

Синтез и загущающие свойства сополимеров акриловой кислоты и алкокси(C12–C14)олигоэтиленгликольметакрилатов

Synthesis and thickening properties of copolymers of acrylic acid and alkoxy(C12–C14)oligoethylene glycol methacrylates

М.В. САВИНОВА¹, Д.В. ОРЕХОВ¹, К.В. ШИРШИН^{1,2}, О.А. КАЗАНЦЕВ¹,

А.С. СИМАГИН^{1,3}, В.И. ЛОГУТОВ³, Е.А. БОЛЬШАКОВА¹

M.V. SAVINOVA¹, D.V. OREKHOV¹, K.V. SHIRSHIN^{1,2}, O.A. KAZANTSEV¹,

A.S. SIMAGIN^{1,3}, V.I. LOGUTOV³, E.A. BOLSHAKOVA¹

¹ Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, г. Нижний Новгород

² АО «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», Россия, г. Дзержинск Нижегородской области

³ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия, г. Нижний Новгород

¹ R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Russia, Nizhny Novgorod

² JSC V.A. Kargin Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Polymers with a pilot plant, Russia, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod Region

³ N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, Russia, Nizhny Novgorod

shirshin@nicp.ru

Методом радикальной осадительной полимеризации синтезирована гидрофобно-модифицированная полиакриловая кислота, содержащая 1% звеньев различных алкокси(C12–C14)олигоэтиленгликольметакрилатов. Определено влияние количества оксиэтильных звеньев в гидрофильном спейсере и степени нейтрализации карбоксильных звеньев в полимерах на их загущающую способность в воде и смесях вода-пропиленгликоль при различных температурах.

Ключевые слова: алкоксиолигоэтиленгликольметакрилаты, акриловая кислота, радикальная полимеризация, осадительная, полиакриловая кислота, гидрофобно-модифицированная, вода, пропиленгликоль, ассоциативные загустители, вязкость.

Samples of hydrophobically modified polyacrylic acid containing 1% of alkoxy(C12–C14)oligoethylene glycol methacrylate units have been synthesized by free radical precipitation polymerization. The influence of the length of ethoxylated spacer of macromonomers and neutralization degree of carboxylic groups on thickening properties of obtained polymers in water and water-propylene glycol mixtures at different temperatures has been determined.

Keywords: alkoxyoligoethylene glycol methacrylates, acrylic acid, radical precipitation polymerization, hydrophobically-modified polyacrylic acid, water, propylene glycol, associative thickeners, viscosity.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-16-19

Введение

Водорастворимые гидрофобно-модифицированные полимеры (мет)акриловой кислоты широко применяются в качестве ассоциирующихся загустителей и модификаторов реологии водных и водно-органических систем в составе водорастворимых красок, косметических продуктов, средств личной гигиены [1–3]. Конформация и, как следствие, загущающие свойства указанных полимеров в растворах обусловлены конкуренцией электростатического отталкивания заряженных групп и обратимой внутри- и межмолекулярной ассоциации гидрофобных фрагментов [4]. Свойства водных растворов таких полимеров описаны во многих работах (см., например, обзоры [3, 5]), при этом только в немногочисленных публикациях исследовано поведение полимеров такого типа в водно-органических системах [6–8].

Наиболее распространенным вариантом синтеза гидрофобно-модифицированной поли(мет)акриловой кислоты является сополимеризация (мет)акриловой кислоты и гидрофобных сомономеров с длинными неразветвленными алкильными фрагментами, в качестве таких сомономеров часто применяются доступные высшие алкил(мет)акрилаты [4, 8, 9]. В работах [10–12] было показано, что загущающие свойства гидрофобно-модифицированных полимеров акриловой кислоты (ГМ-ПАК) можно изменить введе-

нием в гидрофобные звенья гидрофильных мостиков (спейсеров) разной длины.

Такой вариант может быть реализован, в частности, при использовании в качестве гидрофобных прекурсоров алкоксиолигоэтиленгликольметакрилатов (АОЭГМА). Ранее нами было показано, что АОЭГМА с концевыми метильными группами проявляют в водно-органических смесях ярко выраженные амфифильные свойства [13], активно ассоциируются в водных растворах [14], проявляют специфические эффекты при основном [15] и кислотном [16] гидролизе. Исследована сополимеризация метоксиолигоэтиленгликольметакрилатов с АК [17] и показано, что получаемые сополимеры благодаря поверхностной активности являются эффективными мицеллярными катализаторами синтеза аллилсульфоната натрия в водно-органических системах [18]. Очевидно, что при замене концевых метильных заместителей на высшие алкильные группы амфифильный характер звеньев АОЭГМА должен значительно усиливаться, что повлияет и на загущающие свойства сополимеров.

Целью данной работы было исследование влияния гидрофильных олигоэтиленгликолевых спейсеров на загущающие свойства сополимеров АК и алкокси(C12–C14)олигоэтиленгликольметакрилатов в водных растворах и смесях воды и пропиленгликоля (ПГ).

Интерес к таким смесям связан с тем, что загущенные ассоциативными загустителями растворы вода-пропиленгликоль используются в качестве противообледенительных жидкостей 4 типа (пролонгированного действия) для наземной предполетной обработки воздушных судов в условиях отрицательных температур [6, 19, 20]. В качестве гидрофобных сомономеров для синтеза загустителей были использованы алкокси(C12–C14)олигоэтиленгликоль-метакрилаты, содержащие 3, 7 или 9 оксиэтильных звеньев, и, в качестве объекта сравнения, лаурилметакрилат (ЛМА), не содержащий таких звеньев. Состав исследуемых гидрофобно-модифицированных полимеров АК представлен на рис. 1.

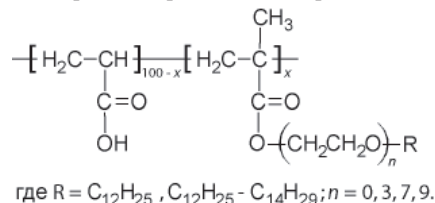


Рис. 1. Состав исследуемых гидрофобно-модифицированных полимеров АК.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовались лаурилметакрилат (ЛМА), метакриловая кислота (МАК), дициклогексилкарбодиимид (ДЦК) и 4-диметиламинопиридин фирмы Sigma-Aldrich, смесь оксиэтилированных высших жирных спиртов фракции C12–C14 (массовое соотношение 3.4:1) марок АЛМ-2, АЛМ-3, АЛМ-7, АЛМ-10 производства ООО «Завод синтанолов» (г. Дзержинск), АК производства АО «Сибур-Нефтехим» (г. Дзержинск), 2,2'-азобис-(2,4-диметилвалеронитрил) марки Vazo-52 фирмы DuPont.

Алкокси(C12–C14)олигоэтиленгликольметакрилаты были синтезированы этерификацией МАК оксиэтилированными высшими жирными спиртами фракции C12–C14 (соотношение (1,5–3,0):1,0 мол.) при температуре 120°C в среде толуола (содержание толуола 30% мас.) в присутствии 2% (мас.) п-толуолсульфокислоты в качестве катализатора. Синтез ГМ-ПАК проводили методом осадительной радикальной полимеризации в среде этилацетата при температуре 70°C и начальном мольном соотношении АК и гидрофобного сомомера 98,5:1,5 по методике, описанной в [8, 21]. Выход полимеров после промывки 5-кратным избытком этилацетата и сушки под вакуумом составлял не менее 95%.

Содержание остаточных мономеров в реакционных смесях контролировалось методом жидкостной хроматографии на приборе «Хромос ЖХ-301» со спектрофотометрическим детектором ECD2600 (ЕСОМ, Чехия) и колонкой Cosmosil C18 4.6×150 мм (элюент – ацетонитрил). По расходу сомономеров рассчитывался состав полученных полимеров. Поскольку реакционная способность используемых модифицирующих гидрофобных сомономеров (ЛМА и АОЭГМА) при их сополимеризации с АК оказалась мало отличающейся, то содержание гидрофобных звеньев во всех полученных образцах полимеров составляло 1±0,1% мол. Перед определением молекулярно-массовых характеристик полученных ГМ-ПАК проводилась этерификация звеньев АК метанолом при катализе 4-диметиламинопиридином (5% мол. от звеньев АК) в присутствии ДЦК (150% мол. от звеньев АК) в среде ТГФ-метанол (1:1 об.) при температуре 8°C (30 мин) и 50°C (6 ч). Продукт этерификации выделяли высаждением в гексане и после сушки определяли его молекулярно-массовые характеристики методом гель-проникающей хроматографии с помощью прибора «Хромос ЖХ-301» с рефрактометрическим детектором Waters 410 и двумя последовательными колонками Phenogel 10E4A и Phenogel 10E6A (элюент – тетрагидрофуран).

Динамическую вязкость растворов частично нейтрализованной ГМ-ПАК определяли с использованием вискозиметра Brookfield DV2T в температурном диапазоне +20 ÷ -20°C при интервале нагрузок 0.084÷0.84 с⁻¹ с использованием шпинделя SC4-34. Для нейтрализации карбоксильных звеньев ГМ-ПАК использовались 10%-ные растворы NaOH.

Обсуждение результатов

Обозначения синтезированных сополимеров ГМ-ПАК, их средневесовые молекулярные массы (M_w) и коэффициенты полидис-

персности (P) представлены в табл. 1. Значения молекулярных масс полимеров и мольное содержание в них гидрофобных звеньев отличались незначительно, поэтому основной вклад в различия вязкостных характеристик растворов полимеров вносило варьирование строения гидрофобных звеньев в макромолекулах.

Таблица 1. Обозначения и молекулярно-массовые характеристики синтезированных сополимеров ГМ-ПАК.

Обозначение сополимера	R	n	M_w	P
П-1	C ₁₂ H ₂₅	0	115000	1,93
П-2	C ₁₂ H ₂₅ -C ₁₄ H ₂₉	3	143000	3,16
П-3	C ₁₂ H ₂₅ -C ₁₄ H ₂₉	7	113000	2,51
П-4	C ₁₂ H ₂₅ -C ₁₄ H ₂₉	9	89000	3,36

Поскольку (со)полимеры на основе акриловой кислоты являются полиэлектролитами, конформация их молекул в водных и водно-органических растворах сильно зависит от pH среды [22, 23]. На рис. 2 показано влияние степени нейтрализации карбоксильных звеньев образца П-4 на динамическую вязкость его водных растворов при трех различных температурах. Во всех случаях при увеличении степени нейтрализации полимера изотермы вязкости проходят через максимум. Аналогичный характер имели зависимости и для остальных синтезированных образцов полимеров.

Такой вид изотерм вязкости характерен для водных растворов полиэлектролитов. По мере увеличения степени нейтрализации карбоксильных групп и соответствующего этому переходу их в заряженную карбоксилатную форму COO⁻ конформация макромолекул сначала становится более развернутой (из-за отталкивания отрицательных зарядов разных звеньев) и вязкость растворов увеличивается. Однако при превышении оптимального уровня степени нейтрализации карбоксильных звеньев начинается снижение вязкости растворов вследствие повышения степени экранирования карбоксилатных групп накопившимися противоионами Na⁺, результатом чего становится уменьшение электростатического отталкивания заряженных звеньев цепи [24]. Следует отметить, что введение в макромолекулы гидрофильных олигоэтиленгликолевых спейсеров, а также изменение температуры в интервале 0–20°C не повлияло заметно на оптимальную степень нейтрализации карбоксильных групп (для получения наибольшей вязкости). Среднее ее значение составило 62%, поэтому в дальнейших исследованиях использовалась указанная степень нейтрализации.

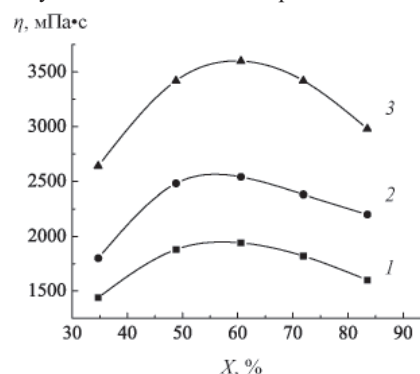


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости (η) водного раствора полимера П-4 (0,30% мас.) от степени нейтрализации карбоксильных звеньев (X , %). Скорость сдвига 0,84 с⁻¹; температура 20 (1), 10 (2) и 0 (3) °C.

Было оценено влияние введения ПГ в водные растворы на значения динамической вязкости растворов синтезированных полимеров. Из рис. 3 видно, что при температурах 0, 10 и 20°C по мере повышения содержания гликоля до 50% мас. наблюдается постепенное снижение динамической вязкости растворов полимера П-2. При всех трех температурах при концентрации ПГ более 50% мас. начинается резкое падение динамической вязкости растворов, что связано с ухудшением качества растворителя и конформационным переходом макромолекул из развернутого в свернутое состояние. Поэтому введение более 50% мас. ПГ в водные растворы нецелесообразно с точки зрения получения вязких растворов. В то же время, для снижения температур застывания смесей уменьшение содержания ПГ менее 50% мас. также является невыгодным. Эти

данные соответствуют информации о применении загущенных смесей воды и ПГ, содержащих около 50% гликоля, в качестве противообледенительных жидкостей [6, 19, 20]. В связи с этим, следующие этапы исследования загущающих свойств синтезированных полимеров проводились в системах вода-ПГ при массовом соотношении компонентов 1:1.

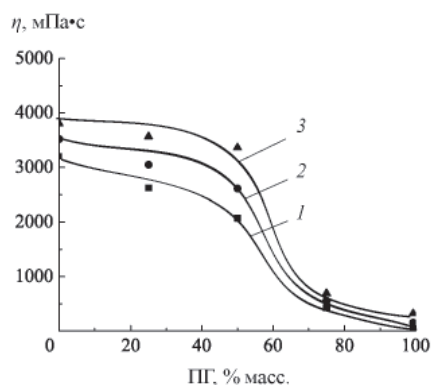


Рис. 3. Влияние содержания ПГ на динамическую вязкость (η) растворов полимера П-2 (0,25% мас.) в смесях вода-ПГ. Скорость сдвига 0,84 с⁻¹; температура 20 (1), 10 (2) и 0 (3) °С.

На рис. 4 представлены изотермы динамической вязкости растворов синтезированных ГМ-ПАК различного состава, полученные при температурах 20, 0 и -20 °С. Для всех четырех сравниваемых образцов полимеров характерен постепенный рост динамической вязкости по мере понижения температуры, однако наличие и строение гидрофильных спейсеров оказывает заметное воздействие на значения η и на степень влияния температуры на вязкость. Более высокую вязкость имеют растворы полимеров П-2 и П-3, в молекулах которых гидрофильные спейсеры, связывающие гидрофобный углеводородный радикал с основной цепочкой макромолекулы, содержат соответственно 3 и 7 оксиэтильных звена. Гораздо меньшую вязкость имеют полимер П-1, не содержащий спейсера, и полимер П-4, имеющий наиболее длинный спейсер ($n = 9$). Аналогичный характер зависимости динамической вязкости растворов исследуемых полимеров от длины гидрофильного спейсера макромономера получен и для водных растворов. Например, вязкость водного раствора образца П-2 (0,3% мас.) при температуре 20 °С и скорости сдвига 0,084 с⁻¹ составляет 27000 мПа·с, в то время как для раствора полимера П-4 той же концентрации – всего 4400 мПа·с.

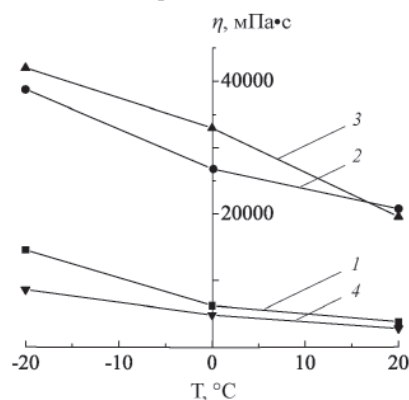


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости (η) растворов ГМ-ПАК (0,30% мас.) в смеси вода-ПГ (1:1 мас.) от температуры. Образцы ГМ-ПАК: 1 – П-1, 2 – П-2, 3 – П-3, 4 – П-4. Скорости сдвига 0,084 с⁻¹.

Небольшие отклонения в молекулярной массе полимеров не могут быть причиной таких резких различий в вязкостных характеристиках – образцы П-1 и П-3 имеют практически одинаковые значения M_w , но их вязкости при температуре 20 °С отличаются в 5,2 раза, а при температуре -20 °С – в 2,9 раза. Рис. 5 является наглядным подтверждением преобладающего влияния длины гидрофильного спейсера на динамическую вязкость синтезированных гидрофобно-модифицированных сополимеров АК. Полученная зависимость позволяет прогнозировать, что наибольшей загущающей способностью могут обладать ГМ-ПАК, содержащие спейсеры со значениями n в интервале 4–6. Следует отметить, что полученные зависимости согласуются с описанным в работах [10–12] общим характером влияния длины олигоэтиленгликолевых фрагментов на

ассоциативное поведение и реологические свойства ряда других полиэлектролитов в водных растворах.

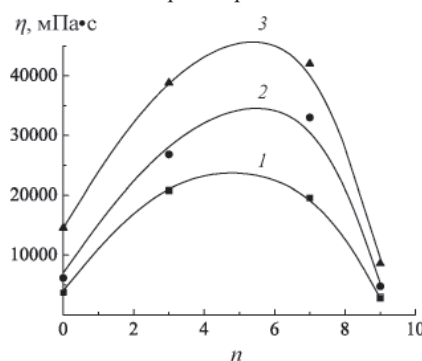


Рис. 5. Зависимость динамической вязкости (η) растворов ГМ-ПАК (0,30% мас.) в смеси вода-ПГ (1:1 мас.) от числа оксиэтильных звеньев (n) в спейсерах. Температура 20 (1), 0 (2), -20 (3) °С; скорость сдвига 0,084 с⁻¹.

Известно, что амфифильные гидрофобно-модифицированные полимеры способны взаимодействовать с низкомолекулярными ПАВ в водных и водно-органических системах, что оказывает значительное влияние на вязкость растворов за счет взаимодействия высших алкильных групп ПАВ и полимера [25, 26]. Это часто используется в практических целях. Например, противообледенительные жидкости типа 4 могут содержать, наряду с ассоциативным загустителем, низкомолекулярный ПАВ [19, 20]. Поэтому нами было исследовано влияние добавок ПАВ марки АЛМ-2 на загущающую способность исследуемых гидрофобно-модифицированных полимеров в системе вода-ПГ. Неионогенный ПАВ марки АЛМ-2 представляет собой смесь высших жирных спиртов фракции С12–С14, содержащих 2 оксиэтильных звена. Выбор этой добавки обусловлен проведенными нами ранее исследованиями влияния введения ПАВ разного типа на реологию растворов сополимеров АК и ЛМА в смеси вода-ПГ [21]. Было показано, что наибольший эффект дополнительного загущения получен при использовании АЛМ-2 – неионогенного ПАВ с низкой степенью оксигенирования исходных спиртов.

Как видно из рис. 6, введение АЛМ-2 в растворы всех исследуемых в данной работе ГМ-ПАК приводит к значительному повышению динамической вязкости, особенно в области низких температур. Наблюдаемый эффект связан, вероятно, с кооперацией близких по строению аклильных групп неионогенного ПАВ и ГМ-ПАК, способствующей вовлечению макромолекул в мицеллы ПАВ и формированию более объемных совместных агрегатов ПАВ и ГМ-ПАК по сравнению с индивидуальными растворами полимера. Такая кооперация должна легче протекать по мере понижения энергии теплового движения молекул, т.е. при снижении температуры.

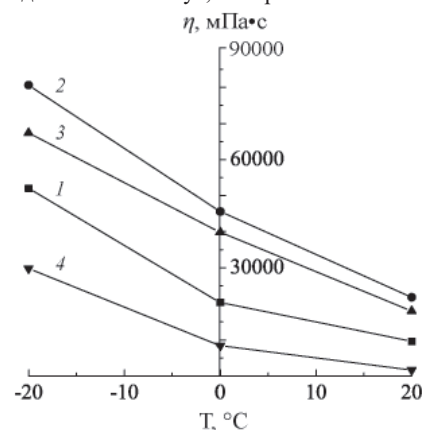


Рис. 6. Зависимость динамической вязкости (η) растворов ГМ-ПАК (0,30% мас.) в смеси вода-ПГ (1:1 мас.) в присутствии АЛМ-2 (0,10% мас.) от температуры. Образцы ГМ-ПАК: 1 – П-1, 2 – П-2, 3 – П-3, 4 – П-4. Скорости сдвига 0,084 с⁻¹.

Наличие и длина гидрофильного спейсера в гидрофобных звеньях полимера не оказывают заметного влияния на степень повышения вязкости растворов в результате введения ПАВ. Поэтому добавки неионогенного ПАВ не повлияли на вид полученных при различных температурах зависимостей динамической вязкости

от значения n в гидрофобных звеньях (рис. 7). Как и в отсутствие дополнительных ПАВ, наиболее вязкими были смеси вода и ПГ, содержащие полимеры П-2 и П-3 (имеющими, соответственно, 3 и 7 оксиэтильных звеньев в гидрофильных спейсерах).

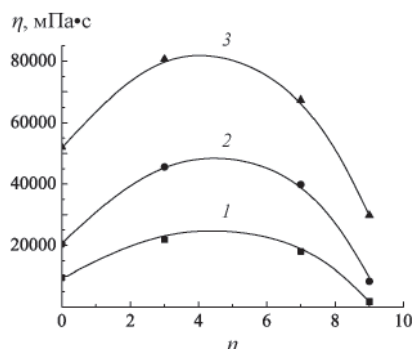


Рис. 7. Зависимость динамической вязкости растворов ГМ-ПАК (0,30% мас.) в смеси вода-ПГ (1:1 мас.) в присутствии АЛМ-2 (0,10% мас.) от числа оксиэтильных звеньев (n) в спейсерах. Температура 20 (1), 0 (2), -20 (3) °C. Скорость сдвига 0,084 с⁻¹.

Таким образом, в данной работе разработаны методики синтеза, анализа и исследованы реологические свойства гидрофобно-модифицированной полиакриловой кислоты, содержащей 1% звеньев алкокси(C12–C14)олигоэтиленгликольметакрилатов, в воде и смесях вода – пропиленгликоль. Показано, что наибольшую загущающую способность в таких растворах проявляют полимеры с гидрофобными звеньями, содержащими гидрофильные спейсеры из 3–7 оксиэтильных звеньев. При отсутствии такого спейсера или при большом количестве оксиэтильных групп в гидрофильном мостике загущающие свойства полимеров ухудшаются. Дополнительное введение неионогенного ПАВ примерно одинаково увеличивает вязкость растворов исследованных ГМ ПАК и не влияет на характер зависимости динамической вязкости растворов от строения гидрофобных звеньев полимеров.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-33-00989 мол_а.

Литература

- Hawe M. Acrylic Polymers as Rheology Modifiers for Water-based Systems // Handbook of Industrial Water Soluble Polymers. – 2007. – P. 32–72.
- Wu W., Shay G.D. Tailoring HASE rheology through polymer design: Effects of hydrophobe size, acid content, and molecular weight // Journal of Coatings Technology and Research. – 2005. – V. 2, N. 6. – P. 423–433.
- Miller D., Löffler M. Rheological effects with a hydrophobically modified polymer // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2006. – V. 288. – P. 165–169.
- Li Q., Yuan R., Ying L. Study on the molecular behavior of hydrophobically modified poly(acrylic acid) in aqueous solution and its emulsion-stabilizing capacity // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – V. 128(1). – P. 206–215.
- Shay G.D. Alkali-Swellable and Alkali-Soluble Thickeners // Advances in Chemistry. – 1989. – P. 457–494.
- Wang Y., Hudson N.E., Pethrick R.A., Schaschke C.J. et al. Poly(acrylic acid)-poly(vinyl pyrrolidone)-thickened water/glycol de-icing fluids // Cold Regions Science and Technology. – 2014. – V. 101. – P. 24–30.
- Hong Z., Yongjun M., Hang W., Lin X. Rheological Properties of Hydrophobically Modified Poly(acrylic acid) in Mixed Solutions // Journal of Solution Chemistry. – 2010. – V. 39. – P. 1243–1252.
- Rumyantsev M., Savinova M.V. Steady-shear rheology and activation thermodynamics of the interpolymer complex between nonionic polymeric surfactant and hydrophobically modified polyacrylic acid in propylene glycol–water mixture // Polymer Bulletin. – 2018. – V. 1. – P. 17–30.
- Zhuang D., Ai-hua Da J.C., Zhang Y., Dieing R. et al. Hydrophobically modified polyelectrolytes II: synthesis and characterization of poly(acrylic acid-co-alkyl acrylate) // Polymers for Advanced Technologies. – 2001. – V. 12. – P. 616–625.
- Tam K.C., Ng W.K., Jenkins R.D. Further studies on the rheological properties of hydrophobically modified polyelectrolyte systems: effect of varying degree of ethoxylation // Polymer International. – 2007. – V. 56. – P. 569–575.
- Dai S., Tam K.C., Jenkins R.D. Dynamic Light Scattering of Semidilute Hydrophobically Modified Alkali-Soluble Emulsion Solutions with Different Lengths of Poly(ethylene oxide) Spacer Chain // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. – 2005. – V. 43. – P. 3288–3298.
- Tomatsu I., Hashidzume A., Yusa S., Morishima Y. Unique Associative Properties of Copolymers of Sodium Acrylate and Oligo(ethylene oxide) Alkyl Ether Methacrylates in Water // Macromolecules. – 2005. – V. 38. – P. 7837–7844.
- Kazantsev O.A., Kamorin D.M., Orekhov D.V., Sivokhin A.P. Study of amphiphilic properties of amine- and oligo(ethylene glycol)-containing (meth)acrylic monomers // Designed Monomers and Polymers. – 2015. – V. 18(4). – P. 378–384.
- Orekhov D.V., Kamorin D.M., Rumyantsev M., Kazantsev O.A. et al. Assembly of oligo(ethylene glycol)- and amine-containing methacrylic esters in water and water–hexane mixtures // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2015. – V. 481. – P. 20–30.
- Kazantsev O.A., Orekhov D.V., Sivokhin A.P., Kamorin D.M. et al. Concentration effects in the base-catalyzed hydrolysis of water-soluble methacrylic esters // Designed Monomers and Polymers. – 2017. – V. 20(1). – P. 136–143.
- Orekhov D.V., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Savinova M. V. Features of the acid-catalyzed hydrolysis of mono- and poly(ethylene glycol) methacrylates // European Polymer Journal. – 2018. – V. 100. – P. 18–24.
- Kamorin D.M., Shirshin K.V., Orekhov D.V., Sivokhin A.P. et al. The radical copolymerisation of acrylic acid and methoxypolyethylene glycol methacrylate in an aqueous solution // International Polymer Science and Technology. – 2018. – V. 45. – P. 35–38.
- Orekhov D.V., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Khokhlova T.A. Synthesis of sodium allyl sulfonate in an aqueous medium by micellar catalysis with methoxy polyethylene glycol methacrylates // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2014. – V. 87. – P. 881–886.
- Compositions for deicing/anti-icing: pat. 8562854 US. № 201113578924; appl. 17.02.2011; publ. 22.10.2013.
- Environmentally compatible defrosting and antifreeze agents for aeroplanes: pat. 6921495 US. № 20040479778; appl. 16.06.2004; publ. 26.07.2005.
- Румянцев М.С., Савинова М.В., Казанцев О.А. и др. Влияние поверхностно-активных веществ разного типа на реологические характеристики водно-гликолевых растворов полиакриловых загустителей // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 4. – С. 11–17.
- Alves L., Lindman B., Klotz B., Böttcher A. et al. Controlling the swelling and rheological properties of hydrophobically modified polyacrylic acid nanoparticles: Role of pH, anionic surfactant and electrolyte // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2014. – V. 459. – P. 233–239.
- Santos Z.M., Wanderley Neto A.O., Dantas T.N.C., Pereira M.R. et al. Rheology of acrylic latices as a function of carboxyl neutralization // European Polymer Journal. – 2007. – V. 43. – P. 3314–3324.
- Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учеб. для вузов / Ю.Д. Семчиков. – 2-е изд., стер. – М.: Издательский центр «Академия». – 2005. – 368 с.
- Talwar S., Scanu L.F. Hydrophobic interactions in associative polymer/nonionic surfactant systems: Effects of surfactant architecture and system parameters // Journal of Rheology. – 2006. – V. 50(6). – P. 831–847.
- Yongqiang W., Yixiu H., Hong Z., Ke W. et al. Investigation on the Interaction Between Hydrophobically Modified Polyacrylic Acid and Wormlike Micelles Under Shear // Journal of Solution Chemistry. – 2015. – V. 44(6). – P. 1177–1190.