

УДК 536.629.7:691.161

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ БИТУМОВ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

© 2018 г. И. Н. Фролов¹, Т. Н. Юсупова², М. А. Зиганшин³,
Е. С. Охотникова², А. А. Фирсин¹, *

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казань, Россия

³Казанский федеральный университет, Казань, Россия

*E-mail: alekseifirsin@gmail.com

Поступила в редакцию 20.09.2017 г.

Анализ структурно-термических свойств нефтяного битума и его компонентов проведен методом температурно-модулированной дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Метод позволяет разделить процессы типа “порядок–беспорядок” и переходы стеклования, обеспечивая идентификацию структурно-фазовых переходов, невидимых или перекрывающихся на кривых обычной ДСК. Проведенный анализ термических эффектов для макро- и микрокристаллических парафинов, моно-, би-, полициклоароматических углеводородов, асфальтенов, бензольных и спиртобензольных смол позволяет идентифицировать и интерпретировать эффекты на термограммах битумов исследованных ДСК.

Ключевые слова: битум, насыщенные и ароматические углеводороды, смолы и асфальтены, температурно-модулированная ДСК.

DOI: 10.1134/S0028242118040056

Потребительские и технологические свойства нефтяного битума определяются его реологией, обусловленной структурно-фазовыми превращениями и температурно-временными условиями формирования микроструктуры [1–3]. Последние зависят от концентраций и физико-химических особенностей состава и строения компонентов битума [4–6]. Нефтяной битум является смесью углеводородов (УВ), состав которой (в простейшем варианте) принято определять в терминах получаемых хроматографическими методами анализа фракций насыщенных и ароматических УВ, смол и асфальтенов (SARAs – фракции: saturates, aromatics, resins and asphaltenes) [4, 7]. Микроструктура битума формируется в ходе термокинетических релаксационных процессов стеклования и термодинамических процессов кристаллизации [2, 5, 6, 8].

Одним из методов исследования термического поведения битумов и их компонентов является ДСК [9–11]. Идентификация термических эффектов на кривых ДСК определяет точность количественной оценки обуславливающих их процессов. Эта задача не всегда имеет однозначное решение для битума, поскольку эффекты могут перекрываться. Применение температурно-модулированной ДСК (ТМДСК) устраняет эту про-

блему [12–14]. Метод позволяет разложить сигнал обобщенного (total) теплового потока (эквивалентный получаемому обычной ДСК) на составляющие [15]. Реверсивная (reversing) составляющая является отображением структурно-термических превращений, достигающих равновесия в течение периода модуляции теплового сигнала. Составляющая теплового потока от неравновесных процессов формируется как разность сигналов обобщенного и реверсивного тепловых потоков, обуславливая формирование нереверсивной (non-reversing) кривой. Такой подход обеспечивает разделение и независимую оценку процессов стеклования и кристаллизации (плавления), обуславливая их идентификацию.

Возможности метода ТМДСК иллюстрируются рис. 1, на котором показано, как обобщенный тепловой поток раскладывается на реверсивную и нереверсивную составляющие для анализируемого битума (см. экспериментальную часть). Хорошо видно, что реверсивная компонента определяет общий характер изменения теплового потока, а нереверсивная дополняет деталями температурный профиль сигнала. На ДСК кривых битумов обычно идентифицируется переход стеклования аморфных и эндотерма плавления кристалличе-

ских фракций [9–11]. В нашем случае на обобщенной кривой, идентификация термических эффектов (построение соответствующих базовых линий) не имеет однозначного решения. Это затруднение устраняет совместный анализ кривых реверсивного и нереверсивного тепловых потоков (рис. 1 б,в).

Четкая безальтернативная идентификация термических эффектов на кривых ДСК является необходимым, но недостаточным условием их интерпретации. Корректная интерпретация ДСК эффектов требует комплексного подхода и знания особенностей структурно-термического поведения компонентов битума [2]. В работах [9, 10, 14] были проведены такие исследования для битума и их SARAs- фракций. Но каждая из SARAs-фракций, в свою очередь, является смесью углеводородов, отличающихся сложностью строения, молекулярным весом, ароматичностью, содержанием гетероатомов [4, 6, 17]. Насыщенные углеводороды разделяют на макро- и микрокристаллические парафины (МаП и МиП), ароматические – на моно-, би- и полициклоароматические (соответственно МЦА, БЦА, ПЦА), смолы – на бензольные (БС) и спиртобензольные (СБС). В литературе практически отсутствуют данные по термическому поведению этих фракций и их роли в формировании структуры битума.

В представленной работе на базе метода ТМДСК проведен комплексный анализ особенностей формирования термических эффектов на термограммах битума товарной марки и его фракций парафиновых (макро- и микрокристаллических) и ароматических (МЦА, БЦА, ПЦА) углеводородов, смол (БС и СБС) и асфальтенов (Ас). Предложен вариант интерпретации идентифицируемых термических эффектов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Был исследован товарный битум БНК 40/180 (в соответствии с Европейским стандартом классифицируется по величине пенетрации как 180/200) производства ООО ПО “Киришинефтеоргсинтез”.

Разделение битума на SARAs-фракции выполняли по ГОСТ 32269-2013 (ASTM D 4121-09). Разделение насыщенных УВ (парафинов) на макро- и микрокристаллические фракции проводили на воронке Шотта с последующим выпариванием и сушкой фильтрата и отфильтровыванием остатка их раствора в смеси бензола с ацетоном (1 : 1) при -21°C под вакуумом. Фракции ароматических УВ разделяли на хроматографической стеклянной колонке, заполненной силикагелем, путем последовательной экстракции бензолом и спиртобензольной смесью. Фракции отсекали по показателю преломления. Аналогичным образом были

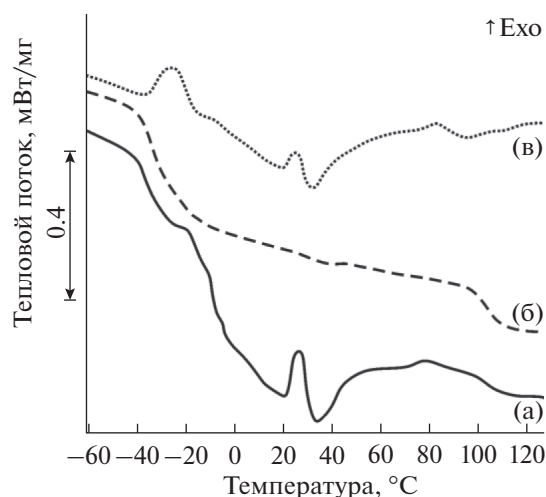


Рис. 1. Кривые температурно-модулированной ДСК: (а) обобщенного; (б) реверсивного; (в) нереверсивного тепловых потоков для исследуемого битума.

получены фракции бензольных и спиртобензольных смол. Относительное весовое содержание (к битуму) составило (%): МаП – 7.5; МиП – 12.2; МЦА – 14.6; БЦА – 12.7; ПЦА – 1.4; БС – 19.9; СБС – 13.2; Ас – 18.5.

Состав макрокристаллической фракции парафинов анализировали методом высокотемпературной газовой хроматографии (ВТГХ). Анализ проводили на газовом хроматографе Autosystem XL (фирма Perkin Elmer) с пламенно-ионизационным детектором и программированием температуры от 50 до 360°C . Использовали колонку PE-5ht длиной 30 м.

Качественный структурно-групповой анализ микрокристаллических парафинов выполняли методом ИК-Фурье-спектроскопии на спектрометре Tensor-27 (фирма Bruker). Получены спектры в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} .

Термохимические эксперименты проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC204F1 Phoenix (фирма Netzsch). Для обеспечения сопоставимости результатов параметры проводимого эксперимента задавались как в работах [13, 14]. Образцы массой около 18 мг запрессовывали в перфорированные алюминиевые тигли. Тепловой поток модулировали синусоидой с периодом 60 с и амплитудой $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. Скорость линейного нагрева $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, охлаждения $12\text{--}15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. С целью устранения термической предыстории образцы были прогреты до 200°C и выдержаны при этой температуре 10 мин, после чего были охлаждены до комнатной (22°C) температуры. Для обеспечения завершения процессов формирования микроструктуры образцы были выдержаны при этой температуре в течение месяца [14]. После чего были охлаждены до -85°C , выдержаны

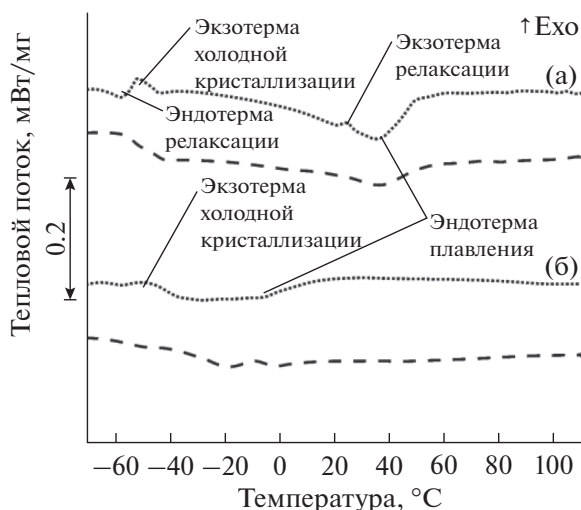


Рис. 2. Кривые реверсивного (—) и неревверсивного (···) теплового потока для: (а) макрокристаллических, (б) микрокристаллических парафинов.

при этой температуре 30 мин и снова прогреты по программе эксперимента до 150°C.

Измерение, запись, анализ и разложение ДСК-сигнала выполнено с помощью специализированной программы Proteus Thermal Analysis, входящей в базовый пакет программ, поставляемых фирмой Netzsch.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Насыщенные углеводороды. Анализ макрокристаллических парафинов исследуемого битума методом ВТГХ выявил наличие в их составе *n*-алканов C₁₆–C₄₈ и циклоалканов гибридного строения. Это согласуется с данными по составу и строению нефтяных (в том числе битумных) макрокристаллических парафинов [4, 17, 18]. Распределение *n*-алканов по гомологам непрерывно и имеет полимодальную форму смешанного характера с элементами нормального и экспоненциального распределений. В таких смесях при определенных условиях могут формироваться и сосуществовать в виде эвтектической смеси несколько кристаллических фаз [18–21]. Быстрая кристаллизация из расплава смеси алканов нормального и циклического строения обуславливает формирование термодинамически неустойчивой аморфно-кристаллической структуры, содержащей смешанные кристаллы различных размеров и строения [14, 18]. Переход к более устойчивому состоянию такой системы обусловлен минимизацией внутренней поверхностной энергии и осуществляется реорганизацией в процессе выдерживания твердого раствора парафинов в эвтектическую смесь [20–22]. Результатом такого перехода является постепенное формирование

ламеллярных кристаллов длинноцепочечными *n*-алканами, приводящее к выделению в межламеллярные области молекул более низкомолекулярных гомологов и парафинов гибридного строения [23, 24].

Сказанное выше обуславливает размер, положение на шкале температур и форму больших эндотермических эффектов на термограммах рис. 2а, которые свидетельствуют о плавлении смешанных кристаллических структур различных размеров и строения. Эндотерма на реверсивной кривой отображает процесс обратимого плавления [15, 25]. Несовершенные кристаллы небольших размеров имеют узкую область метастабильности между кристаллизацией и плавлением. Такие кристаллы успевают расплавиться в течение цикла модуляции, обуславливая формирование эндотермы на реверсивной кривой. Плавление более крупных и совершенных кристаллов индуцирует эндотермический эффект на неревверсивной кривой. Обращает на себя внимание “наложенный” экзотермический пик с началом при 22°C. Можно предположить, что выделившиеся при выдерживании в межламеллярные области низкомолекулярные *n*-алканы кристаллизуются, формируя, в силу особенностей протекания процесса, небольшие и несовершенные кристаллы (вторичная кристаллизация [19, 24]). При медленном нагреве выше температуры выдерживания они могут рекристаллизовываться [26, 27], образуя более крупные и совершенные кристаллы, обуславливая формирование экзотермы на неревверсивной кривой. При дальнейшем нагреве эти кристаллы плавятся, давая свой вклад в эндотермический сигнал [13, 14].

В диапазоне от –60 до –40°C на реверсивной кривой (рис. 2а) локализуется перепад сигнала, свидетельствующий о расстекловывании аморфной фазы, сформированной при быстром охлаждении после выдерживания. На неревверсивной кривой этот процесс сопровождается термическими эффектами различной природы, что очевидно обусловлено участием в их формировании разных по химическому строению молекул. При достижении температуры начала расстекловывания резко увеличивается молекулярная подвижность, что ведет к потере ближнего порядка. Этот процесс является эндотермическим и требует энергии, формируя термический эффект, похожий на эндотерму плавления. Но эта эндотерма формируется не плавлением, а релаксацией, возникающей от кооперативного движения молекул, и располагается в начале диапазона расстекловывания [23]. Эндотерма релаксации сразу переходит в экзотерму холодной кристаллизации парафинов, не закристаллизовавшихся при выдерживании и быстром охлаждении от 22°C [10, 11, 23].

Скорость кристаллизации определяется диффузной подвижностью молекул, которая ограничена при высокой вязкости или вообще невозможна в застеклованном состоянии. При медленном нагреве молекулы получают подвижность и возможность формировать кристаллы. По причине сравнительно малой молекулярной массы, экзотерма холодной кристаллизации парафинов, в отличие от полимеров, совпадает с температурным диапазоном перехода стеклования или смещена к его высокотемпературному краю [10, 15]. Сформированные кристаллы при дальнейшем нагреве плавятся, давая вклад в эндотерму плавления ниже 22°C.

Анализ ИК-спектра микрокристаллических парафинов показал, что в их составе присутствуют структуры алканов изо- и циклического строения [28]. На наличие первых указывает интенсивная полоса поглощения 1380 см⁻¹, обусловленная симметричными колебаниями С–Н-связей метиленовых групп, вторых – пик полосы поглощения в области ножничных (1463 см⁻¹) и скелетных (1073 и 1123 см⁻¹) колебаний этих групп. Очевидно в виде заместителей присутствуют линейные цепи *n*-алканов с различным числом –СН₂-групп (поглощение в полосе маятниковых колебаний метиленовых групп 720–750 см⁻¹). В составе фракции нет ароматических соединений (не наблюдается полоса поглощения 1600 см⁻¹ колебаний С=C-связей ароматических колец). Полученные сведения согласуются с представлениями о составе микрокристаллических парафинов как смеси изоалканов с разветвленными цепями и полициклоалкановых конденсированных систем нафтенов с развитыми алифатическими заместителями в основном нормального строения [4, 18].

Кривые реверсивного и нереверсивного тепловых потоков, полученные для микрокристаллических парафинов показаны на рис. 26. Химическое строение молекул этой фракции парафинов обуславливает способность формировать аморфно-кристаллические структуры при достаточно низких температурах. Это подтверждается характером обнаруживаемых термических эффектов. Наличие аморфной фракции (а возможно нескольких) идентифицируется широким (от –65 до –40°C) переходом стеклования слабой интенсивности на реверсивной кривой. Плавление кристаллов различных размеров и степени совершенства индуцирует очень широкие эндотермические эффекты сглаженной формы на реверсивной и нереверсивной кривых. На эндотерму нереверсивной кривой в ее начале “наложена” экзотерма холодной кристаллиза-

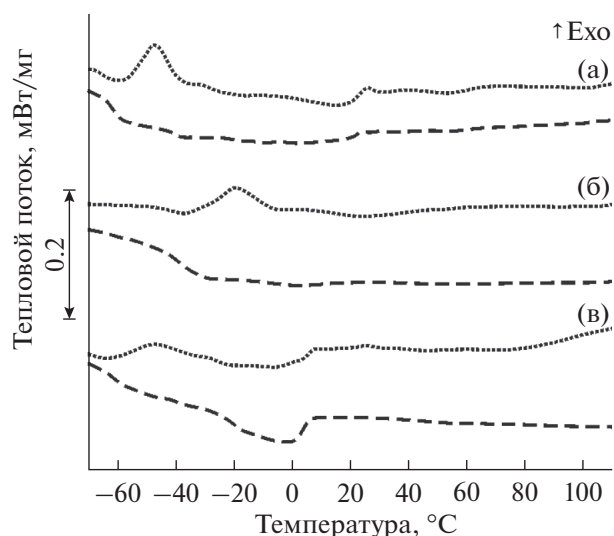


Рис. 3. ДСК-кривые реверсивного (—) и нереверсивного (···) теплового потока для: (а) моно-, (б) би-, (в) полициклоароматики.

ции, свидетельствующая о не полной кристаллизации при быстром охлаждении от температуры выдерживания. Кристаллизация и плавление микрокристаллических парафинов происходит в диапазоне более низких температур, чем макрокристаллических.

Ароматические углеводороды. ДСК-кривые моноциклоароматических УВ свидетельствуют об аморфно-кристаллической природе этой фракции анализируемого битума (рис. 3а). На реверсивной кривой имеют место два низкотемпературных перехода стеклования, свидетельствующие о формировании не менее двух застеклованных аморфных фаз [13]. На нереверсивной кривой эти переходы сопровождаются эндотермой релаксации и экзотермой холодной кристаллизации. Кристаллические структуры, образованные при быстром охлаждении от 22°C, плавятся при медленном нагреве индуцируя появление эндотермических эффектов на реверсивной (обратимое плавление мелких несовершенных кристаллов) и нереверсивной кривых. В формирование этих эндотерм вносит свой вклад плавление кристаллов образовавшихся при холодной кристаллизации. Как и в случае с макрокристаллическим парафинами (рис. 2а) на нереверсивной кривой локализуется экзотермический пик с началом от 22°C, очевидно обусловленный рекристаллизацией сформированных при выдерживании кристаллических структур. Их плавление обуславливает формирование только части эндотерм выше 22°C. Большая ширина и малая интенсивность этого эффекта свидетель-

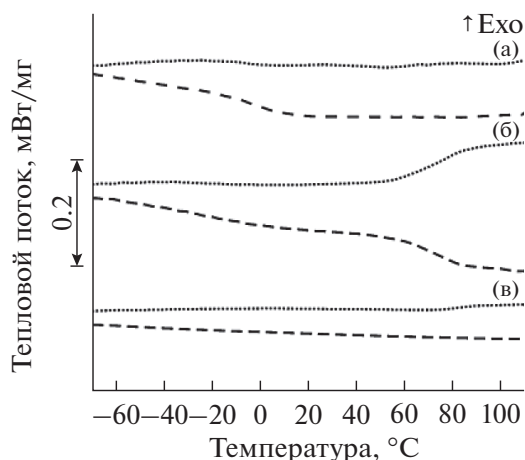


Рис. 4. ТМДСК-кривые реверсивного (—) и нереверсивного (···) теплового потока для: (а) бензолных, (б) спиртобензолных смол и (в) асфальтенов.

ствует о сложности строения и различном молекулярном весе молекул этой фракции [13–15].

Термограммы для бициклоароматических УВ, приведенные на рис. 3б, имеют более простой вид. Идентификация термических эффектов не вызывает затруднений, а их характер позволяет сделать вывод о преимущественно аморфной природе этой фракции ароматических УВ битума.

Полициклоароматические УВ, очевидно из-за особенностей строения молекул [4], имеют выраженную способность к быстрой кристаллизации при относительно низких температурах, оставаясь в целом аморфно-кристаллическими, о чем свидетельствуют термические эффекты на кривой (рис. 3в).

Смоли и асфальтены. ТМДСК-кривые для асфальтенов, бензолных и спиртобензолных смол показаны на рис. 4. Полученные результаты подтверждают аморфную природу этих фракций битума [4, 13, 14]. На реверсивных кривых обеих фракций смол локализуются переходы стеклования: для бензолных от -20 до 15°C ; для спиртобензолных от 50 до 80°C и возможно очень “размытый” от -60 до 20°C . На кривых отсутствуют эндо- и экзотермические эффекты обусловленные кристаллизацией и плавлением. Только на нереверсивной кривой спиртобензолных смол можно предположить наличие эффекта, похожего на экзотерму холодной кристаллизации, поскольку он совпадает по температурам с переходом стеклования на реверсивной кривой (рис. 4б). Но так как на реверсивной кривой при дальнейшем нагреве (вплоть до 150°C) отсутствуют эндотермические эффекты, обусловленные плавлением образовавшихся при холодной кристаллизации небольших

несовершенных структур, то очевидно, имеет место процесс локального упорядочивания, похожий на формирование мезофазы [14], по мере расстекловывания соответствующих молекул. Мезофазные структуры могут сохранять свое упорядоченное состояние вплоть до термодеструкции (350 – 500°C) [31].

Битумы. Из сопоставления рис. 1–4 следует, что ТМДСК-кривые для битумов не являются простой суммой сигналов реверсивных и нереверсивных тепловых потоков от его компонентов. Очевидно, что структурно-термические процессы в битуме, как смеси определенных объемов насыщенных и ароматических УВ, смол и асфальтенов отличаются от таковых для “чистых” компонентов. Тем не менее, знание закономерностей формирования термических эффектов на термограммах индивидуальных фракций упрощает их интерпретацию на ДСК-кривых битума [32].

Совместный анализ нереверсивных кривых на рис. 1–4 позволяет сделать вывод, что формирование эндотермы релаксации и экзотермы холодной кристаллизации на кривой битума обусловлено процессами, протекающими с не закристаллизовавшимися при быстром охлаждении парафиновыми и ароматическими УВ. Принимая во внимание их содержание в битуме, можно предположить, что основную роль здесь играют микрокристаллические парафины, а также моно- и бициклоароматические УВ.

Из схожести формы эндотермических эффектов на кривых для битумов и макрокристаллических парафинов (рис. 1в и 2а) напрашивается вывод, что они обусловлены плавлением кристаллических структур последних [2, 9, 10, 29]. Но расчеты показывают, что это не совсем так. Теплота плавления макрокристаллических парафинов исследуемого битума составляет $\Delta H = 26.8$ Дж/г. При 7.5% содержания в битуме эта величина должна была составлять 2.0 Дж/г, тогда как получено 3.6 Дж/г. Это означает, что 44% (1.6 Дж/г) эффекта обусловлено разупорядочиванием структур, сформированных другими компонентами. Такими компонентами могут быть микрокристаллические парафины и бензолные смолы. Анизотропичные молекулы этих УВ имеют плоские конденсированные полициклические нафтенные и ароматические ядра (мезогены) и развитые боковые алифатические заместители нормального строения [4]. Выше температур плавления или стеклования они очевидно могут формировать мезофазные структуры [14, 15]. Изотропизация мезофазы является переходом первого рода. Энтропия такого перехода определяется как $\Delta S = \Delta H/T$ [13]. Принимая среднюю молекулярную массу макрокристаллических парафинов и бензолных смол ≈ 800 г/моль [4], среднюю температуру перехода

313 К и $\Delta H = 1.6$ Дж/г, получаем $\Delta S = 4.1$ Дж/К моль. Такая величина является типичной для разупорядочивания жидкокристаллических мезофазных структур [15].

Характерный экзотермический пик на эндотерме битума (рис. 1в) хорошо прослеживается на нереверсивных кривых макрокристаллических парафинов и моноциклоароматических УВ. Можно полагать, что он обусловлен рекристаллизацией кристаллических структур этих фракций сформированных при вторичной кристаллизации во время выдерживания.

Анализ эндоэффекта (от 80 до 110 °С) на нереверсивной кривой битума необходимо проводить в совокупности с высокотемпературным переходом стеклования на реверсивной кривой. Асфальтены исследуемого битума в “чистом” виде не показали какого либо структурно-термического поведения (рис. 4в). Но из литературы известно [2, 4, 13], что в битуме могут формироваться асфальтено-смолистые комплексы, содержащие домены застеклованных асфальтенов, окруженных сольватной оболочкой из спиртобензольных смол. Такие оболочки могут иметь упорядоченную структуру и известны как мезофазные сольваты. Нагрев индуцирует десольватацию оболочек спиртобензольных смол. Процесс потери ближнего порядка является эндотермическим и требует дополнительной энергии, обуславливая появление эндотермического эффекта на нереверсивной кривой. Расчетное значение энтропии перехода ΔS составляет ≈ 2 Дж/К моль, что свидетельствует о разупорядочивании жидкокристаллических структур с очень слабым ориентационным порядком [15]. Лишенные “защитных” оболочек домены асфальтенов растекловываются, формируя высокотемпературный переход стеклования на реверсивной кривой битума. В формировании низкотемпературного перехода очевидно принимают участие аморфные фракции насыщенных и ароматических углеводородов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на высокую аналитическую мощность метода ТМДСК, интерпретация идентифицированных термических эффектов без информации о механизмах протекания и источниках их происхождения невозможна. Для решения этой задачи в отношении нефтяного битума необходимо иметь представление о процессах, протекающих в его компонентах в идентичных условиях термического анализа.

В работе методом ТМДСК был исследован битум товарной марки и его фракции макро- и микрокристаллических парафинов, моно-, би- и полициклоароматических УВ, асфальтенов, бензольных и спиртобензольных смол. Выявле-

ны закономерности формирования термических эффектов. Полученная информация позволяет идентифицировать и интерпретировать на термограммах битумов и их компонентов: переходы стеклования, экзотермические процессы холодной кристаллизации и рекристаллизации, эндотермические процессы плавления кристаллических структур, изотропизации мезофаз смешанного состава и разупорядочивания слабоструктурированных аморфных фаз (эндотермы релаксации и десольватации). В формировании дисперсной структуры битума принимают участие все анализируемые фракции.

Результаты работы могут быть использованы для создания методической базы исследования битумов и нефтепродуктов не только методом ТМДСК, но и обычной ДСК.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-10011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Polacco G., Filippi S., Merusi F., Stastna G.* // Adv. in Colloid and Interface Science. 2015. V. 224. P. 72.
2. *Lesueur D.* // Adv. in Colloidal and Interface Science. 2009. V. 45. P. 42.
3. *Yousefi A.A.* // Proq. Color. Colorants Coat. 2005. V. 1. P. 45.
4. *Speight J.G.* The chemistry and technology of petroleum. CRC-Press. 2014. 915 p.
5. *Fischer H.R., Cernescu A.* // Fuel. 2015. V. 153. P. 628.
6. *Le Guern M., Chaillenx E., Farcas F., Dressen S., Mabile I.* // Fuel. 2010. V. 89. P. 3330.
7. *Fuhr B.J., Hawrelechko G., Hollaway L., Hang H.* // Energy & Fuels. 2005. V. 19. P. 1327.
8. *Frolov I.N., Yusupova T.N., Ziganshin M.A., Okhotnikova E.S., Firsin A.A.* // Colloid J. 2016. V. 78. № 5. P. 712.
9. *Jimenez-Mateos J.M., Quintero L.C., Rial C.* // Fuel. 1996. V. 75. № 15. P. 1691.
10. *Planche J.P., Claudy P.M., Letoffe J.M., Martin D.* // Thermochimica Acta. 1998. V. 324. P. 223.
11. *Michon L.C., Netzel D.A., Turner T.F., Martin D., Planche J.P.* // Energy & Fuels. 1999. V. 13. № 3. P. 602.
12. *Фролов И.Н., Юсупова Т.Н., Зиганшин М.А., Охотникова Е.С., Фирсин А.А.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2016. № 5. P. 10.
13. *Masson J.F., Polomark G.M.* // Thermo. Chimica Acta. 2001. V. 374. P. 105.
14. *Masson J.F., Polomark G.M., Collins P.* // Energy & Fuels. 2002. V. 16. P. 470.
15. *Wunderlich B.* Thermal Analysis of Polymeric Materials // Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2005. 904 p.
16. *Kemalov A.F., Kemalov R.A., Mukhamatdinov I.I.* // Ind. J. Sci. Technol. 2016. V. 9. № 18. P. 1.

17. *Гохман Л.М.* Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС. М.: ЗАО "ЭКОН-ИНФОРМ", 2004. 510 с.
18. *Lu X., Redelius P.* // *Energy & Fuels*. 2006. V. 20. P. 653.
19. *Lu X., Langton M., Olofsson P., Redelius P.* // *J. Materials Science*. 2005. V. 40. P.1893.
20. *Gilbert E.P.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999/ V. 1. P. 1517.
21. *Guo X., Pethica B.A., Huang J.S., Prud'homme R.K.* // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 638.
22. *Briard A.-J., Bouroukba M., Petitjean D., Hubert N., Moise J.-C., Dirand M.* // *Fuel*. 2006. V. 85. P.764.
23. *Masson J.F., Polomark G.M., Bundalo-Pere S., Collins P.* // *Thermochimica Acta*. 2006. V. 440. P. 132.
24. *Hammami A., Ratulowski J., Coutinho J.A.P.* // *Petrol. science and technology*. 2003. V. 21. 324. P. 345.
25. *Wunderlich B.* // *Prog. Polym. Sci.* 2003. P. 383.
26. *Hollander F.F.A., Stasse O., Suchtelen J., Enkevort W.J.P.* // *J. Crystals Growth*. 2001. V. 233. P. 868.
27. *Luo C., Sammer J.-U.* // *Physical review letters*. 2009. V. 102. P. 147801.
28. FTIR data from spectral database for organic compounds (SDBS), <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html>.
29. *Frolov I.N., Firsin A.A.* // *Chem. and Technology of Fuels and Oils*. 2016. V. 52. № 5. P. 600.
30. *Peramanu S., Pruden B.B.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. P. 3121.
31. *Zhang F., Hu C., Zhuang W.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017. V. 131. № 2. P. 1025.
32. *Фролов И.Н., Юсупова Т.Н., Зиганин М.А., Охотникова Е.С., Фирсин А.А.* // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 6. С. 624.