

УДК 547.313541.64

## ПОЛИОЛЕФИНОВЫЕ ПРОТИВОТУРБУЛЕНТНЫЕ ПРИСАДКИ (ОБЗОР)

© 2016 г. П. В. Ивченко<sup>1,\*</sup>, И. Э. Нифантьев<sup>1,2</sup>, А. В. Тавторкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

\*E-mail: inpv@org.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 03.02.2016 г.

Рассмотрены основные методы полимеризации высших  $\alpha$ -олефинов (гексена-1, октена-1, децена-1) с образованием высокомолекулярных продуктов, ключевые свойства поли- $\alpha$ -олефинов с точки зрения их использования в качестве противотурбулентных присадок (ПТП) в транспортировке нефти и нефтепродуктов, а также проблемы и перспективы производства этих важных функциональных материалов нефтехимии.

**Ключевые слова:**  $\alpha$ -олефины, полиолефины, противотурбулентные присадки.

DOI: 10.7868/S0028242116060058

В основе противотурбулентной активности, проявляемой полимерами, имеющими молекулярную массу в несколько млн дальтон, лежит явление, часто называемое в научной литературе по имени первооткрывателя – эффект Томса [1]. Именно Томс, исследуя раствор высокомолекулярного полиметилметакрилата в хлорбензоле, впервые обнаружил существенное (до 70%) увеличение скорости потока при неизменном градиенте давления и минимальном (единицы–десятки м.д.) содержании полимера. Физическая суть явления заключается в том, что в турбулентном потоке жидкости в пристенной области, на границе ламинарной и турбулентной зон, возникают пульсации давления высокой интенсивности, создающие дополнительное сопротивление; для маловязких жидкостей величина этой составляющей гидродинамического сопротивления может составлять до 80%). Макромолекулы полимера сглаживают пульсации давления в потоке, обратимо аккумулируя энергию за счет упругой деформации. Чем больше молярная масса  $M$  макромолекул (а, следовательно, чем больше их длина), тем больше энергии они могут аккумулировать, что приводит к увеличению эффективности присадки с ростом  $M$  полимера. Таким образом, при введении даже малых добавок (0.0001–0.01%) высокомолекулярных (несколько млн дальтон) полимеров уменьшаются турбулентность и гидравлическое сопротивление (рис. 1), снижаются энергетические потери при транспортировке.

Снижению гидродинамического сопротивления при добавлении ПТП посвящена обширная литература, в том числе ряд обзоров [2–4]. ПТП находят практическое применение в самых разных областях [5].

Настоящий обзор посвящен важной группе функциональных материалов нефтяной промышленности – полиолефиновым ПТП. Обеспечение энергоэффективного и безопасного транспорта углеводородов путем использования минимальных – в единицы и десятки м.д. – количеств этих, синтетически доступных добавок, является общей практикой для развитых стран, занятых добычей и транспортом нефти и нефтепродуктов. Лидирующие нефтесервисные компании (Conoco Phillips, Baker Hughes, Schlumberger) обеспечивают мировые потребности в различных типах ПТП, предназначенных для транспортировки сырых нефтей, светлых нефтепродуктов и, в последние годы, – тяжелых нефтей.

В транспорте нефти и нефтепродуктов широко применяются полиолефиновые ПТП, представляющие собой дисперсии или растворы полиолефинов, характеризующихся высокими молекулярными массами ( $M_w > 5 \times 10^6$ ). Впервые 35 лет назад полиолефиновая ПТП была испытана на практике компанией Trans Alaska Pipeline Systems (TAPS) в процессе эксплуатации Трансаляскинского нефтепровода диаметром 1.2 м. Положительный эффект от ее использования привел к тому, что ПТП стали широко применять с целью увеличения пропускной способности существующих

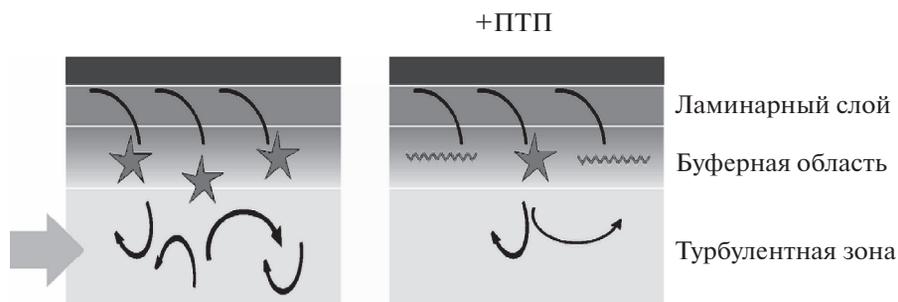


Рис. 1. Противотурбулентный эффект, возникающий при добавлении макромолекул в раствор.

щих трубопроводов, обеспечения пиковых нагрузок в сезонных поставках нефтепродуктов, а также в процессе нефтедобычи с целью повышения пропускной способности действующей трубной арматуры. В СССР первые испытания импортной ПТП (Сопосо) были проведены в 1985 г. В 1991 г. были изучены перспективы применения ПТП отечественной разработки [6] – присадка “Виол” Томского политехнического института; отечественная ПТП продемонстрировала при этом несомненный положительный эффект.

Несмотря на длительную историю производства и применения ПТП на основе  $\alpha$ -олефиновых полимеров, исследования в области их разработки

и получения по-прежнему актуальны. Настоящий обзор представляет собой обобщение ключевой информации по данной теме и содержит попытку анализа наиболее перспективных направлений для ее дальнейшего развития. Подбор литературы для данного обзора осуществлен запросами по ключевым словам и анализам ссылок с использованием систем SciFinder и Web of Science (hexene polymerization, octene polymerization, decene polymerization, drag reducing polymer, anti-turbulent), а также поиском в системе Espacenet (drag reducing, anti-turbulent). В обзоре отражены актуальные данные (публикации 2001–2015 гг.), а также ссылки на ключевые статьи и патенты, опубликованные ранее.

Ключевые слова	SciFinder	Web of Science	Espacenet
Hexene polymerization	4823	2354	–
Octene polymerization	2062	1189	–
Decene polymerization	605	344	–
Drag reducing polymer	1803	1265	260
Anti-turbulent	103	43	0

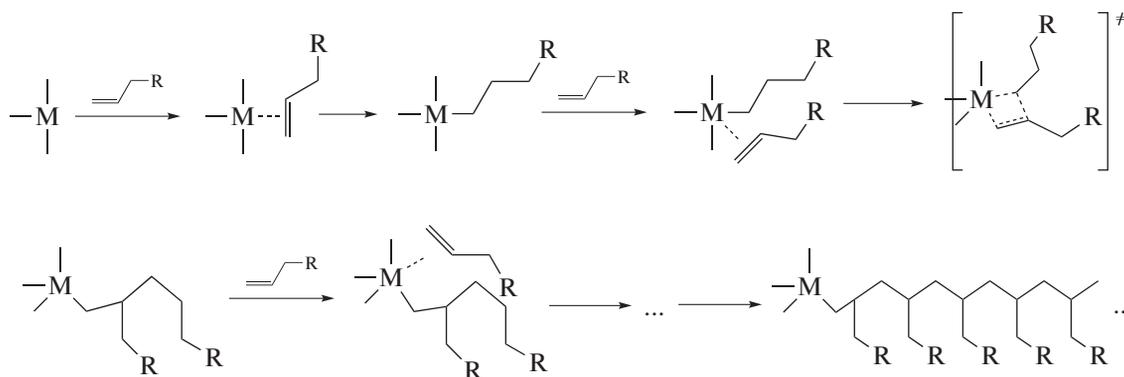
## СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИ- $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ

### Механизм реакции и микроструктура полимера.

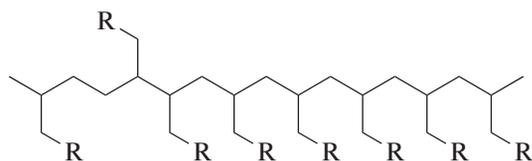
Методы синтеза поли- $\alpha$ -олефинов основаны на реакции координационной полимеризации. Катализаторы традиционно подразделяют на две большие группы: “моноцентровые” катализаторы (молекулы известной структуры, химические свойства которых в основном определяются природой металла и координированных лигандов, для этих систем характерна композиционная од-

нородность образующегося полимера), и катализаторы Циглера–Натты (системы на основе хлорида титана, параметры активности и композиционной однородности для которых достигаются присутствием “доноров” – добавок, избирательно взаимодействующих с разнотипными центрами гетерогенной каталитической системы).

Согласно общепринятой точки зрения [7], реакция координационной полимеризации протекает по следующей общей схеме, включающей последовательное 1,2-внедрение мономера:

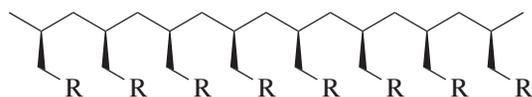


Очевидно, координационная полимеризация может протекать как регио- так и стереоселективно. Региоселективность процесса определяет последовательность заместителей в полимерной цепи, низкая региоселективность обусловлена процессами 2,1-внедрения мономера.



полимер, включающий фрагмент 2,1-внедрения

Стереоселективность определяет взаимную пространственную ориентацию заместителей. Полимер, заместители в котором однонаправлены, называют изотактическим.



Изотактический полимер

Микроструктура полимера в основном и определяет комплекс его свойств. Основным и наиболее информативным методом анализа микроструктуры является спектроскопия ЯМР высокого разрешения. Подробному рассмотрению спектров поли- $\alpha$ -олефинов посвящен ряд публикаций. В качестве “базовой” работы по спектроскопии ЯМР полиолефинов следует порекомендовать работу [8], в которой рассмотрены спектры ЯМР C5–C9 поли- $\alpha$ -олефинов. В работе [9] исследована микроструктура полигексена, полученного полимеризацией с использованием трех разных типов катализаторов. Такая поливариантность методов получения обеспечила весь спектр возможных вариантов дефектов микроструктуры полимера, которые были рассмотрены достаточно подробно. Фактически в сообщении [9] содержится подробная методика установления микроструктуры полигексена, полученного с использованием каталитической системы произвольного типа. Важным дополнением является выполненный в

работе [10] анализ концевых групп поли- $\alpha$ -олефинов с использованием спектроскопии ЯМР. Этот анализ позволяет сделать выводы об основных типах механизмов реакций потери цепи, которые реализуются в зависимости от типа выбранного катализатора и условий полимеризации. Эти данные, безусловно, также имеют принципиальное значение для синтеза высокомолекулярных поли- $\alpha$ -олефинов.

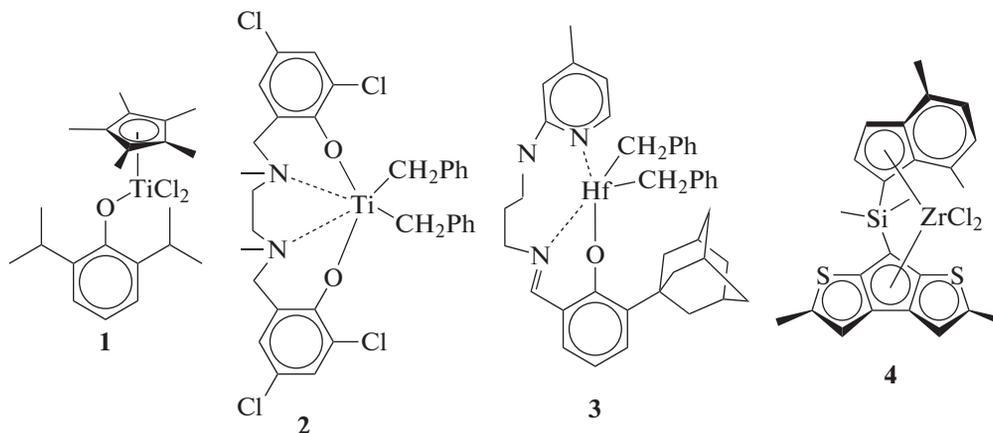
Наконец, в [11] выполнен подробный анализ использования спектров ЯМР высокого разрешения для установления микроструктуры полигексена, с учетом всех возможных типов реакций, протекающих на каталитическом центре. В работе [12] рассмотрены спектры полигексана, полученного с использованием металлоценовых катализаторов, и указано расположение сигнала C2 для 2,1-субъединицы (рис. 2).

**Использование одноцентровых катализаторов.** Полимеризации гексена-1 и, в меньшей степени, других высших  $\alpha$ -олефинов с использованием одноцентровых катализаторов на основе координационных соединений переходных металлов посвящено огромное количество публикаций, которые носят в основном теоретический характер. По всей видимости, это обусловлено в первую очередь удобством использования гексена-1 в качестве модельного соединения для исследований полимеризации терминальных олефинов, не требующих аппаратуры высокого давления и сложных систем для очистки мономера. Были изучены как металлоценовые, так и пост-металлоценовые каталитические системы. Использование C<sub>2</sub>-симметричных анса-цирконоценов позволяет получать полигексен (и другие поли- $\alpha$ -олефины), характеризующиеся высокой стереорегулярностью при низких температурах, а также региоспецифичностью, например [12]. Детальному исследованию механизма металлоценовой полимеризации гексена-1 посвящена работа [13], пост-металлоценовым катализаторам – ряд опубликованных в последние годы обзоров [14–17].

За редчайшими исключениями использование одноцентровых катализаторов не позволяет полу-

чать на основе 1-гексена и высших  $\alpha$ -олефинов полимеры с приемлемыми для использования в качестве ПТП характеристиками: “одноцентровые” полиолефины, как правило, характеризуются относительно небольшими  $M_w \sim 10^4$ – $10^5$ . Получение полигексена с  $M_w \sim 10^6$ , удалось с использованием полусэндвичевого комплекса титана **1** [18], а также бензильных комплексов титана **2** [19] и гаф-

ния **3** [20] с тетрадентатными лигандами. Получить высокомолекулярный полигексен с использованием металлоценов не удалось. Впрочем, в полимеризации высших  $\alpha$ -олефинов исследованы далеко не все известные металлоцены, и некоторые структурные типы, в частности, эффективный при получении полибутена *ansa*-комплекс с дитиофеноциклопентадиенильным лигандом **4** [21], представляется достаточно перспективным:



Полимеры, получающиеся с использованием одноцентровых катализаторов, характеризуются упорядоченной микроструктурой и низкой полидисперсностью. Если в ближайшее время удастся решить проблему низкой молекулярной массы, одноцентровые катализаторы окажутся вполне конкурентными системам, используемым в настоящее время в промышленном производстве полимерных основ полиолефиновых ПТП, – катализаторам Циглера–Натты.

#### Использование катализаторов Циглера–Натты.

Под катализаторами Циглера–Натты традиционно понимают системы, содержащие продукты восстановления и алкилирования галогенидов титана(IV). Первыми катализаторами координационной полимеризации были продукты взаи-

модействия  $TiCl_4$  с триалкилалюминием. Эксперименты по полимеризации гексена-1 с использованием системы  $TiCl_4$ /триизобутилалюминий (ТИБА) были проведены более полувека тому назад [22]. Их результатом было получение олигомеров гексена-1 и низкомолекулярного полигексена. Близкие результаты были получены и для системы  $TiCl_4/AlEt_3$  (низкая активность, образование полимера с  $M_w \leq 10^6$  [23]). Специфические требования к молекулярно-массовым характеристикам поли- $\alpha$ -олефинов, которые могут быть использованы для приготовления ПТП ( $M_n \geq 10^6$ , низкая полидисперсность) серьезно ограничивают круг каталитических систем Циглера–Натты, которые могут быть использованы в синтезе этих полимеров. Приемлемой эффективностью обладают системы на основе хлорида титана(III), а также некоторые титан-магниево катализаторы (ТМК).

*Хлорид титана(III)* долгое время применялся в промышленности в качестве катализатора полимеризации алкенов. В производстве полиэтилена и полипропилена в настоящее время он вытеснен новыми поколениями катализаторов Циглера–Натты (в основном, титан–магниевыми), а также моноцентровыми металлоценовыми катализаторами. Однако для получения высокомолекулярных поли- $\alpha$ -олефинов  $TiCl_3$  по-прежнему актуален. При использовании систем на основе  $TiCl_3$  принципиальную роль играет выбор алюминийорганического сокатализатора. Традиционно применяют диэтилалюминийхлорид  $Et_2AlCl$ ; использование этилалюминийсесквихлорида  $Et_3Al_2Cl_3$  вме-

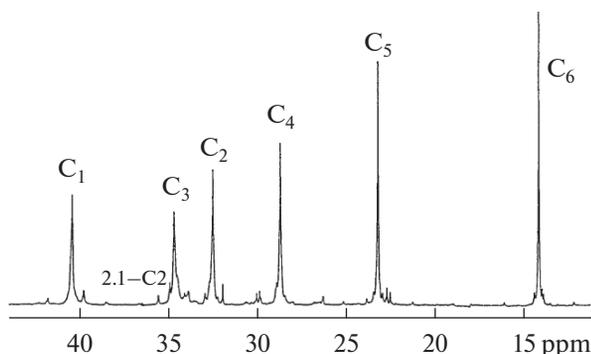


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^{13}C$  изотактического полигексена.

сто  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  в полимеризации октена-1 приводит к катастрофическому снижению активности катализатора, а также молекулярной массы образующегося полимера [24].

Установлено, что на поверхности  $\text{TiCl}_3$  существует как минимум два разнотипных каталитических центра, причем один из этих центров является более “открытым” и катализирует образование низкомолекулярных полимеров с низкой стереорегулярностью. Для подавления процесса образования низкомолекулярной фракции к каталитическим системам на основе  $\text{TiCl}_3$  прибавляют специальные донорные добавки (например, простые эфиры). В патентной литературе описано успешное применение систем на основе  $\text{TiCl}_3$  для получения высокомолекулярных поли- $\alpha$ -олефинов, в качестве алюминийорганического сокатализатора предлагается использовать диизобутилалюминийхлорид или  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ .

Первые успешные эксперименты по синтезу высокомолекулярных поли- $\alpha$ -олефинов были проведены уже в 80-е гг. прошлого века. Первый патент [25] (1981, Conoco Inc.) содержит в качестве примера описание полимеризации октена-1 в изобутане с использованием катализатора на основе  $\text{TiCl}_3$  (фактически  $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ , продукта восстановления тетрахлорида титана алюминием), активированного  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  в присутствии дибутилового эфира (“внешний” донор). Патент [26] также посвящен получению полиоктена, для концентраций  $\sim 10$  м.д. наблюдаемая величина снижения гидродинамического сопротивления (СГС) составила 30–47%. Было исследовано влияние структуры и пропорции донорной добавки – простого эфира  $\text{R}_2\text{O}$  – относительно  $\text{TiCl}_3$  на активность и свойства катализатора [27]. Показано, что получение полимера с высоким СГС [28] (до 50%) требует проведения начальной стадии полимеризации при низких температурах ( $-15^\circ\text{C}$ ), оптимум активности соответствует температуре  $5^\circ\text{C}$  (СГС  $< 40\%$ ), при комнатной температуре образуется полимер с СГС 20% (рис. 3).

Исследовано влияние использования фосфинов в качестве доноров [29], отмечено некоторое улучшение молекулярно-массовых характеристик катализатора, сопровождающееся закономерным падением производительности. Система на основе  $\text{TiCl}_3$  (активированного диамиловым эфиром в присутствии  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ) описана и в отечественном патенте [30], посвященном получению полигексена.

Примечательно, что в некоторых работах, например [6], для получения сополимеров октен-децен использовали  $\text{TiCl}_3/\text{Et}_2\text{AlCl}$  вообще без донорных добавок (однако СГС для полученного таким образом полимера не превышало 40%).

На примере пары октен-1/метил-10-ундеценоат было показано, что в отличие от моноцентровых

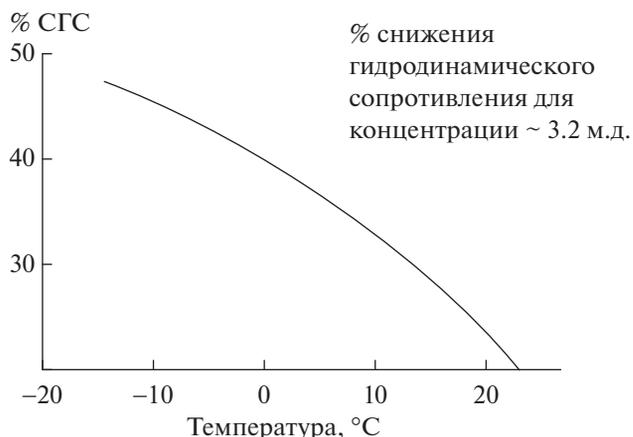


Рис. 3. Зависимость СГС от температуры начальной стадии полимеризации [28].

катализаторов полимеризации, системы на основе  $\text{TiCl}_3$  могут быть использованы и для синтеза высокомолекулярных сополимеров  $\alpha$ -олефинов с полярными мономерами, в частности, эфирами непредельных органических кислот [31].

Вместо  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  в качестве алюминийорганического активатора процесса полимеризации децена-1 в присутствии  $\text{TiCl}_3$  предложено использование *изо*- $\text{Bu}_2\text{AlCl}$  [32]. Полимеризацию проводили при  $-10^\circ\text{C}$  в течение суток без растворителя; полученный полимер обладал высокими характеристиками (СГС 55% для концентрации 7.4 м.д.). Та же каталитическая система была использована для получения двойных сополимеров октен/децен [33] и октен/стирол [34], а также тройного сополимера гексен/додецен/*трет*-бутилстирол [34]. СГС для полученных полимеров детально не исследовано, выводы об эффективности присадок на основе сополимеров сделаны на основании теста по горячему фильтрованию для растворов концентрацией 30 м.д.

Образование высокомолекулярных поли- $\alpha$ -олефинов (особенно при пониженных температурах) сопровождается резким увеличением вязкости реакционной смеси, в связи с чем возникла задача приготовления относительно стабильных дисперсий катализатора. В качестве одного из методов решения этой задачи было предложено [35] приготовление катализатора на основе  $\text{TiCl}_3/\text{R}_2\text{AlCl}$  в присутствии полиэтиленсилоксана. В российском патенте [36] описана оптимизация процесса получения полиоктена-1 путем проведения преполимеризации в присутствии  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ , обеспечивающей переход микрочастиц  $\text{TiCl}_3$  в стабильное коллоидное состояние, и затем полимеризации в среде жидкого мономера в течение длительного времени без перемешивания. Таким образом, достигается высокая глубина конверсии мономера и сохраняется структура молекул полимера (так

как при перемешивании вязких растворов более чем вероятно фрагментация макромолекул с частичной потерей активности ПТП на основе этого полимера).

В патенте [37] описана технология получения сополимера гексен/додецен в присутствии Al-активированного  $TiCl_3$  и смеси  $Et_2AlCl$  с  $Et_2AlOEt$  в качестве активаторов. Донорная добавка – дибутиловый эфир. С использованием специального реактора процесс проводили без растворителя при постоянной температуре  $-1^\circ C$ , достигая конверсии 87% в течение 20 ч, получая полимер с высокими характеристиками (СГС до 60% для раствора с концентрацией 0.25 м.д. в гексане).

Патент [38] посвящен оптимизации процесса получения полиолефиновых ПТП с использованием катализатора на основе  $TiCl_3$  введением несопряженного диена (гексадиен-1,5) на стадии активации катализатора  $Et_2AlCl$ , а также добавлением минимальных количеств несопряженного диена в мономер. Для полученного полимера отмечено увеличение стабильности, сохранения СГС во времени. Наблюдаемый эффект авторы объясняют увеличением “разветвленности” полимера.

**Титан–магниево катализаторы.** Близость кристаллических решеток хлорида титана(III) и хлорида магния позволила разработать в 80-е гг. 20 в. эффективные каталитические системы, основой которых является мелкодисперсный  $MgCl_2$ , включающий фрагменты хлорида титана. Титан–магниево катализаторы (ТМК) по своей структуре неоднородны, содержат разнотипные реакционные центры. Использование ТМК без донорных добавок приводит к получению полиолефинов, характеризующихся очень высокой полидисперсностью. В общем случае титан–магниево катализаторы Циглера–Натты демонстрируют более высокую по сравнению с  $TiCl_3$  производительность, однако синтез высокомолекулярных, стереорегулярных полиолефинов требует использования донорных добавок различной структуры. Доноры закономерно снижают производительность катализатора, но в то же время блокируют активные центры, катализирующие образование низкомолекулярных, нерегулярных фракций.

ТМК могут быть приготовлены с использованием нескольких основных методов:

- взаимодействие мелкодисперсного  $MgCl_2$  с  $TiCl_4$ . Такие системы характеризуются нерегулярной структурой, низкой производительностью и в настоящее время практически не используются;
- взаимодействие сольватов, образованных  $MgCl_2$  и алифатическими спиртами, с  $TiCl_4$  (так называемая “кристаллизационная” схема). При этом образуются мелкокристаллические фазы  $MgCl_2$  с относительно регулярной структурой, на поверхности которых адсорбирован хлорид титана. Восстановление последнего до каталитически

активной формы происходит при добавлении алюминийорганического активатора;

- взаимодействие алколюлятов магния (этилат, этилгексилат) с  $TiCl_4$ . Алколюлят магния готовят либо взаимодействием магния со спиртом (в этом случае он содержит заметное количество сольватного  $ROH$ ), либо алколюлизом реактива Гриньяра. Модификация метода – использование в реакции с  $RMgX$  ортосиликатов вместо спиртов [39];

- взаимодействие реактивов Гриньяра с  $TiCl_4$  [40]. Получаемый таким методом катализатор характеризуется умеренной активностью и высокой полидисперсностью частиц. Модификация метода – взаимодействие магния без растворителя или в среде алифатического растворителя с алкилгалогенидом, содержащим  $TiCl_4$  [41]. Полученный *in situ* взаимодействием  $BuCl$  с магнием в присутствии  $TiCl_4$  катализатор демонстрирует достаточно высокую активность в полимеризации гексена-1. На активность катализатора самое непосредственное влияние оказывает природа алюминийорганического активатора: активность минимальна при использовании  $Et_2AlCl$ , а в ряду  $R_3Al$  оптимальным является использование ТИБА: при  $40^\circ C$  и соотношении  $Al/Ti = 25$ , мономер/ $Ti = 1000$  и концентрации мономера  $\sim 1M$  достигается конверсия 75% ( $675 \text{ г/г}_{Ti}$ , ч) с образованием полимера, имеющего  $M_w = 623\ 000$ .

Белорусскими химиками [42] было выполнено важное сравнительное исследование четырех видов титан–магниево катализаторов: **A**, синтезированного *in situ* с использованием реактива Гриньяра (донор – дибутилфталат), полученных по “кристаллизационной” схеме из комплекса  $MgCl_2$  с 2-метилпентанолом-2, **B** (донор – дибутилфталат) и **C** (донор – этилбензоат), а также полученного из мелкодисперсного некристаллизованного  $MgCl_2$  (**D**).

Результаты полимеризационных тестов этих каталитических систем (1M раствор *n*-гексена в алифатическом растворителе,  $40^\circ C$ , 2 ч), показали, что максимальную производительность (конверсия более 80%) демонстрирует каталитическая система **A**, однако  $M_w$  образующегося полимера не превышает  $3 \times 10^5$ . В то же время система **B** катализирует образование высокомолекулярного полигексена при двукратном снижении производительности (конверсия 30–40% и  $M_n$  до  $2 \times 10^6$ ). Следует отметить положительный эффект от замены активатора ТИБА – на продукт его частичного гидролиза (*изо*- $Bu_2Al$ ) $_2O$ . Результаты тестов различных систем суммированы в табл.1

Также было изучено влияние добавления внешнего донора (этилбензоата) на поведение каталитических систем. Это влияние оказалось слабым для каталитической системы **B** (что, в общем, неудивительно: этилбензоат является не са-

**Таблица 1.** Результаты полимер-тестов титан–магниевого катализатора различных типов (1М гексен-1; 40°C; 2 ч; [Ti]  $7.7 \times 10^{-3}$  (A),  $2 \times 10^{-2}$  (B),  $\times 10^{-2}$  (C); [Al]/[Ti] 35 (A), 15 (B и D), 5 (C) [42])

Катализатор	Акт., г/ (г <sub>PH</sub> ч)	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$	Индекс изотактичности, mmmm, %
A/Et <sub>3</sub> Al	97.9	85.3	4.2	5.9	6.6	43
A/ <i>изо</i> -Bu <sub>3</sub> Al	97.8	84.0	7.3	11.4	4.4	55
A/( <i>изо</i> -Bu <sub>2</sub> Al) <sub>2</sub> O	97.6	84.0	30.2	34.4	3.02	43
A/AlMg(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>5</sub>	56.9	49.2	97.7	32.7	4.0	52
B/Et <sub>3</sub> Al	10.5	24.9	19.1	20.6	5.15	55
B/ <i>изо</i> -Bu <sub>3</sub> Al	19.5	45.7	132.4	40.0	3.32	67
B/( <i>изо</i> -Bu <sub>2</sub> Al) <sub>2</sub> O	11.7	28.1	208.9	77.3	3.10	50
B/AlMg(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>5</sub>	0.7	1.7	75.5	–	–	–
C/Et <sub>3</sub> Al	6.4	29.7	10.4	10.8	2.79	56
C/ <i>изо</i> -Bu <sub>3</sub> Al	16.3	72.9	29.4	–	–	65
C/AlMg(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>5</sub>	0.6	4.0	99.1	23.5	2.3	–
D/ <i>изо</i> -Bu <sub>3</sub> Al	13.3	15.1	–	107.4	2.17	–

мым лучшим выбором внешнего донора для фталатных титан–магниевого катализатора). Принципиально важно то, что внешний донор – этилбензоат – оказывал негативное влияние на катализатор А, снижая его производительность и, что самое существенное, *снижая молекулярную массу и изотактический индекс получаемого полигексена*.

Объективная ценность работы [42] заключается в том, что ее авторами изучена микроструктура полигексена с точки зрения изотактичности полимера. Установлено, что полимер является изотактическим, однако индекс изотактичности (число изотактических пентад, устанавливаемое анализом спектров <sup>13</sup>C ЯМР) не превышает 70%.

Сравнительные исследования влияния добавки NaCl к хлориду магния, использовавшегося в качестве основы для приготовления титан–магниевого катализатора с внутренним донором (дибутилфталат) [43] позволили получить интересный результат, касающийся полидисперсности полигексена (полимер-тест проводили в алифатическом растворителе в присутствии ТИБА).

В отсутствие NaCl образующийся продукт представляет собой смесь полимеров, образующихся на трех типах активных центров. Авторами [43] было установлено, что добавка NaCl блокирует один из центров, катализирующий образование низкомолекулярной фракции, что приводит к изменению вида кривой молекулярно-массового распределения ММР (рис. 4). Этот результат коррелировал с заметным (на 40%) снижением производительности катализатора при четырехкратном увеличении  $M_n$ .

Исследования в этом направлении были продолжены: в работе [44] изучали влияние добавки NaCl к хлориду магния на свойства титан–магниевого катализатора, используемого в полимеризации гексена-1 в присутствии триэтилалюминия (ТЭА). Результаты тщательно проведенных экспериментов противоречили данным, изложенным в работе [43] (активатор – ТИБА): было показано, что добавление NaCl приводит к снижению молекулярной массы и индекса изотактичности полимера с увеличением его полидисперсности.

Принципиальную разницу между ТЭА и ТИБА в полимеризации высших алкенов с использованием титан–магниевого катализатора иллюстрируют и результаты работы [45], посвященной исследованию полимеризации гексена-1 с использованием ТМК, разработанного в ИК СО РАН [46]. В качестве внутреннего донора при получении катализатора был использован дибутилфталат, в качестве внешнего донора был выбран пропильтриметоксисилан. Каталитические эксперименты проводили в среде гептана при 70°C, используя концентрацию катализатора 0.04 г/л и алюминийорганического активатора (ТЭА или ТИБА) 5–6 ммоль/л. Для 1М раствора мономера в присутствии ТЭА была достигнута 16% конверсия, ТИБА – 31%. В присутствии ТЭА образовывался относительно низкомолекулярный полимер с широким ММР ( $M_w \sim 300.000$ ,  $M_w/M_n$  16). Использование ТИБА позволило синтезировать полигексен, характеризующийся  $M_w$  2.100.000 и  $M_w/M_n$  3.1 (рис. 5). Распределение Флори для полученных полимеров приведено в табл. 2.

Разницу в химическом поведении ТЭА и ТИБА авторы объясняют меньшей склонностью по-

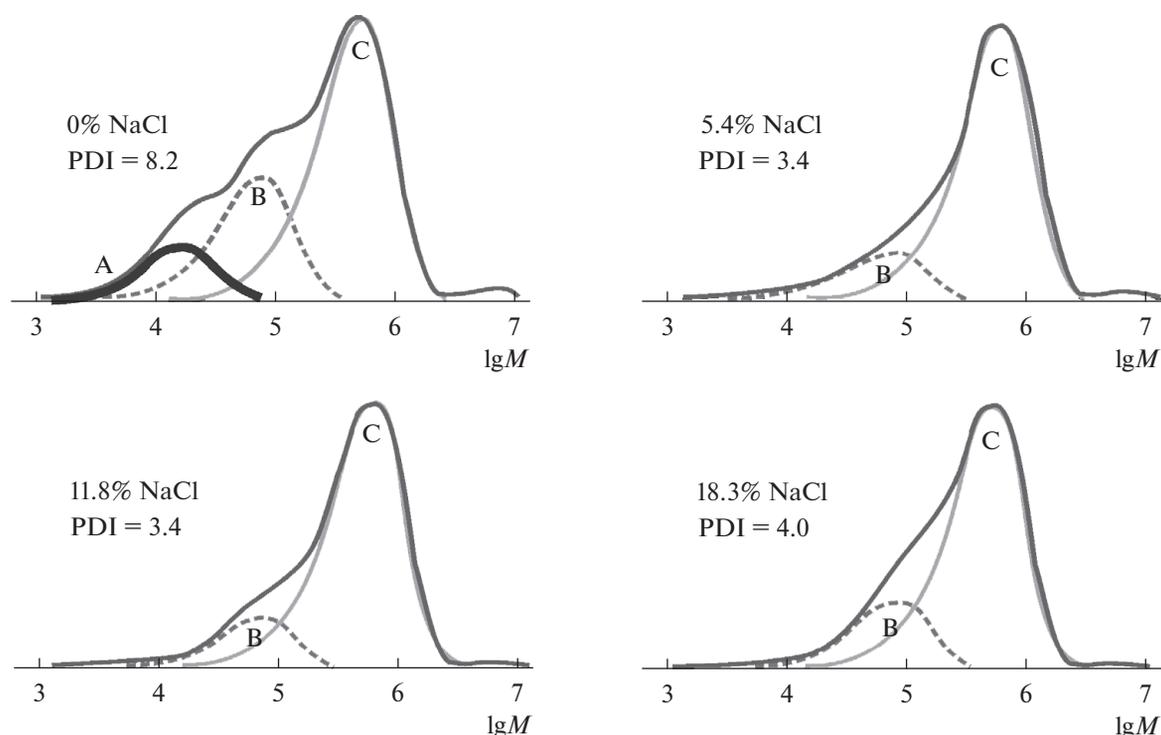


Рис. 4. Кривая ММР и формирующие ее компоненты (компоненты Флори) для образцов полигексена, полученных на титан–магниевого катализаторах с различным содержанием NaCl [43].

следнего к участию в реакциях переноса цепи. Также было исследовано влияние водорода на активность и молекулярную массу полимера, полученные результаты не отличаются от закономер-

ности, являющейся общей при каталитической полимеризации олефинов с использованием катализаторов Циглера–Натты (рост активности, снижение молекулярной массы). Примечательно влияние водорода на ММР распределение полимера при использовании ТЭА: наблюдается резкое снижение полидисперсности.

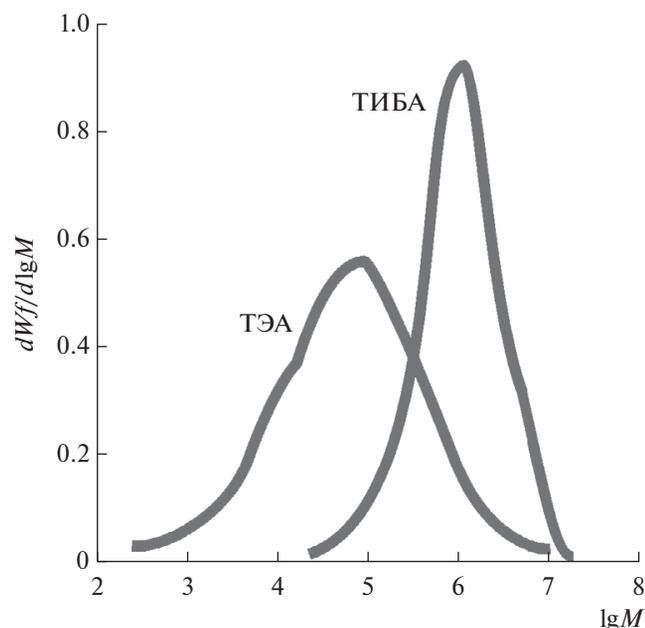


Рис. 5. Влияние  $AlR_3$  на полидисперсность и  $M$  полигексена [45].

Влиянию этилена на протекание полимеризации гексена-1 на титан–магниевого катализаторах посвящена работа [47]. Анализ результатов экспериментов, проведенных в системе  $MgCl_2/TiCl_4/AlEt_3$ , не содержащей добавок донора, позволил установить наличие в катализаторе четырех основных типов каталитических центров, и оценить относительную реакционную способность этих центров наряду с характеристиками образующихся на них полимеров. Было установлено, что в процессе гомополимеризации центры, катализирующие образование низкомолекулярного полимера с малой степенью стереорегулярности, претерпевают естественную дезактивацию за счет образования стабильных, “спящих” алкильных комплексов, образующихся по механизму 2,1-внедрения молекулы гексена-1. Введение этилена приводит к реактивации этих центров, в результате чего изменяется общая картина ММР для продуктов полимеризации: растет доля низкомолекулярного полимера (рис. 6).

Влияние этилена на производительность ТМК, содержащего внутренний донор, еще предстоит де-

тально изучить. Однако на основании данных [47] можно сделать предположение о том, что это влияние вряд ли окажется положительным с точки зрения увеличения молекулярной массы полимера (но не с точки зрения его микроструктуры).

Титан–магниевые катализаторы вот уже более 10 лет с успехом используются в синтезе поли- $\alpha$ -олефинов, используемых в качестве ПТП. Так, сольватный (полученный из комплекса  $MgCl_2(EtOH)_n$ ,  $n = 2-4$ ) ТМК, полученный в присутствии дибутилфталата (внутренний донор), нашел применение в полимеризации 1-гексена, 1-октена, 1-додецена в присутствии и в отсутствие небольших количеств 1,9-декадиена. В качестве активатора применяли ТИБА (25% в гептане), циклогексил-метил-диметоксисилан был использован в качестве внешнего донора. Стадию преполимеризации проводили при  $-10^\circ C$  (15 мин.), при достижении  $0^\circ C$  переносили в реактор полимеризации, процесс проводили 1 ч при  $10-15^\circ C$  как в углеводородном растворителе, так и в среде чистого мономера. Показано, что наилучшими характеристиками обладает полигексен-1, полученный в присутствии 1,9-декадиена [48].

Российский патент [39] посвящен использованию ТМК отечественной разработки, получаемого взаимодействием  $PhMgCl$  (синтез из хлорбензола с присутствием  $Bu_2O$ ) последовательно с тетраэтоксисиланом,  $TiCl_4$  и дибутилфталатом [46]. Полимеризацию проводили в гептане при комнатной температуре, используя ТИБА и  $iso-PrSi(OMe)_3$  в качестве внешнего донора. Сообщалось об эффекте снижения гидродинамического сопротивления более 40% для концентраций полимера  $\sim 2$  м.д.

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОТИВОТУРБУЛЕНТНЫХ ПРИСАДОК НА ОСНОВЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИ- $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ

Первое поколение коммерческих полиолефиновых ПТП (начиная с 80-х гг. и заканчивая серединой 90-х 20 в.) представляло собой растворы или гели на основе полиолефинов. Даже относительно разбавленные (5–10%) растворы полимеров массой в несколько млн дальтон характеризуются высокой вязкостью, а также склонностью к агрегации и расслаиванию. Эти факторы существенно затрудняют хранение и транспортировку растворных форм ПТП.

Малая скорость растворения полимерных концентратов, связанная с их высокой вязкостью, обуславливала необходимость предварительного разбавления или использования установок высокого давления и форсунок специальной формы при внесении ПТП в нефтепродукты; ис-

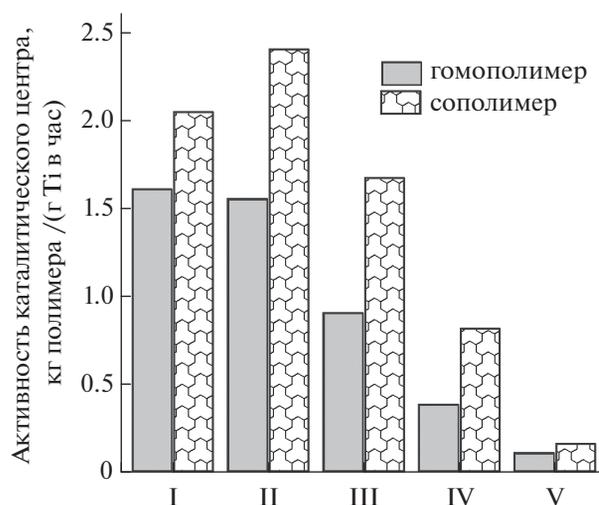
**Таблица 2.** Результаты преобразования кривых ММР в компоненты распределения Флори при использовании триэтилалюминия (ТЭА) и триизобутилалюминия (ТИБА) в качестве сокатализаторов [45]

Сокатализатор	ТЭА		ТИБА	
	%	$M_w \times 10^3$	%	$M_w \times 10^3$
Компонент Флори				
I	10.0	1.650	25.4	4.700
II	26.4	410	60.1	1.400
III	34.8	115	14.2	490
IV	24.7	28	–	–
V	10.4	6	–	–
Средняя величина $M_w$	300.000		2.100.000	
$M_w/M_n$	16		3.1	

следованию формы форсунок даже посвящены отдельные патенты, например [49–51].

Второе поколение ПТП (с начала 90-х гг.) представляют собой смеси на основе твердых микрочастиц, содержащие до 25% полимера. Микрочастицы полимера первоначально готовили посредством замораживания концентрированных полимерных растворов до криогенных температур (порядка  $-100^\circ C$ ) и измельчения (cryogenically-ground slurry). В начале 2000-х гг. именно эти продукты были в основном представлены на рынке полиолефиновых ПТП.

Недостатки дисперсных форм, полученных с использованием криоизмельчения, – склонность к агрегации и гелеобразованию, требующие со-



**Рис. 6.** Каталитическая активность для компонентов Флори полигексена и сополимера гексен-1/этилен [47].

блюдения температурного режима при хранении и транспортировке, а также определенные сложности при введении в поток нефтепродукта (необходимость использования обогреваемых инжекторов и пр.). Кроме того, криоизмельчение приводит к заметному уменьшению эффекта СГС из-за механической деструкции макромолекул.

На современном этапе, к ПТП предъявляется несколько основных требований:

– высокая виброустойчивость, допускающая транспортировку на значительные расстояния обычным транспортом;

– высокая стабильность при хранении, отсутствие склонности к образованию агломератов;

– нахождение в виде разделенных частиц поли- $\alpha$ -олефина с дисперсностью, обеспечивающей эффективное растворение непосредственно после внесения в поток нефтепродукта.

Современные коммерчески доступные ПТП Copoco Phillips, Baker Huges, Schlumberger, в основном, удовлетворяют этим требованиям. ПТП отечественной разработки до настоящего времени уступали по своим свойствам лучшим импортным аналогам.

**Использование растворов.** Растворная форма ПТП является фактически продуктом полимеризации  $\alpha$ -олефинов в присутствии катализаторов. Гомогенные растворы собственно поли- $\alpha$ -олефинов в алифатических углеводородах в настоящее время на практике не применяются из-за высокой вязкости и плохой кинетики смешивания с нефтепродуктами.

Один из путей частичного решения проблемы растворения – предложенное в патенте [34] использование сополимеров  $\alpha$ -олефинов с ароматическими винильными мономерами, характеризующихся лучшей кинетикой растворения при сравнимых молекулярных массах.

Российский патент [52] посвящен практическому применению полимера, синтезированного в ИК СО РАН. Предлагалось использовать полимер в виде раствора в пиролизных смолах. Сообщалось о том, что добавление такой присадки, содержащей до 1% полимера, в количестве 0.03% по массе приводит к снижению вязкости и температуры замерзания нефтей. С учетом того, что коммерчески доступные дисперсии ПТП второго поколения содержат 20–25% полимера, перспективы целесообразности практического применения 1% растворной формы выглядят сомнительными.

**Измельчение при криогенных температурах.** В патенте [53] рассмотрен собственно метод криоизмельчения полиолефинов с использованием в качестве дисперсанта фосфата кальция (на примере полиизобутилена, использование которого в качестве ПТП мало эффективно). Патент

[54] посвящен приготовлению суспензий на основе криоизмельченных полимеров. Существенным элементом технологической схемы является добавление дисперсанта перед проведением криоизмельчения, для обеспечения однородности дисперсии и ее стабилизации.

ПТП на основе полидецена [32, 55] представляет собой суспензию, содержащую 30% криоизмельченного полимера, стеарат кальция (дисперсант) и различные добавки (антибактериальный компонент, антивспенивающий агент, неионогенные ПАВ). Отмечено, что эта ПТП, использующая полимер, полученный реакцией в среде чистого мономера, имеет ряд преимуществ перед продуктами, содержащими полимер, полученный растворной полимеризацией. В патенте [55] приведены данные испытаний ПТП в реальных условиях (СГС > 50% для концентрации 7.5 м.д.).

Неводные суспензии на базе криоизмельченного полимера описаны в патенте [56]. В качестве дисперсантов предлагается использование стеарамидов, изооктанола и пропиленгликоля с добавкой карбоксиэтилцеллюлозы. Общая рецептура стабильных суспензий полиолефиновых ПТП на водной и неводной основе приведена в патенте [57]. В патенте [58] подчеркивается эффективность использования спиртов нормального строения (гексанола-1 и его аналогов) для приготовления стабильных суспензий ПТП.

Интересный вариант технологии криоизмельчения – использование смеси полимеров: “жесткого” сополимера стирол/тетрадецен и “мягкого” полидецена [59]. Полученную смесь используют для приготовления суспензий с различным количеством полимера, содержащих воду, противовспенивающий агент и гидроксипропилцеллюлозу в качестве неионогенных ПАВ; суспензия ПТП с высоким содержанием полиолефина также содержит стеарат кальция.

Простая рецептура стабилизатора суспензий полиолефиновых ПТП предложена в патенте [60]. Она включает в себя стеарат кальция, гексанола и монометиловый эфир дипропиленгликоля. Судя по патентной литературе, этот набор дисперсантов широко используется в готовых формах ПТП компании Baker Hughes. На основе такого концентрата могут быть приготовлены стабильные водные суспензии ПТП [61], устойчивость которых достигается значительной добавкой стеарата кальция или другого воскоподобного вещества, гликолей и минимального количества полимеров природного происхождения (diutan, Welan Gum и др.)

В патенте [62] предлагается рецептура для приготовления стабильных суспензий с содержанием 15–25% криоизмельченного полимера, включающая этилен бис-стеарамид в чистом виде или в комбинации с полиэтиленовым или полипропилено-

вым воском (до 5%), пропиленкарбонат (до 8%) и диизобутилкетон (до 60%).

Для приготовления стабильной водной суспензии на основе криоизмельченного полимера в работе [63] предложен состав, включающий 82% полиолефина, 15% стеарата кальция, 3% воска, 0.5% диспергирующего агента – полимерного полиакрилата аммония, 0.065% Welan Gum и 0.1% биоцида.

Следует отметить, что механическое измельчение при низких температурах, по некоторым данным, приводит к ухудшению свойств ПТП. Отечественные патенты [64] и [65] предлагают замену механических устройств для измельчения при криогенной температуре установкой электроимпульсного типа. Суспензию полиолефина, содержащую 25% полимера, готовят на основе изопропанола с добавками стеарата кальция и полиэтиленгликоля; в качестве полиолефинов использованы полидецен-1, сополимер октен-1/додецен-1, гексен-1/децен-1.

Микроинкапсулирование представляет собой эффективную модификацию метода приготовления суспензий с использованием дисперсантов и разделяющих частицы полимера фаз. В работе [66] предложена следующая методика: после измельчения при низкой температуре, порошок полимера вносят в водную фазу, содержащую эффективное ПАВ. В качестве такового рассматривали алкилсульфаты и алкилсульфонаты с длинной углеводородной цепью, выбор алкилсульфата обоснован анализом результатов МД и квантово-химических расчетов процесса гидратации алкилсульфонат- и алкилсульфат-анионов. Достаточно длинный алкильный фрагмент сульфата обеспечивает его эффективное связывание с полимером. Были исследованы три пути получения микроинкапсулированного полимера – созданием дополнительной углеводородной оболочки, *in situ* полимеризацией (формальдегид–мочевина) и полимеризацией стирола.

Полученные микрокапсулы были исследованы методом сканирующей электронной спектроскопии. Установлено, что однородные, микросферические частицы образуются при использовании *in situ* полимеризации (формальдегид–мочевина) (рис. 7).

Было установлено, что метод приготовления микрокапсул практически не влияет на СГС при использовании дисперсии, однако при использовании оболочки из полиэтиленового воска или мочевины-формальдегидного полимера дисперсии представляют собой твердые порошки, удобные в использовании и не проявляющие склонности к агрегации при длительном хранении и транспортировке.

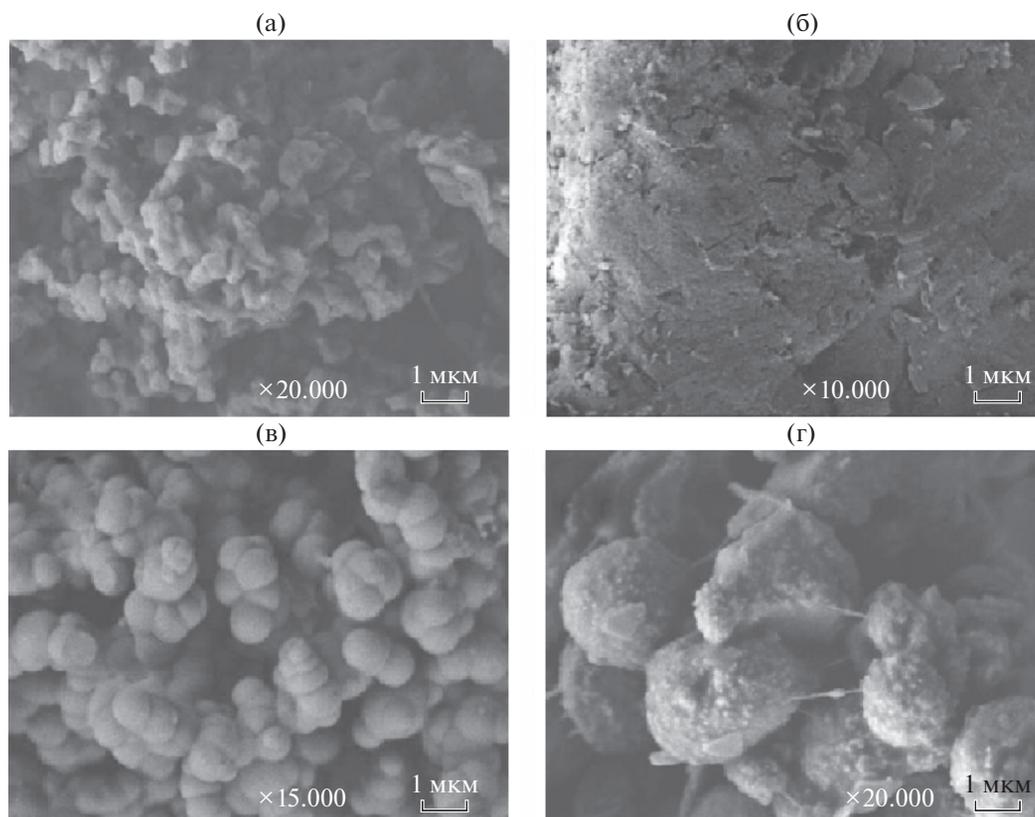
**Приготовление суспензий и эмульсий без привлечения криогенных температур.** Патент [67] предлагает методику приготовления ПТП без криоизмельчения, использующую осаждение раствора полимера в керосине изопропанолом с прибавлением стеарата магния на стадии последней промывки полимера. Суспензия в изопропанолу содержит 12% стеарата магния и 18% полиолефина и умеренно устойчива при хранении. Преимущество метода сводится на нет необходимостью использования больших объемов изопропанола (до 10 в расчете на полимер). Этот метод был существенно модифицирован [68] использованием 10% раствора полимера в изопентане и немедленным введением стеарата магния (или полиэтиленгликоля) в равном объеме изопропанола. Стабилизации суспензии достигали добавлением 20% полиэтиленового воска; продукт может содержать до 70% полимера. Готовая форма ПТП требует нагрева до 80°C перед внесением для быстрого растворения добавки в нефти.

Патент [69] предлагает использование дисперсий раствора полимера в натуральных маслах (в частности, в рапсовом масле). Диспергирующие свойства масла увеличивают предварительной обработкой щелочами. Близкий подход использован в разработке, защищенной патентом [70].

В качестве дисперсанта для высокомолекулярного сополимера гексен/додецен, полученного полимеризацией без растворителя при низких температурах, в работах [37] и [71] использовали систему 1-гексанол/монометилловый эфир дипропиленгликоля. Этот подход получил дальнейшее развитие в патенте [72], предлагающем использование непрерывной технологии приготовления суспензии полиолефиновых ПТП параллельной подачей в гранулятор в соотношении 1 : 10 дисперсанта (гексанол/этиленбис(стеарамид)/метилловый эфир дипропиленгликоля в соотношении 3 : 0.1 : 1) и полиолефина. Патент, впрочем, содержит оговорку о том, что для приготовления финальной суспензии ПТП может потребоваться дополнительное измельчение.

Возможность применения штатной аппаратуры для измельчения твердых полимеров (Pallmann РКМ-600) при производстве концентрированной суспензии полиолефиновых ПТП защищена и патентом [73]. Эффект измельчения достигается введением незначительных количеств жидких и твердых дисперсантов различной природы. Данные о влиянии такого способа измельчения полимера на противотурбулентные свойства получаемой присадки в патенте отсутствуют.

Относительно недавно [74] предложена схема приготовления суспензий ПТП, имеющих неоднородное (бимодальное или полимодальное) распределение частиц по размеру (такое распределе-



**Рис. 7.** Результат исследования дисперсий ПТП методом сканирующей электронной спектроскопии: (а) продукт криоизмельчения; (б) микрокапсулы с оболочкой их полиэтиленового воска; (в) микрокапсулы, полученные *in situ* полимеризацией (мочевина–формальдегид); (г) микрокапсулы с оболочкой из полистирола [66].

ние может быть полезным при использовании ПТП на длинных участках трубопроводов). Эффект достигается путем двух- (или более) ступенчатого измельчения полимера в присутствии дисперсанта.

В патенте [30] была предложена технология переосаждения полимера (полигексен) путем растворения при повышенной температуре в смесях специально подобранных растворителей. Охлаждение раствора приводит к образованию масловязких эмульсий ПТП. Основное преимущество таких эмульсий перед растворами полимеров — пониженная вязкость, облегчающая процесс растворения в углеводородах. В патенте [75] для приготовления эмульсии на основе полигексена предлагается, к примеру, следующий состав: 27% полимера, 2,5% стеарамида, 47% гексанола, 23,5% монометилового эфира дипропиленгликоля.

**Получение дисперсий ПТП в процессе полимеризации.** Идея добавления дисперсантов непосредственно в реакционную смесь в процессе полимеризации с целью снижения вязкости раствора и облегчения транспорта мономера к каталитическим центрам защищена патентом [76]. В качестве

дисперсантов предлагалось использовать полиакрилаты или низкомолекулярные полиэтилены.

Отдельного внимания заслуживает технология микроинкапсулирования *реакционной смеси* полимеризации для получения готовых форм ПТП [68]. Внедрению этой техники, по всей видимости, воспрепятствовали определенные технологические сложности, не упомянутые в патенте.

В работе [77] сообщалось о возможности использования перфторуглеводородов для проведения полимеризации высших  $\alpha$ -олефинов с образованием готовых дисперсий непосредственно в ходе реакции. Идея использования двухфазной системы мономер + алифатический растворитель (чистый мономер)/перфторуглеводород при проведении полимеризации в присутствии  $TiCl_3$  и  $Et_2AlCl$  защищена российским патентом [78]. Суспензию ПТП готовят отделением фторорганического растворителя декантацией и диспергированием продукта в системе бутанол/стеарамид (или бутанол/стеарат кальция, или 2-этилгексанол/пропиленгликоль).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ научной периодики и патентной литературы, посвященной синтезу высокомолекулярных поли- $\alpha$ -олефинов и использованию полученных полимеров в качестве противотурбулентных присадок, позволяет сделать ряд выводов.

- В качестве субстратов для получения высокомолекулярных поли- $\alpha$ -олефинов, которые могут применяться в качестве эффективных противотурбулентных присадок, используются акены-1, начиная с  $C_6$ , или их смеси. Эффективность снижения гидродинамического сопротивления зависит не только от молекулярной массы, но и от длины макромолекулы, в связи с чем полигексен-1 – при равенстве  $M$  – может оказаться эффективнее полидецена-1.

- Полимеры, полученные из смесей  $\alpha$ -олефинов, при равенстве молекулярных масс могут превосходить по своим свойствам гомополимеры.

- В качестве катализаторов для получения высокомолекулярных поли- $\alpha$ -олефинов широко применяются системы Циглера–Натты. Хлорид титана(III), в силу упорядоченности структуры и высокой эффективности простейших донорных добавок, до сих пор актуален в синтезе высших поли- $\alpha$ -олефинов (в отличие от современных полиэтиленовых и полипропиленовых производств). Данные об использовании доноров последних поколений в сочетании с титан-магниевыми катализаторами в открытой печати отсутствуют, однако такие системы представляются перспективными и с высокой вероятностью используются ведущими нефтесервисными компаниями (Conoco Phillips, Baker Hughes, Schlumberger).

- Сополимеры  $\alpha$ -олефинов с диенами и замещенными стиrolами зарекомендовали себя как достаточно эффективные ПТП. Перспективы применения высокомолекулярных сополимеров  $\alpha$ -олефинов с полярными мономерами до сих пор детально не изучены.

- До сих пор не исследовано влияние микроструктуры поли- $\alpha$ -олефинов на противотурбулентные свойства и стабильность макромолекул.

- Особого внимания заслуживают перспективы создания технологий получения полимеров, использующих последовательность реакций олигомеризации этилена в гексен-1 или октен-1, и их полимеризацию. Такие исследования уже проводятся, например, в работе [79] в качестве катализатора тримеризации использована система  $Cr$ (этилгексаноат)/диметилпиррол, позволяющая получать гексен-1 с примесью высших алкенов, который используют на следующей стадии – полимеризации в присутствии  $TiCl_3/Et_2AlCl$ . Эффективность пиррол-содержащих катализаторов тримеризации ограничена образованием большого

количества полиэтилена. Развитие этого направления в первую очередь требует разработки высокопроизводительных катализаторов селективной олигомеризации этилена. Исследования в этом направлении интенсивно проводятся в последние годы [80–83], их результаты позволяют надеяться на создание в самой ближайшей перспективе эффективных тандемных технологий синтеза поли- $\alpha$ -олефинов непосредственно из этилена.

- Задача по приготовлению удобных для использования готовых дисперсий высокомолекулярных поли- $\alpha$ -олефинов непосредственно в ходе проведения полимеризации до сих пор не решена. Фактически до сих пор применяются растворные технологии полимеризации. В синтезе массовых полиолефинов – полиэтилена и полипропилена – полимеризация в растворе почти повсеместно вытеснена эффективными решениями, технологиями “Spheripol”, “Spherilene” и их аналогами. Создание подобных технологий для производства углеводородных полимеров на основе высших  $\alpha$ -олефинов является перспективным направлением развития отрасли.

Авторы выражают благодарность Российскому Научному Фонду (грант № 15-13-00053), за поддержку при выполнении настоящей работы

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Toms B.A.* Some observations on the flow of linear polymer solutions through straight tubes at large Reynolds numbers // Proceedings of the 1st International Congress on Rheology. 1949. № 2. P. 135.
2. *Wang Y., Yu B., Zakin J. L., Shi H.* // Adv. Mech. Eng. 2011. ID 478749
3. *Virk P.S.* // AIChE J. 1975. V. 21. № 4. P. 625.
4. *White C.M., Mungal M.G.* // Ann. Rev. Fluid Mech. 2008. V. 40. P. 235.
5. *Brostow W.J.* // Ind. Eng. Chem. 2008. V. 14. № 4. P. 409.
6. *Несын Г.В., Постоев А.Г., Кузнецов В.Л., Манжай В.Н., Илюшников А.В., Полякова Н.М., Бычков И.А.* // RU 2075485 (C1). 1997.
7. *Arلمان E.J., Cossee P.J.* // Catal. 1964. V. 3. № 1. P. 99.
8. *Asakura T., Demura M., Nishiyama Y.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 9. P. 2334.
9. *Subramanyam U., Rajamohanan P.R., Sivaram S.* // Polymer. 2004. V. 45. № 12. P. 4063.
10. *Kawahara N., Saito J., Matsuo S., Kaneko H., Matsugi T., Toda Y., Kashiwa N.* // Polymer. 2007. V. 48. № 2. P. 425.
11. *Azoulay J.D., Bazan G.C., Galland G.B.* // Macromolecules. 2010. V. 43. № 6. P. 2794.
12. *Zhao X., Odian G., Rossi A.* // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 2000. V. 38. № 20. P. 3802.
13. *Novstrup K.A., Travia N.E., Medvedev G.A., Stanciu C., Switzer J.M., Thomson K.T., Delgass W.N., Abu-Omar M.M., Caruthers J.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 2. P. 558.
14. *Budagumpi S., Kim K.-H., Kim I.* // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. P. 2785.

15. Redshaw C., Tang Y. // Chem. Soc. Rev. 2012. № 41. P. 4484.
16. Makio H., Terao H., Iwashita A., Fujita T. // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 3. P. 2363.
17. Luk Y.-Y.G., Foucher D.A., Gossage R.A. // Compt. Rend. Chimie. 2013. V. 16. № 6. P. 573.
18. Hofman M., Nomura K. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2010. V. 319. № 1–2. P. 85.
19. Segal S., Goldberg I., Kol M. // Organometallics. 2005. V. 24. № 2. P. 200.
20. Haas I., Dietel T., Press K., Kol M., Kempe R. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. № 42. P. 14254.
21. Resconi L., Ciaccia E., Morhard F., Pellegatti G. // Patent US № 2008281060 (A1). 2008.
22. Badin E.J. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 24. P. 6549.
23. Dandge D.K., Heller J.P., Lien C., Wilson K.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. № 6. P. 5373.
24. Mask M.P. // US4493903 (A). 1985.
25. Mack M.P. // US4289679 (A). 1981.
26. Mask M.P., Decker L.B., Wallace A.L. // US4358572 (A). 1982.
27. Mask M.P. // US4415714 (A). 1983.
28. Berge C.T., Baxter S.L. // EP0133214 (A1). 1984.
29. Mask M.P. // US4433123 (A). 1984.
30. Несын Г.В., Ширяев А.М., Валиев М.И., Ченцов А.Н., Федота В.И., Лисин Ю.В. // RU2481357 (C1). 2013.
31. Kowalik R.M., Duvdevani I., Kitano K., Schulz D.N. // US4625745 (A). 1986.
32. Smith K.W., Haynes L.V., Massouda D.F. // US5504132 (A). 1996.
33. Johnson R.L., Milligan S.L. // US2003069330 (A1). 2003.
34. Milligan S.N., Smith K.W. // US6576732 (B1). 2003.
35. Smith K.W., Haynes L.V., Massouda D.F. // WO9500563 (A1). 1995.
36. Несын Г.В. // RU2238282 (C1). 2004.
37. Kommareddi N.S., Ramsay G.G., Motler J.F. // US2004167297 (A1). 2004.
38. Harris J.R. // US2006281832 (A1). 2006.
39. Захаров В.А., Сергеев С.А., Ечевская Л.Г., Манжай В.Н. // RU2230074 (C1). 2004.
40. Haward R.N., Roper A.N., Fletcher K.L. // Polymer. 1973. V. 14. № 8. P. 365.
41. Saxena P.K. // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. № 7. P. 1313.
42. Vasilenko I.V., Kostjuk S.V. // Polymer. Bull. 2006. V. 57. № 2. P. 129.
43. Jiang X., Fan Z. // Chinese J. Polym. Sci. 2004. V. 22. № 4. P. 305.
44. Jiang X., Tian X., Fan Z., Fang K., Fu Z., Xu J., Wang Q. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2007. V. 275. № 1–2. P. 72.
45. Echevskaya L., Matsko M., Nikolaeva M., Sergeev S., Zakharov V. // Macromol. React. Eng. 2014. V. 8. № 9. P. 666.
46. Сергеев С.А., Букатов Г.Д., Захаров В.А. // RU2191196 (C1). 2002.
47. Fan Z., Zhang L., Xia S., Fu Z. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2011. V. 351. P. 93.
48. Harjuhahto H., Virtanen E., Karbasi A.K., Rockas L., Liahio T., Karhu E., Eklund M. // WO0234802 (A1). 2002.
49. Johnston R.L. // US4756326 (A). 1988.
50. Pomeroy J.M. // US4771800 (A). 1988.
51. Baxter S.L., Lewis M.H. // US4771799 (A). 1988.
52. Прозорова И.В., Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В., Сиrotкина Е.Е., Юшин В.Я., Тругин С.С., Воробейчиков Ю.В., Сирица Л.А., Ечевская Л.Г., Захаров В.А. // RU2225434 (C1). 2004.
53. O'Mara D.P., Hadermann A.F., Trippe J.C. // US4720397 (A). 1988.
54. Labude K.M., Smith K.W., Burden T.L. // US6399676 (B1). 2002.
55. Smith K.W., Haynes L.V., Massouda D.F. // US5504131 (A). 1996.
56. Johnson R.L., Lee Y.N. // US6172151 (B1). 2001.
57. Smith K.W., Milligan S., Johnston R.L., Krottinger J.L. // WO0243849 (A2). 2002.
58. Eaton G.B., Ebert A.K. // US2002198116 (A1). 2002.
59. Johnson R.L., Milligan S.L., Smith K.W. // US2002065352 (A1). 2002.
60. Martin T.J., Chou L.C. // US2007066713 (A1). 2007.
61. Martin T.J. // US2007205392 (A1). 2007.
62. Eaton G.B., Ebert A.K. // US2011105642 (A1). 2011.
63. Bucher B.A., Weatherford T.M. // US2014039229 (A1). 2014.
64. Лобанова Г.Л., Лопатин В.В., Несын Г.В., Сулейманова Ю.В., Таракановский Э.Н., Филатов Г.П., Юшицын К.В. // RU2314912 (c2). 2008.
65. Коновалов К.Б., Полякова Н.М., Несын Г.В. // RU2463320 (C1). 2012.
66. Li B., Xing W., Dong G., Chen X., Zhou N., Qin Z., Zhang C. // Petrol. Sci. 2011. V. 8. № 1. P. 99.
67. Fairchild K., Tipton R., Motier J.F., Kommareddi N.S. // US5733953 (A). 1998.
68. Kommareddi N.S., Rzeznik L.J. // US6160036 (A). 2000.
69. Karhu E., Karhu M., Rockas L., Harjuhahto H. // US2002173569 (A1). 2002.
70. Liu B., Bao X., Gao Y., Li C., Li G. // US2007004837 (A1). 2007.
71. Motier J.F., Chou L.-C., Tong C.L. // US2004254266 (A1). 2004.
72. Mathew T., Fairchild K.D., Kommareddi N.S. // US2007066712 (A1). 2007.
73. Harris J.R., Motier J.F. // US2004112995 (A1). 2004.
74. Mathew T., Kommareddi N.S. // US2008287568 (A1). 2008.
75. Nesyn G.V., Shiryaev A.M., Valiev M.I., Chentsov A.N., Fedota V.I., Lysin Y.V. // US2014228529 (A1). 2014.
76. Eaton G.B., Monahan M.J. // US5869570 (A). 1999.
77. Nesyn G.V., Souleymanova Y.V., Stankevich V.S. // Proceedings of VIIth Annual European Rheological Conference, 2011, C. 125.
78. Несын Г.В., Станкевич В.С., Сулейманова Ю.В., Шелудченко С.С., Еремкин С.М., Казаков Ю.М. // RU2443720 (C1). 2012.
79. Zilberstein T.M., Lipskikh M.V., Nosikov A.A., Nesyn G.V. // US2012302715 (A1). 2012.
80. Forestière A., Olivier-Bourbigou H., Saussine L. // Oil. Gas Sci. Technol. 2009. V. 64. № 6. P. 649.
81. Bryliakov K.P., Talsi E.P. // Coord. Chem. Rev. 2012. V. 256. № 23–24. P. 2994.
82. Dixon J.T., Green M.J., Hess F.M., Morgan D.H. // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. P. 3641.
83. Belov G.P. // Petrol. Chem. 2012. V. 52. № 3. P. 139.