

С. Н. Лакеев (д.х.н., с.н.с., проф.)<sup>1</sup>, О. В. Ишалина (к.т.н., доц.)<sup>1</sup>,  
А. Э. Ганеев (асп.)<sup>1</sup>, И. О. Майданова (к.х.н., с.н.с.)<sup>2</sup>

## РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

<sup>1</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
кафедра нефтехимии и химической технологии  
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347) 2420932, e-mail: davydova-o-v@mail.ru

<sup>2</sup> ООО «Инновационный центр «Химтэк»  
450105, г. Уфа, ул. Гагарина 43/1-29, e-mail: may.rina2013@gmail.com

S. N. Lakeev, O. V. Ishalina, A. E. Ganeev, I. O. Maydanova

## DEVELOPMENT OF PROMISING METHODS OF CHEMICAL RECYCLING OF $\alpha$ -METHYLSTYRENE FRACTION

<sup>1</sup> Ufa State Petroleum Technological University  
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; ph. (347) 2420932, e mail: davydova o v@mail.ru

<sup>2</sup> LLC «Innovation Center «Khimtek»  
43/1-29, Gagarina Str., 450105, Ufa, Russia; e-mail: may.rina2013@gmail.com

Представлены результаты исследования двух методов переработки  $\alpha$ -метилстирольной фракции (АМСФ) — побочного продукта совместного получения фенола и ацетона кумольным способом — с целью получения коммерчески полезных продуктов. Первый метод позволяет на основе АМСФ получить сополимер  $\alpha$ -метилстирола с малеиновым ангидридом термической радикальной сополимеризацией. Полученный продукт исследован на термостабильность, его можно использовать самостоятельно, либо модифицировать по ангидридным группам. Второй способ позволяет на основе АМСФ и формалина получить 4-метил-4-фенил-1,3-диоксан, известный как эффективный ингибитор коррозии стали. Авторами изучен состав реакционной массы и параметры процесса взаимодействия  $\alpha$ -метилстирола с формальдегидом по реакции Принса.

**Ключевые слова:**  $\alpha$ -метилстирол;  $\alpha$ -метилстиромаль;  $\alpha$ -метилстирольная фракция; малеиновый ангидрид; 4-метил-4-фенил-1,3-диоксан; переработка побочных продуктов; реакция Принса; термическая радикальная сополимеризация; формальдегид.

В процессе совместного получения фенола и ацетона кумольным методом одним из побочных продуктов является  $\alpha$ -метилстирольная фракция (АМСФ), представляющая собой смесь -70%  $\alpha$ -метилстирола (АМС) с изопро-

Presents the results of the study recycling methods of  $\alpha$ -methylstyrene fraction (by-product of joint obtaining phenol and acetone by cumene process) for the purpose of obtaining commercially useful products. Describes two variants: the first method allows on the basis of AMSF to obtain a copolymer of  $\alpha$ -methylstyrene with maleic anhydride by thermal radical copolymerization. The obtained product is studied for thermal stability, it can be used alone, or is modified on anhydride groups. The second method allows to obtain known as an effective corrosion inhibitor of steel 4-methyl-4-phenyl-1,3-dioxane based on AMPF and formalin. The authors studied the composition of the reaction mass and the parameters of the process of interaction of  $\alpha$ -methylstyrene with formaldehyde according to the Prins reaction.

**Key words:**  $\alpha$ -methylstyrene,  $\alpha$ -methylstyromal;  $\alpha$ -methylstyrene fraction; formaldehyde; maleic anhydride; 4-methyl-4-phenyl-1,3-dioxane; Prins reaction; recycling by-product; thermal radical copolymerization.

пилбензолом. АМС может быть выделен в виде товарного продукта или прогидрирован в изопропилбензол и возвращен в процесс на стадию окисления изопропилбензола <sup>1</sup>. Схема выделения АМС включает многократную промывку водным раствором щелочи от фенола, а затем четкую ректификацию для отделения

Дата поступления 12.07.17

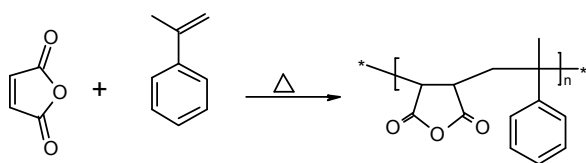
**Состав  $\alpha$ -метилстирольной  
фракции ПАО «Уфаоргсинтез»**

| Наименование                           | Содержание,<br>% мас. |
|----------------------------------------|-----------------------|
| Добензольная фракция                   | 0.02                  |
| Ацетон                                 | 0.01                  |
| Этилбензол                             | 0.03                  |
| <b>Изопропилбензол</b>                 | <b>25.86</b>          |
| Бутилбензол                            | 0.24                  |
| Стирол                                 | 0.12                  |
| <b><math>\alpha</math>-Метилстирол</b> | <b>72.75</b>          |
| Полиалкилбензолы                       | 0.43                  |
| $\beta$ -Метилстирол                   | следы                 |
| Ацетофенон                             | 0.47                  |
| Диметилфенилкарбинол                   | 0.07                  |
| Фенол                                  | 0.002                 |

АМС от изопропилбензола. Все это энергоемкие и дорогостоящие процессы. Альтернативным методом переработки АМСФ может стать вовлечение  $\alpha$ -метилстирола в реакции с доступными реагентами с получением полезных товарных продуктов.

Известно, что стирол и его производные легко сополимеризуются с малеиновым ангдридом (МА) по свободнорадикальному механизму с образованием чередующегося сополимера<sup>2–5</sup>. Реакцию сополимеризации проводят при нагревании в присутствии или в отсутствие инициатора радикальной полимеризации. Так же легко протекает реакция сополимеризации малеинового ангидрида с  $\alpha$ -метилстиролом<sup>6–8</sup>. В России продукт радикальной сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом выпускается под названием стиромаль и применяется в качестве загустителя, диспергатора и стабилизатора суспензионной полимеризации винилхлорида, эмульгатора и стабилизатора латексов, пленкообразователя в производстве лаков и красок, в качестве флокулянта при очистке промышленных и сточных вод, в составе буровых растворов и тампонажных составов, как литевой материал с высокой деформационной теплостойкостью и т.д. Соплимер обладает высокой термоустойчивостью, прозрачностью, может быть легко модифицирован за счет высокореакционных ангидридных групп. Можно предположить, что сополимер АМС и МА будет обладать сходными свойствами и сферами применения.

Целью настоящей работы на первом этапе было исследование возможности переработки АМСФ путем сополимеризации с малеиновым ангидридом  $\alpha$ -метилстирола, содержащегося в АМСФ. Реакцию МА с АМС можно представить следующим образом (схема 1).



**Схема 1**

В эксперименте использовали АМСФ производства ПАО «Уфаоргсинтез», состав которой приведен в таблице.

По стандартной методике реакцию радикальной сополимеризации стирола или АМС осуществляют при нагревании реагентов в среде растворителя (обычно ароматического) в присутствии инициатора — порофора или перекиси бензоила<sup>6</sup>. В настоящей работе реакцию

проводили, нагревая при перемешивании смесь АМСФ с малеиновым ангидридом при эквимольном соотношении АМС и МА без использования инициатора. Присутствующий в АМСФ изопропилбензол играл роль растворителя. Начиная со 140 °С наблюдался резкий рост температуры до 181 °С и бурное протекание реакции. В результате получили хрупкий, прозрачный, стеклообразный полимер светло-желтого цвета, который условно можно назвать  $\alpha$ -метилстиромалем (АМСМ) с выходом 99.8% (относительно исходного АМС). При измельчении полимера образуется мелкодисперсный белый с желтоватым отливом порошок, который хорошо растворяется в ацетонитриле и при нагревании в этилацетате и диметилформамиде. В ИК спектре характеристичными являются полосы поглощения в области 1768–1790 и 1860 см<sup>–1</sup> ангидридных С=О групп, в области 1600 см<sup>–1</sup> — двойных связей ароматического кольца. В спектре ПМР присутствуют сигналы ароматических атомов водорода в области 7.0–7.8 м.д. и алифатических протонов в области 1.0–4.0 м.д., а также сигналов олефиновых водородов незначительной интенсивности в области 5.0–6.5 м.д. Методом гель-проникающей хроматографии определили средние молекулярные массы полученного сополимера (г/моль): среднечисленная  $M_n = 3799$ , среднемассовая  $M_w = 11809$  и средняя  $M_z = 34798$ . Степень полидисперсности — 3.1. Необходимо отметить, что при проведении термической сополимеризации чистого АМС с МА без растворителя наблюдалось образование сополимера с меньшей степенью полидисперсности и средними молекулярными массами (г/моль):  $M_n = 3063$ ,  $M_w = 6207$ ,  $M_z = 17463$ .

Дериватографический анализ полученного продукта показал, что в области температур 0–180 °С образец термически стабилен. Начи-

ная со 180 °С начинается стадия разложения (за температуру начала разложения приняли величину, равную потере 1% массы), которая протекает в три стадии. Первая стадия (наиболее интенсивная) сопровождается выделением тепла с тах при  $T = 320$  °С и наибольшей потерей массы (~80%). Вторая стадия протекает в области температур 365–510 °С и характеризуется поглощением тепла с тах при  $T = 415$  °С. Третья стадия сопровождается наибольшим количеством выделяемого тепла с тах при  $T = 580$  °С. Полное выгорание образца наблюдалось при  $T = 600$  °С.

Как известно, карбоксильные группы малеинового ангидрида, входящего в состав сополимера, легко вступают в реакцию с нуклеофильными реагентами ( $H_2O$ ,  $NH_3$ , спирты, гликоли, амины и т.д.), что открывает широкие возможности для получения новых полезных материалов. Например, известно применение органических растворов бутиловых и октиловых эфиров полистиролмалеиновой кислоты в качестве эффективных тампонажных составов<sup>9,10</sup>. При взаимодействии с гликолями и аминами получают сшитые сополимеры стиромалея, которые используются как гелеобразователи в различных отраслях. Так, стиромаль, сшитый гликолями щелочных металлов, способен поглощать и удерживать в студнеобразном состоянии до 99.5–99.6 % воды<sup>11</sup>. Аммонийная соль полуамида стиромалея, сшитого этиленгликолем, образует водные гели, используемые в препаративных формах пестицидов пролонгированного действия<sup>12</sup> и в составе буровых растворов с улучшенными эксплуатационными характеристиками<sup>13,14</sup>. Низкомолекулярные натриевые соли полуэфиров стиромалея проявляют пластифицирующий эффект в бетонных смесях<sup>15</sup>.

В связи с вышесказанным предполагаются дальнейшие работы по модификации полученного  $\alpha$ -метилстиромалея нуклеофильными реагентами, изучение свойств синтезированных соединений и поиск возможных областей их применения. Предварительные эксперименты по взаимодействию АМСМ с аммиаком, спиртами, гликолями, глицерином, триэтаноламином, водой при нагревании показали, что реакции, как правило, проходят быстро с выделением тепла и выпадением продукта из раствора. Так, при аммонолизе метилстиромалея газообразным аммиаком или его водным раствором образуется водорастворимый сополимер, при взаимодействии с ди- и триэтиленгликолем получили хрупкие, стеклообразные сополимеры и т.д. Работы по получению и исследованию

полученных продуктов продолжают и будут отражены в последующих публикациях.

Еще один способ переработки АМСФ может заключаться в получении 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана **1** путем вовлечения АМС в реакцию Принса с формальдегидом. Как известно, эта реакция может протекать с образованием двух продуктов - диоксана **1** и 1,3-гликоля **2** (схема 2)<sup>16</sup>.

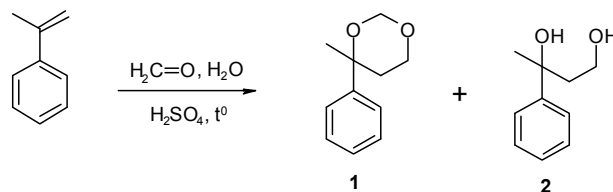


Схема 2.

4-Метил-4-фенил-1,3-диоксан **1** находит применение как эффективный в широком интервале концентраций ингибитор коррозии низкоуглеродистых и низколегированных сталей в кислотных и сероводородсодержащих средах, в том числе при действии на металл механических нагрузок<sup>17,18</sup>. При получении диоксана **1** используется водный раствор формальдегида и образуется двухфазная система с образованием значительного количества сточных вод. Проф. Д. Л. Рахманкуловым с сотрудниками был разработан процесс получения **1** конденсацией АМС с формальдегидом в присутствии эмульгатора и кислотного катализатора ( $H_2SO_4$  или катионообменная смола), что позволило не выделять чистый продукт, а использовать реакционную эмульсию как ингибирующую композицию<sup>18</sup>.

Применение в качестве сырья не чистого АМС, а дешевой АМСФ позволит получать ингибитор коррозии с более низкой себестоимостью. Мы изучили реакцию конденсации АМСФ с 33%-ным водным раствором формальдегида при температуре 92–96 °С в присутствии каталитических количеств  $H_2SO_4$ . Анализ полученных продуктов показал, что в выбранных условиях образовался преимущественно 4-метил-4-фенил-1,3-диоксан **1** с выходом 63.6% (в пересчете на АМС), который содержал ~10% близки кипящего диола **2**. Образование 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана было подтверждено спектрами ИК, ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ , которые совпали с литературными данными<sup>19</sup>. Примесь диола была идентифицирована методом ГЖХ и по присутствию сигналов гидроксильных групп в области  $3500\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре и 3.25 м.д. в спектре ЯМР  $^1H$ .

Таким образом, предварительные исследования показали, что АМСФ может быть переработана с получением полезных продуктов. Реакцией АМС, содержащегося в АМСФ, с малеиновым ангидридом можно получить низкомолекулярный сополимер  $\alpha$ -метилстиромаль, который может быть использован самостоятельно (по аналогии со стиромалем) либо далее модифицирован по ангидридным группам. При обработке АМСФ формалином образуется 4-метил-4-фенил-1,3-диоксан, известный как эффективный ингибитор коррозии низкоуглеродистых и низколегированных сталей. Дальнейшие усилия предполагается направить на получение функциональных производных  $\alpha$ -метилстиромалья и изучение их свойств и областей применения, а также оптимизацию процессов конденсации АМСФ с формальдегидом с получением составов с высокой антикоррозионной активностью.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «Shimadzu UV-1800» (в тонком слое). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на спектрометре «Bruker-AM-300» с рабочей частотой 300, внутренний стандарт TMS.

Гель-проникающую хроматографию проводили на приборе Agilent 1260 с двухугловым детектором рассеяния, рефрактометрическим и вискозиметрическим детекторами, колонка PLgel 10  $\mu\text{m}$  MIXED-B, длина 300 мм, внутренний диаметр 7.5 мм, элюент тетрагидрофур, скорость элюирования — 1 мл/с, калибровка по стандартам полистирола известной молекулярной массы. Температура термостатирования колонки 40 °С. Объем вводимой пробы 100 мкл с концентрацией пробы 5 мг/мл.

ГЖХ спектры записывались на приборе Shimadzu GC 9A (DB-1.1-25 m, 80–280 °С (10 °С/мин),  $T_{inj}$  = 315 °С).

Дериватографический анализ проводили на дериватографе марки Q-1000 (фирма Paulik, Erbey) со шкалой температур 1000 °С, масса навески 100 мг, скорость нагрева 5 °С/мин.

В синтезах использовали  $\alpha$ -метилстирольную фракцию производства ПАО «Уфаоргсинтез» и реагенты реактивной чистоты без дополнительной очистки.

**Получение сополимера.** В колбу, снабженную мешалкой, холодильником и термометром загрузили 100 г АМСФ (содержание

АМС 72.75 г (0.62 моля)) и 60.76 г (0.62 моля) малеинового ангидрида. Реакционную смесь при перемешивании постепенно нагревали. При 50 °С произошло растворение ангидрида. При 140 °С начался быстрый рост температуры до 181 °С и бурная реакция. Реакционную смесь выдержали в интервале температур 150–155 °С в течение 2 ч. Отогнали растворитель (26.15 г), остаток отвакуумировали и в кубе получили 133.22 г прозрачного, хрупкого, стеклообразного полимера светло-желтого цвета, при измельчении которого образуется мелкодисперсный белый с желтоватым отливом порошок. Выход полимера 99.8% (относительно чистого АМС). Продукт растворяется в ацетонитриле и при нагревании в этилацетате и ДМФА. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 703, 768, 1065, 1226, 1447, 1496, 1600, 1768–1790, 1860, 2872–2973, 3600.

**Реакция АМСФ с формалином.** В колбу, снабженную холодильником, термометром и мешалкой, загрузили 163.95 г АМСФ (содержание АМС 118.04 г, 1 моль), 220.10 г формалина (33%-ный водный раствор, 72.6 г (2.42 моля) формальдегида), катализатор — 1.5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и перемешивали на магнитной мешалке при 92–96 °С в течение 5 ч. Затем к реакционной массе добавили еще 108 г формалина, содержащего 35.64 г (1.19 моль) формальдегида и 0.5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , после чего перемешивали при той же температуре еще 10 ч. После охлаждения до комнатной температуры нижний, водный, слой отделили на делительной воронке, органический слой промывали трижды насыщенным раствором NaCl, затем водой. Оставшуюся воду (14.5 мл) отогнали в виде азеотропной смеси с растворителем. Остаток (208.8 г) перегнали при 0.073 МПа. Отобрали фракции: I фр. (39.32 г) — 110–180 °С — изопропилбензол (92.36%); II фр. (137.54 г) — 181–250 °С — 4-метил-4-фенил-1,3-диоксан **1** (82.1%) и 1-метил-1-фенил-1,3-пропандиол **2** (10.80%). Кубовый остаток (31.14 г) — продукты осмоления, при охлаждении загустел. Выход 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана **1** — 113.27 г (63.6% в пересчете на АМС). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , м.д.): 1.48 с (3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.13–2.33 м (2H,  $\text{CH}_2$ ); 3.67–3.74 м (1H,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ); 3.93–3.98 м (1H,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ); 4.73–4.76 м (1H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$ ); 4.92–4.94 м (1H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$ ); 7.27–7.31 м (1H); 7.38–7.40 м (4H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , д, м.д.): 32.09; 34.91; 63.55; 75.70; 89.13; 125.76; 127.04; 128.72; 144.11.

## Литература

1. Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. Совместное получение фенола и ацетона.— М.: Госхимиздат, 1963.— 200 с.
2. Рзаев З.М. Полимеры и сополимеры малеинового ангидрида.— Баку: Элм, 1984.— 160 с.
3. Fukuda T., Kubo K., and Ma Y.-D., Kinetics of free radical copolymerization, *Prog. Polym. Sci.*, 17, 875-916 (1992).
4. Sanayei R. A., O'Driscoll, K. F., Klumperman B. Pulsed laser copolymerization of styrene and maleic anhydride. // *Macromolecules*.— 1994.— V.27, №20.— Pp.5577-5582.
5. Klumperman B. Mechanistic considerations on styrene-maleic anhydride copolymerization reactions // *Polym. Chem.*— 2010.— V.1, №5.— Pp.558-562.
6. Даванков А.Б., Санто И., Лило И.М. Высокомолекулярные производные  $\alpha$ -метилстирола. I. Некоторые полимеры и сополимеры  $\alpha$ -метилстирола // *Высокомолек. соед.*— 1963.— Т.5, №2.— С.233-237.
7. Seymour R.B., Garner D.P. Relationship of temperature to composition of copolymers of  $\alpha$ -methylstyrene and maleic anhydride // *Polym.*— 1976.— V.17, №1.— Pp.21-24.
8. Javni I., Fles D., Vukovic R. Alternating Copolymerization of  $\alpha$ -Methylstyrene and Maleic Anhydride // *J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Edit.*— 1982.— V.20, №4.— С.977-986.
9. Патент РФ №2111338 Тампонажный состав для изоляции проницаемых пластов / Коваленко П.В., Гафаров Н.А. // Оpubл. 20.05.1998.
10. Патент РФ №2139411 Тампонажный состав / Павлычев В.Н.; Уметбаев В.Г.; Прокшина Н.В.; Емалетдинова Л.Д.; Шаповалов В.Д.; Назметдинов Р.М.; Камалетдинова Р.М.; Плотников И.Г.; Шувалов А.В.; Стрижнев В.А. // Оpubл. 10.10.1999.
11. А.с. СССР №202520 Способ получения сшитых полимеров / П.С. Шантарович, В.Д. Ларионова // Оpubл. 04.11.1970.
12. Патент РФ №2119501 Способ получения аммонийной соли полуамида сополимера малеинового ангидрида и стирола, редкосшитого этиленгликолем / Желтова Е.В., Костенко С.В., Каракотов С.Д., Ивченко А.М., Леплянин Г.В. // Оpubл. 27.09.1998.
13. Патент РФ №2539081 Буровой раствор / Ягафарова Г. Г., Пузин Ю. И., Акчурин Х. И., Рахматуллин В. Р., Акчурина Л. Р., Федорова Ю. А., Сафаров А. Х., Акчурина Д. Х., Ягафаров И. Р. // Оpubл. 27.10.2014.
14. Акчурина Д.Х., Пузин Ю.И., Ягафарова Г.Г., Сафаров А.Х., Федорова Ю.А., Ягафарова Д.И. Новый полимер для буровых растворов // *Баш. хим. ж.*— 2014.— Т.21, №3.— С.124-128.
15. Петрунина К.П., Хризанфоров Д.Н., Балабанова Ф.Б., Самуилов Я.Д. Синтез и исследование производных сополимера стирола и малеинового ангидрида в качестве пластификаторов для бетонных смесей // *Вестник технологического университета*.— 2017.— Т.20, №1.— С.65-67.

## References

1. Kruzhalov B.D., Golovanenko B.I. *Sovmestnoe poluchenie fenola i atsetona* [Co-production of phenol and acetone]. Moskow, Goskhimizdat publ., 1963, 200 p.
2. Rzaev Z.M. *Polimery i sopolimery maleinovogo angidrida* [Polymers and copolymers of maleic anhydride]. Baku, Elm publ., 1984, 160 p.
3. Fukuda T., Kubo K., Ma Y.-D. [Kinetics of free radical copolymerization] *Prog. Polym. Sci.*, 1992, vol.17, no.5, pp.875-916.
4. Sanayei R. A., O'Driscoll, K. F., Klumperman B. [Pulsed laser copolymerization of styrene and maleic anhydride]. *Macromolecules*, 1994, vol.27, no.20, pp.5577-5582.
5. Klumperman B. [Mechanistic considerations on styrene-maleic anhydride copolymerization reactions]. *Polym. Chem.*, 2010, vol.1, no.5, pp.558-562.
6. Davankov A.B., Santo I., Lilo I.M. *Vysokomolekulyarnye proizvodnye  $\alpha$ -metilstirola. I. Nekotorye polimery i sopolimery  $\alpha$ -metilstirola* [High-molecular derivatives of  $\alpha$ -methylstyrene. I. Some polymers and copolymers of  $\alpha$ -methylstyrene]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [Polym. Sci.], 1963, vol.5, no.2., pp. 233-237.
7. Seymour R.B., Garner D.P. [Relationship of temperature to composition of copolymers of  $\alpha$ -methylstyrene and maleic anhydride] *Polym.*, 1976., vol.17, no.1, pp. 21-24.
8. Javni I., Fles D., Vukovic R. [Alternating Copolymerization of  $\alpha$ -Methylstyrene and Maleic Anhydride]. *J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Edit.*, 1982, vol. 20. no. 4, pp. 977-986.
9. Kovalenko P.V., Gafarov N.A. Tamponazhnyy sostav dlya izolyatsii pronitsaemykh plastov [Tamponage mixture for insulation of permeable layers] Patent RF, no.2111338, 1998.
10. Pavlychev V.N.; Umetbaev V.G.; Prokshina N.V.; Emaletdinova L.D.; Shapovalov V.D.; Nazmetdinov R.M.; Kamaletdinova R.M.; Plotnikov I.G.; Shuvalov A.V.; Strizhnev V.A. *Tamponazhnyy sostav* [Tamponage mixture] Patent RF, no.2139411, 1999.
11. Shantarovich P.S., Larionova V.D. *Sposob polucheniya sshitykh polimerov* [Method for the obtained of crosslinked polymers] avtorskoe svidetel'stvo [certificate of authorship] USSR no.202520, 1970.
12. Zheltova E.V., Kostenko S.V., Karakotov S.D., Ivchenko A.M., Leplyanin G.V. *Sposob polucheniya ammonijnoi soli poluamida sopolimera maleinovogo angidrida i stirola, redkosshitogo etilenglikolem* [A method for obtaining an ammonium salt of a semi-amide copolymer of maleic anhydride and styrene, which is rarely crosslinked with ethylene glycol]. Patent RF, no.2119501, 1998.
13. Yagafarova G. G., Puzin Yu. I., Akchurin H. I., Rakhmatullin V. R., Akchurina L. R., Fedorova Yu. A., Safarov A. H., Akchurina D. H., Yagafarov I. R. *Burovoi rastvor* [Drilling fluid]. Patent RF, no.2539081, 2014.

16. Исагулянц В.И., Ханмова Т.Г., Меликян В.Р., Покровская С.В. Конденсация ненасыщенных соединений с формальдегидом (реакция Принса) // Успехи химии.— 1968.— Т. XXXVII, вып. 1.— С. 61-77.
17. Габитов А.И., Рахманкулов Д.Л. Современные ингибиторы коррозии на основе гетероциклических соединений // Строительные материалы.— 2003.— № 10.— С. 38-39.
18. Рахманкулов Д.Л., Бугай Д.Е., Габитов А.И. и др. Ингибиторы коррозии. Том 1. Основы теории и практики применения.— Уфа: изд-во «Реактив», 1997.— С. 193-234.
19. Zhang J., Hua L., Li F., Wu X., Tian Sh., Yang J. Prins Cyclization of Styrenes or Acetphenone Catalyzed by DBSA in water // Synthetic Comm.— 2012.— V. 42.— Pp. 1234-1242.
14. Akchurina D.Kh., Puzin Yu.I., Yagafarova G.G., Safarov A.Kh., Fedorova Yu.A., Yagafarova D.I. *Novyi polimer dlya burovyykh rastvorov* [New polymer for drilling fluid] *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2014, vol. 21, no. 3, pp. 124-128.
15. Petrunina K. P., Khrizanforov D. N., Balabanova F. B., Samuilov Ya. D. *Sintez i issledovanie proizvodnykh sopolimera stirola i maleinovogo angidrida v kachestve plastifikatorov dlya betonnykh smesei* [Synthesis and study of derivatives of styrene-maleic anhydride copolymer as plasticizers for concrete mixtures]. *Vestnik tehnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2017, vol. 20, no. 1, pp. 65-67.
16. Isagulyants V.I., Khaimova T.G., Melikyan V.R., Pokrovskaya S.V. *Kondensatsiya nenasasyshennykh soedinenii s formal'degidom (reaktsiya Prinsa)* [Condensation of unsaturated compounds with formaldehyde (Prins reaction)]. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 1968, vol. XXXVII, no. 1, pp. 61-77.
17. Gabitov A.I., Rakhmankulov D.L. *Sovremennye inhibitory korrozii na osnove geterotsiklicheskikh soedinenii* [Modern corrosion inhibitors based on heterocyclic compounds]. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials], 2003, no. 10, pp. 38-39.
18. Rakhmankulov D.L., Bugai D.E., Gabitov A.I. i dr. *Inhibitory korrozii. Tom 1. Osnovy teorii i praktiki primeneniya* [Inhibitors of corrosion. Volume 1. Fundamentals of theory and practice of application] Ufa, Reaktiv Publ., 1997, pp. 193-234.
19. Zhang J., Hua L., Li F., Wu X., Tian Sh., Yang J. [Prins Cyclization of Styrenes or Acetphenone Catalyzed by DBSA in water]. *Synthetic Comm.*, 2012, vol. 42, pp. 1234-1242.