термометрических кривых [54].

Полимеризацию мономеров проводили последовательным добавлением диэтилалюминийхлорида в раствор мономера в толуоле. Затем, после стабилизации температурного режима в адиабатическом реакторе, добавляли тетрахлорид титана.

Термометрическая кривая фиксировалась от начала добавления компонентов в реактор до окончания реакции дезактивации.

Полимеризация имела первый порядок относительно мономера и протекала до установления равновесия или до полного отсутствия мономера (конец реакции определялся по прекращению выделения тепла в адиабатическом реакторе).

Для перехода от шкалы «Температура – Время» (рис. 1) к шкале «Концентрация – Время» (рис. 2) использовали формулу вида [55, 56].

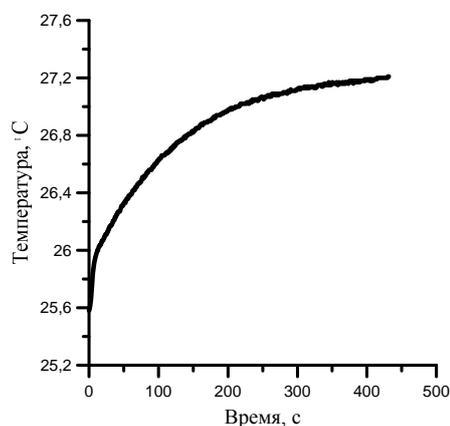


Рис. 1 – Термометрическая кривая полимеризации стирола (1,03 моль/л) под действием TiCl_4 ($2,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в растворе в толуоле

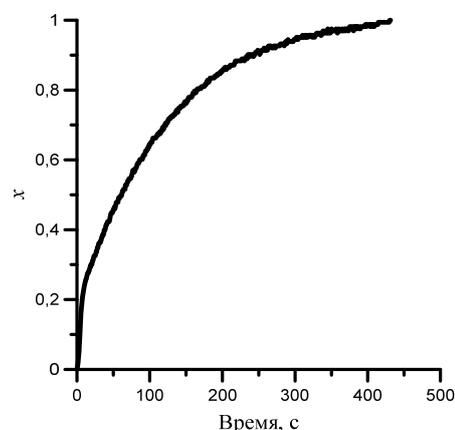


Рис. 2 – Кинетическая кривая полимеризации стирола (1,03 моль/л) под действием TiCl_4 ($2,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в растворе в толуоле

Ввиду большого избытка мономера по отношению к катализатору предполагается, что реакция имеет псевдопервый порядок относительно мономера [57, 58]. Вследствие этого для расчета наблюдаемой константы скорости полимеризации использовали полулогарифмическую кинетическую кривую (рис. 3) [58].

После добавления компонентов каталитической системы в раствор мономера наблюдается резкий подъем температуры, который связан с большим выделением тепла в результате пересольватации. Этот факт отражается на кинетической кривой в виде начального участка, имеющего более крутой наклон (рис. 3), чем у основной части кривой (полимеризация).

По наклону прямолинейного участка полулогарифмической кривой были определены наблюдаемые константы скорости полимеризации неопределенных соединений ($\text{tg } \alpha$ на рис. 3).

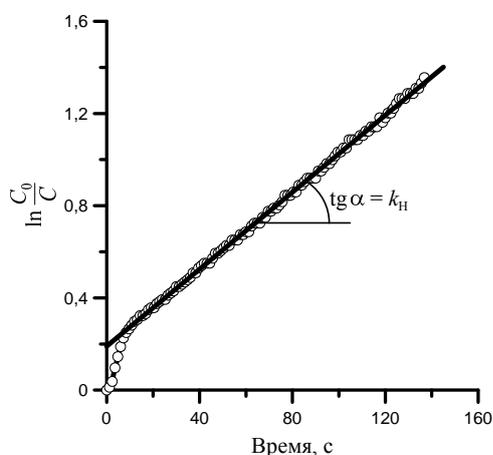


Рис. 3 – Полулогарифмическая кинетическая кривая полимеризации стирола (1,03 моль/л) под действием TiCl_4 ($2,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в растворе в толуоле

Подобной обработке подвергали все кинетические кривые, полученные в ходе эксперимента.

Выделение большого количества тепла при пересольватации TiCl_4 затрудняет интерпретацию начальных участков кривых полимеризации стирола, однако исследования, проведенные при низких концентрациях TiCl_4 , показали, что в системе происходит «медленное» иницирование, обусловленное равновесной стадией образования активных центров [59].

Активная частичка образуется за счет дальнейшей поляризации винильной связи мономера в сольватной оболочке TiCl_4 , вплоть до присоединения последнего по двойной связи с образованием соответствующих ионов (прямое иницирование). В пользу прямого присоединения TiCl_4 к мономеру свидетельствуют данные рентгенофлуоресцентного анализа образцов полимеров. На рис. 4 приведены соответствующие рентгенограммы, из которых следует, что в полимерах, полученных в этих условиях содержится небольшое количество хлорида титана в качестве концевых групп.

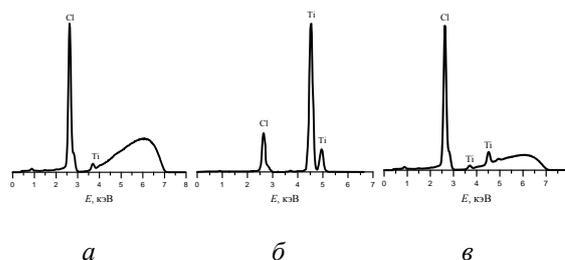


Рис. 4 – Рентгенофлуоресцентный спектры образцов олигомеров, полученных под действием TiCl_4 в растворе в толуоле: а) полистирола; б) ПДЦПД; в) полииндена

Однако соотношение интенсивности пиков Cl и Ti на рентгенограммах различно для олигомеров, полученных из различного сырья. Так, на рентгенограммах полистирола и полииндена (рис. 4, а и в) соотношение интенсивности пиков Cl и Ti может свидетельствовать в пользу присоединения избыточного хлора в основную цепь полимера или в ароматическое кольцо. Это предположение подтверждается данными ^1H ЯМР-спектроскопии, из которых следует наличие в структуре образующегося полистирола заместителя в орто-положении бензольного кольца (сигнал при 6,7 м.д.). На рентгенограмме ПДЦПД наоборот, интенсивность пика Ti превышает таковую у пика Cl (рис. 4, б), что может свидетельствовать об образовании на стадии иницирования структур, обедненных Cl, например сэндвич- и полусэндвич-комплексов циклопентадиена, который в небольшом количестве присутствует в мономере, с TiCl_4 [60–62].

Считается, что равновесие между свободными ионами и ионными парами в растворе будет приводить к изменению значений константы роста цепи k_p в зависимости от исходной концентрации мономера [63, 64]. Однако, из полученных данных видно, что основной вклад в значения k_p вносит лишь один из двух типов активных частиц. Мы считаем, что основным видом активных частиц в изучаемой системе являются контактные или сольватно разделенные ионные пары.

В результате проведенных кинетических исследований олигомеризации замещенных стирола, ДЦПД и индена построены зависимости наблюдаемых констант скорости реакций псевдопервого порядка от начальной концентрации TiCl_4 (рис. 5) и определены значения констант роста цепи на ионных парах, представленные в табл. 1.

Как видно из данных рис. 5 и табл. 1, активность компонентов фракции ЖПП возрастает в ряду: инден < дициклопентаден < стирол < α -метилстирол < винилтолуол.

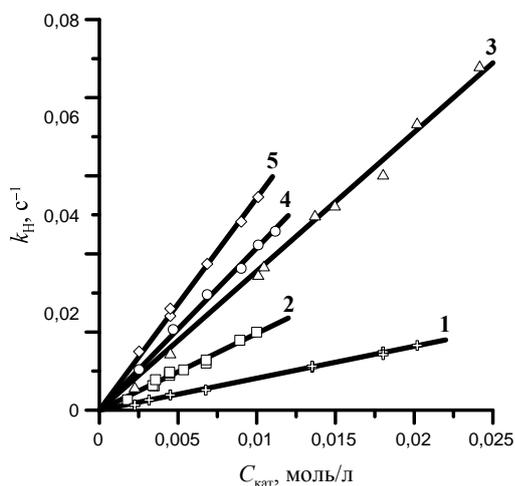


Рис. 5 – Зависимости наблюдаемой константы олигомеризации от начальной концентрации $TiCl_4$: 1 – инден, 2 – ДЦПД; 3 – стирол; 4 – α -метилстирол; 5 – винилтолуол

Наличие электронодонорного заместителя как у двойной связи (α -метилстирол), так и в бензольном кольце (винилтолуол) приводит к росту активности мономера в катионной полимеризации по сравнению с незамещенным стиролом. У гомологов стирола этот факт объясняется тем, что донорные заместители в α -положении двойной связи способствуют формированию частичного отрицательного заряда на β -атоме углерода, который вследствие этого, становится более активным в процессе катионной полимеризации. Наличие двух заместителей при двойной связи в индене делает реакционный центр менее полярным и стерически менее доступным, что приводит к резкому падению активности этого мономера в катионной полимеризации.

Таблица 1 – Значения k_p^\ddagger олигомеризации различных мономеров под действием $TiCl_4$

Компоненты фракции жидких продуктов пиролиза	k_p^\ddagger , л/(моль·с)	Коэффициент корреляции
Стирол	$7,10 \pm 0,20$	0,99
α -Метилстирол	$8,30 \pm 0,20$	0,99
Винилтолуол	$10,90 \pm 0,30$	0,99
Дициклопентадиен	$4,00 \pm 0,20$	0,99
Инден	$1,64 \pm 0,03$	0,99

Активность растущей частицы в катионной полимеризации винильных мономеров определяется эффективным зарядом на атоме углерода карбониевого иона, образующегося в процессе инициирования и роста цепи. В свою очередь величина эффективного заряда, а, следовательно, и активность растущей частицы, определяется структурой исходных мономеров.

Поскольку химические сдвиги в ЯМР-спектрах винильных соединений являются основной характеристикой и также зависят от структуры этих мономеров, то представляет определенный интерес сопоставить их с константой скорости роста цепи

олигомеризации, а сами химические сдвиги с расчетными значениями эффективного заряда соответствующего карбониевого иона. Такое сопоставление химических сдвигов в ЯМР 1H -спектрах винильных соединений с расчетными значениями эффективного заряда соответствующего карбониевого иона и величины химического сдвига протонов при β -атоме углерода винильной связи мономеров с логарифмом константы скорости роста приведены на рис. 6 и 7.

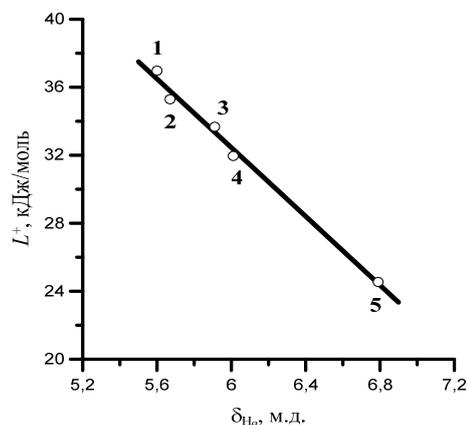


Рис. 6 – Связь энергий локализации карбониевого иона с химическим сдвигом протона у β -атома углерода двойной связи мономеров: 1 – винилтолуол; 2 – α -метилстирол; 3 – стирол; 4 – ДЦПД; 5 – инден

Выявлена обратно пропорциональная зависимость между расчетными значениями эффективного заряда соответствующего карбониевого иона и величиной химического сдвига протонов при β -атоме углерода винильной связи (коэффициент корреляции составил $> 0,99$).

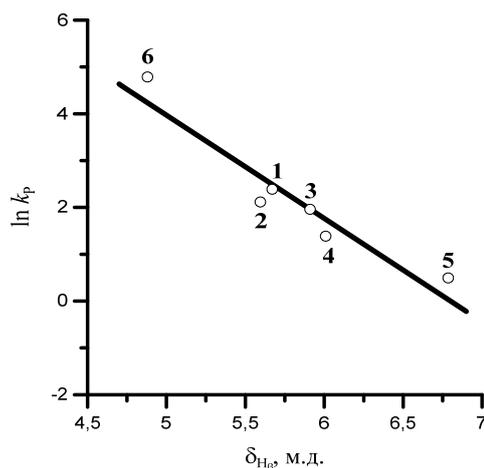


Рис. 7 – Зависимость $\ln k_p$ от химического сдвига протона у β -атома углерода двойной связи мономеров: а – олигомеризация под действием $TiCl_4$; б – олигомеризация под действием $Al(C_2H_5)_2Cl - TiCl_4$; 1 – винилтолуол; 2 – α -метилстирол; 3 – стирол; 4 – ДЦПД; 5 – инден; 6 – 9 – винилкарбазол

Все расчёты проведены с помощью GAMESS Interface программного пакета ChemBio 3D Ultra в приближении Gaussian 03 Revision D.01 [65] – RHF/6-31G(d,p), Solvet Model – РСМ. Основная стандартная процедура заключалась в полной оптимизации геометрии заданной структуры исходного мономера и соответствующего карбониевого иона, образующегося при разрыве двойной связи мономера.

Между величиной химического сдвига протонов при β -атоме углерода винильной связи мономеров и логарифмом константы скорости роста также существует обратно пропорциональная зависимость (рис. 7, коэффициент корреляции 0,97 для олигомеризации под действием $TiCl_4$).

Дополнительным подтверждением правильности полученных корреляций служат данные олигомеризации под действием $TiCl_4$ 9-винилкарбазола – мономера, который образует полимер исключительно по катионному механизму (точка б на прямой а рис. 7).

Выводы

Таким образом, из полученных зависимостей видно, что реакционная способность мономеров связана с их строением и определяется электронными эффектами заместителей в мономерах в катионной полимеризации. При катионной полимеризации под действием $TiCl_4$ изменение скорости, вызванное заместителями, пропорционально величине химического сдвига протонов при β -атоме углерода винильной связи мономеров.

Показано, что параметры реакционной способности мономеров, такие, как константа роста цепи, можно определить, воспользовавшись корреляционными соотношениями на основе химических сдвигов протонов при β -атоме углерода двойной связи в ЯМР 1H - спектрах винильных соединений. Главная ценность этих корреляций состоит в том, что они позволяют для широкого ряда винильных мономеров, имеющих электронодонорные заместители у двойной связи, до проведения экспериментальных исследований оценить значение константы роста цепи при олигомеризации под действием $TiCl_4$ и, тем самым, обосновать выбор условий проведения процесса.

Литература

1. О.Б. Брагинский. Мировая нефтехимическая промышленность. Наука, Москва, 2003. 556 с.
2. Ю.В. Думский, Б.И. Но, Г.М. Бутов. Химия и технология нефтеполимерных смол. Химия, Москва, 1999. 312 с.
3. Е.М. Варшавер, Л.В. Козодой, В.М. Костюченко, Р.Ц. Долуханов. Химия и технология топлив и масел, 3, 7–9 (1974).
4. В.С. Алиев, Н.Б. Альтман. Синтетические смолы из нефтяного сырья. Химия, Москва, 1965. 156 с.
5. А.Д. Беренц, А.Б. Воль-Эпштейн, Т.Н. Мухина, Г.Л. Аврех. Переработка жидких продуктов пиролиза. Химия, Москва, 1985. 216 с.
6. А.Д. Беренц, В.А. Меньшиков. Химическая промышленность, 5, 19–23 (1993).
7. K.V. Ermizin, V.G. Bondaletov, A.A. Lyapkov, L.I. Bondaletova, A.A. Troyan, E.I. Ionova, A.A. Manankova, V.N. Manzhai. Russian Journal of Applied Chemistry, **82**, 12, 2230–2236(2009).
8. А.В. Степанов. Производство низших олефинов. Наукова думка, Киев, 1978. 248 с.
9. Ю.В. Думский. Нефтеполимерные смолы. Химия, Москва, 1988. 312 с.
10. С.А.Пузырев, С.П.Кречетова, Е.М. Варшавер. В сб. Обзорная информация. Вып. 19, ВНИПИЭИлеспром, Москва, 1979. С. 1–24.
11. M.J. Zohuriaun-Mehr, H. Omidian. J. Macromol. Sci. Sciens, **40**, 1, 23–49 (2000).
12. В.В. Афанасьева, Е.Г. Полуйко, В.В. Лапин, В.А. Волков. Синтетические материалы для проклейки бумаги. Лесная промышленность, Москва, 1983. 38 с.
13. В.П. Риганов. В сб. Целлюлоза, бумага, картон. Вып. 15. ВНИПИЭИлеспром, Москва, 1977. С. 5.
14. С.А. Пузырев, С.П. Кречетова, И.Ю. Киселев, К.И. Власова. Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Состояние и перспективы развития технологии и оборудования целлюлозно-бумажной промышленности», 29 сентября – 01 октября 1981. Ленинград, 1982. С. 118.
15. М.К. Шахмурадов, З.Г. Сулейманова, С.М. Алиев, Зейналов Б.К. В сб. Синтез и превращение мономерных соединений. Баку, 1967. С. 193–198.
16. R.R. Ruthruff. Chem. Inds., 65, 11, 722–725 (1949).
17. Г.С. Сапунов, Д.Т. Багаутдинов, В.Г. Мухаметшин. Нефтепереработка и нефтехимия, 7, 78–79 (1976).
18. Э.А. Чеботаревский, О.И. Стеклов, В.В. Кулаков, А.Э. Чеботаревский. Защита металлов, 29, 5, 782–789 (1993).
19. Е.В. Бурдова, И.А. Старостина, А.Е. Заикин, А.Н. Чернов, О.В. Стоянов. Тезисы докладов 5-ой Всероссийской конференции молодых ученых. Саратов, 22–24 июня 2005. Научная книга, Саратов, 2005. С.118.
20. Ю.В. Думский, Г.Ф. Чередникова, Т.Ю. Лизунова, С.Ю. Думский, Т.В. Дочкина. Лакокрасочные материалы и их применение, 1-2, 52–54 (2008).
21. Л.И. Головкин, Л.Ю. Румянцев. Лакокрасочные материалы и их применение, 6, 14–15 (2002).
22. Пат. РФ 2285034 (2006).
23. Пат. РФ 2249674 (2005).
24. Пат. РФ 2313385 (2007).
25. Пат. РФ 2242500 (2004).
26. В.С. Андреева. Дисс. – канд. техн. наук, Харьков, 1973. 157 с.
27. А.А. Донцов, А.А. Канаузова, Т.В. Литвинова. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. Химия, Москва, 1986. 216 с.
28. Я.М. Билалов, М.Г. Шикаров, А.Д. Ибрагимов, И.Г. Моблаев. Азербайджанский химический журнал, 3, 83–88 (1987).
29. Ю.В. Думский, Г.М. Бутов, Ю.В. Попов, С.Ю. Думский, Г.Ф. Чередникова, Т.Ю. Лизунова. В сб. Полимерные композиционные материалы пониженной горючести: Тезисы докладов 5-ой Международной конференции. Волгоград, 1–2 октября, 2003. Политехник, Волгоград, 2003. С.30–31.
30. В.С. Алиев, Н.Б. Альтман, Л.В. Малина, Г.Е. Нестеренко. В сб. Синтез и превращение мономерных соединений. АН Азерб.ССР, Баку, 1967. С. 229–233.
31. З.Х. Гафарова, В.Н. Карасев, А.М. Баимбетов, Г.С. Сапунов. Нефтепереработка и нефтехимия, 10, 24–27 (1981).
32. Пат. Украина 2002129584 (2003).
33. Ю.Г. Мамедалиев, Г.М. Мамедалиев, С.М. Алиев, Ф.Д. Рзаева, В.М. Мархевка. Азербайджанский химический журнал, 1, 3–15 (1962).

34. Г.М. Мамедалиев, Р.Г. Исмаилов, А.А. Глазунов, А.А. Прохорова, С.М. Алиев, И.Г. Глезер, Н.Д. Власова, М.А. Ионина. *Химия и технология топлив и масел*, 2, 17–21 (1967).
35. H.P. Preuss. *Metal Finisch*, **61**, 7, 59–65 (1963).
36. J.K. Shogrock, J.H. Clark, K. Wilson, J. Chisem. *Org. Proc. Res. Dev.*, **5**, 249–253 (2001).
37. P.J. Rowley. *Paint Manufacture*, 12, 19–24 (1974).
38. Пат. Франция. 2659972 (1991).
39. D. Salari, A. Jodaei. *Iranian Polymer Journal*, **15**, 1, 55–64 (2006).
40. Y. Ivase. *Journal of Elastomers und Plastics*, **11**, 307–316 (1979).
41. Пат. Англ. 1392316 (1975).
42. J. Ralf. *Adhäsion*, **23**, 1, 5–8 (1979).
43. J. Ralf. *Coating*, **16**, 5, 143–147 (1983).
44. Пат. ГДР 301513 (1993).
45. Л.А. Потоловский, А.А. Атальян. *Азерб. нефт. хозяйство*, 4, 73–80(1936)..
46. Л.А. Потоловский. *Азерб. нефт. хозяйство*, 11, 46–51 (1936).
47. Л.А. Потоловский. *Известия Академии наук СССР*, 3, 609–615 (1938).
48. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. / Под ред. А. Дженкинса, А. Ледвиса. Мир, Москва, 1977. 645 с.
49. A. Martinez, F. Mijangos, L.M. León. *Eur. Polym. J.*, **22**, 3, 243–244 (1986).
50. G. Heublein. *Plaste und Kautsch.*, **28**, 7, 361–364 (1981).
51. G. Heublein. *J. Macromol. Sci.*, **A16**, 2, 563–577 (1981).
52. Реакции в полимерных системах / Под ред. С.С. Иванчева. Химия, Ленинград, 1987. 304 с.
53. Г.П. Гладышев, К.М. Гибов. Наука, Алма-Ата, 1968. 144 с.
54. Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов, Н.С. Шипилова. *Известия Томского политехнического университета*, **314**, 3, 100–105 (2009).
55. E.I. Ionova, A.A. Lyapkov, V.G. Bondaletov, L.I. Bondaletova, T.V. Petrenko. *Coke and Chemistry*, **52** 11, 496–500 (2009).
56. R. Vijayaraghavan, M. Surianarayanan, D.R. MacFarlane. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 1025–1028 (2007).
57. Ал.Ал. Берлин, С.А. Вольфсон. *Кинетический метод в синтезе полимеров*. Химия, Москва, 1973. 344 с.
58. J.E. Puskas, S.W. Chan, K.B. Mcauley, S. Shaikh, G. Kaszas. *J. Polym. Sci.*, **43**, 5394–5413 (2005).
59. Ю.М. Жоров. *Кинетика промышленных органических реакций*. Химия, Москва, 1989. 384 с.
60. M.D. Rausch. *Journal of Chemical Education*, **37**, 11, 568–578 (1960).
61. J. Pinkas, A. Lyčka, P. Sindelar, R. Gyepes, V. Varga, J. Kubišta, M. Horaček, K. Mach. *J. Mol. Catalysis. A: Chemical*, **257**, 14–25 (2006).
62. A. Munoz-Escalona, V. Cruz, N. Mena, S. Martinez, J. Martinez-Salazar. *Polymer*, **43**, 7017–7026 (2002).
63. J.M. Rooney. *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.*, 56, 47–56 (1977).
64. M. Rodrigues, L.M. León. *Eur. Polym. J.*, **19**, 7, 585–588 (1983).
65. F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Chichester, 1999. 429 p.

© **А. А. Ляпков** – канд. хим. наук, доцент кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, alexdes@tpu.ru; **В. Г. Бондалетов** – канд. хим. наук, доцент каф. технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, bondaletovVG@mail.ru; **Е. И. Мельник** – ассистент каф. технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, ionova@tpu.ru; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой технологии пластических масс факультета технологии, переработки и сертификации пластмасс и композитов, КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.

© **А. А. Lyapkov** – PhD. chemical. Associate Professor, Department of technology of organic substances and polymeric materials of the Institute of Natural Resources, National Research Tomsk Polytechnic University, alexdes@tpu.ru; **V. G. Bondaletov** – PhD. chemical. Associate Professor, Department of technology of organic substances and polymeric materials of the Institute of Natural Resources, National Research Tomsk Polytechnic University, bondaletovVG@mail.ru; **E. I. Melnik** – Assistant Professor, Department of Technology of organic substances and polymeric materials of the Institute of Natural Resources, National Research Tomsk Polytechnic University, ionova@tpu.ru; **O. V. Stoyanov** – Dr. Sci. Sciences, Professor, Head. Technology Department of the Faculty of plastics technology, processing and certification of plastics and composites, KNRTU, ov_stoyanov@mail.ru.