

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИМПУЛЬСНОЙ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЕЙ В ИССЛЕДОВАНИИ ОСТАТОЧНЫХ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

КЕМАЛОВ А.Ф., КЕМАЛОВ Р.А.
МУЛЛАХМЕТОВ Н.Р., ГАЗИЗОВ Р.Р.
ФАЙЗРАХМАНОВ А.Т.

Научно-технологический центр КГТУ
«Природные битумы»

Казань
e-mail: kemalov@mail.ru

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА
KEYWORDS:

Тяжелые нефтяные остатки, импульсная ЯМР-спектроскопия, битумы, парафины, физико-химические свойства, глубокая переработка, нефтяные дисперсные системы. Heavy oil residues, pulsed NMR- spectroscopy, bitumen, paraffins, Physicochemical characteristics, deep conversion, petroleum disperse systems

Согласно положениям физико-химической механики, разработанным акад. П.А. Ребиндером, правильное представление о структуре позволяет научно решать вопросы создания материала с заданными свойствами.

Возникает необходимость изучения структуры битумов в широком диапазоне соотношений его структурных компонентов и влияния на образование структур природы этих компонентов, в частности углеводородных, ассортимент которых среди остаточных продуктов нефтепереработки весьма разнообразен. В ранее проводимых работах отсутствуют какие-либо количественные характеристики УВ компонентов битумов, используя которые можно было бы заранее прогнозировать свойства битумов из различных нефтей.

Нет также сведений о пределах, в которых можно изменять свойства битумов путем регулирования качества УВ компонента битумов при различных соотношениях асфальтенов, смол и УВ.

According to positions of physicochemical mechanics, developed by academician P.A. Rebinde, correct understanding of the structure allows to solve competently issues of the creation a material with desired properties. There is a need to research the structure of bitumen over a wide range of ratios of its structural components and the influence to formation structures of nature of these components, particularly hydrocarbons, which assortment among the range of residual products of oil refinery is very diverse. In previously conducted works, there are no quantitative characteristics of hydrocarbon components of bitumen, using of which would be possible to predict in advance the properties of bitumen from different crude oils. There is also no information about limit, in which possible to change properties of bitumen by regulating quality hydrocarbon component of bitumen under different ratios asphaltene, resins and hydrocarbons.

Ядерная магнитная релаксация (ЯМР) относится к числу современных инструментальных методов физикохимии и является фундаментальным свойством ядерного магнетизма, характеризующим динамику системы ядерных спинов в нефтяных дисперсных системах (НДС) /1-8/.

Открытие явления ЯМР в конденсированных средах позволило импульсной ЯМР-спектроскопии стать основой мощного метода исследования строения НДС и их свойств /1-14/.

В настоящее время трудно указать такую область естественных наук, где бы в той или иной степени не использовался импульсный ЯМР. Изучение движения молекул и атомов в твердых телах, жидкостях и газах, исследование реакций комплексообразования, химического обмена, сольватации и межмолекулярных взаимодействий в растворах, определение параметров электронного строения металлов и сплавов, изучение электрон-ядерных взаимодействий, строение и свойств молекул вот неполный перечень задач, доступных решению с использованием ЯМР-спектроскопии.

Импульсный метод ЯМР все шире находит свое применение в экспресс-анализах

нефтей и остаточных фракций /7-10/, особенно при оценке группового химического состава остаточного нефтяного сырья (ОНС) и битумов /8-11/. Этот метод, как подчеркивает в своих работах Р.З. Сафиева, позволяет оценивать тонкие эффекты взаимного преобразования масел, смол и асфальтенов, не определяемые традиционной хроматографической методикой ВНИИ НП адсорбционно-жидкостного разделения остаточных нефтепродуктов с применением экстрагентов из-за большого временного интервала между отобранными пробами.

Таким образом, метод импульсного ЯМР привлекает сегодня не только физиков и химиков, но и специалистов в области технологии, что обусловлено, в первую очередь, практической значимостью данных о ЯМР, процессы которой зависят от многих физико-химических свойств исследуемой системы и превосходно иллюстрируют динамические явления на молекулярном уровне.

Следует отметить, что изучение спектров ЯМР основано на резонирующей системе ядер, которые чрезвычайно чувствительны к магнитному окружению, где локальные магнитные поля вблизи резонирующего ядра зависят от внутри- и

межмолекулярных эффектов. Это и определяет ценность ЯМР-спектроскопии для исследования строения и поведения многоэлектронных (молекулярных) систем.

Исследования НДС с помощью ЯМР-релаксометрии в первую очередь позволяют изучать температурное влияние на структурно-динамические состояния НДС на молекулярном уровне с последующим изменением термодинамических характеристик спин-спиновых составляющих НДС, таким образом, можем достоверно предположить структурные особенности НДС в целом.

Известно, что работа магнитного поля и переменных электромагнитных импульсов, действующих по методу Кара-Парселла-Мейбума-Гиля (КПМГ), способствует возникновению в спиновой системе явления намагничивания ядер, вследствие чего они начинают прецессировать с определенной частотой амплитуд колебаний, т.е. увеличивается молекулярная подвижность парамагнитных ядер. Это явление выражается временем спин-спиновой релаксации T_{21} .

В определенный момент времени, при постоянной температуре эксперимента (Тэксп) насыщение намагниченностью ядер фазы i достигает своей постоянной дискретности и происходит «обмен» ядерной намагниченностью с окружающими спиновыми системами.

Это способствует увеличению молекулярной подвижности наиболее активных звеньев исследуемой фазы. Регистрируемый «термодинамический отклик» (ТДО) соседних сложных структурных единиц (ССЕ), выражается сегментарной ►

Тип системы	Структурно-динамические характеристики системы	Степень ТДО в НДС
(I)	T_{2A} - малое значение P_{2A} - высокое (порядка 80% масс.)	$T_{1A} = T_{2A}$ (или несколько выше) $P_{1A} > P_{2A}$ (до 40-50% масс.)
(II)	T_{2A} - высокие значения P_{2A} - высокое (порядка 80% масс.)	$T_{1A} = T_{2A}$ (или несколько выше) $P_{1A} \Rightarrow P_{2A}$ (до 50-70% масс.)

Табл. 1 Структурно-динамические состояния НДС в начальный момент времени (Тэксп = тисх)

прецессией или амплитудами частот колебаний наиболее активных магнитных ядер и называется временем спин-решеточной релаксации T_{1i} .

Отметим, что в исследованиях импульсной ЯМР-спектроскопии спин-решеточной системой фазы i выступает совокупность спин-спиновых систем $\sum i / 10$.

Однако следует отметить тот факт, что на ТДО структурной единицы решетки должна накладываться ее собственная внутренняя прецессия магнитных ядер - характеризующаяся T_{2i} . Это явление заключается в том, что исследуемая НДС находится под действием внешних сил - постоянного магнитного поля, переменных электромагнитных импульсов и $T_{эксп}$. Таким образом, наблюдается прямо пропорциональная зависимость между временами спин-спиновой и спин-решеточной релаксации ССЕ и НДС в целом.

В связи с этим наличие постоянного магнитного поля при изучении структурно-динамических параметров в тяжелых нефтяных остатках (ТНО) объясняется обязательным наличием равенства значений времен спин-спиновой релаксации T_{2i} у ССЕ, находящихся в одной из фаз. В противном случае действие переменного магнитного поля изменит ТДО за счет уменьшения T_{2i} , и в итоге величина T_{1i} будет стремиться к нулю ($T_{1i} \rightarrow 0$).

Основываясь приведенными рассуждениями, экстремумы ТДО в НДС будут

наблюдаться у наиболее подвижных фаз А и В, т.е. $T_{1A} > T_{1B} > T_{1C}$.

Возможные структурно-динамические состояния НДС в начальный момент времени ($T_{эксп} = t_{исх} \approx 25-30^\circ\text{C}$)

Знания о структурно-динамических параметрах, состояниях термодинамической стабильности смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) в НДС позволяют ее охарактеризовать «экспресс анализом», т.е. используя данные ЯМР-релаксометрии исходного состояния нефтяной системы (времена релаксаций, населенностей протонов фаз, межпротонные расстояния и коэффициенты диффузии, а также расчетные термодинамические характеристики НДС - энергия активации, энтропия, энтальпия и т.д.) позволяют выдвигать теоретические предположения ее физико-химической, термодинамической активности при деструктивной термообработке.

Таким образом, основываясь значениями амплитуд частот термоколебаний магнитных ядер различных молекул, населенности окружающих их протонов, можно установить тип сегментарного строения углеродной цепи молекулы.

Таблица 1 Структурно-динамические состояния НДС в начальный момент времени ($T_{эксп} = t_{исх}$)

Следует отметить, что трудности в определении степени замещенности, а также длины алифатической цепи фазы А

в начальный момент времени объясняются ее «замороженным» состоянием. При высоких значениях времени релаксации и населенности протонов наиболее подвижной фазы А в спин-спиновой системе T_{2A} и P_{2A} (II), согласно это с населенностью протонов водорода и временем релаксации спин-решеточной системы - P_{1A} и T_{1A} , где ТДО численно равен количеству протонов в спин-спиновой системе $P_{1A} \sim P_{2A}$ (либо незначительно ниже), строение заместителей фазы А можно охарактеризовать, с определенной долей вероятности, как короткоцепочное с высокой степенью разветвленности.

Наличие в алкильных углеродных цепях двойных связей можно определить из значений T_{2A} и P_{2A} , учитывая, что длина С=С связи (0,134 нм) меньше длины С-С (0,154 нм), а энергия связи $\delta\text{C}=\text{C}$ (605 кДж/моль) больше $\delta\text{C}-\text{C}$ (350 кДж/моль). Это обстоятельство подтверждается тем, что при увеличении количества С=С двойных связей, значения T_{2A} будут резко уменьшаться /1/ и, таким образом численные характеристики времени релаксации фазы А спин-спиновой системы T_{2A} будут близки к значениям времени релаксации менее подвижной фазы В спин-спиновой системы T_{2B} , в этом случае численность протонов фазы В - P_{2B} будет иметь сравнительно малые значения. Вместе с тем значения времени релаксации фазы А спин-решеточной системы - T_{1A} могут быть кратно ниже значений времени спин-спиновой системы T_{2A} , так как наличие двойных связей в ОНС способствует «упорядочиванию», т.е. проявляет склонность к дальнейшему межмолекулярному структурированию.

Согласно системе (I) в табл.1 можно сделать предположение, что за отклик P_{1A} ответственны наиболее активные замещенные алкильные цепи (преимущественно короткоцепочные, которыми могут быть метил-, этил заместители), но, учитывая малые значения T_{2A} T_{1A} , следует, что причиной отклика могут являться стерические затруднения углеродной цепи. Таким образом, основная сегментарность звеньев фазы А выражается длинноцепочным парафиновым характером.

Рассматривая ОНС как термодинамическую систему фаз А, В и С, необходимо отметить, что исходя из молекулярной подвижности и структурно-динамических параметров фаз, можно с большой долей уверенности предполагать строение их углеродных звеньев. Ранее было установлено, что в структурно-динамическом анализе (СДА) нефтяных дисперсных систем присутствуют фазы А, В и С, которые ввиду подвижности условно отнесены к маслам, смолам и асфальтенам соответственно.

В качестве исходного сырья процесса окисления исследовались на релаксометре ЯМР 08БК/РС, изготавливаемого по ТУ 25-48-23764.0031-90, структурно-динамические состояния ОНС нафтенно-ароматического - Карабашского НБЗ (гудрон-1) и парафинонафтенного - Елховского НПУ (гудрон-2) оснований при различных температурных режимах, физико-химические свойства которых представлены в табл.2. ►

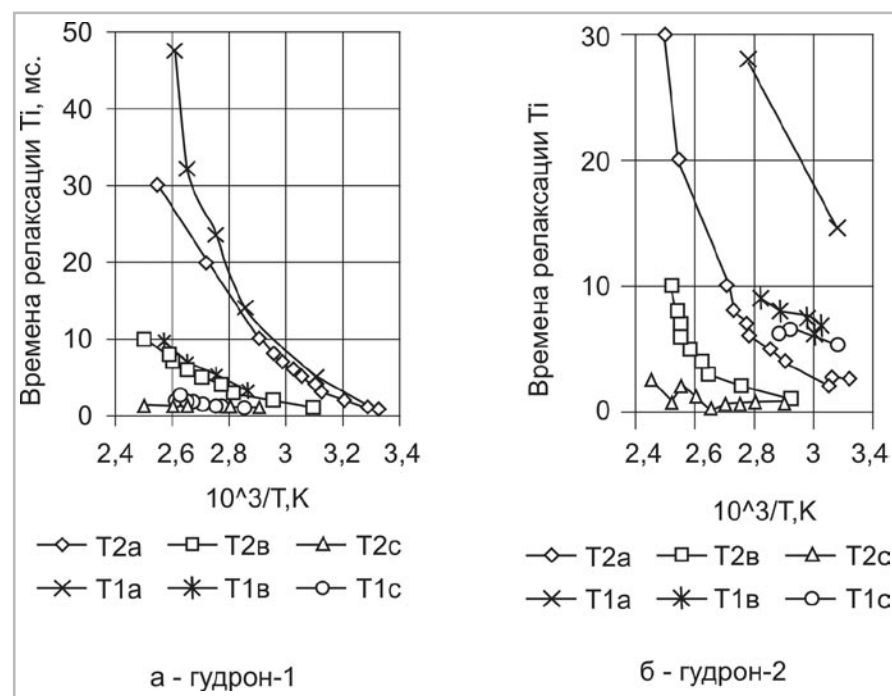


Рис. 1 - Температурные зависимости времен релаксации гудронов

Показатели	Гудрон-1	Гудрон-2
Плотность	0,9686	0,9878
Вязкость условная ВУ80	22,96	51,76
Содержание, % масс.		
САВ	18,25	28,23
Сера	0,492	0,887
Парафины	<2	до 10
Асфальтены/смолы	0,64	0,45

Табл. 2 - Физико-химические свойства гудронов

Для анализа гудронов использовались следующие режимы измерений: период запуска $T = 500 \text{ мс} - 2 \text{ с}$, интервал между 900 и 1800 импульсами $N = 5 - 1000$, число накоплений $n = 3 - 50$. Время анализа не превышало 3 мин.

Значения энергий активации (ЕА) молекулярного движения в предположении соотношения Аррениуса для времен корреляции $\tau = \tau_0 \exp(EA/RT)$ получены с использованием формулы (1) /1/:

$$E_A = 19,13 \left[\frac{T^{(1)} T^{(2)}}{T^{(2)} - T^{(1)}} \lg \left(\frac{\tau_2^{(2)}}{\tau_2^{(1)}} \right) \right]$$

где $T^{(1)}$, $T^{(2)}$ – температуры, при которых определяются значения времен релаксации $T_2^{(2)}$ и $T_2^{(1)}$. При этом учитывается лишь внутримолекулярный вклад в релаксацию, обусловленный диполь-дипольными взаимодействиями от вращательной диффузии, который в обычно выполняющихся для НДС условиях высокотемпературного приближения $\omega_0 \ll 1$, для протонов со спином $I = 1/2$ записывается в виде:

$$T_{2BH}^{-1} = 3\gamma h^2 \tau_c / 2r^6$$

Огибающая спада сигналов спин-эхо, как гудронов, так и полученных на их основе окисленных битумов может быть разделена на несколько компонент i и описана формулой:

$$A = \sum A_{0i} \exp(-t/T_{2i})$$

Согласно рис.1 в гудронах наблюдается прямолинейная зависимость между температурой эксперимента ($T_{\text{эксп}}$) и временами релаксации T_{2i} , т.е. $10^3/T$ прямо пропорциональна T_{2i} , однако T_{2C} для гудрона-1 значительно отличается от T_{2C} для гудрона-2.

Первоначально на рис.1 можно обнаружить незначительные различия в молекулярной подвижности компонентов исследуемых гудронов, характеризующиеся временами спин-спиновой релаксации T_{2i} .

Однако более детальный анализ представленных экспериментальных данных показывает, что $T_{\text{эксп}}$ при которой проявляется фаза С, для каждого гудрона различна. Так для гудрона-1 это 72°C , а для гудрона-2 – $49,6^\circ\text{C}$.

Высокая $T_{\text{эксп}}$ при которой начинает проявляться наименее подвижная фаза С, объясняется стерическими затруднениями молекулярной структуры при ее движении, то есть можно предположить наличие более упорядоченной структуры молекул асфальтенов гудрона-2, чем в гудроне-1. Вместе с этим из рис.1а видно, что на всем интервале $T_{\text{эксп}}$ у гудрона-1 не наблюдается резких изменений времени релаксации T_{2C} , что показывает термодинамическую стабильность ее структуры, на наш взгляд, состоящую преимущественно из звеньев (сегментов) полициклической нафтено-ароматической структуры с невысокой степенью замещенности алкильными цепями. При сравнительном анализе рис.1а видно, что при увеличении $T_{\text{эксп}}$ выше 60°C отчетливо проявляется молекулярная подвижность замещенных звеньев фазы С; однако, если фаза С в гудроне-1, который при 72°C переходит в ньютоновскую жидкость, характеризуется временем T_2 , которая напоминает «дрожание», то есть прецессии парамагнитных ядер с незначительной амплитудой частот колебаний, то в гудроне-2 при $T_{\text{эксп}}$ выше 60°C фаза С характеризуется термодинамической нестабильностью, то есть ССЕ при изменении внешних условий (увеличение $T_{\text{эксп}}$) не стремится к термодинамическому равновесию – к минимуму энергии взаимодействия. Это может быть вызвано как строением самой дисперсной фазы, так и степенью замещенности, разветвленностью и длиной цепи заместителей. По нашему мнению, характер замещения фазы С выражен длинными алкильными цепями с малой степенью разветвления, что полагаем, объясняется значениями населенностей протонов P_{2C} (рис.3), где показана

невысокая концентрация в гудроне-1 фазы С (в пределах 20% мас.). Таким образом, из сравнительного анализа значений времени релаксации и населенности протонов водорода фазы С - P_{2C} и T_{2C} в гудроне-2 и гудроне-1 можно судить о наличии малой степени ароматичности и большого содержания парафино-нафтеновых структур.

На основе зависимостей T_{2A} и T_{2B} от $10^3/T$ отмечаем, что время T_{2A} для гудрона-2 составляет 2,5 мс, что заметно превышает время T_{2A} гудрона-1, 0,65 мс. Вместе с этим $T_{\text{эксп}}$, при которой проявляется наиболее подвижная фаза А, для гудрона-1 составило $28,2^\circ\text{C}$ и оказалось соответственно меньше, чем для гудрона-2 и составило $31,8^\circ\text{C}$. Также следует отметить, что при одинаковых $T_{\text{эксп}}$ $10^3/T$ для обоих гудронов – $3,28\text{K}$ наблюдаются различные времена релаксации T_{2A} . Так для гудрона-1 это 1 мс, а для гудрона-2 составляет 2,5 мс. Следует отметить, что при $72^\circ\text{C} > T > 55^\circ\text{C}$ T_{2A} для гудрона-1 больше, чем для гудрона-2 в среднем на 8% мас. Однако при $T > 72^\circ\text{C}$ наблюдается обратная зависимость, объясняемая наличием фазовых переходов (ФП), связанных со структурно-динамической перестройкой молекулярной морфологии. Таким образом, можно заключить, что наиболее подвижная фаза А гудрона-2 характеризуется длинноцепочными парафиновыми звеньями, а гудрона-1 – преимущественно короткоцепочными алифатическими звеньями, являющиеся структурными сегментами более высокомолекулярной части дисперсионной среды и соответственно наименее подвижной – смол, характеризующихся временем релаксации T_{2B} .

Основываясь на экспериментальных данных молекулярной подвижности фазы В можно отметить, что на всем интервале $10^3/T$ время релаксации T_{2B} для гудрона-1 меньше, чем для гудрона-2. Этот факт служит характеристикой химического строения фазы В исследуемых ОНС, которая, как мы считаем, в гудроне-1 состоит ►

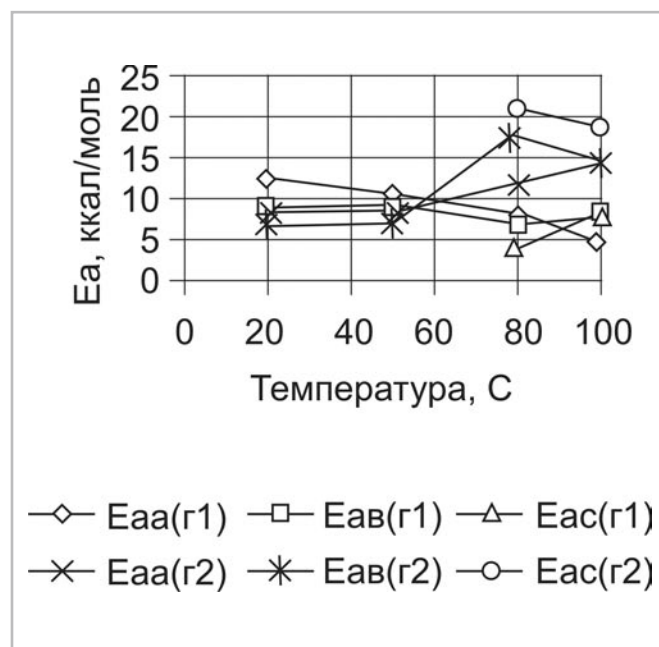


Рис. 2 – Зависимость энергии активации от температуры

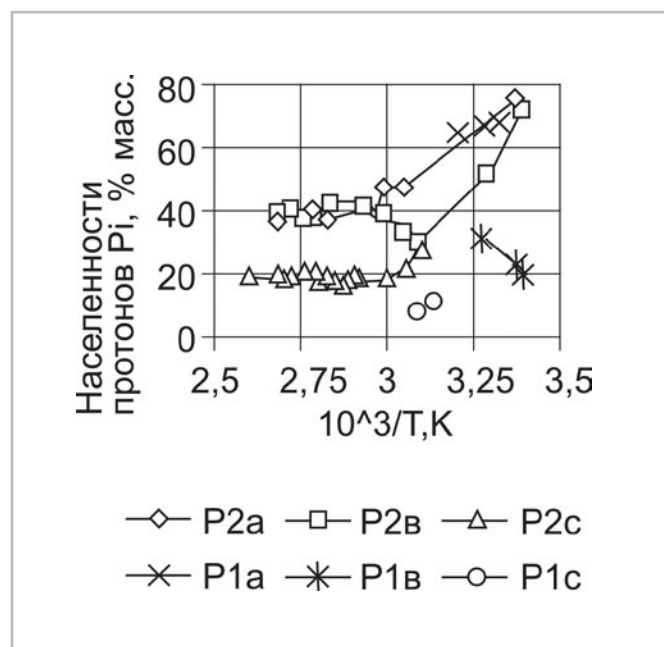


Рис. 3 – Температурная зависимость населенностей протонов фаз в гудроне-2

преимущественно из полициклических нафтено-ароматических структур, при этом фаза В в гудроне-2 характеризуется в основном полициклическими парафино-нафтеновыми структурами, что также подтверждается значениями времен спин-решеточной релаксации T_{1i} (рис.3) и населенностей протонов P_{1i} (рис.3).

Исследования наиболее подвижных фаз А и В - P_{2A} и P_{2B} показывают симбатность графических зависимостей (рис.3). В начальный момент времени измерения в интервале $T_{эксп} = 10^3/T$ 3,13–3,165K P_{2A} у гудрона-2 ($\approx 7,5\%$ мас.) значительно превышает значения населенностей протонов гудрона-1 ($\approx 62\%$ мас.), при этом наблюдаемое скачкообразное изменение P_{2A} гудрона-2, стабилизирующееся при температуре 55°C до 50%мас., изменяется в дальнейшем в незначительной степени в пределах 40%мас.

При сравнительном анализе времен спин-спиновой релаксации T_{2A} , В и населенности протонов P_{2A} , В для гудрона-1 наблюдается явление, когда при температурах $10^3/T$ 3,28K и 3,09K соответственно в момент времени T_2 для фаз А и В – населенности протонов обнаруживаются при $T_{эксп} = 10^3/T$ 3,165K и 2,96K. Этот факт можно объяснить исходя из того, что при заданной $T_{эксп}$ внутримолекулярному движению подвержены только некоторые, наиболее подвижные, сегменты молекул фаз.

Таким образом, при рассмотрении изменений населенностей протонов P_{2C} (рис.4) можно предположить, что фаза С гудрона-1 представлена полициклической нафтено-ароматической структурой, а в связи с тем, что на рис.4а P_{2C} характеризуется термодинамической нестабильностью, в отличие от P_{2C} гудрона-2 (рис.3), выражающейся экстремумами зависимости P_{2C} от $10^3/T$, то можно предположить наличие высокого химического сродства фазы С с компонентами смол.

Соизмеряя величину термодинамического «отклика», то есть отношения времен T_{1i} к населенностям протонов решетки P_{1i} , со значениями времен спин-решеточной релаксации T_{1i} , населенностей протонов P_{1i} у исследуемых ОНС, а также учитывая энергии активации (ЕА), можно охарактеризовать сегментарную термодинамическую активность элементов решетки, вместе с этим с помощью величин P_{1i} можно дать оценку степени упорядоченности спин-решеточной системы. При этом, предварительно изучив с помощью T_{2i} и P_{2i} спин-спиновую систему магнитных ядер ТНО, исследование параметров T_{1i} и P_{1i} может выявить количественное распределение фаз в спин-решеточной системе.

В связи с этим, графические зависимости для гудрона-1 времен спин-решеточной релаксации T_{1i} находятся в плоскостепенном направлении согласно зависимостям спин-спиновой релаксации T_{2i} (рис.1), также как и населенности протонов P_{1i} лежат параллельно друг другу. Наличие экстремумов (рис.4б) для P_{1A} и P_{1C} объясняется наличием ФП. Увеличение времени T_{1C} в интервале температур 2,6–2,75 K может являться также причиной наличия ФП, связанного со структурно-динамической перестройкой молекулярной морфологии, а также вовлечения в молекулярную подвижность фазы С некоторых структурных звеньев молекул смол, проявляющих наибольшее к ней химическое сродство.

Анализ рис.2 – зависимости значений энергии активации от температуры нагрева гудроном, подтверждает предпосылки о возможном химическом строении компонентов в ССЕ гудронов. Так из рис.2 видно, что при низких $T_{эксп}$ энергии активации в гудроне-1 выше, а при более высоких значениях ниже, чем в гудроне-2. При этом максимальные значения E_A близки к значениям, характерным для потенциальных

барьеров при стерических затруднениях молекулярного движения длинноцепочечных полимеров типа полиэтилена с $E_{Анол} \approx 12-14$ ккал/моль /11/. Поведение E_A для гудрона-2 в зависимости от $T_{эксп}$ характеризуется при низких $T_{эксп}$ «замороженным» состоянием сегментов длинных алифатических цепей и высокой подвижностью концевых и боковых цепей, а при высоких $T_{эксп}$ – стерическими затруднениями молекулярной сегментальной подвижности.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Вашман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. М.: Наука, 1979, 236 с.
2. Воронцов В.К. Ядерный магнитный резонанс. Соросовский образовательный журнал №10, 1996.
3. Керингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: 1970. 447с.
4. Туманян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. М.: Техника, 2000. – 335с.
5. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. М.: Химия, 1998. – 448с.
6. Кемалов, А.Ф. Научно-практические основы физико- химической механики и статистического анализа дисперсных систем (учебное пособие)/ А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов. – Казань: КГТУ. 2008.-472 с/264с.
7. Кемалов Р.А. Модифицированные специальные битумы и лакокрасочные материалы на их основе: Автореф.дисс.канд.тех.наук.-Казань, 2003, 20с.
8. Кемалов А.Ф. Интенсификация производства окисленных битумов и модифицированные битумные материалы на их основе: Автореф.дисс. докт.тех.наук.-Казань, 2005, 42 с.
9. Кемалов А.Ф., Прокопьев В.П. // В сб. тр. междунар. конф. «Проблемы комплексного освоения трудноизвлекаемых запасов нефти и природных битумов (добыча и переработка)». Казань, ИОФХ КНЦ РАН, 4-8 октября 1994. Т5. с.1608-1610.
10. Кемалов А.Ф. и др. Связь между ЯМР параметрами и эксплуатационными характеристиками битумов // Химия и технология топлив и масел. – 1999. – №2. – с.37.
11. А.с. СССР №1583823 «Способ определения группового состава нефтяных остатков» / Кемалов А.Ф., Фахрутдинов Р.З., Прокопьев В.П. и др. // Бюлл. изобр. – 1990. - № 29
12. Кемалов А.Ф. и др. Динамика структурного упорядочения в нефтяных остатках и наполненном углеродом полиэтилена. Международная научно-практическая конференция «Нефть и газ – 99». Казань 1999, Т2, с.362-367.
13. Прокопьев В.П. и др. Исследование импульсным методом ЯМР процесса структурирования полиэтилена. Высокмолекулярные соединения.- 1984, Т.ХХVІВ., с.115. ■

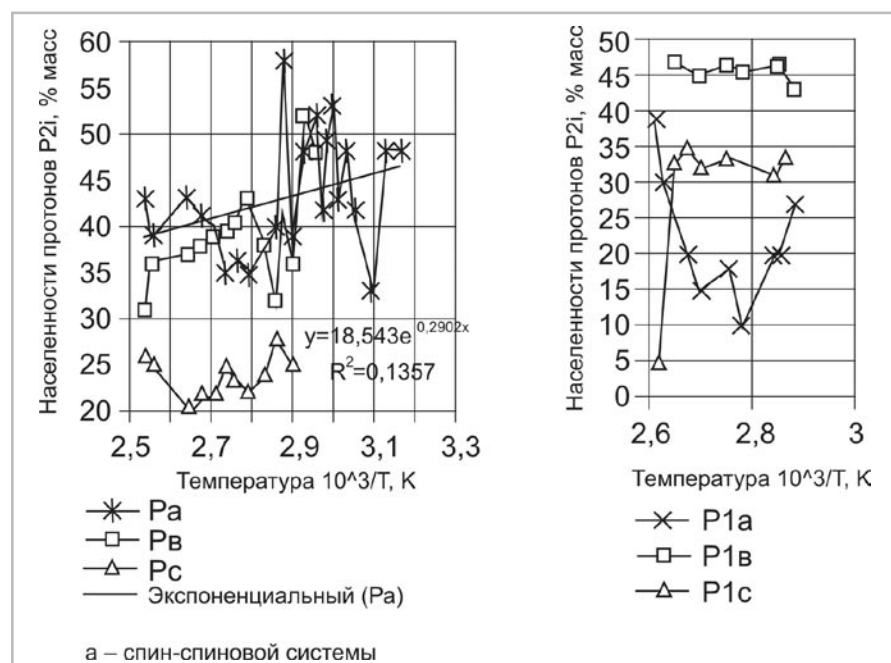


Рис.4 - Зависимость населенностей протонов фаз P_i гудрона-1 от температуры