

На правах рукописи

Гребенева Татьяна Анатольевна

**Акрилимидообразующие сополимеры
и пены на их основе**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена на кафедре химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент

Дятлов Валерий Александрович

доцент кафедры химической технологии

пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Горбунова Ирина Юрьевна

профессор кафедры технологии переработки

пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева

доктор химических наук

Хотина Ирина Анатольевна

ведущий научный сотрудник группы

функциональных полимерных систем

Института элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова Российской академии

наук

Ведущая организация:

ОАО «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова»

Защита состоится «3» апреля 2013 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «1» марта 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.01

Ю.М. Будницкий

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Материалы на основе полиакрилимидных (ПАИ) пен, изготовленные по сэндвич-технологии, обладают высокими прочностными характеристиками при малом весе; их широко используют для изготовления деталей планера и корпуса ракет в самолето- и ракетостроении, спортивного инвентаря, а также ряде других областей. Спектр областей применения ПАИ пен мог бы быть существенно расширен при снижении стоимости исходных сополимеров и упрощении технологии их переработки.

Компания Evonik выпускает пеноматериал Rohacell на основе продукта блочной сополимеризации акрилонитрила (АН) и метакриловой (МАК) или акриловой (АК) кислот с небольшой примесью звеньев акриламида (АА). У блочного способа есть весьма существенные недостатки, к которым относятся трудность введения добавок в полимер, многостадийность, длительность, низкая производительность процесса, большая вероятность микроблочности и микронеоднородностей при получении сополимеров. Поиск альтернативных способов получения ПАИ пен с высокими физико-механическими показателями на основе сополимеров акрилонитрила, (мет)акриловой кислоты и акриламида остается актуальной задачей.

Целью настоящей диссертации явились:

- синтез акрилимидообразующих сополимеров акрилонитрила, акриламида и акриловой кислоты гидролизом полиакрилонитрила и полиакриламида, выявление возможностей и путей регулирования состава сополимеров;
- определение условий имидизации образующихся двойных (АА-АК) и тройных (АН-АА-АК) сополимеров;
- установление оптимальных путей получения пеноматериала, включающего помимо акрилимидообразующего сополимера пластифицирующие, нуклеирующие и вспенивающие добавки.

Научная новизна. Разработаны экспериментальные основы и найдены оптимальные режимы двухстадийного способа переработки полиакрилимидообразующих сополимеров с промежуточным формованием пенообразующей заготовки.

Полимераналогичными превращениями полиакрилонитрила (ПАН) и полиакриламида (ПАА) синтезированы и охарактеризованы имидизующиеся статистические сополимеры АН-АА-АК и АА-АК с молекулярной массой от 52 до 3000 кДа.

Обнаружено дезактивирующее влияние соседних кислотных групп на нитрильные группы ПАН при его гидролизе водным раствором соды, приводящем к образованию тройного сополимера АН-АА-АК. При исчерпывающем гидролизе ПАН содой получен сополимер АН-АК, а в случае его продолжительного гидролиза щелочью – сополимер АА-АК.

Найдены оптимальные условия внутрицепной имидизации сополимеров АА-АК, протекающей за счет конденсации амидных групп с карбоксильными при температуре выше 120°C с выделением воды и носящей равновесный характер.

Установлен факт закономерного изменения термомеханических характеристик акрилимидообразующих сополимеров в зависимости от степени имидизации, приводящий к резкому сдвигу температуры начала размягчения в высокотемпературную область.

Практическая ценность результатов диссертации.

Синтез акрилимидообразующих сополимеров гидролизом ПАН и ПАА является довольно легким в исполнении, может быть осуществлен на простом оборудовании и без использования органических растворителей. Полученные на их основе порошкообразные композиции легко перерабатываются в заготовки для вспенивания экструзией и прессованием. Вспенивание можно производить любым известным способом: нагреванием, обработкой токами СВЧ, в замкнутом объеме или в свободном виде, в головке экструдера или в прессформе.

Полученные пеноматериалы имеют плотность от 20 до 400 кг/м³, при этом прочность на сжатие при 10%-ной деформации пен из высокомолекулярного сополимера АА-АК в полтора раза выше, чем у импортных аналогов эквивалентной плотности, а расчетная себестоимость материала в 20–100 раз меньше.

Опытные образцы сополимеров АА-АК и описание процессов их получения и переработки переданы в НИИПМ им. Петрова для возможного использования.

Апробация работы. Отдельные результаты работы доложены на XXV и XXVI Международных конференциях молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2011» и «МКХТ-2012» (Москва, Россия, 2011, 2012); Международной конференции по химической технологии «ХТ'12» (Москва, Россия, 2012) и VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012» (Санкт-Петербург, Россия, 2012).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, тезисы к 2 докладам на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка использованной литературы и приложений. Работа изложена на 141 странице, содержит 39 рисунков и 11 таблиц. Список использованной литературы включает 118 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы.

В обзоре литературы проведен анализ публикаций по теме диссертации. Отмечены основные направления исследований в области функциональных полиакрилатов, и полиакрилимидообразующих сополимеров, а также в области конструкционных газонаполненных композиционных материалов на их основе.

В экспериментальной части описаны методики получения исходных сополимеров, пенообразующих композиций, их формования, вспенивания и отверждения, а также специально разработанные методы количественного анализа состава сополимеров, режимов и способов переработки пенообразующих композиций, их испытаний, а также другие методы исследования, применяемые в работе.

В главе «Обсуждение результатов» представлены оригинальные результаты по теме диссертации.

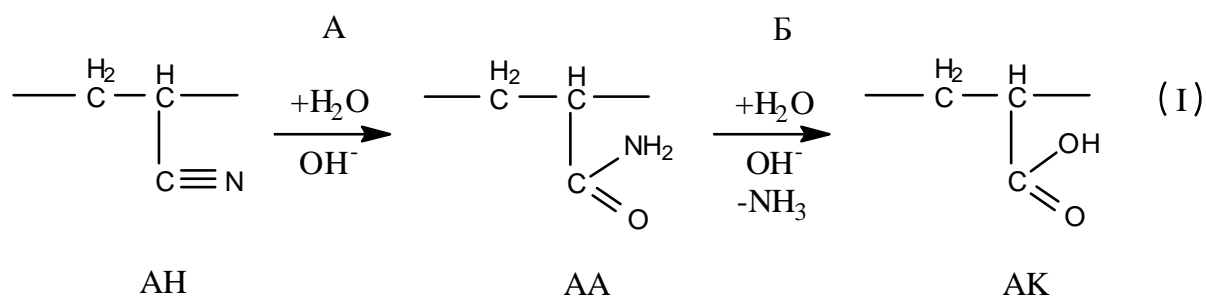
В приложении собраны акты передачи в НИИПМ им. Петрова лабораторных и опытных образцов пенообразующих композиций, готовых пеноматериалов и методик их получения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

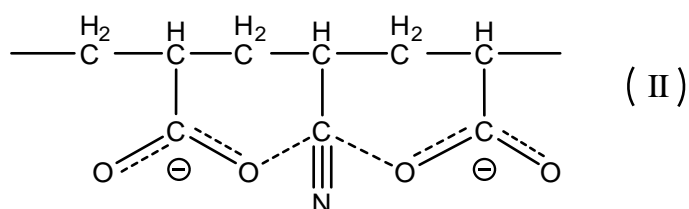
1. Синтез сополимеров АН-АА-АК и АА-АК полимераналогичными превращениями гомополимеров акрилонитрила и акриламида.

Преимуществом гидролизованного ПАН как исходного сополимера для получения ПАИ пен является дешевизна сырья, равномерность распределения функциональных групп вдоль цепи, отсутствие микроблочности и примесей гомополимеров. При этом соотношение звеньев, химическое строение основной цепи, а значит и свойства конечного материала определяются условиями гидролиза.

Гидролиз ПАН водным раствором соды позволяет синтезировать тройной сополимер и происходит через стадию промежуточного образования амида в соответствии со схемой I.



Экспериментально обнаружен факт предельного характера зависимости остаточного содержания нитрильных групп от времени гидролиза. В совокупности с результатами спектральных исследований это позволяет предположить, что часть нитрильных групп в процессе гидролиза оказывается дезактивированной соседними с ними карбоксильными группами (схема II):



После гидролиза 60–65% нитрильных групп реакция замедляется, и достигается постоянное далее не изменяющееся их содержание – 35–40% (рис. 1).

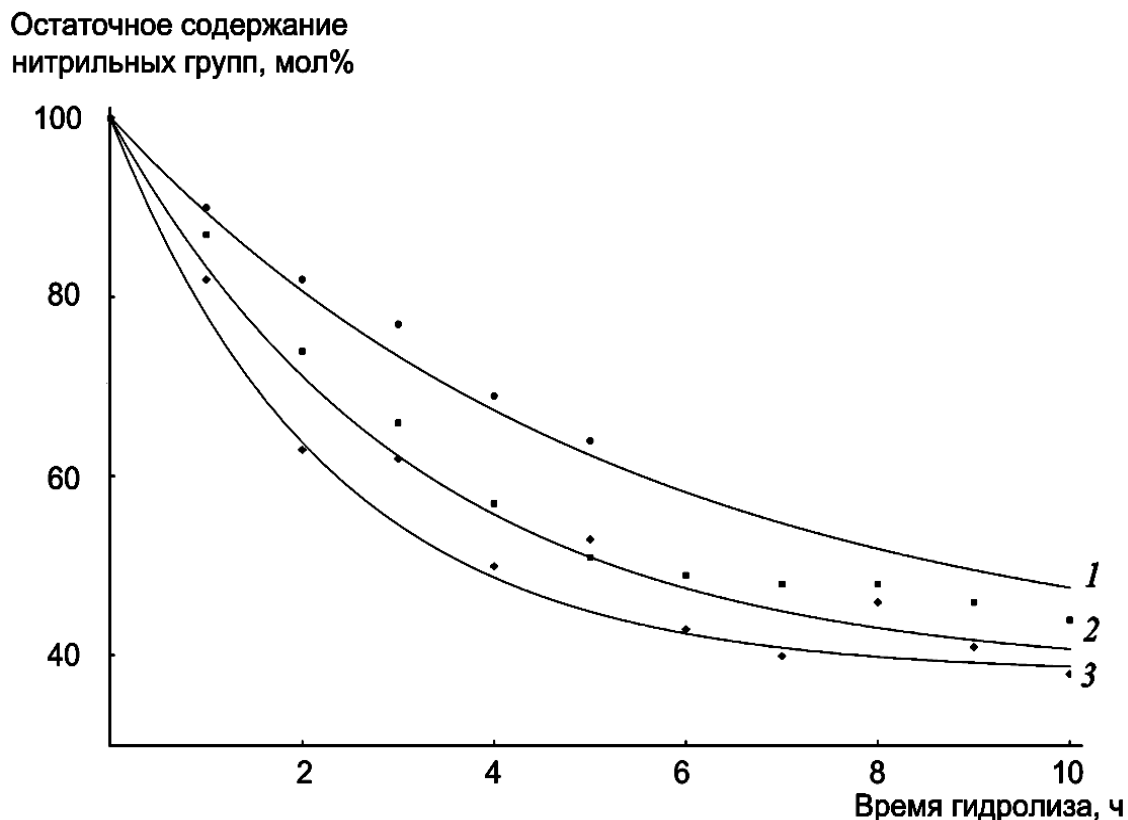


Рис. 1. Изменение содержания нитрильных групп во время гидролиза. Мольное соотношение ПАН : сода = 1 : 1 (1), 1 : 1.5 (2) и 1 : 2 (3), $T = 105^{\circ}\text{C}$

Содержание амидных групп в полимере проходит через максимум: после 8 ч гидролиза сополимер содержит около 20% амидных групп, затем их содержание постепенно понижается вплоть до полного исчерпания.

После 8 ч гидролиза продукт представляет собой тройной сополимер с соотношением звеньев АН : АА : АК = 2 : 1 : 2 (СПЛ-1), который через 48 ч превращается в двойной сополимер АН-АК с соотношением звеньев 1 : 2, соответственно.

Отсутствие на ЯМР ^{13}C спектрах СПЛ-1 мультиплетности сигналов нитрильной и карбонильной групп, характерных для статистических сополимеров подобного типа, может свидетельствовать о некоторой тенденции к чередованию звеньев (рис. 2, кривая 2).

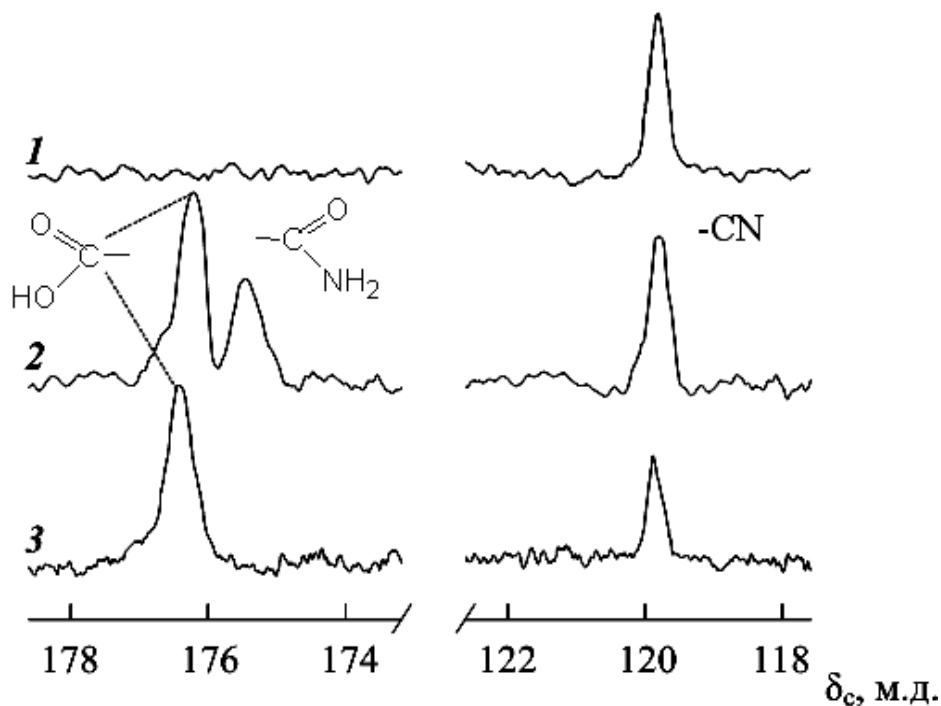


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C исходного ПАН (1) и продуктов его гидролиза при мольном соотношении ПАН : сода = 1 : 2 за 8 (2) и 48 ч (3)

При гидролизе ПАН водным раствором щелочи с $\text{pH} \geq 10$ по мере возрастания концентрации аммиака в реакционной среде (схема I, стадия Б) гидролиз в значительной части протекает через стадию образования амидина, как это описано в литературе, до почти полного исчерпания нитрильных групп. Так, при гидролизе ПАН щелочью с мольным соотношением $[\text{ПАН}] : [\text{NaOH}] = 1 : 0.7$ и температурой 75°C через 10 ч образуется двойной сополимер АА-АК с мольным соотношением звеньев 1 : 2 (СПЛ-2). Остаточное содержание нитрильных групп в сополимере составляет по данным ИК-спектроскопии не более 5%.

Улучшение прочностных характеристик пеноматериалов требует повышения молекулярной массы исходных сополимеров. Гидролиз высокомолекулярного ПАН затруднителен вследствие ограничений в растворимости: полимер с $M_w > 100$ кДа растворим только в диметилформамиде, в котором невозможно проводить щелочной гидролиз. Высокомолекулярный имидизующийся сополимер АА-АК был получен щелочным гидролизом полиакриламида с $M_w = 3000$ кДа (схема I, реакция Б).

Гидролиз ПАА при $[\text{ПАА}] : [\text{NaOH}] = 1 : 1$ и $[\text{ПАА}] > 1\%$ при 70°C в течение 3 ч приводит к образованию сополимера с преимущественно равномолярным

соотношением звеньев АА и АК (СПЛ-3), а при кипячении реакционной смеси гидролиз протекает быстро и через час сополимер уже содержит 60–65% звеньев АК.

Степень гидролиза ПАА рассчитывали по интегральным интенсивностям карбонильных сигналов амидного (179.9 м.д.) и кислотного (183.4 м.д.) фрагментов на ЯМР ^{13}C -спектрах (рис. 3).

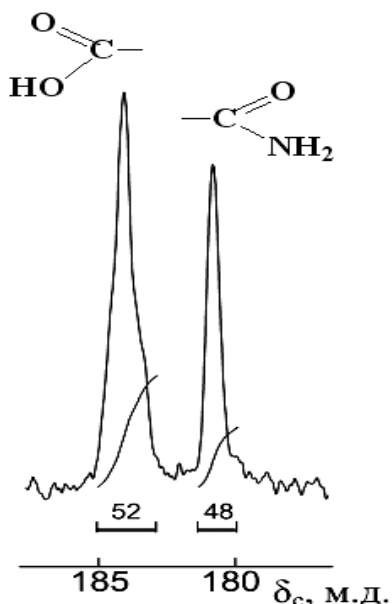
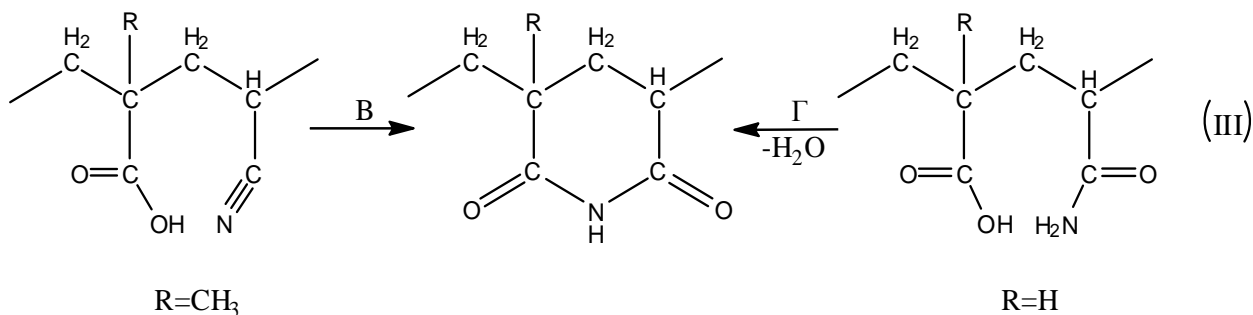


Рис. 3. ^{13}C ЯМР-спектр гидролизованного ПАА со степенью гидролиза 52%

2. Влияние состава и строения основной цепи акрилимидообразующих сополимеров на процесс их термической имидизации.

По литературным данным в качестве основы пеноматериала Rohacell используют сополимер АН-МАК, получаемый сополимеризацией эквимольных количеств акрилонитрила и метакриловой кислоты в блоке; в этом сополимере также могут присутствовать звенья акриламида. Вспенивание и отверждение указанного сополимера протекают при термолитзе в результате внутримолекулярной и межмолекулярной имидизации по реакции Риттера (схема III, В).



Расчет интегральных интенсивностей сигналов различных типов карбонильных атомов углерода с использованием программы ACDLabs 10 исходного сополимера Rohacell до термолиза (рис. 4, спектр 1) показал, что он содержит помимо 23% нитрильных и 37% карбоксильных также 30% амидных и 10% имидных групп.

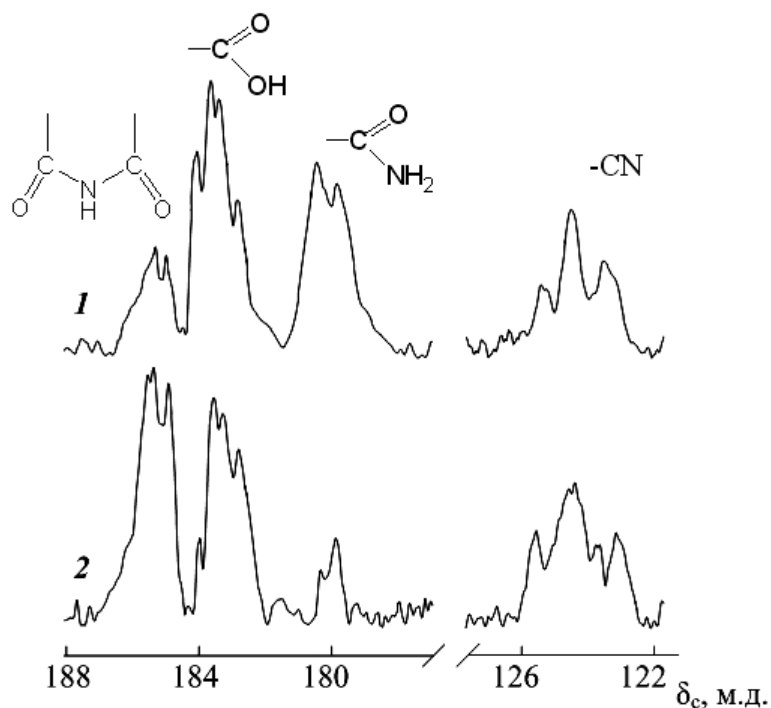


Рис. 4. Спектры ^{13}C ЯМР сополимера Rohacell до (1) и после выдержки при 140°C в течение 30 мин (2)

Образование имидных циклов в сополимере начинается уже на стадии синтеза при дополимеризации мономеров в туннельной печи с нагреванием полимерной массы до 120°C . Внутримолекулярная имидизация сополимера происходит за счет взаимодействия нитрильных групп с карбоксильными. При этом исчерпываются все последовательности удобные для конденсации; оставшиеся нитрильные группы далее практически не расходуются.

Термолиз при температуре $120\text{--}140^\circ\text{C}$ приводит к дальнейшей имидизации сополимера, которая протекает за счет взаимодействия амидных и карбоксильных групп, реакция носит преимущественно внутримолекулярный характер и не приводит к сшивке сополимера. После термолиза в указанном интервале температур сополимер содержит 17% нитрильных, 5% амидных, 30% карбоксильных и 48% имидных групп (рис. 4, спектр 2).

Таким образом, установлено, что для сополимеров, содержащих звенья АН, АА и АК, внутримолекулярная имидизация за счет взаимодействия нитрильных и карбоксильных групп происходит при температуре ниже 120°С, а амидных групп с карбоксильными – в интервале 120–140°С. Выше 140°С начинаются процессы межцепной имидизации, приводящие к отверждению и сшивке сополимеров; при температуре выше 180°С к межцепной имидизации присоединяются процессы ангидридации.

В работе определено общее нарастание содержания имидных групп в процессе термообработки СПЛ-2 при различных температурах (рис. 5).

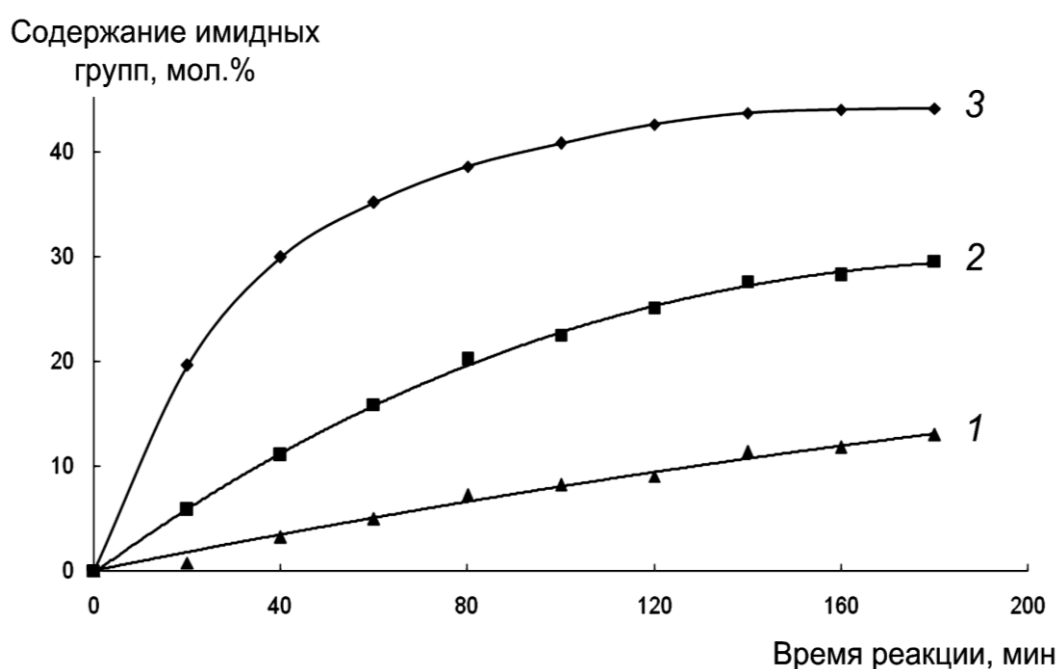


Рис. 5. Изменение содержания имидных групп в процессе термообработки сополимера АА-АК (СПЛ-2) при температурах 140 (1), 160 (2) и 180°С (3)

Исследование термомеханических характеристик сополимеров АА-АК (СПЛ-2) с различным содержанием имидных звеньев проводили с целью установления путей регулирования процесса пластификации, температурных режимов переработки и отверждения акрилимидобразующих сополимеров.

Сополимер АА-АК (СПЛ-2) имеет две температуры стеклования (рис. 6). При низкой температуре T_{c1} размораживается подвижность неимидизованных последовательностей звеньев, при более высокой температуре T_{c2} – начинает проявляться подвижность участков цепей, содержащих имидизованные звенья. С

увеличением степени внутримолекулярной имидзации возрастает жесткость цепи, а с ней повышается и температура стеклования (рис. 6 кривые 1–3).

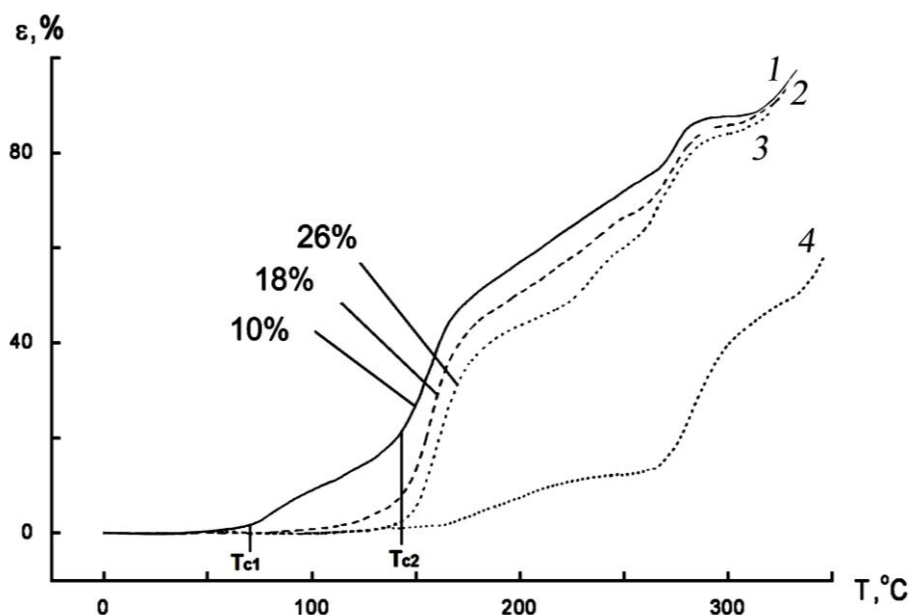


Рис. 6. Термомеханические кривые сополимеров AA-AK (СПЛ-2) с различным содержанием имидных звеньев (цифры у кривых), термолизированных при температурах 140 (1, 2), 160 (3) и 180°C (4)

Получение полиакрилимидных пен с использованием дешевых высокопроизводительных способов синтеза и переработки возможно либо экструзией, либо по двухстадийной схеме с промежуточным прессованием монолитной пенообразующей заготовки. Это требует одновременного понижения степени имидзации исходного сополимера и замедления скорости циклизации при нагревании. Так как сополимер AA-AK имидзуется по реакции конденсации с выделением воды, это приводит к замедлению внутрицепной циклизации за счет обратного гидролиза образующихся имидных связей и, соответственно, понижению скорости нарастания температуры стеклования сополимера при переработке.

3. Оптимизация последовательности процессов, происходящих при переработке и вспенивании пенообразующих композиций. Разработка пенообразующих композиций на основе сополимеров АН-АА-АК (СПЛ-1) и АА-АК (СПЛ-2, СПЛ-3).

Весь процесс образования пены из исследуемых сополимеров можно разделить на ряд последовательных стадий.

Стадия 1. Получение исходной порошкообразной композиции.

В выделенный после гидролиза обводненный сополимер при температуре 70°C вводили 5–10% щавелевой кислоты и 0.5–1.0% талька, доводили систему до гомогенного состояния, сушили на воздухе и измельчали на ножевой мельнице. В качестве антипирена, обеспечивающего пеноматериалу самозатухаемость использовали щавелевую кислоту, которая одновременно является и вспенивающим агентом.

Стадия 2. Переработка порошкообразной композиции в пенообразующую заготовку прессованием.

Стадия требует установления оптимальной температуры, позволяющей композиции течь, но исключающей преждевременную имидизацию сополимера. Для того, чтобы понизить температуру размягчения сополимера и одновременно замедлить внутрицепную имидизацию использовали воду, оставшуюся в сополимере после сушки.

Сополимер с содержанием влаги 5–7 мас.% переходит в высокоэластическое состояние при температуре ниже температуры начала газообразования (температуры разложения щавелевой кислоты) и пригоден для переработки в изделие по двухстадийной схеме. Монолитную пенообразующую заготовку получали прессованием при температуре 50–60°C, так как при более высокой температуре происходит нежелательное частичное вспенивание и отверждение композиции. Получение же блока при температурах ниже температуры размягчения сополимера не приводит к полной монолитизации заготовки.

Безводный же сополимер размягчается при 130°C. При этой температуре и атмосферном давлении начинает разлагаться щавелевая кислота и поэтому такой сополимер может быть переработан только по одностадийной схеме экструзией со вспениванием в формующей головке, либо прессованием со вспениванием в прессформе.

Стадия 3. Низкотемпературная внутримолекулярная имидизация.

Процесс внутримолекулярной имидизации должен быть полностью завершен до начала разложения химического газообразователя. Результатом этого процесса является резкий рост температуры стеклования сополимера. Предельную степень

имидизации и T_{c2} , определяемую количеством последовательностей звеньев удобных для имидизации, контролировали изменением состава и молекулярного строения исходного сополимера. Скорость имидизации регулировали содержанием звеньев акриловой кислоты при выделении сополимера: сополимер, в котором все звенья акриловой кислоты находятся в виде натриевой соли, не имидизуется и не размягчается вплоть до температуры начала разложения.

Стадия 4. Вспенивание: разложение химического газообразователя, динамика газовыделения, отверждение и термофиксация пены.

Температура начала газовыделения должна быть немного выше температуры начала размягчения, но ниже температуры начала образования сшитой структуры сополимером.

В работе исследовано 16 различных физических и химических газообразователей. Оптимальным для свободного вспенивания выбрана щавелевая кислота: в блоке сополимера она успевает полностью разложиться за 40–50 мин при 140°C (рис. 7).

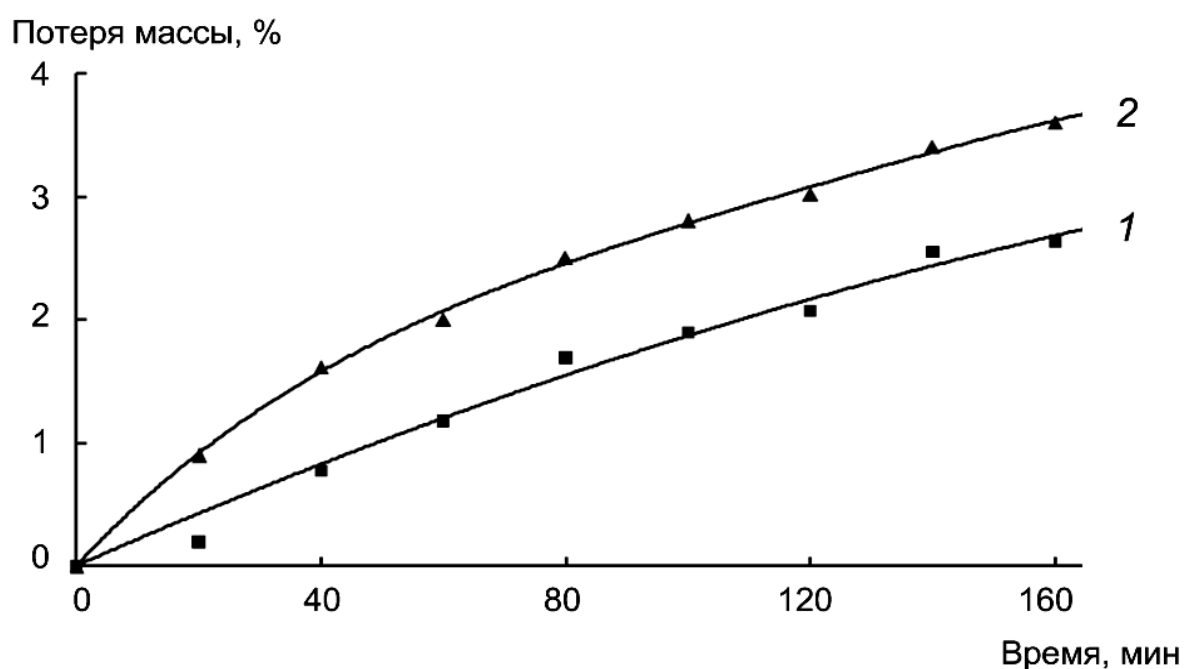


Рис. 7. Зависимость потери массы в процессе термолиза при 140°C от продолжительности термообработки исходного сополимера AA-AK (СПЛ-2) (1) и его же с добавлением 1 мас.% щавелевой кислоты (2)

При температуре 140°C и выше начинается отверждение сополимера, которое должно быть синхронизовано с разложением химического газообразователя.

По данным термомеханических исследований исходный сополимер АА-АК (СПЛ-2) и продукты его термолиза при температуре до 140°C имеют способность к высокоэластической деформации и полностью протекают, видимо с разложением, при 325°C (рис. 6, кривые 1 и 2). После термолиза при температуре выше 140°C сополимер теряет растворимость, но продолжает набухать и сохраняет способность к высокоэластической деформации (рис. 6, кривая 3). Сополимер, термолизированный при 180°C, уже не набухает и не способен размягчаться без разложения (рис. 6, кривая 4) вследствие образования значительного количества межмолекулярных имидных сшивок.

Кроме имидизации при термолизе сополимеров выше 180°C протекает ангидризация карбоксильных групп, остающихся после имидизации в количестве до 40 мол.%. Наличие ангидридных связей подтверждает появление полос поглощения в ИК-спектрах в области 1780 и 1810 см⁻¹ (валентные колебания карбонильной группы) и 1039 см⁻¹ (колебания -СОС- связи) и исчезновением этих пиков после кипячения термолизованного сополимера в воде в течение 3 ч (рис. 8).

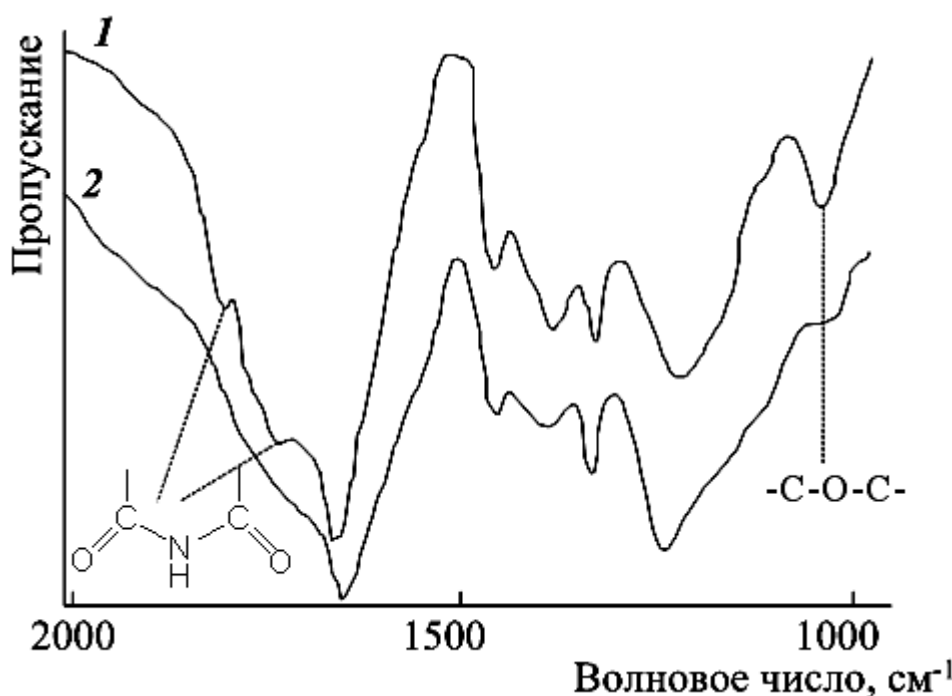


Рис. 8. ИК-спектры сополимера АА-АК (СПЛ-2), термообработанного при 180°C в течение 6 ч (1) и его же после кипячения в воде в течение 3 ч (2)

Судя по ИК-спектрам изменение содержания ангидридных групп во времени свидетельствует о том, что процесс ангидризации находится под диффузионным контролем, является обратимым и лимитируется скоростью удаления воды из сополимера.

4. Прочностные свойства пен на основе сополимеров Rohacell, АН-АА-АК (СПЛ-1) и АА-АК (СПЛ-2 и СПЛ-3).

Прочностные характеристики пен оценивали по величине напряжения сжатия при 10 %-ной деформации образцов пеноматериалов одинаковой плотности, полученных свободным вспениванием блочных заготовок (таблица).

Напряжение сжатия пен при 10 %-ной деформации

Плотность пены ρ , кг/м ³	Напряжение сжатия, необходимое для 10%-ной деформации ($[\sigma]_{10\%}$, МПа) пен на основе сополимеров:			
	АН-АА-АК (СПЛ-1)	АА-АК (СПЛ-2)	АА-АК (СПЛ-3)	Rohacell
20	0,09	0,08	-	–
30	0,22	0,20	-	0,20
50	0,68	0,54	-	0,42
80	1,47	1,40	1,80	1,05
110	1,70	2,00	2,40	2,20
210	7,70	7,20	8,00	6,40

Пеноматериалы на основе сополимеров АН-АА-АК и АА-АК являются полными аналогами пен марки Rohacell эквивалентной плотности, но оказываются прочнее, особенно в случае более плотных пен.

ВЫВОДЫ

1. Щелочным гидролизом полиакрилонитрила и полиакриламида синтезированы и охарактеризованы тройной и двойные сополимеры с нитрильными, амидными и карбоксильными боковыми группами, выявлены оптимальные условия внутри- и межцепной имидизации указанных сополимеров и на их основе разработаны пенообразующие композиции с использованием в качестве вспенивающих агентов воды и щавелевой кислоты.

2. Методами ЯМР ^{13}C и ИК-Фурье-спектроскопии установлена химическая структура сополимера Rohacell и продуктов, образующихся на разных стадиях его термоллиза; с использованием модельных соединений разработан метод количественного определения содержания имидных циклов в акрилимидобразующих сополимерах.

3. При гидролизе полиакрилонитрила водным раствором соды вначале происходит образование тройного сополимера АН-АА-АК, который при увеличении продолжительности процесса постепенно превращается в двойной сополимер АН-АК; при гидролизе полиакрилонитрила 10%-ным водным раствором NaOH образуется двойной сополимер АА-АК с соотношением звеньев 1 : 2, соответственно.

4. В случае гидролиза полиакриламида водным раствором щелочи установлена возможность получения способных к имидизации сополимеров АА-АК, соотношение звеньев в которых от 1 : 1 до 1 : 2 можно регулировать продолжительностью процесса.

5. Сопоставлением термомеханических характеристик сополимеров АА-АК с различным содержанием имидных групп установлено наличие двух температур стеклования: при более низкой температуре T_{c1} размораживается подвижность неимидизованных последовательностей звеньев, а при более высокой T_{c2} – участков цепей, содержащих имидные звенья.

6. Предложены составы пенообразующих композиций для переработки по двухстадийной и одностадийной схемам прессованием и экструзией: композиции содержат временный пластификатор (воду), нуклеирующий агент (тальк) и химический газообразователь (щавелевую кислоту).

7. Изучены и согласованы по времени и температуре процессы, происходящие при переработке и отверждении пенообразующих композиций. Оптимизированы температурные режимы переработки порошкообразных пенообразующих композиций в монолитную заготовку для вспенивания.

8. Полученные полиакрилимидные пены с кажущейся плотностью 0,02–0,21 г/см³ по прочности при 10%-ной деформации находятся на уровне или превосходят пены на основе материала Rohacell.

Список опубликованных работ по теме диссертации.

1. Гребенева Т.А., Дятлов В.А., Прудсков Б.М., Колотилова Н.В., Киреев В.В. Особенности термоллиза сополимеров акрилонитрила с метакриловой кислотой // Пластические массы. 2011. № 7. С. 16-20.
2. Гребенева Т.А., Дятлов В.А., Прудсков Б.М., Колотилова Н.В., Ильина М.Н., Киреев В.В. Термическая имидизация акриловых сополимеров, содержащих нитрильные, кислотные и амидные звенья // Пластические массы. 2011. №12. С.19-22.
3. Дятлов В.А., Гребенева Т.А., Рустамов И.Р., Коледенков А.А., Колотилова Н.В., Киреев В.В., Прудсков Б.М. Особенности гидролиза полиакрилонитрила водным раствором карбоната натрия // Высокомолекулярные соединения. 2012. Серия Б. Т. 54. № 3. С. 491-497.
4. Гребенева Т.А., Дятлов В.А., Киреев В.В. Химическая структура и способы получения аналогов конструкционных пен типа Rohacell // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 25. № 2. С. 86-94.
5. Рустамов И.Р., Гребенева Т.А., Коледенков А.А., Дятлов В.А. Кинетика и механизм щелочного гидролиза полиакрилонитрила // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 25. № 3. С. 28-34.
6. Гребенева Т.А., Дятлов В.А. Синхронизация процессов при вспенивании термореактивных полиакрилимидов // Химическая технология: Тез. докл. Международной конференции по химической технологии «ХТ'12». Москва. 2012. Т. 3. С. 66-69.
7. Гребенева Т.А. Кинетические особенности реакции имидизации и ангидридации при термоллизе сополимера акриламида с акриловой кислотой // Менделеев-2012. Органическая химия: Тез. докл. VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012». Санкт-Петербург. 2012. С. 219-221.
8. Гребенева Т.А., Белоконь О.В., Дятлов В.А. Сопряженные процессы имидизации, ангидридации и газообразования при получении газонаполненных алифатических полиакрилимидов // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 3. С. 81-85.