

**Оптимизация химического состава высокомолекулярных
поверхностно-активных веществ, используемых для стабилизации
полимерных дисперсий при суспензионной полимеризации мономеров**
**Optimization of the chemical composition of high molecular weight surfactants
used to stabilize polymer dispersions in suspension polymerization of monomers**

*С.М. ЛЕВАЧЕВ¹, И.А. ГРИЦКОВА², Н.И. ПРОКОПОВ²,
О.А. САЦКЕВИЧ², А.В. АНДРЕЕВА², Е.С. КЛЮЖИН³*
*S.M. LEVACHEV¹, I.A. GRITSKOVA², N.I. PROKOPOV²,
O.A. SATSKEVICH², A.V. ANDREEVA², E.S. KLYUZHNIN³*

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

² МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва

³ Акционерное общество «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», Нижегородская область, г. Дзержинск, Россия

¹ Lomonosov Moscow State University

² MIREA – Russian Technological University (Moscow State University of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov)

³ V.A. Kargin Polymer Research Institute, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod Region, Russia
anna_artisyuk@mail.ru

В работе рассмотрены возможные причины протекания эмульсионной полимеризации мономера одновременно с суспензионной полимеризацией, а именно формирование полимерных частиц из высокодисперсной фракции капель мономера в исходной эмульсии и ассоциатов высокомолекулярных поверхностно-активных веществ (ВПАВ). Приведены данные по коллоидной растворимости мономера в ассоциатах ПАВ и данные по определению гидродинамических радиусов ассоциатов ВПАВ. Полученные результаты могут быть основой для выбора ПАВ при суспензионной полимеризации, обеспечивающих минимальный вклад высокодисперсной фракции капель мономера в образование полимерно-мономерных частиц.

Ключевые слова: мономеры, поверхностно-активные вещества, стабилизаторы, суспензионная полимеризация, эмульсионная полимеризация

The possible reasons for the occurrence of emulsion polymerization of a monomer simultaneously with suspension polymerization, namely the formation of polymer particles from a highly dispersed fraction of monomer droplets in the initial emulsion and associates of high molecular weight surfactants, are considered. Data on colloidal solubility of monomer in surfactant associates and data on determination of hydrodynamic radii of high molecular weight surfactant associates are presented. The results obtained can be the basis for the choice of surfactants in suspension polymerization, which ensure the minimum contribution of the highly dispersed fraction of monomer droplets to the formation of polymer-monomer particles.

Keywords: monomers, surfactants, stabilizers, suspension polymerization, emulsion polymerization

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-4-7

Введение

Суспензионная полимеризация является распространенным способом проведения полимеризации и сополимеризации различных виниловых и акриловых мономеров для получения красок и различных адгезивов [1–7]. Использование в качестве дисперсионной среды воды, обладающей высокой теплоемкостью, позволяет проводить полимеризацию в условиях эффективного отвода тепла. В результате суспензионной полимеризации образуется полимер в виде бисера с размером частиц 5–1000 мкм, который легко выделяется, фракционируется и очищается от сопутствующих веществ.

Для обеспечения устойчивости образующейся в процессе полимеризации дисперсии, как правило, в реакционную систему добавляют высокомолекулярные поверхностно-активные вещества (ВПАВ) [8–9]. Использование ВПАВ позволяет создать на поверхности частиц межфазный слой, характеризующийся высокими значениями реологических параметров (структурно-механический барьер), исключающий коалесценцию капель мономера на начальной стадии полимеризации и коагуляцию полимерных частиц (образование коагулята) на всех стадиях полимеризации.

Отдельной проблемой в процессе оптимизации условий проведения суспензионной полимеризации является образование высокомолекулярной фракции полимера из-за протекания полимериза-

ции в микрокаплях, имеющих размер менее 5 мкм и содержащихся в исходной эмульсии.

В работе [8] проведена оптимизация химического состава ВПАВ, полученных на основе акриловых мономеров и поливинилового спирта, а также для сравнения изучены свойства высокогидрофильного сополимера-поливинилпирролидона (ПВП) с винилацетатом (ВА) с молекулярной массой 38 кДа.

К ВПАВ, используемым в суспензионной полимеризации, предъявляются следующие требования [10–17]:

1. ВПАВ должен адсорбироваться на поверхности капель мономера, что определяется его способностью снижать поверхностное натяжение на границе раздела вода/воздух и межфазное натяжение на границе мономер/водная фаза;

2. ВПАВ должен образовывать на поверхности капель мономера и образующихся из них полимерных частиц прочный адсорбционный слой, предотвращающий их коалесценцию и коагуляцию.

В работе [18] на примере водорастворимых сополимеров акриловых мономеров, широко используемых для стабилизации полиакриловых суспензий, было показано, что не все водорастворимые ВПАВ обеспечивают устойчивость реакционной системы, и при диспергировании мономера в их присутствии не все исходные эмульсии содержат минимальное количество высокодисперсной

фракции капель мономера. Нужно иметь в виду, что образование высокомолекулярного полимера может происходить и из ассоциатов молекул ВПАВ, содержащих солюбилизованный мономер. Для растворов этих полимеров были определены средние значения гидродинамических радиусов ассоциатов ВПАВ, значения межфазного натяжения на границе с различными метакриловыми мономерами и коллоидная растворимость (солюбилизация) мономеров в растворах ВПАВ.

Экспериментальная часть

В работе использованы ВПАВ: сополимер 2-акриламидо-2-метил-пропансульфокислоты с метилметакрилатом (АМПСК-ММА) (ФГУП «НИИ полимеров» г. Дзержинск), содержащий 75% масс. звеньев ММА – АМПСК-ММА-75 с молекулярным весом 219 кДа; содержащий 50% масс. звеньев ММА – АМПСК-ММА-50 с молекулярным весом 210 кДа; 25% масс. звеньев ММА – АМПСК-ММА-25 с молекулярным весом 190 кДа; поливиниловый спирт (ПВС) (ФГУП «НИИ полимеров» г. Дзержинск) – гидролизированный поливинилацетат, с остаточным содержанием ацетилированных групп 0% масс.: ПВС-0 с молекулярной массой 60 кДа; 1% масс. – ПВС-1 с молекулярной массой 85 кДа; 12% масс. – ПВС-12 с молекулярной массой 70 кДа; частично гидролизированный полиакрилонитрил – реагент ВПРГ (ФГУП «НИИ полимеров» г. Дзержинск), представляющий собой сополимер акрилонитрила с акриламидом и акрилатом натрия с молекулярной массой 217,5 кДа; поливинилпирролидон (ПВП) (BCR Co, Китай) с молекулярной массой 38 кДа. В качестве метакриловых мономеров были использованы: эфир метиловый акриловой кислоты – ММА (ГОСТ 6-01-2-2599-80) CAS 80-62-6; эфир этиловый метакриловой кислоты – ЭМА (Evonik, Германия) CAS 97-63-2; эфир бутиловый метакриловой кислоты – БМА (Evonik, Германия) CAS 97-88-1, все мономеры предварительно были очищены методом перегонки в вакууме. NaOH марки «Ч», HCl марки «Ч». Вода дистиллированная.

Распределение частиц по размерам определяли методом фотонной корреляционной спектроскопии на лазерном анализаторе частиц Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern (Великобритания). Межфазное натяжение на границе водный раствор ВПАВ / неполярная фаза измеряли с помощью тензиометра DSA-30 (Krüss, Германия). Погрешность измерения составляла 0,1 мДж·м⁻².

Коллоидную растворимость (солюбилизацию) мономеров в водных растворах ВПАВ определяли рефрактометрическим методом по изменению показателя преломления водной фазы [19]. Для измерения показателя преломления использовали рефрактометр марки ВНА-22. Для определения концентрации неполярного компонента в водном растворе ВПАВ в делительную воронку объемом 50 мл помещали по 15 мл неполярной фазы и раствора ВПАВ заданной концентрации. Затем заполненную делительную воронку закрепляли в держателе 3D встряхивателя проб BS-010151-AAG (Biosan, Латвия), расположенного в термостатируемой камере ($T = 323$ К). Встряхивание проводили 2 часа до момента установления стационарных значений коллоидной растворимости исследуемых неполярных веществ для всех исследованных концентраций ВПАВ. Разрушение эмульсий (коалесценция и седиментация) наблюдали в течение следующих 24 часов в термостатируемой камере. После расслоения фаз отбирали аликвоту водной фазы, в которой определялась концентрация неполярного компонента. Коллоидная растворимость мономеров определялась по разнице содержания неполярной фазы, в присутствии ВПАВ и в его отсутствие.

Результаты и их обсуждение

Исследования были начаты с изучения ассоциации макромолекул ВПАВ в водном растворе при концентрациях полимеров 0,01 и 0,2% масс., а затем солюбилизации мономера в ассоциатах ВПАВ. В качестве характеристики процесса ассоциации макромолекул ВПАВ в водных растворах выбрано распределение рассеивающих свет объектов по объему обнаруживаемых частиц. Такая форма нормирования экспериментальных результатов позволяет оценить наиболее вероятный размер частиц.

В таблице 1 приведены значения средних гидродинамических размеров рассеивающих свет частиц (макромолекул и их ассоци-

атов), формирующихся в водных растворах ВПАВ при концентрациях растворов 0,01 и 0,2% масс.

Для всех исследованных систем были обнаружены распределения частиц по размерам, характеризующиеся унимодальной формой, ширина которых зависит от концентрации ВПАВ в водном растворе. В области концентраций порядка 0,01% ВПАВ, вероятно, существуют в форме истинного раствора или в форме агрегатов, отличающихся невысокой степенью ассоциации макромолекул. Напротив, при концентрации 0,2% все исследованные ВПАВ в водном растворе при pH = 4,5 агрегируют.

Таблица 1. Средние гидродинамические размеры макромолекул и ассоциатов ВПАВ в водных растворах, $T = 293$ К, pH = 4,5.

ВПАВ	Размер ассоциатов макромолекул, нм	
	Концентрация ВПАВ, % масс.	
	0,01	0,2
ПВС-1	8±2	20±5
ПВС-12	5±1	32±15
АМПСК-ММА-75	9±5	78±20
АМПСК-ММА-25	15±6	200±50
ВПРГ	6±2	170±45
ПВП	6±1	60±15

Полученные экспериментальные результаты показывают, что в водных растворах сополимера АМПСК-ММА-25 образуются более крупные ассоциаты (размером 150–300 нм) по сравнению с ассоциатами, обнаруженными в растворе ПВС-1, имеющими средний размер 20 нм. Возрастание содержания ацетатных групп в молекулах ПВС-12 до 12% приводит к росту размера ассоциатов макромолекул в водном растворе. Такое поведение ВПАВ, вероятно, связано с вкладом гидрофобных взаимодействий в конформацию макромолекул в водном растворе при различной концентрации ВПАВ в системе. Так, при низкой концентрации, которая обеспечивает существование молекулярной формы ВПАВ, происходит компактизация полимерного клубка, а при больших концентрациях – усиливаются тенденции к образованию ассоциатов.

Для АМПСК-ММА, представляющего собой сополимер мономеров с большим различием химического строения, наблюдается компактизация молекулярных клубков в области низких концентраций при увеличении содержания более гидрофобного звена. Для ПВС наблюдается обратная зависимость: более крупные ассоциаты образуются макромолекулами с низким содержанием гидрофобных звеньев в полимерной цепи полимера. Такое различие в поведении полимеров ПВС и сополимеров АМПСК-ММА может быть связано с наличием в гидрофильном звене (АМПСК) полифункциональной группы, приводящей к возникновению дополнительных водородных связей между макромолекулами.

Для ВПРГ образование водородных связей является основной причиной формирования ассоциатов макромолекул при концентрации 0,2% масс. Ассоциация макромолекул ПВП в водном растворе может быть объяснена образованием водородных связей между отдельными сегментами полимерных цепей различных макромолекул.

Ассоциация макромолекул ВПАВ в водных растворах может в значительной мере повлиять на их стабилизирующую способность в процессах суспензионной полимеризации. Увеличение размера ассоциатов макромолекул, адсорбированных на поверхности частиц, приводит к росту толщины адсорбционного слоя на поверхности капель эмульсии и полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), образующихся при гетерофазной полимеризации, повышению его прочности и препятствует их коалесценции.

Таким образом, возможность образования высокогидратированных ассоциатов ВПАВ может в значительной степени усилить лиофилизацию поверхности капель, а затем ПМЧ и дисперсий синтезируемых полимеров, т.е. увеличить их устойчивость.

Одним из факторов, определяющих дисперсность эмульсии неполярного мономера в водном растворе ПАВ, является величина межфазного натяжения. На рис. 1 показано изменение межфазного натяжения на границе различные акриловые мономеры/водный раствор ПАВ, АМПСК-ММА-25.

Представленные результаты демонстрируют ограниченную поверхность активностью АМПСК-ММА-25. Снижение межфаз-

ного натяжения происходит на 3–4 мДж/м², причем, чем более полярный мономер, характеризующийся меньшим значением межфазного натяжения, тем меньше величина его максимального снижения. Минимальные значения межфазного натяжения достигаются при концентрации ВПАВ, равной 0,6% масс. в водном растворе.

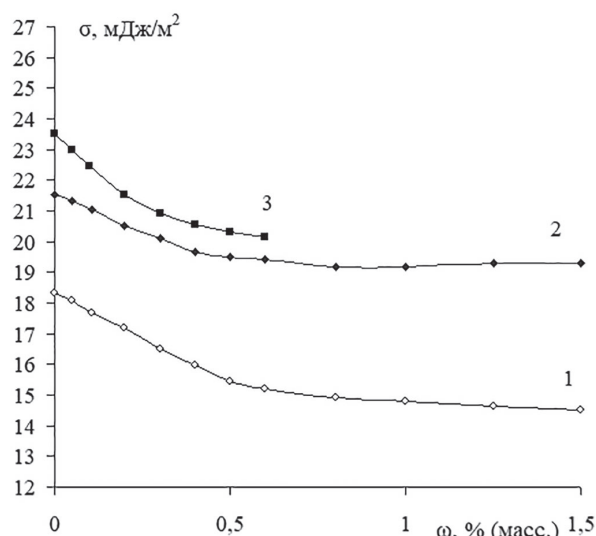


Рис. 1. Изотермы межфазного натяжения на границе водного раствора АМПСК-ММА-25 и акриловых мономеров: 1 – ММА; 2 – ЭМА; 3 – БМА. $T = 293$ К, $pH = 7,5$.

На рис. 2 представлены изотермы межфазного натяжения на границе водный раствор ПВС и бутилметакрилат для образцов ПВС, характеризующихся различной степенью гидролиза сложноэфирных (ацетатных) групп.

Увеличение числа винилацетатных групп приводит к снижению межфазного натяжения на границе водный раствор ПВС/бутилметакрилат на большую величину, чем это наблюдается для ПВС, характеризующихся 100%-ной степенью гидролиза сложноэфирных групп. Наличие винилацетатных групп обеспечивает увеличение гидрофобности макромолекулярной цепи, что при общей гидрофильности макромолекул приводит к повышению поверхностной активности молекулы ПАВ. При 0% и 1%-ном содержании винилацетатных групп макромолекулы ПВС имеют максимальную гидрофильность, сопровождаемую минимальной поверхностной активностью на границе раздела фаз водный раствор – бутилметакрилат.

На рис. 3 представлены изотермы межфазного натяжения на границе водный раствор АМПСК-ММА/бутилметакрилат для различных образцов полимера, характеризующихся различным содержанием MMA групп.

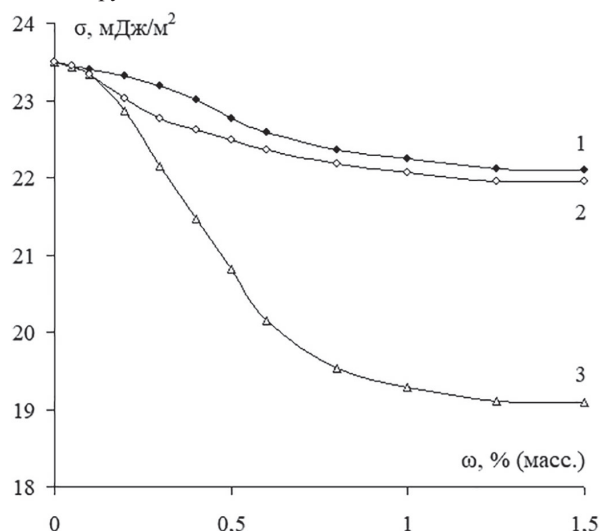


Рис. 2. Изотермы межфазного натяжения на границе водного раствора ПВС и бутилметакрилата для образцов, характеризующихся различным содержанием винилацетатных групп: 1 – 0% (ПВС-0); 2 – 1% (ПВС-1); 3 – 12% (ПВС-12). $T = 293$ К, $pH = 4,5$.

Проведенный анализ изменения межфазного натяжения в присутствии исследованных высокомолекулярных ПАВ показал, что

наибольшей поверхностной активностью обладает образец АМПСК-ММА-75. Минимальной способностью к снижению межфазного натяжения обладает образец АМПСК-ММА-25.

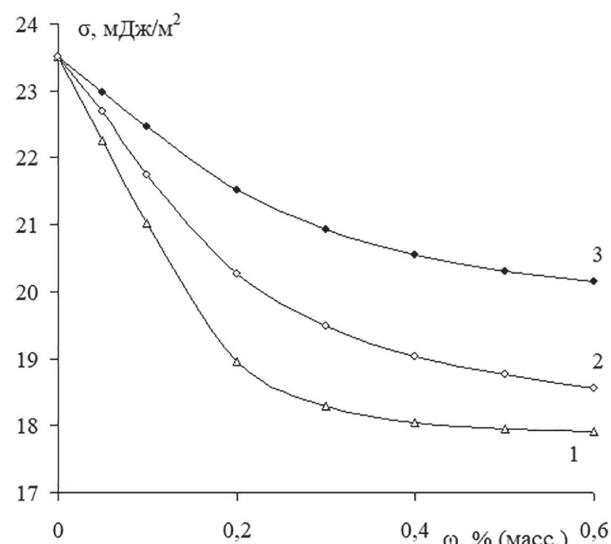


Рис. 3. Изотермы межфазного натяжения на границе водного раствора АМПСК-ММА и бутилметакрилата для образцов, характеризующихся различным содержанием MMA групп: 1 – 75% (АМПСК-ММА-75); 2 – 50% (АМПСК-ММА-50); 3 – 25% (АМПСК-ММА-25). $T = 293$ К, $H = 7,5$.

Увеличение содержания мономерных звеньев MMA, характеризующихся преобладанием гидрофобных свойств, приводит к достижению более низких значений межфазного натяжения. Повышение содержания гидрофобных звеньев в макромолекулах изученных сополимеров приводит к увеличению их поверхностной активности и возможности достижения более низких значений межфазного натяжения на границах водный раствор ПАВ/акриловый мономер.

На рис. 4 представлены изотермы межфазного натяжения на границе водный раствор ВПАВ/бутилметакрилат для двух гидрофильных полимеров, ВПРГ и ПВП. Гидрофильный полимер ВПРГ обеспечивает снижение межфазного натяжения всего на 1,5 мДж/м², а ПВП – 1,0 мДж/м², т.е. рассматриваемые ВПАВ обеспечивают невысокое снижение межфазного натяжения благодаря исходной гидрофильности. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [20–25].

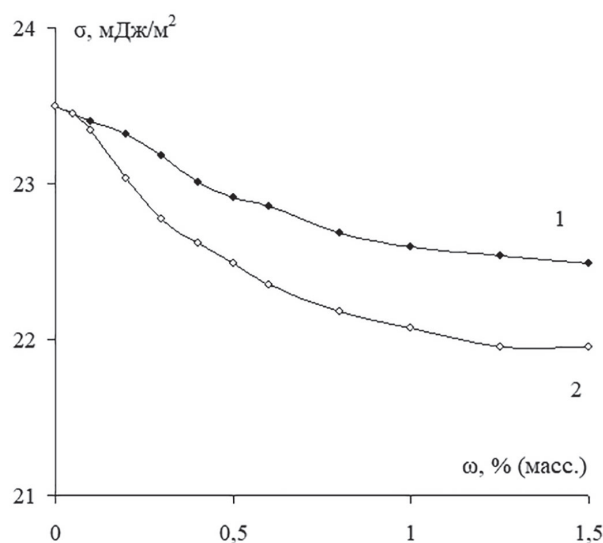


Рис. 4. Изотермы межфазного натяжения на границе водного раствора ПВП (1), ВПРГ (2) и бутилметакрилата. $T = 293$ К, $pH = 7,5$.

Снижение межфазного натяжения, как известно, приводит к лиофилизации поверхности раздела фаз мономер/вода, что повышает устойчивость образующихся дисперсий. Этот же фактор может приводить к возрастанию вероятности протекания гетерофазной полимеризации по эмульсионному механизму, что в исследуемых системах является негативным фактором. Другой причиной появ-

ления высокодисперсной фракции в синтезируемой полимерной суспензии является возможность полимеризации мономера, солюбилизованного в гидрофобных областях макромолекул ВПАВ и их ассоциатов.

На рис. 5 представлены результаты определения коллоидной (с учетом молекулярной растворимости) растворимости (солюбилизации) акриловых мономеров в водных растворах АМПСК-ММА-25. Величины молекулярной (истинной) растворимости (% масс.) алкилметакрилатов при 323 К и pH = 7,5 были определены в воде. Полученные результаты хорошо согласуются с характеристиками исследованных веществ (CAS) и составляют: MMA – 1,7%; ЭМА – 0,6%; БМА – 0,07%.

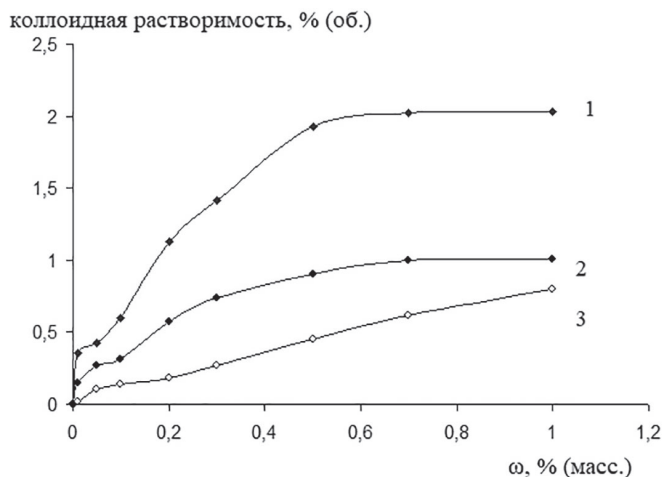


Рис. 5. Коллоидная растворимость алкилметакрилатов в водных растворах АМПСК-ММА-25: 1 – MMA; 2 – ЭМА; 3 – БМА. $T = 323$ К, pH = 7,5.

Видно, что с увеличением длины спиртового остатка алкилметакрилата его коллоидная растворимость в макроклабках полимерного ВПАВ снижается. Данная зависимость должна приводить к снижению содержания высокодисперсной фракции частиц в синтезируемой полимерной дисперсии при использовании АМПСК-ММА в качестве стабилизатора.

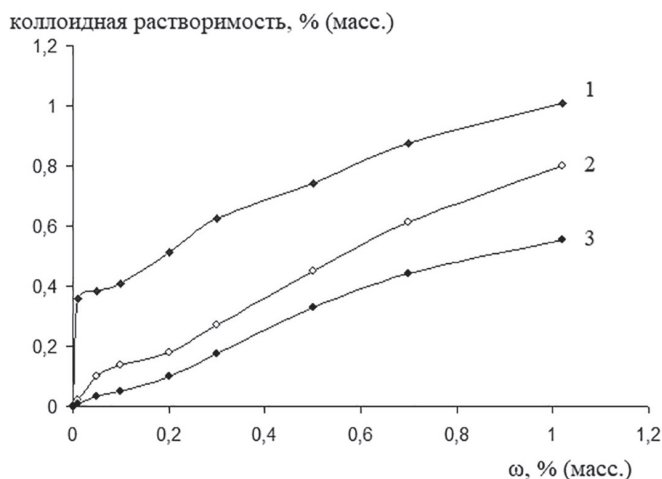


Рис. 6. Зависимость коллоидной растворимости БМА от концентрации сополимера АМПСК-ММА с различным содержанием звеньев MMA: 1 – 75% (АМПСК-ММА-75); 2 – 50% (АМПСК-ММА-50); 3 – 25% (АМПСК-ММА-25). $T = 323$ К, pH = 7,5.

С увеличением количества звеньев MMA в сополимере АМПСК-ММА наблюдается увеличение коллоидной растворимости БМА в их водных растворах. Это дает основание ожидать роста содержания эмульсионного полимера при увеличении количества гидрофобных групп в сополимере АМПСК-ММА, используемом в качестве стабилизатора при гетерофазной полимеризации БМА.

Ранее обнаруженная закономерность возрастания коллоидной растворимости БМА с ростом содержания гидрофобных звеньев в ПВС подтверждается данными, приведенными на рис. 7. На рис. 7 представлены концентрационные зависимости коллоидной растворимости БМА в водных растворах ПВС для образцов ПВС, характеризующихся различным содержанием ацетатных групп.

Обращает на себя внимание тот факт, что введение всего 1% сложноэфирных звеньев в макромолекулу ПВС приводит к значительному увеличению коллоидной растворимости БМА в водном растворе полимера. Дальнейшее повышение содержания ацетилированных групп в полимере хотя и приводит к повышению коллоидной растворимости БМА, но не в ожидаемой степени. Таким образом, увеличение содержания гидрофобных звеньев в полимерной цепи ВПАВ не пропорционально росту коллоидной растворимости мономера как в случае ПВС, так и АМПСК-ММА.

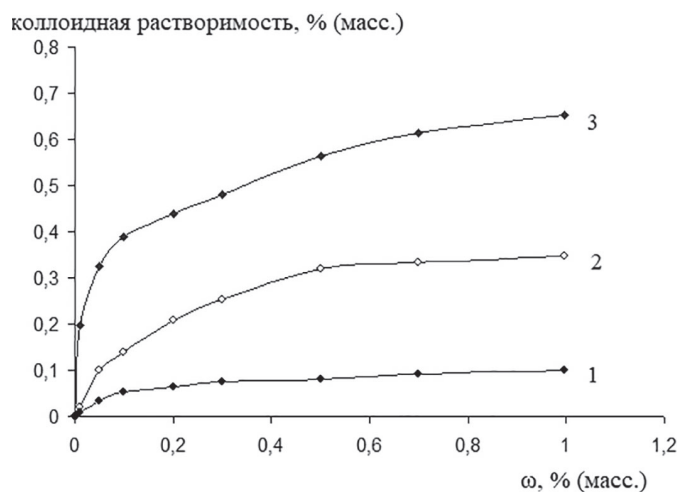


Рис. 7. Влияние степени ацетилирования ПВС на коллоидную растворимость БМА в его водном растворе. Содержание винилацетатных групп: 1 – 0% (ПВС-0); 2 – 1% (ПВС-1); 3 – 12% (ПВС-12). $T = 323$ К, pH = 4,5.

Заключение

Проведенный комплекс исследований позволяет сделать вывод о том, что все изученные ВПАВ в водных растворах находятся преимущественно в агрегированном состоянии. Такое поведение макромолекул определяет возможность формирования прочного адсорбционного слоя на границе водный раствор ВПАВ/мономер. Таким образом, межфазный адсорбционный слой на границе водный раствор ВПАВ/мономер будет формироваться как из индивидуальных макромолекул ПАВ, так и из их ассоциатов. Следует отметить, что образующийся межфазный слой будет характеризоваться значительными флуктуациями его толщины, приводящими к шероховатости поверхности раздела фаз. Образование такого межфазного слоя обеспечивает дополнительный вклад в стерическую стабилизацию ПМЧ при сближении частиц и повышает их устойчивость.

Однако наличие ассоциатов макромолекул ВПАВ в водной фазе может являться одной из причин протекания полимеризации по эмульсионному механизму. Это связано с возрастанием вероятности солюбилизации акриловых мономеров в объеме ассоциатов и реализации в них полимеризации по эмульсионному механизму. Наряду с этим также возможно протекание эмульсионной полимеризации в высокодисперсной фракции эмульсии. В этом случае определяющую роль играет величина минимального межфазного натяжения. Все исследованные ВПАВ характеризуются снижением минимального значения межфазного натяжения при увеличении содержания звеньев гидрофобных сомономеров.

Таким образом, наиболее перспективными ВПАВ для использования в качестве стабилизаторов суспензионной полимеризации акриловых мономеров являются ПВС с нулевым содержанием ацетилированных звеньев, ВПРГ и ПВП.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № АААА-А16-116030250108-3).

Литература

1. Developments in Pressure-Sensitive Products / Ed. by I. Benedek. Boca Raton; London; New York: CRC Taylor and Francis, 2006.
2. Вакула В.Л., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. М.: Химия, 1984. с. 242.
3. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы: Наука и технология: пер. с англ. М: Мир. 1991. 484с.

4. Притыкин Л.М. Полимерные клеи в современной технике. Новосибирск. 1978.
5. Баженов С.Л. Полимерные композиционные материалы / С.Л. Баженов, А.А. Берлин, А.А. Кульков, В.Г. Ошмян. – Долгопрудный: Интеллект, 2010. – 352 с.
6. Ключин Е.С. Метод суспензионной полимеризации алкилметакрилатов с карбоксилсодержащим мономером: пат. 2467021 Российская Федерация / Ключин Е.С., Холодова А.А., Куликова Г.Л., Семенова Л.В. опубл. 20.11.2012.
7. Ключин Е.С. Способ получения водной дисперсии акрилового сополимера для клеев, чувствительных к давлению: пат. 2315062 Российская Федерация / Ключин Е.С., Ермилова О.И., Колесова В.В., Тюлькина И.С., Мильченко Е.Н., Шалимова Р.Х., Еремин Е.Н., Князев Е.Ф., Гузев В.В. опубл. 20.01.2008.
8. Холмберг К., Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йенссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. пер. с англ. – М.: БИНОМ, 2015. – 531 с.
9. Raffa P., Wever D.A., Picchioni F., Broekhuis A.A. Polymeric surfactants: synthesis, properties and links to applications // Chem. Rev. 2015, 115, 8504–8563.
10. Юрженко А.И. Изучение коллоидно-химических факторов гранульной полимеризации винильных мономеров, И.А. Андор // Коллоидный журнал. – 1970. – т. 32. – с. 130–135.
11. Андор И.А. Изучение коллоидно-химических факторов гранульной полимеризации винильных мономеров, А.И. Юрженко // Коллоидный журнал. – 1971. – т. 33. – с. 492–495.
12. Курыжова Л.В. Влияние дисперсионной среды на суспензионную сополимеризацию метакриловой кислоты, Куликова А.Е., Киселева Р.Л. // Пластические массы. – 1985. – №6. – с. 10–12.
13. Guo, J.S. Kinetics and Mechanism of Styrene Microemulsion Polymerization / Guo, E.D. Sudol, J.W. Vanderhoff, M.S. El Aasser // in Polymer Latexes: Preparation, Characterization, and Applications, E.S. Daniels, E.D. Sudol and M.S. El Aasser, Editors, ACS Symposium Series. – 1992. – N492, – Chapter 7. – P. 99–113.
14. Холодова А.А. Суспензионная сополимеризация бутилметакрилата и метакриловой кислоты в присутствии полимерных диспергаторов различного химического состава / Холодова А.А., Белодед Л.Н., Ключин Е.С. // Пластические массы. – 2009. – №11. – С. 38–40.
15. Ключин Е.С. Суспензионная сополимеризация бутилметакрилата с метакриловой кислотой в присутствии сульфосодержащего полимерного диспергатора различной молекулярной массы / Ключин Е.С., Молявина А.А., Грицкова И.А., Левачев С.М. // Пластические массы. – 2012. – № 4. – С. 20–23.
16. Ключин Е.С. Суспензионная сополимеризация бутилметакрилата с метакриловой кислотой в присутствии (со)полимера 2-акриламида-2-метилпропансульфокислоты различного состава/Ключин Е.С., Молявина А.А., Грицкова И.А., Левачев С.М. // Пластические массы. – 2012. – №5. – С. 33–36.
17. Кондрашов Э.К. Водоразбавляемая композиция для лакокрасочного покрытия: пат. 2338766 Российская Федерация / Кондрашов Э.К., Семенова Л.В., Лебедева Т.А., Науменко Т.И., Ключин Е.С., Холодова А.А. опубл. 20.11.2008.
18. Грицкова И.А., Сацкевич О.А., Ключин Е.С., Львовский А.И., Андреева А.В., Муха Н.С., Хаддаж М., Левачев С.М. Дисперсный состав полиметилметакрилатных суспензий и молекулярные массы полимеров, полученных суспензионной полимеризацией в присутствии акриловых сополимеров в качестве ПАВ // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. №2. С. 51–59.
19. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы анализа в химии. Л.: Химия, 1974. – 792 с.
20. Relationship between the interfacial tension and inhibition performance of hydrate inhibitors Hui-Bo Qin, Chang-Yu Sun, Zhen-Feng Sun, Bei Liu, Guang-Jin Chen Chemical Engineering Science 148 (2016) 182–189.
21. Effects of sodium halide on the interaction between polyvinylpyrrolidone and sodium oleate: Surface tension and oscillating barrier studies Xia Xin, Guiying Xu, Dan Wu, Houjian Gong, Hongxing Zhang, Yajing Wang Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 322 (2008) 54–60.
22. The interaction between polymer and AOT or NaDEHP in aqueous solution: mesoscopic simulation study and surface tension measurement Shiling Yuana, Guiying Xua, Yuxia Luana, Chengbu Liub Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 256 (2005) 43–50.
23. Айдарова С.Б., Алимбекова Г.К., Оспанова Ж.Б., Мусабеков К.Б., Миллер Р. Поверхностное натяжение водных растворов поливинилового спирта и его бинарных смесей с тритоном Х-100 // Известия Национальной Академии Наук Республики Казахстан. Серия химия и технология, №2, 2012, с. 123–128.
24. Манжай В.Н., Фуфаева М.С. Дисперсность и устойчивость пены, полученной из раствора поливинилового спирта и свойства сформированных пенокриогелей // Коллоидный журнал, 2014, том 76, №4, с. 495–499.
25. Park J.Y. Influence of glyoxal on preparation of poly (vinyl alcohol)/poly (acrylic acid) blend film / J.Y. Park et al. // Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2015. – T.15. – №. 8. – С. 5955–5958.