

УДК 665.658.2

ГИДРИРОВАНИЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ НА СУЛЬФИДНЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2018 г. Н. Н. Петрухина^{1,*}, Е. М. Захарян¹, С. А. Корчагина¹, М. В. Нагиева², А. Л. Максимов^{1,3}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

²Бакинский филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Баку, Азербайджан

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

*E-mail: n.petrukhina@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 23.05.2017 г.

Исследован процесс гидрирования нефтеполимерных смол (НПС) на промышленных сульфидных никель–вольфрамовых, кобальт–молибденовых и никель–молибденовых катализаторах НВС-А, ГО-15К, ГО-38, АГКД-400, АКМ и осерненном палладии МА-15. Установлены особенности изменения средней молекулярной массы (ММ) НПС при наличии и отсутствии в реакционной среде соединений серы. Максимальная степень гидрирования достигается в разбавленных растворах НПС концентрацией 10–20%; повышение температуры и давления процесса ведет к интенсификации реакций деструкции полимерных цепей. Набухание полимерных глобул в “хороших” растворителях (бензол, толуол) обеспечивают большую доступность полимерных цепей для активных центров катализатора, вследствие чего интенсифицируются реакции как гидрирования, так и термодеструкции. Проведение процесса без растворителя не обеспечивает достаточной степени гидрирования ароматических фрагментов вследствие высокой вязкости реакционной массы и возникающих высоких диффузионных ограничений.

Ключевые слова: гидрирование полимеров, гидрированная нефтеполимерная смола, светлая нефтеполимерная смола, сульфидный катализатор.

DOI: 10.7868/S0028242118010070

Нефтеполимерные смолы применяют в производстве лакокрасочных материалов, адгезивов, клеев-расплавов [1–3]. Их важные характеристики – температура размягчения, цвет и стабильность цвета при хранении, совместимость с полимерами, растворимость в органических растворителях. При применении НПС в качестве компонента клеевых композиций и лакокрасочных материалов, цвет имеет крайне важное значение. Получение светлых НПС возможно полимеризацией фракции пиролиза C_5 , ресурсы которой, однако, ограничены, либо гидрированием темных НПС [3–5], получаемых полимеризацией фракции C_9 , C_5 – C_9 тяжелой смолы пиролиза.

Как правило, в процессах гидрирования НПС используют никель–вольфрамовые [7–9] и никель–молибденовые сульфидные катализаторы [10] на оксиде алюминия, платину и палладий – на оксиде алюминия [11, 12] и активированном угле [5], никель на оксиде алюминия [10, 13]. При выборе носителя катализатора основное внимание уделяется размеру пор, поскольку для процессов гидрирования высокомолекулярных соединений характерно ограничение диффузии молекул в поры

катализатора, которое усиливается с увеличением ММ полимера [14]. Помимо выбора текстурных характеристик носителя, важная задача заключается в оптимизации термобарических условий, природы растворителя и концентрации раствора НПС с учетом влияния этих факторов на протекание реакций гидрирования и деструкции полимерных цепей.

Цель настоящей работы – изучение закономерностей процесса гидрирования НПС на промышленных сульфидных никель–вольфрамовых, никель- и кобальт–молибденовых катализаторах и осерненном палладии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья использовали НПС, имеющие следующие характеристики: цвет по иодной шкале 15 мг $I_2/100\text{ см}^3$, цвет по шкале Гарднера 6, температура стеклования 56 °С, содержание ароматических протонов по спектру ^1H ЯМР 12%, олефиновых – 4.9%; средневесовая ММ $M_w = 1190$, среднечисловая ММ $M_n = 614$, M_z – средняя ММ $M_z = 2540$.

Были исследованы промышленные катализаторы гидроочистки и гидрирования: НВС-А (никель–вольфрамовый сульфидный), ГО-15К (кобальт–молибденовый сульфидный) и АГКД-400 (никель–молибденовый сульфидный), ГО-38 (никель–молибденовый сульфидный) производства АО “Ангарский завод катализаторов и органического синтеза”, АКМ (кобальт–молибденовый сульфидный) производства ООО “Новокуйбышевский завод катализаторов”,

РК-242М (никель–молибденовый сульфидный) производства КНТ Групп, МА-15 (сульфид палладия на γ -оксиде алюминия) производства ЗАО “Редкинский катализаторный завод”. Катализаторы сульфидировали в автоклаве 10%-ным раствором диметилдисульфида (ДМДС) в *n*-гексадекане при начальном давлении водорода 20 атм и ступенчатом повышении температуры: 150 °С (1 ч) – 250 °С (1 ч) – 360 °С (5 ч).

Каталитические эксперименты проводили в стальном автоклаве емкостью 20 мл при интенсивном перемешивании. Варьировали температуру, давление, состав растворителя и содержание НПС в растворе. В автоклав загружали 3 г раствора НПС, сульфидирующий агент – ДМДС в расчете 2% S на сырье, и предварительно измельченный катализатор в расчете 2% Mo(W) на НПС или 0.2% Pd на НПС. Если не указано иное, использовали 40%-ный раствор НПС в циклогексане. Длительность экспериментов составляла 7 ч. Катализатор отделяли от раствора продукта центрифугированием, растворитель отгоняли в роторном испарителе при остаточном давлении 30 мм рт. ст. и температуре не выше 70 °С.

Цвет НПС определяли согласно ГОСТ 19266–79 по иодометрической шкале. Для анализа готовили 30%-ные растворы в циклогексане. Для сырья и некоторых образцов гидрированных НПС определяли стабильность цвета при ускоренном хранении на воздухе. Для этого образцы выдерживали в сушильном шкафу в среде воздуха при 175 °С в течение 5 ч [15, 16]. Определяли цвет до и после ускоренного хранения.

Степень гидрирования определяли методом ^1H ЯМР, широко используемым при исследовании гидрированных полимеров [17–19] и НПС [20, 21]. ^1H ЯМР-спектры высокого разрешения получали на ЯМР-спектрометре MSL-300 (Bruker) в растворах CDCl_3 при следующих условиях: частота 300.13 МГц; количество накоплений 40 при частотной развертке 8928 Гц (29.8 м.д.); $T = 24$ °С; 90° импульс 3 мкс.

Химические сдвиги считали от сигнала остаточных протонов хлороформа 7.27 м.д. по импульсной программе PAPS.PC с последующим Фурье-преобразованием. Степень гидрирования олефиновых и ароматических фрагментов вычисляли по формулам (1) и (2) [21, 22]:

$$\eta_{ol} = 1 - \frac{S_{ol}^{prod}}{S_{ol}^{feed}} \cdot 100, \quad (1)$$

$$\eta_{ar} = 1 - \frac{S_{ar}^{prod}}{S_{ar}^{feed}} \cdot 100, \quad (2)$$

где η_{ol} , η_{ar} – степень гидрирования соответственно олефиновых и ароматических фрагментов, %;

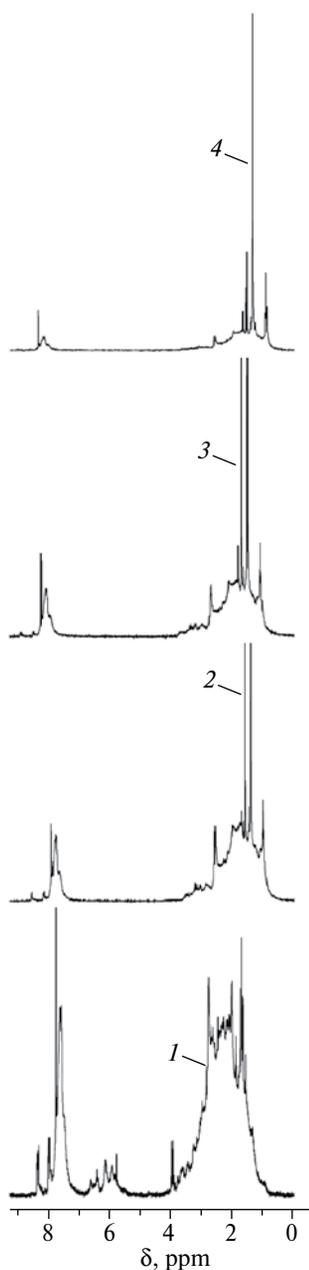


Рис. 1. ^1H ЯМР спектры сырья (1) и продуктов с разной степенью гидрирования олефиновых и ароматических фрагментов: 2 – 98 и 18%; 3 – 100 и 25%; 4 – 100 и 48%.

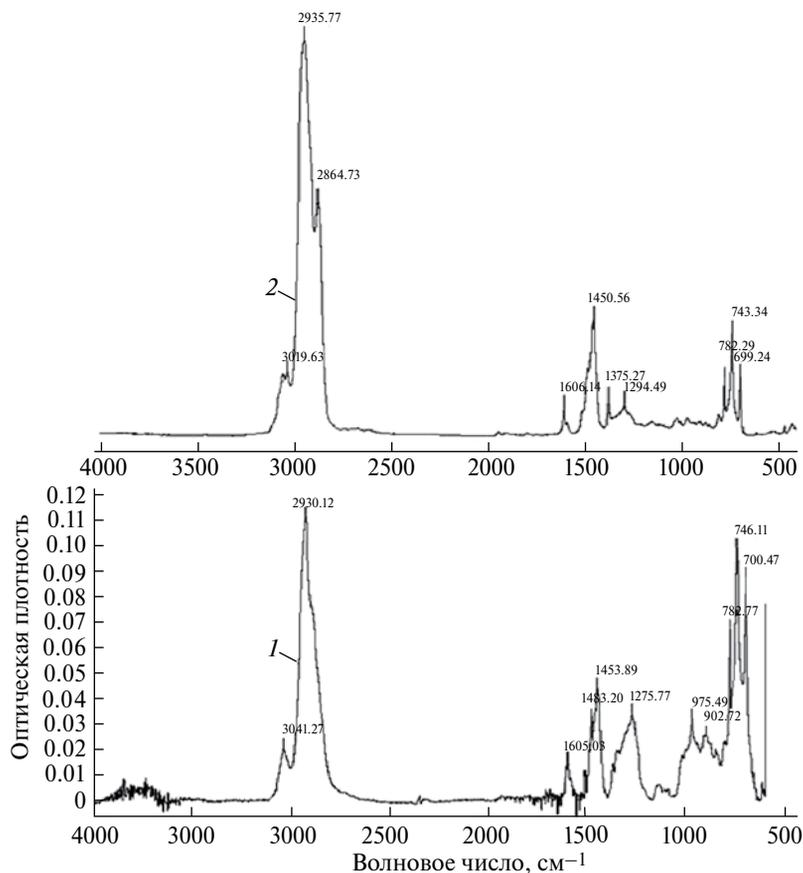


Рис. 2. ИК-спектры сырья (1) и продукта (2) со степенью гидрирования олефиновых и ароматических фрагментов 97 и 22%.

S_x^{prod} , S_x^{feed} – интегральная интенсивность сигнала в соответствующей области для продукта и сырья. Область олефиновых протонов соответствует 4.0–6.5 ppm, ароматических – 6.5–8.0 ppm, алифатических – 1.0–4.0 ppm.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) и среднюю ММ образцов определяли на гель-проникающем хроматографе Agilent PL-GPC220, снабженном колонкой Styrogel HR5E, в качестве элюента использовали тетрагидрофуран (ТГФ), скорость потока 1 мл/мин. По данным M_w , M_n , M_z вычисляли коэффициенты полидисперсности как отношения M_z/M_w , M_w/M_n .

ИК-спектры сырья снимали на ИК-микроскопе Nuregon 2000 (Bruker), присоединенном к вакуумному ИК-Фурье-спектрометру IFS66 V/s (метод НПВО, кристалл Ge, число сканов 50, разрешение 2 cm^{-1}). Регистрацию ИК спектров продуктов проводили на вакуумном ИК-Фурье спектрометре IFS-Bruker 66 v/s в режиме пропускания (30 сканов, разрешение 1 cm^{-1}).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика НПС с разной степенью гидрирования. Из сравнения спектров ^1H ЯМР сырья и продуктов (рис. 1) можно видеть, что с увеличением степени гидрирования уменьшается площадь пиков в области 4.0–6.5 ppm, отвечающей “олефиновым” протонам, и 6.5–8.0 ppm, отвечающей “ароматическим” протонам. При этом, соответственно, возрастает площадь пиков в области 1–4 ppm, что характерно для процесса гидрирования НПС [5, 20, 21].

ИК-спектры сырья и продукта гидрирования приведены на рис. 2. Как видно, продукт характеризуется меньшей интенсивностью поглощения в области 746 cm^{-1} (валентные колебания связи $\text{C}=\text{C}$ в ароматических кольцах) [2, 3], в области 700 cm^{-1} (деформационные колебания связи $\text{C}-\text{C}$ ароматических колец), 3040 cm^{-1} (валентные колебания $\text{C}-\text{H}$ в ароматических кольцах), в областях 1600, 902 cm^{-1} , также характерных для ароматических колец. После гидрирования увеличивается интенсивность полос поглощения 1453 cm^{-1} деформационные колебания связи $-\text{CH}_3$, 2930 cm^{-1} (валентные колебания связи $\text{C}-\text{H}$ в алифатических

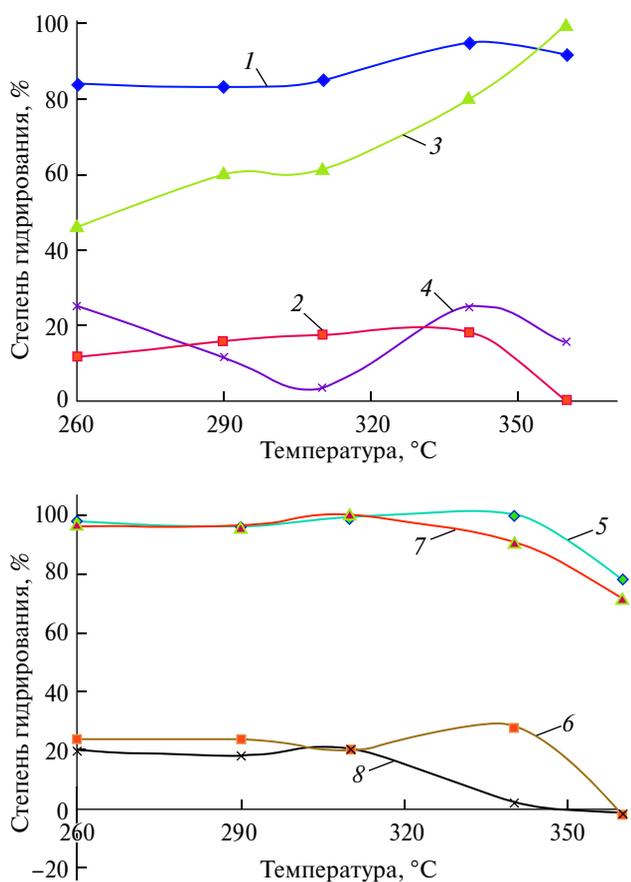


Рис. 3. Зависимость степени гидрирования олефиновых (1, 3, 5, 7) и ароматических (2, 4, 6, 8) фрагментов от температуры процесса гидрирования: 1, 2 – без катализатора; 3, 4 – без катализатора, в присутствии 2% элементной серы; 5, 6 – катализатор НВС-А; 7, 8 – катализатор ГО-15К (50 атм, 7 ч, 40%-ный раствор НПС в циклогексане).

структурах). Соотношение D_{2930}/D_{700} [21] в результате гидрирования увеличивается с 1.29 до 7.0, D_{1450}/D_{750} – с 0.4 до 1.05 вследствие повышения содержания алифатических фрагментов, что хорошо согласуется с данными ^1H ЯМР. Помимо этого следует отметить область 1700 см^{-1} , соответствующую карбонильным группам, различимую в спек-

ре сырья и отсутствующую в спектре продукта, что говорит о деструкции кислородсодержащих соединений в процессе гидрирования.

Как показали результаты экспериментов по ускоренному хранению, образцы НПС с высокой степенью гидрирования олефиновых фрагментов в меньшей степени подвержены потемнению при хранении, чем образцы с большим содержанием олефиновых фрагментов. В последнем случае ухудшение цвета может быть существенным (от 20 до 200 мг $\text{I}_2/100$ мл при содержании олефиновых протонов 3.6%). При этом в процессе ускоренного хранения на воздухе увеличения содержания олефиновых и ароматических протонов не происходит.

Влияние термобарических условий реакции. В отсутствие катализатора степень гидрирования достигает максимума при температуре $340\text{ }^\circ\text{C}$ и во всем исследованном диапазоне температур остается невысокой, в сравнении с каталитическими экспериментами (рис. 3). Степень гидрирования в присутствии катализатора также имеет максимум ($340\text{ }^\circ\text{C}$ для никель–вольфрамового НВС-А и $310\text{ }^\circ\text{C}$ для кобальт–молибденового катализатора ГО-15К). При температуре выше максимума помимо термодинамических ограничений гидрирования начинает в существенной степени протекать деструкция молекул, сопровождающаяся конденсацией ароматических колец, поэтому содержание ароматических протонов в продукте может превышать это значение для сырья, что находит отражение в существенном ухудшении цвета продукта вплоть до $1800\text{ мг I}_2/100\text{ мл}$ (табл. 1). Как видно из графиков зависимости средней ММ от температуры процесса (рис. 4), существенная термодеструкция начинает протекать при температуре выше $310\text{ }^\circ\text{C}$. При этом уменьшаются значения коэффициентов полидисперсности, что характерно для полимеров с широким ММР. При $360\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается небольшое увеличение средней ММ за счет протекания процессов рекомбинации радикалов и конденсации колец.

Таблица 1. Цвет продуктов, полученных при разной температуре гидрирования

Температура, $^\circ\text{C}$	Цвет, мг $\text{I}_2/100$ мл			
	без катализатора	без катализатора, в присутствии 2% элементной серы	НВС-А	ГО-15К
260	1600	1800	15	15
290	1600	1800	7	15
310	1600	1800	20	7
340	1600	1800	5	30
360	1600	1800	1800	1800

Условия реакции: 50 атм, 7 ч, 40%-ный раствор НПС в циклогексане.

Введение серы в отсутствие катализатора ведет к увеличению средней ММ, что видно из рис. 4. С одной стороны, уже при 159 °С образуются бирадикалы серы, которые взаимодействуют с молекулами полимера с образованием сероводорода и алкильных радикалов. Последние в свою очередь могут подвергаться деструкции, а образующиеся при этом олефины – взаимодействовать с сероводородом с образованием меркаптанов [23]. Указанное явление обеспечивает интенсификацию деструкции полимерных молекул и используется при термо- и гидродеполимеризации полимерных отходов [24, 25]. Однако с другой стороны, известен процесс полимеризации различных олигомеров в присутствии элементарной серы при температуре 180–200 °С с образованием полимеров, содержащих сульфидные мостики [26, 27]. Очевидно, в рассматриваемом случае гидрирования в присутствии элементарной серы протекают конкурирующие процессы полимеризации–деполимеризации, причем при температуре выше 310 °С последние преобладают, о чем свидетельствует снижение средней ММ (рис. 4).

В отсутствие серы максимум на кривой зависимости средней ММ от температуры реакции приходится на 340 °С, после чего она начинает снижаться вследствие интенсивной термодеструкции. Меньшая температура экстремума в присутствии серы обусловлена, очевидно, участием бирадикалов серы в процессе крекинга полимерных молекул.

Степень гидрирования незначительно увеличивается с давлением в исследованном интервале 20–60 атм (степень гидрирования изменяется в пределах 4%), при этом цвет продукта улучшается от 15 до 1 мг I₂/100 мл. В то же время, с увеличением давления заметно уменьшается средняя ММ и коэффициент полидисперсности (табл. 2), что характерно для процесса гидродеполимеризации полимеров – скорость реакции гидрокрекинга полимерных молекул возрастает с давлением водорода [28–31].

Влияние природы растворителя и концентрации раствора НПС. Важность применения для

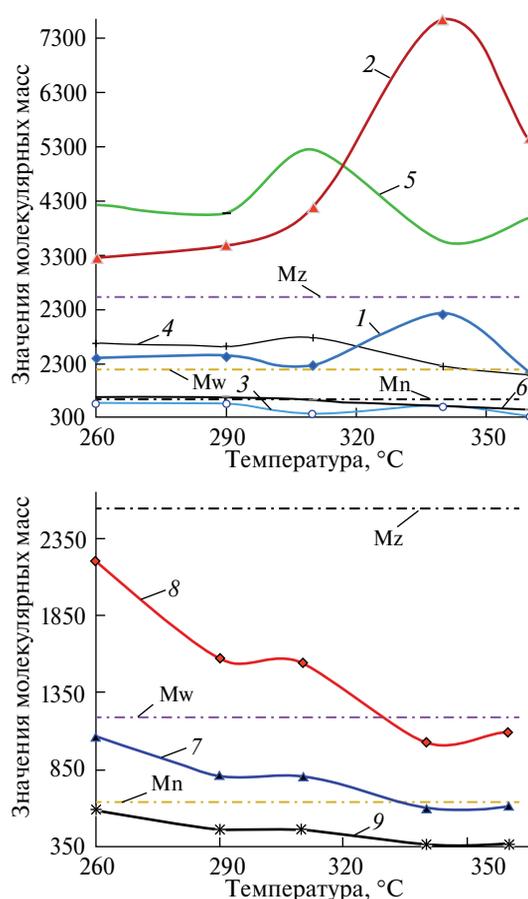


Рис. 4. Зависимость средней ММ от температуры процесса гидрирования: 1, 2, 3 – без катализатора, соответственно Mw, Mz и Mn; 4, 5, 6 – без катализатора, в присутствии 2% элементарной серы, соответственно Mw, Mz и Mn; 7, 8, 9 – катализатор НВС-А, соответственно Mw, Mz и Mn; горизонтальные линии – значения средней ММ сырья (50 атм, 7 ч, 40%-ный раствор НПС в циклогексане).

процессов гидрирования ВМС “хорошего” растворителя обусловлена влиянием взаимодействия в системе растворитель–полимер–катализатор для адсорбции–десорбции и, как следствие, осложнением десорбции молекул полимера с поверхности в “плохом” растворителе. При этом следует

Таблица 2. Зависимость средней ММ и коэффициентов полидисперсности продукта от давления процесса гидрирования*

Давление, атм	Mw	Mz	Mn	Mz/Mw	Mw/Mn
20	820	1796	388	2.19	2.11
30	837	1518	488	2.04	2.00
40	686	1404	343	2.20	2.00
50	775	1629	382	2.1	2.03
60	607	1140	337	1.88	1.8

* 290 °С, 7 ч, 40%-ный раствор НПС в циклогексане, катализатор ГО-38, ММ сырья: Mw = 1190, Mz = 2540, Mn = 641.

Таблица 3. Результаты гидрирования НПС в разных растворителях на нанесенных катализаторах*

Растворители	Цвет, мг I ₂ /100 мл	Степень гидрирования олефиновых фрагментов, %	Степень гидрирования ароматических фрагментов, %	Mw	Mz	Mn
Без растворителя	0.5	100	9.0	776	1574	358
<i>n</i> -Гептан	1200	100	1.0	866	1879	390
<i>n</i> -Гептан + бензол 1 : 1 (по массе)	800	97	23.8	746	1374	395
Циклогексан	1	93	19.7	775	1629	382
Циклогексан + бензол 1 : 1 (по массе)	0.25	100	16.0	725	1416	348
Бензол	0.25	100	24.0	725	1325	375
Толуол	2	100	29,4	702	1329	395

* 50 атм, 290 °С, 7 ч, 40%-ный раствор НПС в растворителе, катализатор ГО-38, ММ сырья: Mw = 1190, Mz = 2540, Mn = 641.

Таблица 4. Активность промышленных катализаторов в процессе гидрирования НПС*

Катализатор	Площадь поверхности БЭТ, м ² /г	Объем пор БДХ, см ³ /г	Средний размер пор, Å	Степень гидрирования, %	
				олефинов	ароматических фрагментов
НВС-А	77	0.14	63.1	96	24
АГКД-400	161	0.41	94.2	95	21
ГО-38	177	0.37	80.0	87	20
ГО-15К	193	0.39	82.9	97	18
АКМ	215	0.48	83.2	93	17
РК-242М	101	0.33	124.7	92	17

* 50 атм, 290 °С, 7 ч, 40%-ный раствор НПС в растворителе

учитывать растворимость не только исходного полимера, но и продукта гидрирования. В результате может протекать термодеструкция ВМС [32]. С другой стороны, следует учитывать конформационные превращения молекул ВМС в растворителях с высокой и низкой растворяющей способностью. В первых молекулы находятся в набухом состоянии и могут разворачиваться в цепочки, а в последних молекулы принимают форму компактных клубков. Как показано в табл. 3, природа растворителя несущественно влияет на среднюю ММ продукта. Использование растворителя с ограниченной растворяющей способностью по отношению к НПС (*n*-гептан) немного сдерживает деструкцию, вероятно по причине компактной конформации макромолекул. Ароматические фрагменты не гидрируются из-за невозможности диффузии молекул полимера в поры носителя, что выражается также в резком ухудшении цвета продукта до 1200 мг I₂/100 мл, однако наблюдается полная конверсия олефиновых фрагментов,

которые могут гидрироваться на активных центрах, расположенных в устьях пор [33].

Добавление бензола к *n*-гептану повышает конверсию ароматических фрагментов в циклогексановые, но цвет продукта остается темным – 800 мг I₂/100 мл. При этом интенсифицируется термодеструкция вследствие набухания полимера. Использование “хороших” растворителей – бензола и толуола – обеспечивает полную конверсию олефинов и относительно высокую степень гидрирования ароматических фрагментов, цвет продукта равен соответственно 0.25 и 2 мг I₂/100 мл. Набухание полимерных глобул и их разворачивание в “хороших” растворителях обеспечивают большую доступность фрагментов полимерных цепей для гидрирования на активных центрах катализатора, вследствие чего конверсия ароматических фрагментов повышается. Напротив, в “плохом” растворителе (*n*-гептан) или в его отсутствие ароматические фрагменты практически не гидрируются: стерические затруднения делают

недоступными для адсорбции части молекулы, находящиеся внутри клубков полимера. Доступность цепи полимера для реакции в “хороших” растворителях ведет к наибольшему снижению средней ММ. Проведение процесса без растворителя не обеспечивает достаточной степени гидрирования ароматических фрагментов вследствие высокой вязкости реакционной массы и, следовательно, диффузионных ограничений.

Диффузионные факторы при гидрировании полимеров включают массоперенос газ–жидкость, диффузию молекул полимера в растворе к поверхности катализатора, диффузию в поры катализатора. Увеличение скорости перемешивания не снимает ограничения диффузии молекул полимера в поры катализатора. В данном аспекте крайне важна концентрация полимера в растворителе, от которой зависит вязкость раствора [34].

Влияние концентрации растворителя на степень гидрирования и деструкцию макромолекул НПС изучали на примере циклогексана и катализатора ГО-38 (рис. 5). Как видно, при переходе от раствора концентрацией 10% к 20%-ному степень гидрирования ароматических фрагментов уменьшается почти в 2 раза, далее с увеличением концентрации наблюдается плавное снижение конверсии. Спектры ^1H ЯМР сырья и продуктов гидрирования в растворах концентрацией 30, 20 и 10% были приведены ранее на рис. 1. Степень гидрирования олефиновых фрагментов почти не зависит от концентрации, что в целом характерно для процессов гидрирования полимеров – диффузионные и конформационные ограничения в большей степени влияют на гидрирование ароматических фрагментов, чем двойных связей [33].

Продукт, полученный гидрированием в 10%-ном растворе, почти бесцветный (0.25 мг $\text{I}_2/100$ мл), гидрирование в растворах концентрацией не более 50% обеспечивает получение образцов с цветом 0.5 мг $\text{I}_2/100$ мл, дальнейшее увеличение концентрации ведет к ухудшению цвета до 30 мг $\text{I}_2/100$ мл.

Сравнение катализаторов. Среди исследованных промышленных катализаторов максимального значения конверсия ароматических фрагментов достигает на НВС-А (табл. 4). В целом, значительных различий в активности катализаторов не наблюдается, что можно связать с примерно одинаковыми текстурными характеристиками носителей – средний диаметр пор варьирует в пределах 63–125 Å.

Катализатор МА-15 – палладий на оксиде алюминия в осерненной форме – проявляет достаточно высокую активность в реакции гидрирования олефиновых фрагментов уже при 230 °С

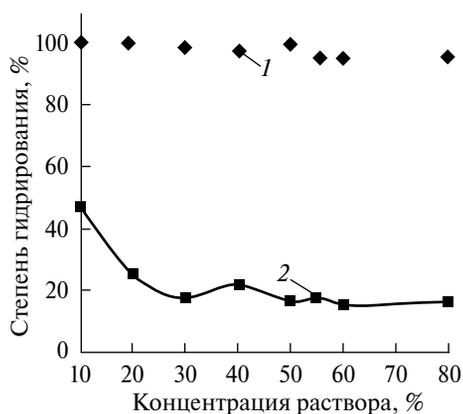


Рис. 5. Влияние концентрации раствора НПС в циклогексане на степень гидрирования – олефиновых (1) и ароматических (2) фрагментов (50 атм, 290 °С, 7 ч, катализатор ГО-38).

(конверсия олефиновых фрагментов 74%). При 290 °С конверсия олефинов достигает 97%, ароматических – 22%, цвет продукта – 1 мг $\text{I}_2/100$ мл. В целом, благодаря относительно высокой активности в гидрировании олефинов при низкой температуре данный катализатор возможно использовать в двухстадийных процессах гидрирования НПС. В данном случае в реакторе первой стадии размещен сульфидный катализатор, обеспечивающий очистку сырья от сернистых соединений, олефинов и диенов, что предотвращает дезактивацию и закоксовывание катализатора второй стадии – платины или палладия в металлической форме [35].

Таким образом, установлено, что процесс гидрирования НПС целесообразно проводить при низком (20–30 атм) давлении и температуре до 310 °С; в этих условиях ингибируются реакции гидрокрекинга полимерных молекул. Протеканию реакций как деструкции, так и гидрирования благоприятствует использование растворителей с высокой растворяющей способностью, что следует учитывать при выборе растворителя. Степень гидрирования ароматических фрагментов достигает максимальных значений (48%) в разбавленных растворах НПС (10 мас.%), тогда как степень гидрирования олефиновых фрагментов близка к 100% в широком интервале концентраций (10–80 мас.%), поскольку диффузионные и конформационные ограничения в большей степени влияют на гидрирование ароматических фрагментов, чем двойных связей. Введение в реакционную среду элементной серы обуславливает протекание процессов полимеризации (преимущественно до 310 °С), при температуре выше 310 °С растет доля продуктов деполимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (уникальный идентификатор прикладных научных исследований и экспериментальных разработок RFMEFI60716X0155).

В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования “Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М.: Химия, 1999. 312 с.
2. Mildenberg R., Zander M., Collin G. Hydrocarbon Resins. Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH, New York, VCH Publishers. Inc., 1997. 189 p.
3. Du Yeol Ryu, Jin Kon Kim // Polymer. 2000. V. 41. P. 5207.
4. Hentges S.G., Jagisch F.C., Smith E.F. // Patent US № 5656698. 2011.
5. Lewtas K., Luvinh Q., Peiffer D.G., Wright P.J., Ripet J.J., Macedo A.V. // Patent US № 5571867.
6. Kim J.K., Ryu D.Y., Lee K.H. // Polymer. 2000. V. 41. P. 5195.
7. Bossaert B., Malatesta A., Mourand J. // Patent EP № 0082726. 1986.
8. Malatesta A., Bossaert B., Mourand J. // Patent US № 4629766. 1986.
9. Vargas J.M., Barbee T.R., Yuan-Ju Chen. // Patent US. Application publication 2013/0184411.
10. Coca J., Rosal R., Diez F.V., Sastre H. // J. Chem. Tech. Biotechnol. 1992. V. 53. P. 365.
11. Yamakawa F. // Patent EP № 1552881.2009.
12. Yamakawa F., Kitamura T., Chinda T. // Patent US. Application publication 2005/0228143.
13. Webber W.O. // Patent US № 3432481. 1969.
14. Ness J.S., Brodil J.C., Bates F.S., Hahn S.F., Hucul D.A., Hillmyer M.A. // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 602.
15. Johnson C.B., Hentges S.G., Maroie S., Litz R.J. // Patent US № 5171793. 1992.
16. Macedo A.V., Haluska J.L. // Patent US № 6433104. 2002.
17. Piya-aretham P., Prasassarakich P., Rempel G.L. // J. of Mol Catalysis A: Chemical. 2013. V. 372. P. 151.
18. Kyung-Hwan Yoon, Seung Beom Park, Insook Park, Do Y. Yoon. // Bull. Korean Chem. Soc. 2011. V. 32. № 8. P. 3074.
19. Yin Liu, Zhenli Wei, Qinmin Pan, Rempel G.L. // Applied Catalysis A: General. 2013. V. 45. P. 62
20. Jun-Hyo Park, Won-Suk Kong, Sang-Hyun Lee, Jae Wook Lee, Ho Gyu Yoonb, Bun Yeoul Lee // Intern. J of Adhesion & Adhesives. 2016. V. 68. P. 326.
21. Sae-Ma N., Praserttham P., Panpranot J., Chaemchuen S., Dokjamp S., Suriye K., Rempel G.L. // J. of Applied Polymer Science. 2010. V. 117. P. 2862.
22. Okazaki T., Nagahara E., Keshi H. // Patent US № 6458902. 2002.
23. Shiro T., Kanno T., Aratani K., Katsura Y., Ikenaga N., Suzuki T. // Energy & Fuels. 2002. V. 16. P. 1314.
24. Chandrasiri J.A., Wilkie C.A. Effect of Some Tin and Sulfur Additives on the Thermal Degradation of Poly (methylmethacrylate) // In: Fire and Polymers II; Nelson, Gordon L.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1995.
25. Ibrahim M.M., Seehra M.S. // Energy & Fuels. 1997. V. 11. P. 926.
26. Chung W.J., Griebel J.J., Kim E.T., Yoon H., Simmonds A.G., Ji H.J., Dirlam P.T., Glass R.S., Wie J.J., Nguyen N.A., Guralnick B.W., Park J., Somogyi A., Theato P., Mackay M.E., Sung Y., Char K., Pyun J. // Nature Chemistry. 2013. V. 5. P. 518.
27. Griebel J.J., Glass R.S., Char K., Pyun J. // Progress in Polymer Science. 2016. V. 58. P. 90.
28. Fuentes-Ordonez E.G., Salbidegoitia J.A., Gonzalez-Marcos M.P., Gonzalez-Velasco J.R. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. № 42. P. 14798.
29. Shabtai J., Xiao X., Zmierczak W. // Energy & Fuels. 1997. V. 11. P. 76.
30. Zmierczak W., Xiao X., Shabtai J. // Fuel Processing Technology. 1996. V. 49. P. 31.
31. Ding W., Liang J., Anderson L.L. // Energy & Fuels. 1997. V. 11. P. 1219.
32. Gehlsen M.D., Weimann P.A., Bates F.S., Harville S., Mays J.W., Wignall G.D. // J. of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 1995. V. 33. P. 1527.
33. Chang J., Huang S. // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. P. 1220.
34. Xu D., Carbonell R.G., Kiserow D.J., Roberts G.W. // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. V. 42. P. 3509.
35. Lujun Y., Dahao J., Jiao X., Lei M., Xiaonian L. // China Petroleum Processing and Petrochemical Technology. 2012. V. 14. № 3. P. 83.