

УДК 678.724.23:66.095.262.002.51

ОСОБЕННОСТИ ПОДВОДНОЙ ГРАНУЛЯЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С ТРУБЧАТЫМИ РЕАКТОРАМИ

Коваль Евгений Олегович,

канд. хим. наук, начальник Научно-технического центра
ООО «Томскнефтехим», Россия, 634067, г. Томск,
Кузовлевский тракт, д. 2, стр. 202. E-mail: keo@tnhk.ru

Трофимова Алла Семеновна,

канд. хим. наук, начальник методико-аналитической лаборатории ЦЗЛ
ООО «Томскнефтехим», Россия, 634067, г. Томск,
Кузовлевский тракт, д. 2, стр. 202. E-mail: tas@tnhk.ru

Мацько Михаил Александрович,

канд. хим. наук, ст. научн. сотр. Института катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.
E-mail: matsko@catalysis.ru

Майер Эдуард Александрович,

канд. хим. наук, докторант кафедры технологии основного органического
синтеза и высокомолекулярных соединений Института природных ресурсов
ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: mea@tnhk.ru

Актуальность исследования обусловлена периодическим ухудшением работы узла подводной грануляции в виде спонтанного увеличения количества слипшихся гранул полиэтилена, а также невозможностью регулирования данного явления.

Цель работы: определение фракций полиэтилена в системах рецикла высокого и низкого давления по физико-химическим свойствам способных инициировать процесс слипания гранул, установление структуры данных полимеров для прогнозирования условий синтеза с целью последующей минимизации.

Методы исследования: ИК-Фурье и ЯМР ^{13}C -спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгенофазовый анализ, селективная экстракция, флотационное определение плотности.

Результаты: на основании данных физико-химических анализов отложений полиэтилена в отделителях высокого давления предположено, что причиной слипания гранул может являться неконтролируемое попадание полимера с такими характеристиками в расплав. Смоделировано образование смеси аморфизированного полимера отложения с низкими температурами плавления и кристаллизации с полиэтиленами базовой 153 марки, проведено сравнение с материалом слипшихся гранул в точке контакта. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа показано подобие характеристик материалов.

Ключевые слова:

Полиэтилен высокого давления, слипание гранул, полимерные отложения, отделитель высокого давления, полиэтилен очень низкой плотности.

Введение

Установка полимеризации этилена в трубчатых реакторах, описанная в работе [1], находится в эксплуатации двадцать лет, и в результате проведенного комплекса работ по модернизации процесса проектная мощность увеличена в 1,6 раза. Повышение производительности достигнуто в основном за счет внедрения совместного применения кислорода и органических пероксидов в качестве инициаторов полимеризации этилена, а также в результате оптимизации работы реакторного блока при использовании эффективных составов иницирующих смесей на основе органических пероксидов [2, 3]. На установке [1] проведены исследования по разработке технологических режимов производства высокоиндексных марок полиэтилена на стадиях полимеризации и гранулирования. Отработаны технологии производства полиэтиле-

на (ПЭ) специального назначения, например, для ламинирования [4]. Большое внимание уделяется качеству получаемого продукта. Показаны технологические операции, способствующие увеличению выпуска пленочного полиэтилена [5]. Тем не менее, не всегда удается оперативно объяснить причины отклонения в свойствах продукта от стандарта (желаемого) и дать рекомендации по их устранению. Таким примером является спонтанное увеличение количества слипшихся гранул при подводной грануляции ПЭ, нерегулируемое ни изменением режимов работы фильерной пары, ни расходом охлаждающей воды. Аппаратурное оформление технологического процесса производства полиэтилена с использованием высоких температур и давления практически не позволяет анализировать реакционную среду и полимер во всех зонах реактора. Возникающие производственные

проблемы решаются на основе совокупности анализов структуры и свойств синтезированных полимеров и режимов работы технологических узлов в данный период. Для поиска причин возникновения производственных проблем, в частности появления агломерированных гранул на узле подводной грануляции, исследуются оставшиеся в технологических аппаратах рабочие среды, доступные в период проведения ремонтных работ.

Экспериментальная часть

Производство полиэтилена высокого давления на предприятии организовано на двух технологических линиях. На линии «А» производится 158 марка полиэтилена с показателем текучести расплава (ПТР) 2 г/10 мин, на линии «Б» – 153 марка полиэтилена с ПТР 0,3 г/10 мин. Во время остановочного ремонта обследовались отделители высокого давления (ОВД), которые представляют собой цилиндрические аппараты объемом 5 м³, работающие при температуре 220...230 °С и давлении 28...30 МПа. Степень заполнения аппарата до 25 %. Ситуация в обоих аппаратах однотипна – наличие неоднородного слоя отложений на стенках и крышках толщиной в несколько сантиметров (рис. 1). Образцы, отобранные на исследования, промаркированы как «А» и «Б» в соответствии с технологической линией полимеризации и представляют собой каучуко-подобные материалы естественного цвета. В других технологических аппаратах особенностей обнаружено не было.

Для исследований готовили модельную смесь товарного полиэтилена марки 153 с 10 % материала отложений «Б» в смесителе Brabender при 170 °С. Образцами сравнения служили промышленные марки ПЭ с ПТР, равным 2 и 0,3 г/10 мин, и тройной этилен-пропилен-диеновый сополимер (СКЭПТ) Royalene 697 производства Lion Copolymer с молярным соотношением этилен/пропилен 70/30.

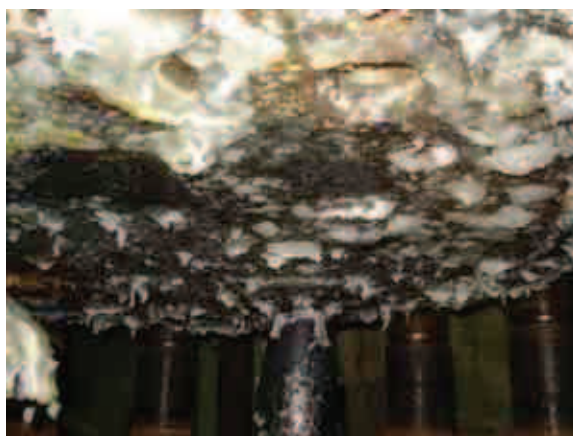


Рис. 1. Полимерные отложения на крышке ОВД линии полимеризации «А»

Плотность образцов анализировали флотационным методом по ГОСТ 15139–69 при 25 °С, содержание гель-фракции – селективной экстракцией о-ксилолом в аппарате Сокслета в атмосфере азота.

Значения ПТР определяли по ГОСТ 11645–73 на пластометре Modular Melt Flow Tester при 190 °С. ИК-спектры записывали с использованием спектрометра Avatar 370. Образцы готовили в виде пленок толщиной порядка 100 мкм. Калориметрические характеристики регистрировали с применением дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) 204 F1 Phoenix, в области температур от –60 до +200 °С при скоростях сканирования нагрев–охлаждение 10 °С/мин. Спектры ЯМР ¹³С регистрировали с использованием прибора Bruker 400, растворитель – трихлорбензол. Степень кристалличности определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) с применением рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000.

Результаты и их обсуждение

Для выяснения возможного влияния отложений, отобранных из ОВД, на слипаемость гранул полиэтилена выполнен качественный экспресс-анализ образцов «А» и «Б» нарабатываемого гранулята и полимера из области контакта слипшихся гранул (табл. 1) с целью выбора индикаторного метода для исследования. Анализ материалов отложений приведен в сравнении со СКЭПТ для проверки версии образования этилен-пропиленовых сополимеров, подобных «DOWLEX» фирмы Dow Chemical, синтезируемых в условиях растворной сополимеризации [6]. Образование таких сополимеров в нашем случае не исключено вследствие использования пропилена в качестве агента передачи цепи при определенных неконтролируемых технологических условиях.

Плотности материалов отложений более соответствует значению ρ для СКЭПТ, чем для товарного ПЭ, или отложений в ОВД, а по абсолютным значениям соответствуют ПЭ ультра низкой и очень низкой плотности, которые являются сополимерами этилена с высшими альфа-олефинами, при высоком содержании последних [7]. При этом ПТР материалов имеет относительно высокие значения, но определить вязкость по методу «шар–кольцо» при 160 °С (ГОСТ 11.506–73) не удастся из-за отсутствия падения шара, как и в случае СКЭПТ Royalene 697, что свидетельствует о частичном структурировании образцов «А» и «Б» с образованием пространственной сетки. Данное предположение подтверждается результатами анализа на содержание гель-фракции.

Инфракрасные спектры поглощения образцов «А» и «Б» (рис. 2) свидетельствуют об очень высоком суммарном содержании метильных групп. Интенсивность полосы поглощения деформационных колебаний связи С–Н в группе СН₃ при 1378 см^{–1} больше интенсивности полосы поглощения в области 720 см^{–1}, характеризующей содержание этиленовых звеньев. Полуколичественная оценка показывает более 100 концевых и боковых СН₃ групп на 1000 атомов углерода полимерной цепи (100 СН₃/1000 С), тогда как по литературным данным и ранее изученным нами образцам

Таблица 1. Физико-химические характеристики исследованных полимеров

Показатели качества	Значения показателей качества в исследованных полимерах				
	ПЭ марки 158	Отлож. в ОНД	Образ. «А» из ОВД	Образ. «Б» из ОВД	СКЭПТ Royalene 697
Плотность (ρ), г/см ³	0,920	0,917	0,864	0,896	0,865
Степень кристалличности (расчетная по ρ), %	49,4	47,1	14,5	32	15,1
Энтальпия плавления ($\Delta H_{пл}$), Дж/г	123,3	106,8	34,2	53,9	0,7
Степень кристалличности (расчетная по $\Delta H_{пл}$), %	42,5	36,8	11,8	18,6	0,24
Степень кристалличности (по данным РФА), %	35,0	Нет данных	Аморфное гало	Аморфное гало	Аморфное гало
Температура плавления, °С	108,6	109,0	21,4/44,1	19,2/43,9	-19,0
Энтальпия кристаллизации ($\Delta H_{кр}$), Дж/г	-117,8	101,7	30,6	15,6	7,3
Температура кристаллизации, °С	90,3	85,8	27,4	42,8	-27,0
Показатель текучести расплава, г/10 мин	1,9	–	1,2	4,1	0,02
Содержание растворимых в о-ксилоле, %	100,0	66,0	74,9	81,0	Нет данных

ПЭВД [8, 9] показано, что типичное значение составляет порядка 30 CH₃/1000 С.

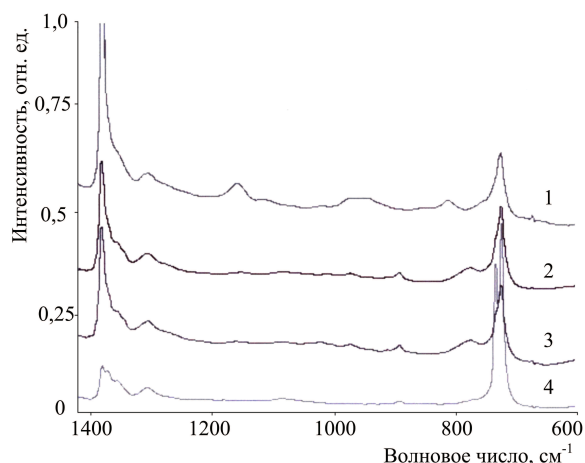


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров образцов: 1) СКЭПТ Royalene 697; 2) образец «А»; 3) образец «Б»; 4) полиэтилен 153 марки

В работе [10] методом моделирования показано, что для получения полностью аморфного полиэтилена достаточно 6–7 равномерно внедренных пропиленовых звеньев на 100 атомов С цепи. На практике при производстве СКЭПТ вводят 30 и более процентов пропилена для получения аморфного продукта из-за отсутствия идеального статистического распределения сомомера – наличия микроблоков пропилена в цепи. ИК-спектр такого образца (рис. 2, образец 1) значительно отличается интенсивностью поглощения в области 1378 см⁻¹ от полиэтилена марки 153 (рис. 2, образец 4).

Рентгенограммы образцов «А», «Б» и СКЭПТ с 30 % содержанием пропиленовых звеньев (рис. 3) действительно подобны, показывают остаточную кристалличность в виде интенсивного аморфного гало в области рефлексов 110 и 200 орторомбических кристаллов ПЭ и отличаются от рентгенограмм ПЭ базовых марок наличием широких дополнительных аморфных рефлексов с максимумами при $2\theta \approx 40^\circ$. При увеличении содержания про-

пиленовых звеньев в этилен-пропиленовых каучуках до 44 % данные сигналы отсутствуют [11].

Результаты анализов образцов «А» и «Б» методом ЯМР ¹³С показывают наличие сигналов незначительной интенсивности в области 20 ppm [12], характерных для различных стереоконфигураций метильных групп пропилена в полиэтилене. По оценкам, сделанным в работе [13], это составляет не более 2...3 % от общего количества ответвлений в полиэтилене, синтезируемом в аналогичных условиях, с использованием пропилена в качестве агента передачи цепи.

Для образцов «А» и «Б» наблюдается незначительная интенсивность поглощения в ИК-спектрах в области 1720 и 1740 см⁻¹, относящегося к поглощению карбонильной группы, и незначительная степень «сшивки», в отличие от исследованных ранее отложений в ОНД. Данные факты позволяют предположить короткое время пребывания материала «А» и «Б» в аппаратах, можно также предположить, что параллельно с процессом сепарации идет процесс удаления материала «А» и «Б» с расплавом полимера в ОНД и далее он поступает на грануляцию. В процессе кристаллизации полиолефинов некристаллизующиеся примеси, какими являются отложения «А» и «Б», вытесняются в аморфные области полимера и способны «выпотевать» на поверхность из горячего материала, что должно приводить к снижению степени кристалличности в данных областях или изменению калориметрических характеристик.

Для доказательства данного предположения были приготовлены тонкие срезы материала в точках контакта слипшихся гранул ПЭ 158 марки и отобрана проба из объема гранулы. Выполнен цикл «плавление–кристаллизация» данных образцов в одинаковом режиме и записаны дифрактограммы полимерных пленок из аналитических чашек калориметра. Аналогичным образом проанализированы образцы отложений «А» и «Б». Несмотря на специфичную дифрактограмму отложений (рис. 3), дифрактограммы материала контакта и полимера из гранулы идентичны, отмечено толь-

ко незначительное понижение степени кристалличности с 32,8 до 31,2 % для полимера в месте контакта.

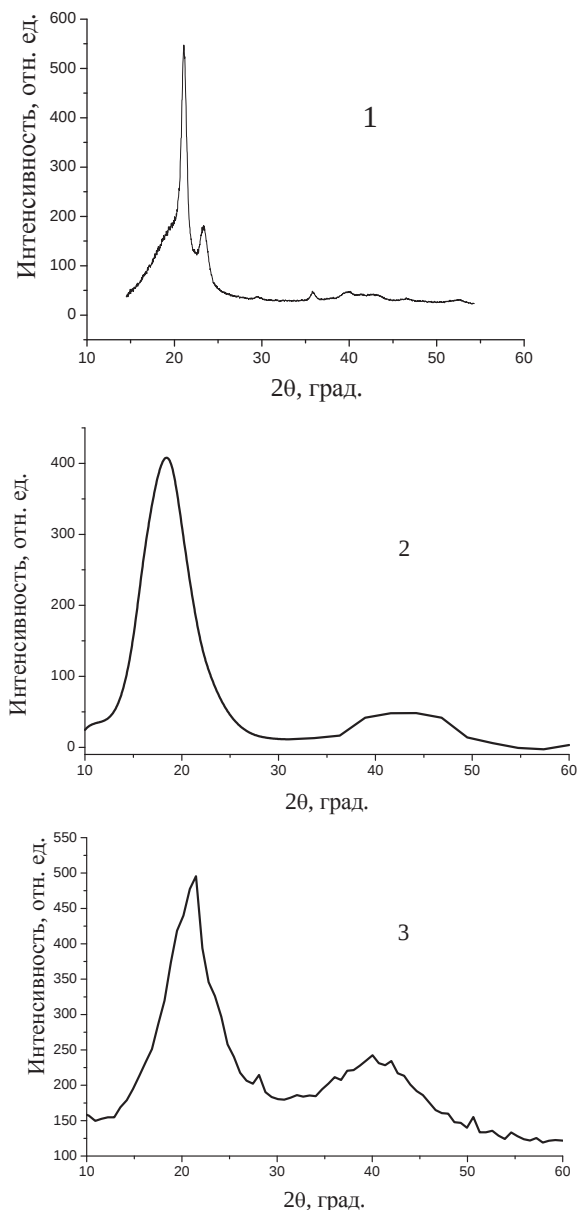


Рис. 3. Дифрактограммы образцов полиэтилена: 1) PE 153; 2) R 697; 3) Образец «Б»

Более информативны калориметрические характеристики отложений. На термограмме плавления образца отложения «А» имеется два эндотермических сигнала с максимумами 21,4 и 44,1 °С, а при охлаждении наблюдается фазовый переход с максимумом 27,4 °С (начало процесса кристаллизации при 34,2 °С) и последующая монотонная кристаллизация. Следы этих максимумов проявляются в виде незначительных эндотермических эффектов на аналогичных эндотермах плавления материала в точках контакта с незначительным смещением температур, что не наблюдается на термограмме образца ПЭ, отобранного из объема гранулы. При анализе образца отложения

«Б» максимумы температур плавления находятся при 19,2 и 43,9 °С, а фазовый переход кристаллизации имеет максимум при 42,8 °С (начало процесса при 49,6 °С), также с последующей монотонной кристаллизацией. Данное обстоятельство может косвенно объяснять тот факт, что количество слипшихся гранул на линии «Б» наблюдается в меньших количествах по сравнению с линией «А», учитывая, что температура охлаждающей воды, подаваемой на гранголовки, не менее 35 °С.

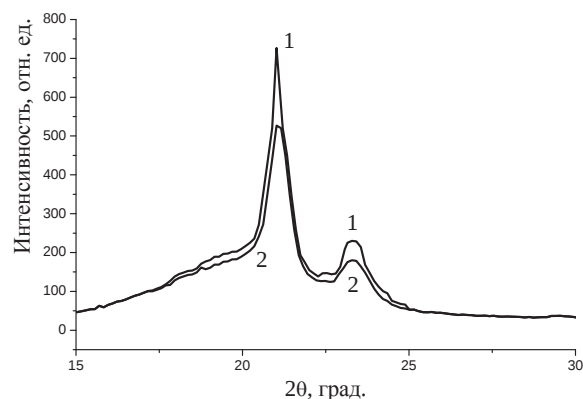


Рис. 4. Дифрактограммы образцов полиэтилена: 1) PE 153; 2) Модельная смесь

Результаты анализов базового ПЭ и модельной смеси, приготовленной из ПЭ 153 марки с 10 % материала образца отложения «Б», позволяют отметить следующее: дифрактограммы образцов базового полимера и модельной смеси идентичны (рис. 4), степень кристалличности уменьшилась незначительно, на 2 %, как и в случае исследованных промышленных образцов; данные ДСК, приведенные в табл. 2 и на рис. 5, заслуживают более детального рассмотрения.

Таблица 2. Сравнительные характеристики полиэтилена марки 153 и модельной смеси

Показатели качества	Значения показателей качества	
	153 марка ПЭ	Модельная смесь
Температура второго плавления, °С	109,1	108,8
Энтальпия плавления, Дж/г	-119	-106
Температура кристаллизации, °С	94,3	93,9
Дополнительный пик с максимумом, °С	—	57,5
Энтальпия кристаллизации, Дж/г	126	109
Степень кристалличности по ДСК, %	40,5	36,3
Степень кристалличности по РФА, %	35	33

Зафиксирована отдельная эндограмма первого плавления с максимумом в области 40 °С образца модельной смеси, которая явно не регистрируется при повторном плавлении вследствие недостаточного времени для кристаллизации между циклами кристаллизация–плавление. Для завершения кристаллизации таких несовершенных кристаллов требуются сотни часов [14]. Это также отчетливо проявляется при сравнении тепловых эффектов в

полном цикле анализа: чуть меньшее значение для образца модельной смеси при первом плавлении (существует вклад ΔH образца отложения) и снижение более 10 % ΔH при кристаллизации и втором плавлении, в результате чего и степень кристалличности, рассчитанная по ДСК, уменьшилась более чем на 4 %.

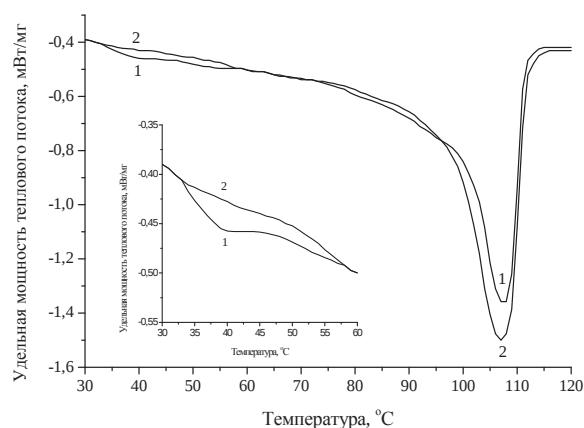


Рис. 5. Термограммы фазовых переходов образцов: 1) модельная смесь; 2) образец ПЭ 153

Теоретически для устранения данного негативного фактора существует две возможности: снижение температуры охлаждающей воды на стадии грануляции либо доскональное изучение структуры отложений, понимание механизма образования полимеров такой структуры, корректировка технологических режимов процесса с целью минимизации причин образования данных побочных продуктов. Понятно, что попадание таких эластомерных материалов в товарный ПЭ приводит к существенному снижению его физико-механических свойств.

Возможность синтеза ПЭ плотностью порядка 0,90 г/см³ полимеризацией при высоком давлении с использованием в качестве инициатора 3,4-диметил-3,4-дифенил гексана была показана ранее в

лабораторных экспериментах [15], но температура полимеризации при этом составляла 350...360 °С, что нереализуемо в промышленных процессах из-за термического разложения этилена. Синтезируемые полимеры при этом имели очень низкую молекулярную массу, значительно ниже, чем описано в данной работе.

Полиэтилены с аналогичными свойствами, классифицируемые как VLDPE или ULDPE, получают сополимеризацией этилена с высшими альфа-олефинами на каталитических системах в условиях растворной полимеризации. Продукт коммерциализуется в течение последнего времени в качестве легкоплавких клеящих компонентов [7]. Таким образом, есть основания полагать, что возможной причиной увеличения количества слипшихся гранул является сепарация некристаллизующихся полимеров в ОВД и их интенсивный «смыв» со стенок и крышек в расплав ПЭ, например, в результате повышения уровней в ОВД или температуры входящих потоков газа и расплава полимера. При стабильных условиях проведения процесса эффект менее выражен и его относят на счет неоптимальной работы фильерной пары, как и в других полиолефиновых производствах.

Выводы

1. Впервые показано, что при производстве полиэтилена высокого давления в трубчатых реакторах возможно образование примесных количеств полиэтилена с плотностью менее 0,90 г/см³, по структуре являющегося сверхразветвленным гомополимером.
2. Полиэтилен очень низкой плотности сепарируется в отделителе высокого давления на стенках и крышке аппарата. Данный продукт в результате изменения уровня или температуры в отделителе высокого давления попадает в товарный полиэтилен и служит причиной слипания гранул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Modernization of «Polimir» process of high-pressure polyethylene production at «Tomskneftekhim» Company / I.G. Klimov, E.O. Koval, A.N. Pestryakov, E.A. Mayer // Advanced Materials Research. – 2012. – V. 560–561. – P. 842–845.
2. Positioning of HPPE Production on Post-Soviet Space by Technology Development and Output / I.G. Klimov, Yu.N. Kondratiev, A.V. Vlasov, E.O. Koval, E.A. Mayer // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – V. 83. – № 6. – P. 1109–1114.
3. Способ полимеризации этилена: пат. 2447088 Рос. Федерация. № 2010126994/04; заявл. 01.07.2010; опубл. 10.04.2012, Бюл. № 10. – 4 с.
4. Particularities of HPPE Production in Tubular Reactors at Mixed Initiation / I.G. Klimov, V.V. Kolyagin, E.O. Koval, N.V. Maksimova, E.A. Mayer // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – V. 83. – № 6. – P. 1121–1125.
5. Investigation of the Influence of Technological Factors on Quality Basic Brands of HPPE / E.O. Koval, V.V. Kolyagin, I.G. Klimov, E.A. Mayer // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – V. 83. – № 6. – P. 1115–1120.
6. Andrew J. Peacock. Handbook of Polyethylene. Structures, Properties, and Application. – New-York: Marcel Dekker, 2000. – 537 p.
7. Nexant. PolyOlefins Planning service (POPS). Technology Review. Multiclient report. London: Griffin House, June 2005. URL: <http://praetorian.nexant.com/reports/search/docs/toc/POPS04-Tech-toc.pdf> (дата обращения: 28.01.2014).
8. Гольденберг А.Л., Любецкий С.Г. Сравнительное спектральное изучение ненасыщенности в полиэтилене // Высокомолекулярные соединения. – 1963. – Т. 5. – № 6. – С. 905–909.
9. Comparing the influence of the manufacturing process employed on the structure and properties of low-density polyethylene / I.G. Klimov, E.O. Koval, A.I. Agafonova, Yu.N. Kondratiev, E.A. Mayer // International Polymer Science and Technology. – 2011. – V. 38. – № 11. – P. 21–25.
10. Калашников А.Д., Балабаев Н.К., Олейник Э.Ф. Структурные возмущения орторомбического кристалла полиэтилена с CH₃-разветвлениями в цепях // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2005. – Т. 47. – № 10. – С. 1767–1781.
11. Koval Ye., Skvortsevitch Ye., Mayer E. VLDPE Synthesis by Radical Ethylene Polymerization in Tubular Reactors – Negative

- Factor or Unrealized Opportunities // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. – 2013. – № 1. – P. 11–16.
12. James C., Randall A. Review of High Resolution Liquid ¹³ Carbon Nuclear Magnetic Resonance Characterizations of Ethylene-Based Polymers // Jms-Rev. Macromol. Chem. Phys. – 1989. – V. 29. – № 2–3. – P. 297–303.
 13. Takao Usami. Fine-Branching Structure in High-Pressure, Low-Density Polyethylenes by 50.10-MHz ¹³C NMR Analysis // Macromolecules. – 1984. – V. 17. – P. 1756–1761.
 14. Изменение структуры и свойств сополимеров этилена с октен-1 и сверхразветвленного полиэтилена низкой плотности под воздействием ионизирующего излучения / В.И. Селихова, В.М. Неверов, Е.А. Синевич, В.С. Тихомиров, С.Н. Чвалун // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2005. – Т. 47. – № 2. – С. 228–241.
 15. Luft G., Fischer N., Dorn M. Radical High Pressure Polymerization of Ethylene with Stable Initiators // Die Angewandte Makromolekulare Chemie. – 1988. – № 2616. – P. 193–201.

Поступила 13.02.2014 г.

UDC 678.724.23:66.095.262.002.51

PARTICULAR ISSUES ASSOCIATED WITH UNDERWATER LOW DENSITY POLYETHYLENE PELLETIZING IN TUBULAR REACTOR PROCESSES

Evgeniy O. Koval,

Cand. Sc., Tomskneftekhim,
Russia, 634067, Tomsk, Kuzovlevsky trakt, 2, bd. 202. E-mail: keo@tnhk.ru

Alla S. Trofimova,

Cand. Sc., Tomskneftekhim,
Russia, 634067, Tomsk, Kuzovlevsky trakt, 2, bd. 202. E-mail: tas@tnhk.ru

Mikhail A. Matsko,

Cand. Sc., Institute of Catalysis, the PAS Siberian branch,
Russia, 630090, Novosibirsk, pr. Lavrentieva, 5. E-mail: matsko@catalysis.ru

Eduard A. Mayer,

Cand. Sc., Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: mea@tnhk.ru

The urgency of the discussed issue is caused by the periodic underwater pelletizing unit performance degradation in the form of spontaneous increase of number of polyethylene pellets stuck together as well as practical non-controllability of this phenomenon.

The main aim of the study: definition of polyethylene fractions in both high and low pressure recycling systems being able by physical and chemical properties to initiate pellet sticking process and determination of the structure of these polymers for predicting synthesis conditions for the purpose of the further minimization.

The methods used in the study: IR-Fourier and NMR ¹³C-spectroscopy, differential scanning calorimetry, X-ray phase analysis, selective extraction, flotation density determination.

The results: based on the data of physical and chemical polyethylene deposit analysis in high pressure systems the authors have made an assumption that the reason of pellet sticking is uncontrolled penetration of the polymer with such characteristics into the melt. Mixing of amorphized polymer deposit with low melting and crystallization temperatures with polyethylene of basic grade 153 was simulated; the comparison with stuck together pellets material in a contact point was made. Using the differential scanning calorimetry and X-ray phase analysis methods the material characteristic similarity was demonstrated.

Key words:

Low density polyethylene, pellet adhesion, polymeric depositions, high pressure product separator, very low density polyethylene.

REFERENCES

1. Klimov I.G., Koval E.O., Pestryakov A.N., Mayer E.A. Modernization of «Polimir» process of high-pressure polyethylene production at «Tomskneftekhim» Company. *Advanced Materials Research*, 2012, vol. 560–561, pp. 842–845.
2. Klimov I.G., Kondratiev Yu.N., Vlasov A.V., Koval E.O., Mayer E.A. Positioning of HPPE Production on Post-Soviet Space by Technology Development and Output. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010, vol. 83, no. 6, pp. 1109–1114.
3. Klimov I.G., Mayer E.A., Koval E.O., Petrenko R.V., Shtamm S.B., Kondratiev Yu.N., Vlasov A.V., Kim V.D. *Sposob polimerizatsii etilena* [Method of Ethylene Polymerization]. Patent RF, no. 2447088, 2010.
4. Klimov I.G., Kolyagin V.V., Koval E.O., Maksimova N.V., Mayer E.A. Particularities of HPPE Production in Tubular Reactors at Mixed Initiation. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010, vol. 83, no. 6, pp. 1121–1125.
5. Koval E.O., Kolyagin V.V., Klimov I.G., Mayer E.A. Investigation of the Influence of Technological Factors on Quality Basic Brands of HPPE. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010, vol. 83, no. 6, pp. 1115–1120.
6. Andrew J. Peacock. *Handbook of Polyethylene. Structures, Properties, and Application*. New-York, Marcel Dekker, 2000. 537 p.
7. Nexant. *PolyOlefins Planning service (POPS). Technology Review. Multiclient report*. London: Griffin House, June 2005. Available at: <http://praetorian.nexant.com/reports/search/docs/toc/POPS04-Tech-toc.pdf> (accessed 28.01.2014).
8. Goldenberg A.L., Lyubetskiy S.G. Sravnitelnoe spektralnoe izuchenie nenasyschennosti v polietilene [Comparative Spectral Study of the Degree of Unsaturation in the Polyethylene]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, 1963, vol. 5, no. 6, pp. 905–909.
9. Klimov I.G., Koval E.O., Agafonova A.I., Kondratiev Yu.N., Mayer E.A. Comparing the influence of the manufacturing process employed on the structure and properties of low-density polyethylene. *International Polymer Science and Technology*, 2011, vol. 38, no. 11, pp. 21–25.
10. Kalashnikov A.D., Balabaev N.K., Oleynik E.F. Strukturnye voz-mushcheniya ortorombicheskogo polietilena s CH₃-razvetvleniya-mi v tsepyakh [Structural Distortion of the Orthorhombic Crystal of Polyethylene with CH₃ Branches in Chains]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, A series, 2005, vol. 47, no. 10, pp. 1767–1781.
11. Koval Ye., Skvortsevitch Ye., Mayer E. VLDPE Synthesis by Radical Ethylene Polymerization in Tubular Reactors – Negative Factor or Unrealized Opportunities. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2013, no. 1, pp. 11–16.
12. James C., Randall A. Review of High Resolution Liquid 13 Carbon Nuclear Magnetic Resonance Characterizations of Ethylene-Based Polymers. *Jms-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1989, V. 29, no. 2–3, pp. 297–303.
13. Takao Usami. Fine-Branching Structure in High-Pressure, Low-Density Polyethylenes by 50.10-MHz 13C NMR Analysis. *Macromolecules*, 1984, vol. 17, pp. 1756–1761.
14. Selikhova V.I., Neverov V.M., Sinevich E.A., Tikhomirov V.S., Chvalun S.N. Izmeneniya struktury i svoystv sopolimerovetilena s oktenom-1 i sverkhrazvetvlennogo polietilena nizkoy plotnosti pod vo-deystviem ioniziruyushchego izlucheniya [Effect of Ionization Irradiation on Structure and Properties of Ethylene 1-Octene Copolymers and Hyperbranched Low-Density Polyethylene]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*. Series A, 2005, vol. 47, no. 2, pp. 228–241.
15. Luft G., Fischer N., Dorn M. Radical High Pressure Polymerization of Ethylene with Stable Initiators. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1988, no. 2616, pp. 193–201.