

СКРИНИНГ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОИЗВОДСТВА БУТАДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

И.И. Басырова, И.Н. Бобрихин, Е.А. Зиновьева, М.В. Журавлёва, Г.Ю. Климентова
ФГБОУ ВО «КНИТУ»

В данной статье представлен обзор каталитических систем производства бутадиеновых каучуков. Рассматривается применение бутадиенового каучука в различных отраслях промышленности и объём производства. На основе изучения данных по экспорту бутадиеновых каучуков установлено, что Россия считается одним из крупнейших экспортеров. Выделяются ведущие производители в России и за рубежом. Из-за низкой стоимости, доступности и уникальных свойств бутадиеновый каучук является и будет оставаться каучуком с большим объемом выпуска и использоваться в производстве шин, закаленных пластмасс, лакокрасочных изделий, изоляции электрических кабелей и транспортных лент. В зависимости от видов используемых катализаторов различают несколько основных марок бутадиеновых каучуков. Значительное внимание уделяется основным сравнительным характеристикам данных каучуков, ими являются: вязкость по Муни, содержание цис-1,4- звеньев, молекулярная масса и молекулярное массовое распределение. Анализируется, как их изменение влияет на свойства и микроструктуру каучуков. В статье приведен катализатор, который используется в классическом методе получения СКД и представлены характеристики бутадиенового каучука, полученного на данном катализаторе. С целью усовершенствования эксплуатационных характеристик каучуков постоянно проводятся исследования по выбору катализаторов. Рассматриваются перспективные каталитические системы и проанализированы характеристики, полученные на различных каталитических системах. В числе перспективных в статье приведены примеры каталитических систем на основе π -аллильных комплексов никеля, неодима, литийорганических и кобальторганических соединений. По мере развития новых рынков бутадиеновых каучуков будет необходимо разрабатывать новые, более качественные марки полибутадиена, используя как системы алкиллития, так и системы Циглера-Натта.

Ключевые слова: бутадиеновый каучук, катализатор, применение, сравнение, характеристики.

ВВЕДЕНИЕ

Бутадиеновые каучуки системно исследуются с середины 20 века. Они нашли свое применение в производстве шин и камер, химически стойкой резины и эбонита [1].

Широта применения определяется существованием разных видов марок бутадиеновых каучуков. Каучук марки СКД обычно применяют в сочетании с другими изопреновым синтетическим каучуком, натуральным, а также бутадиен-стирольными каучуками, которые улучшают технологические свойства резиновых смесей, предназначенных для изготовления шин, транспортных лент, изоляции электрических кабелей, морозостойких изделий, изделий с высокой динамической выносливостью и износостойкостью. СКД-Л не имеет неприятного запаха и поэтому используется для изделий, применяемых в пищевой промышленности, медицине, санитарии [2]. СКД-Н нашел широкое применение в лакокрасочной промышленности для изготовления высококачественных лаков, красок, антикоррозионных композиций, а также для производства электрофорезных материалов, в частности, грунтовки ВКЧ-0207 для грунтования кузовов и узлов легковых автомобилей [3].

По объемам производства синтетических каучуков бутадиеновые каучуки занимают второе место в мире после бутадиен-стирольных. Мировые мощности по производству 1,4-цис-бутадиеновых каучуков в настоящее время составляют более 3 млн. т. Ведущими производителями во всем мире считаются Lanxess(Германия), LG Chem Ltd.(Корея), Kumho

Petrochemical(Корея), Zeon Corporation (Япония), Petkim Petrokimya(Турция) [4].

В России ведущими производителями бутадиенового каучука являются: ПАО «Нижнекамскнефтехим», АО «Воронежсинтезкаучук» и ОАО «Ефремовский завод синтетического каучука» [5]. Доля производства полибутадиена в России в настоящее время составляет примерно 13-15% от мирового объема. Россия считается крупнейшим экспортером бутадиенового каучука. За период 2016-2017 года экспорт из России составил \$686 млн [6].

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Полибутадиены, в макромолекулах которых содержится не менее 85% мономерных звеньев бутадиена, соединенных в положение 1,4, относят к стереорегулярным цис-1,4-бутадиеновым каучукам. В зависимости от состава каталитического комплекса СКД могут существенно различаться по структуре и свойствам. Применение комплексных катализаторов на основе соединений Ti, Co, Ni и Nd и литийорганических инициаторов позволяет получать синтетические 1,4-цис-бутадиеновые каучуки в растворе [7]. Доля выпуска 1,4-цис-бутадиеновых каучуков с использованием титановой каталитической системы в начале 1960-х годов составляла более 50%, в настоящее время – менее 15%. Одна из причин этого изменения – повышение требований к экологической безопасности [8].

Использование различных катализаторов в получении СКД позволяет регулировать микроструктуру бутадиеновых каучуков.

I. Кобальтовый, никелевый и неодимовый катализаторы позволяют получать марки бутадиеновых каучу-

ков (СКД-К, СКД-Н, СКД-НД) с очень высоким содержанием 1,4-цис звеньев (94–99%).

II. Титановый катализатор позволяет получать марки бутадиеновых каучуков (СКД) с высоким содержанием 1,4-цис звеньев (87–93%).

III. Литийорганический катализатор позволяет получать марки бутадиеновых каучуков (СКД-Л) со средним содержанием 1,4-цис звеньев (32–52%) [9].

Микроструктура синтетических каучуков определяет их эксплуатационные свойства. Бутадиеновые каучуки, содержащие свыше 80% структуры цис-1,4 способны кристаллизоваться при низких температурах и могут образовывать твердое покрытие за более короткое время, с увеличением доли 1,4-звеньев каучуки становятся химически более активными. Каучуки с высоким содержанием 1,2 структуры не кристаллизуются [10].

Помимо содержания 1,4-цис звеньев на свойства СКД, как и свойства других каучуков, большое влияние оказывают другие параметры молекулярной структуры:

- молекулярная масса;
- молекулярное массовое распределение (ММР);
- разветвленность;
- полидисперсность [11].

С увеличением молекулярной массы каучука жесткость и вязкость повышаются, а пластичность и вальцевуемость ухудшаются [12].

Молекулярная масса, разветвленность полимерных цепей промышленного СКД колеблются в узких пределах. С увеличением полидисперсности каучука заметно снижаются напряжение, прочность при растяжении, твердость и эластичность. Это объясняется уменьшением густоты вулканизационной сетки, а относительное удлинение, теплообразование при многократном сжатии и истираемость возрастают. Узкое молекулярно-массовое распределение определяют его плохие технологические свойства [2].

Классический метод получения СКД - полимеризация в растворе в присутствии катализаторов Циглера-Натта позволяет получать СКД с характеристиками: вязкость по Муни, 40-50 усл. ед., доля цис-1,4- звеньев 96% [13,14].

С целью усовершенствования эксплуатационных характеристик каучуков постоянно ведутся исследования по выбору катализаторов.

Никелевые каталитические системы на основе солей никеля и на основе π -аллильных комплексов никеля используют для получения цис-1,4-полибутадиена (СКД-Н) [15].

Каталитическая система на основе солей никеля образуется при взаимодействии нафтената или октоата никеля с триалкилалюминием и эфиром трифторида бора. С применением такого катализатора выпускают бутадиеновый каучук в Японии. Никелевый катализатор также широко используется в производстве бутадиенового каучука в КНР [16].

Катализатор на основе π -аллильных комплексов никеля включает в себя никельсодержащее соединение, алкилирующий агент, фторсодержащее соединение, карбоновую кислоту, спирт.

Перспективными при производстве СКД-Н являются цис-1,4-полибутадиены с пониженной молекулярной массой. С целью получения таких каучуков в качестве сореагента применяют несопряженные диолефины или олефины, такие как 1-бутен, изобутилен, цис- и транс-2-бутены, и аллен.

Для регулирования молекулярно-массового распределения СКД-Н, полученного на никелевом комплексе, применяют галоидзамещенные альдегиды и/или хинонные соединения. В некоторых случаях ММР возможно регулировать с использованием карбоновых кислот. Кроме того, регулирование разветвленности структуры каучука возможно осуществить с использованием диалкилцинковых соединений.

Применение данного катализатора позволяет получать СКД-Н с характеристиками: вязкость по Муни 58,4 усл. ед., доля цис-1,4- звеньев 97%, ММР 3,90 [17].

Применение модифицированной каталитической системы на основе неодима, состоящей из версатата неодима, диизобутилалюминия гидрида, трибутилалюминия, изопрена, и по меньшей мере одного металлоорганического галогенида, предпочтительно этилалюминия сесквихлорида позволяет получать СКД-НД.

Каталитические системы на основе неодима позволяют получать высокомолекулярный линейный полибутадиен с высоким содержанием цис-1,4-звеньев (96 % — 98 %) и малой долей 1,2-виниловых звеньев (менее 1%).

Молекулярная масса со среднечисленным значением выше 1000 000 г/моль экспоненциально повышает вязкость раствора полимера; растворимость полимера, таким образом, снижается. Соответственно, недостаток высоких молярных масс состоит в том, что ухудшается возможность экономичного изготовления этих полимеров. Причина состоит в том, что в отсутствие этих высокомолекулярных компонентов в полимере сокращаются отложения на стенках реактора, т.е. уменьшается гелеобразование, и в результате этого срок службы реактора может быть больше. Таким образом, минимизируется масштаб обслуживания и очистки реакторов, что означает экономии времени и средств [18].

Бутадиеновый каучук СКД-Л — продукт полимеризации бутадиена в растворе в присутствии литийорганического инициатора, обладающий пониженной хладотекучестью, хорошей морозостойкостью и узким молекулярно-массовым распределением. Предназначен для использования в процессе синтеза ударопрочного полистирола [19].

Непрерывная полимеризация бутадиена в среде углеводородного растворителя в присутствии иници-

рующей системы, в качестве которой используют литийорганическое соединение и модифицирующую добавку, представляет собой смесь алкоголятов кальция, натрия и калия позволяет получать СКД-Л со смешанной микроструктурой, низким содержанием гель-фракции.

В качестве каталитической системы используется *n*-бутиллитий и модификатор на основе алкоголятов щелочных и щелочноземельных металлов, позволяющий повысить скорость инициирования, получать полибутадиен с узким ММР и обеспечивать высокую скорость полимеризации.

Конверсия бутадиена в процессе получения каучука СКД-Л — не менее 92 %. Недостатком анионной полимеризации является наличие «живущих» полимерных цепей, которые в условиях непрерывного протекания процесса полимеризации и постоянной подпитки мономером способствует протеканию процессов гелеобразования и забивке полимеризационных аппаратов. Для предотвращения гелеобразования в реакционную систему вводится толуол.

Методом анионной полимеризации бутадиена-1,3 в растворе гексанового растворителя с применением высококонцентрированного катализатора *n*-бутиллития (НБЛ) в присутствии модификаторов на основе алкоголятов щелочных и щелочноземельных металлов получают бутадиеновый литиевый каучук вязкостью по Муни 40-60, долей 1,4- цис звеньев 50% [20].

Применение каталитических систем на основе кобальторганических соединений и алкилалюминийхлорида позволяет получать кобальтовые 1,4-цис-бутадиеновые каучуки (СКД-К).

Кобальтовые каучуки обладают высокой подвижностью молекулярных цепей и низкой температурой стеклования, также они кристаллизуются при низких температурах вследствие высокой регулярности строения.

Применение данного катализатора позволяет получать СКД-К с характеристиками: вязкость по Муни 41-50 усл. ед., доля цис-1,4- звеньев 96-98%, ММР 3,60 [21].

В табл. 1 представлены сравнительные характеристики обозреваемых марок бутадиеновых каучуков.

Табл. 1. Характеристики бутадиеновых каучуков

Марка/Катализатор	Вязкость по Муни (ML 1+4) при 100°C	Доля цис-1,4-связей, %	ММР
СКД-Н/ Катализатор на основе π -аллильных комплексов никеля	58,4	97	3,90
СКД-НД/ модифицированная катализаторная система, состоящая из версата неодама	40-50	98	$\leq 2,50$
СКД-Л/ каталитическая система (<i>n</i> -бутиллитий и модификатор на	40-60	50	2,30

основе алкоголятов щелочных и щелочноземельных металлов)			
СКД-К/ каталитическая система на основе кобальторганических соединений и алкилалюминийхлорида	41-50	96-98	3,60

Каталитический комплекс, состоящий из соединения редкоземельного металла с порядковым номером 57-71 периодической системы, алюминийорганического соединения, сопряженного диена и галогенсодержащего соединения позволяет получать высокомолекулярный 1,4-цис-полибутадиен. Полимеризация бутадиена протекает в среде углеводородного растворителя.

В качестве редкоземельных элементов используют соединения неодама, празеодима, гадолиния, лантана, церия и т.п. в виде карбоксилатов, фосфатов или алкоголятов. А в качестве галогенсодержащего соединения используют хлориды алкилалюминия, в частности этилалюминийдихлорид, диэтилалюминийхлорид, дибутилалюминийхлорид, этилалюминийсесквихлорид, а также хлориды кремния, олова, титана.

Применение данного катализатора позволяет получать бутадиеновый каучук с характеристиками: вязкость по Муни 60-68 усл. ед., доля цис-1,4- звеньев 96%, ММР 2,70 [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Бутадиеновые каучуки нашли применение в различных отраслях промышленности: шинной, пищевой, лакокрасочной, в медицине и санитарии.

По объемам производства синтетических каучуков бутадиеновые каучуки занимают второе место в мире. Мировые мощности по производству 1,4 – цис-бутадиеновых каучуков составляют более 3 млн. т.

Проведенный скрининг каталитических систем производства бутадиеновых каучуков показал, что применение различных катализаторов позволяет существенно изменить условия технологического процесса и получать продукты, отличающиеся по эксплуатационным характеристикам.

Из основного числа эксплуатационных характеристик выделяют: вязкость по Муни, доля цис-1,4- звеньев и ММР.

Использование каталитической системы на основе π -аллильных комплексов никеля позволяет получать бутадиеновые каучуки с вязкостью по Муни 58,4 усл. ед., долей цис-1,4- звеньев 97%, ММР 3,90.

Применение модифицированной каталитической системе на основе неодама, состоящей из версата неодама, позволяет получать бутадиеновые каучуки с высоким содержанием цис-1,4-звеньев (96 % — 98 %), вязкостью по Муни 40-50 усл. ед., ММР не больше 2,5.

Каталитическая система на основе литийорганических соединений позволяет получать бутадиеновые каучуки с содержанием *цис*-1,4-звеньев 50%, вязкостью по Муни 40–60 усл. ед., ММР 2,30.

Каталитическая система на основе кобальторганических соединений и алкилалюминийхлорида позволяет получать бутадиеновые каучуки с содержанием *цис*-1,4-звеньев 96%, вязкостью по Муни 41–50 усл. ед., ММР 3,60.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. О химии [Электронный ресурс] // Веб-узел «Бутадиеновый каучук». – Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/653.html>.
2. Domrezin.ru [Электронный ресурс] // Веб-узел «Бутадиеновые каучуки». – Режим доступа: http://domrezin.ru/articles_14.html
3. Завод химических компонентов ЭКОТЕК [Электронный ресурс] // Веб-узел «Цис-полибутадиен низкомолекулярный СКДН-Н». – Режим доступа: <http://www.eko-tec.ru/product/5162571/>
4. Химия Украины и мира [Электронный ресурс] // Веб-узел «Мировой рынок натурального и синтетического каучуков, 2009–2001 годы». – Режим доступа: <https://ukrchem.dp.ua/2013/01/26/mirovoj-rynok-naturalnogo-i-sinteticheskogo-kauchukov-2009-2011-gody.html>
5. Абзалилова Л.Р. Традиционные и инновационные материалы в промышленности синтетических каучуков в России и мире: учеб. пособие [Текст] / Л.Р. Абзалилова; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2013. – 148 с.
6. RU-Stat. Экспорт и импорт России по товарам и странам [Электронный ресурс] // Веб-узел «Экспорт из России. Каучук бутадиеновый в первичных формах 2016–2017». – Режим доступа: <http://ru-stat.com/date-Y2016-2017/RU/export/world/07400220>
7. MSD.com.ua [Электронный ресурс] // Веб-узел «Технология резиновых изделий. Бутадиеновые каучуки». – Режим доступа: <https://msd.com.ua/tehnologiya-rezinovyx-izdelij/butadienovyye-kauchuki-3/>
8. Большой справочник резинщика: в 2 ч. / П.И. Захарченко [и др.]; под ред. П. И. Захарченко. – М.: Издательский центр «Техинформ» МАИ, 2012. – Ч. 1. – 744 с.
9. Шашок Ж.С. Технология эластомерных композиций : учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01.02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01.02.05 «Технология переработки эластомеров» / Ж. С. Шашок, К. В. Вишневицкий. – Минск : БГТУ, 2014. – 100 с.
10. Бабицкий Б. Д. Синтетический каучук: учебник [Текст] / Б.Д. Бабицкий, В.А. Кроль, под ред. И.В. Гармонова. 2-е изд. - Л.: Химия, 1983. 317-с.
11. Рафиков С. Р., Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений [Текст] / С.Р. Рафиков, С.А. Павлова, И.И. Твердохлебова - , М., Издательство АН СССР, 1963. - 335 с.
12. Вольфсон С.И. Влияние молекулярных характеристик каучуков на реологические свойства наполненных композиции и физико-механические свойства резин: Учеб. пособие/ С.И. Вольфсон [и др]. – Казань: изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2007. – 166с.
13. Studbooks.net [Электронный ресурс] // Веб-узел «Технология получения синтетических каучуков». – Режим доступа: https://studbooks.net/1857352/tovarovedenie/tehnologicheskaya_chast
14. Библиофонд [Электронный ресурс] // Веб-узел «Технология получения синтетических каучуков». – Режим доступа: <https://www.bibliofond.ru/view.aspx?id=469731>
15. Мир знаний [Электронный ресурс] // Веб-узел «Технология получения синтетических каучуков». – Режим доступа: <http://mirznani.com/a/190629/tehnologiya-polucheniya-sinteticheskikh-kauchukov>

16. Кирпичников П.А. Химия и технология синтетического каучука: Учебник для вузов/ П.А. Кирпичников [и др]. – 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1987. – 424с., ил.

17. Пат. 2476451 Российская Федерация, МПК⁸ С 08 F 136/06. Способ получения полимера с использованием каталитической композиции и каталитическая композиция на основе никеля [Текст] / Зенгуан Кин, Поултон Джейсон Т., Роджман Дейв М., Мацуо Сигаеки; заявитель и патентообладатель Бриджстоун Корпорейшн - №2008113931/04; заявл. 09.04.2008; опубл. 27.02.2013, Бюл. №6.- 3 с.: ил.

18. Пат. 2542226 Российская Федерация, МПК⁸ С 08 L 7/00. Способ изготовления формованных изделий, содержащих полибутадиен [Текст]/ Клоппенбург Хайке, Лукассен Алекс, Харди Дэвид, Кроль Йохен, Лисси Александер, Теблинг Дино; заявитель и патентообладатель Ленкссес Дойчланд Гмбх - № 2011121398/05; заявл. 23.10.2009; опубл. 20.02.2015, Бюл. №5; приоритет 30.10.2008 № 102008053888.4. - 3 с.: ил.

19. Синтетический каучук /Под ред. И.В. Гармонова - Л.: Химия, 1976.-752

20. Пат. 2494116 Российская Федерация, МПК⁸ С 08 F 136/06. Способ получения бутадиеновых каучуков [Текст]/ Сахатудинов А.Г., Глуховской В.С., Литвин Ю.А., Ситникова В.В., Борейко Н.П [и др.]; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Нижнекамскнефтехим" - № 2012121148/05; заявл. 22.05.2012; опубл. 27.09.2013, Бюл. №27. – 1-9 с.: ил.

21. Куперман Ф.Е. Новые каучуки для шин. Натуральный каучук. Синтетические стереорегулярные изопреновые и бутадиеновые каучуки. Структура, свойства, применение.- Москва, 2009. – 607 с.

22. Пат. 2467019 Российская Федерация, МПК⁸ С 08 F 36/06. Способ получения *цис*-1,4-(со)полимеров сопряженных диенов и (со)полимер, полученный этим способом [Текст]/ Тихомирова И.Н., Кочнев А.И., Фоменкова К.П., Авзалова А.Р., Аксенов В.И.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "СИБУР Холдинг" (ОАО СИБУР Холдинг") - № 2011125944/04; заявл. 22.06.2011; опубл. 20.11.2012, Бюл. №32. – 1-10 с.: ил.

Басырова Ильмира Ильгамовна – магистр. ФГБОУ ВО «КНИТУ», кафедра «Технология основного органического нефтехимического синтеза», тел. +79270439016. e-mail:ilmira.basyrova@mail.ru

Бобрин Илья Николаевич - магистр. ФГБОУ ВО «КНИТУ», кафедра «Технология основного органического нефтехимического синтеза», тел. +79625628933. e-mail: ilyabobr1@mail.ru

Зиновьева Екатерина Андреевна - магистр. ФГБОУ ВО «КНИТУ», кафедра «Технология основного органического нефтехимического синтеза», тел. +79196269642. e-mail: Zino-kattea@yandex.ru

Журавлёва Марина Васильевна – профессор. ФГБОУ ВО «КНИТУ», кафедра «Технология основного органического нефтехимического синтеза», тел. +79625628933. e-mail: guravleva0866@mail.ru

Климентова Галина Юрьевна – доцент. ФГБОУ ВО «КНИТУ», кафедра «Технология основного органического нефтехимического синтеза», тел. +79625628933. e-mail:klimentova.galin@mail.ru

SCREENING OF CATALYSTS FOR THE PRODUCTION OF BUTADIENE RUBBERS

I.I. Basyrova, I.N. Bobrikhin, E.A. Zinovieva, M.V. Zhuravleva, G.Yu. Klimentova

Kazan National Research Technological University

The review of catalytic systems of production of butadiene rubbers is presented in this article. Use of butadiene rubber in different industries and the output is considered. On the basis of studying of the butadiene rubbers given on export it is established that Russia is considered one of the largest exporters. The leading vendors in Russia and abroad are selected. Because of the low cost, availability and unique properties butadiene rubber is and will remain rubber with the large volume of release and to be used in production of buses, the tempered plastic, paint and varnish products, isolation of electric cables and conveyor tapes. In dependence on types of the used catalysts distinguish several main grades of butadiene rubbers. Considerable attention is paid to the main comparative characteristics of these rubbers, them are: viscosity according to Mooney, contents tsis-1.4-links, the molecular weight and molecular mass distribution. It is analyzed as their change affects properties and a microstructure of rubbers. The catalyst which is used in a classical method of receiving SKD is given in article and characteristics of the butadiene rubber received on this catalyst are presented. For the purpose of improvement of utilization properties of rubbers researches on the choice of catalysts are constantly conducted. Perspective catalytic systems are considered and the characteristics received on different catalytic systems are analyzed. Among perspective in article examples of catalytic systems on the basis of π -allelic complexes of nickel, neodymium, litiyorganicheskiy and kobaltorganicheskiy connections are given. In process of development of the new markets of butadiene rubbers it will be necessary to develop new, better grades of polybutadiene, using both the systems of alkyl lithium, and Ziegler-Natta's system.

Key words: butadiene rubber, catalyst, application, comparison, characteristics.

REFERENCES

1. About chemistry [Electronic resource] // website "Butadiene rubber". - Access mode: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/653.html> ahhh!
2. Domrezin.ru [Electronic resource] // website "Butadiene rubbers". - Mode of access: http://domrezin.ru/articles_14.html
3. Plant of chemical components ECOTEC [Electronic resource] // website "CIS-polybutadiene low molecular weight SCDN-N". - Mode of access: <http://www.eko-tec.ru/product/5162571/>
4. Chemistry of Ukraine and the world [Electronic resource] // web-site "world market of natural and synthetic rubbers, 2009-2001". - Mode of access: <https://ukrchem.dp.ua/2013/01/26/mirovoj-rynok-naturalnogo-i-sinteticheskogo-kauchukov-2009-2011-gody.html>
5. Abzalilova L. R. Traditional and innovative materials in the industry of synthetic rubbers in Russia and in the world: studies manual [Text] / L. R. Abzalilova; M-in the image and science of Russia, Kazan. NAT. research. technol. Univ. of Illinois - Kazan: Publishing house of KAZAN state technical University, 2013. - 148 p.
6. EN-Stat. Export and import of Russia by goods and countries [Electronic resource] // website "Export from Russia. Butadiene rubber in primary forms 2016-2017". - Mode of access: <http://ru-stat.com/date-Y2016-2017/RU/export/world/07400220>
7. MSD.com.ua [Electronic resource] // website "technology of rubber products. Butadiene rubber» - Mode of access: <https://msd.com.ua/tehnologiya-rezinovyx-izdelij/butadienovyx-kauchuki-3/>
8. A large directory of reinsta: 2 h / P. I. Zakharchenko [et al.]; edited by P. I. Zakharchenko. - Moscow: publishing center "Tehinform" MAI, 2012. - Part 1. - 744 p.
9. Sashok J. S. Technology elastomeric compositions : proc.-method. textbook for students majoring 1-48 01.02 "Chemical technology of organic substances, materials and products" specialization 1-48 01.02.05 "Technology of elastomers processing" / J. C. Shashok, K. V. Vishnevsky. - Minsk: BSTU, 2014. - 100 p.
10. Babitsky, B. D. Synthetic rubber: textbook [Text]. Babitsky, V. A. Krol, ed., I. V. harmonova. 2-e Izd. - L.: Chemistry, 1983. 317-C.
11. Rafikov S. R., Methods for determining the molecular weights and polydispersity of high - molecular compounds [Text] / S. R. Rafikov, I. I. tverdokhlebova -, M., Publishing house of the USSR Academy of Sciences, 1963. - 335 p.
12. Wolfson S. I. Influence of molecular characteristics of rubbers on rheological properties of the filled composition and physico-mechanical properties of rubbers: Proc. textbook / S. I. Volfson [et al.]. - Kazan: Kazan publishing house. state technol. UN-TA, 2007. - 166s.
13. Studbooks.net [Electronic resource] // web-site "technology of synthetic rubbers". - Mode of access: https://studbooks.net/1857352/tovarovvedenie/tehnologicheskaya_chast
14. Bibliofond [Electronic resource] // web-site "technology of synthetic rubbers". - Mode of access: <https://www.bibliofond.ru/view.aspx?id=469731>
15. World of knowledge [Electronic resource] // web-site "technology of synthetic rubbers". - Mode of access: <http://mirznaniy.com/a/190629/tehnologiya-polucheniya-sinteticheskikh-kauchukov>
16. Kirpichnikov P. A. Chemistry and technology of synthetic rubber: the Textbook for high schools/ Kirpichnikov P. A. [and others]. - 3rd ed., pererab. - L.: Chemistry, 1987. - 424c. II.
17. Pat. 2476451 Russian Federation, IPC8 C 08 F 136/06. A method of producing polymer using catalytic composition and the catalytic composition based on Nickel [Text] / Zengquan kin, Poulton, Jason T., Rogman Dave M., Matsuo Shigeaki; applicant and patentee of the Bridgestone Corporation, No. 2008113931/04; Appl. 09.04.2008; publ. 27.02.2013, Byul. No. 6.- 3 p.: II.
18. Pat. 2542226 Russian Federation, MIK8 08 L 7/00. A method of manufacturing molded articles containing polybutadiene [Text] / Cloppenburg Heike, Lucassen Alex, hardy David, Kroll Johan, Lissie Alexander, Telling Dino; applicant and patentee of LANXESS Deutschland GmbH - No. 2011121398/05; Appl. 23.10.2009; publ. 20.02.2015, Byul. No. 5; priority 30.10.2008 No. 102008053888.4. - 3 p.: II.
19. Synthetic rubber /edited by I. V. Garmonov - L.: Chemistry, 1976.-752
20. Pat. 2494116 Russian Federation, IPC8 C 08 F 136/06. Method of obtaining butadiene rubbers [Text] / Sakhabutdinov A. G., Glukhov V. S., Litvin Yu. a., Sitnikova V. V., Boreyko N. P [and others]; applicant and patentee of the joint stock company "Nizhnekamskneftekhim", no 2012121148/05; Appl. 22.05.2012; publ. 27.09.2013, Byul. No. 27. - 1-9 p.: II.

21. Kuperman, F. E. New rubbers for tires. Natural rubber. Synthetic stereoregular isoprene and butadiene rubbers. Structure, properties, application.- Moscow, 2009. - 607 p.

22. Pat. 2467019 Russian Federation, IPC8 C 08 F 36/06. A method for producing CIS-1,4 - (co)polymers of conjugated dienes and (co)polymer obtained by this method [Text] / Tikhomirova I. N., Kochnev A. I., Fomenkova K. P., Avzalov A. R., Aksenov V.; the applicant and the owner of the open joint stock company "SIBUR holding" (JSC SIBUR holding) - № 201112544/04; 22.06.2011; publ. 20.11.2012, bull. No. 32. - 1-10 p.: Il.

Basyrova Ilmira Ilgamovna - magister. Kazan National Research Technological University, department "Technology of the main organic petrochemical synthesis", cal. +7 9270439016. e-mail: ilmira.basyrova@mail.ru

Bobrikhin Ilya Nikolayevich - magister. Kazan National Research Technological University, department "Technology of basic organic petrochemical synthesis", cal. +7 9625628933. e-mail: ilyabobr1@mail.ru

Zinovyeva Ekaterina Andreevna - magister. Kazan National Research Technological University, department "Technology of basic organic petrochemical synthesis", cal. +7 9196269642. e-mail: Zino-kattea@yandex.ru

Zhuravleva Marina Vasilyevna - professor. Kazan National Research Technological University, department "Technology of basic organic petrochemical synthesis", cal. +7 9053117735. e-mail: guravleva0866@mail.ru

Klimentova Galina Yuryevna - associate professor. Kazan National Research Technological University, department "Technology of basic organic petrochemical synthesis", cal. +7 9178991022. e-mail: klimentova.galin@mail.ru