

СТАБИЛИЗАЦИЯ ВОДНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

В. Ю. Третник, В. А. Яременко, Т. В. Сирая

Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины, г. Киев
e-mail: butva@mail.ru

Рассмотрены вопросы по механизму стабилизации природных дисперсных систем при обработке ПАВ и высокомолекулярными соединениями. Развита представления о преимущественном влиянии структурно – механического фактора в процессах стабилизации алюмосиликатных водных дисперсий. Определены различия в кинетике адсорбции макромолекул КМЦ, ОЭЦ, КМОЭЦ из водных растворов на монтмориллоните, раскрывающих природу адсорбционного взаимодействия. Показаны особенности стабилизации силикатных суспензий низкомолекулярными ПАВ и полимерами. При сорбции низкомолекулярных ПАВ наблюдается формирование мономолекулярного слоя вокруг частиц дисперсной фазы и проявляется полимолекулярная адсорбция. По сравнению с ними сорбция макромолекул незначительна и осуществляется в виде сегментов. По результатам проведенных исследований получен патент Украины. Разработаны составы термостойких буровых жидкостей на основе КМЦ и ее производных, которые успешно прошли опытно-промышленные испытания на площадях ПО «Укрнефть» и ПО «Туркменгазпром».

Ключевые слова: водные дисперсные системы, поверхностно-активные вещества (ПАВ), водорастворимые полимеры, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), оксиметилцеллюлоза (ОЭЦ), карбоксиметилксиметилцеллюлоза (КМОЭЦ), структурно-механические свойства, кинетика адсорбции, коагуляция.

Введение

Дисперсные системы в своем большинстве являются многофазными. Очевидно, что каждая частица дисперсной фазы окружена энергетическим полем, которое создается ее поверхностными зарядами в дисперсионной среде [1-3]. При этом возникновение поверхностных зарядов обусловлено разностью электрохимических потенциалов составляющих веществ. Закономерности изменения энергетических полей вокруг частиц будут определяться наложением сил отталкивания и притяжения, создаваемых различными свойствами твердых фаз. Поэтому целесообразно отметить, что процесс структурообразования является результатом контактного взаимодействия дисперсных частиц, уровни напряженности которых могут отражать в определенной мере границы раздела поверхности фаз. Дисперсии, как энергетические системы, состоящие из множества структурообразующих частиц, наиболее устойчивы в тех условиях, если каждая из них имеет минимум потенциальной энергии и, очевидно, они должны располагаться в узлах энергетических минимумов результирующих силовых полей, образованных другими частицами. В результате можно отметить, что между частицами образующими систему, устанавливается определенный порядок, характеризуемый средним расстоянием между узлами энергетических минимумов. Величина этого порядка, очевидно, может изменяться от времени, температуры, добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) или высокомолекулярных соединений, обуславливающих таким образом характер стабилизации природных дисперсных систем и алюмосиликатных.

Многочисленными исследованиями, проведенными П.Ребиндером, Е.Щукиным, Ф.Овчаренко их учениками и последователями однозначно указано на коагуляционный характер образования пространственных сеток в алюмосиликатных дисперсиях [2-4]. Следовательно, существует значительная область упорядочения элементов структуры гидратной оболочки, обладающей измененными физико-химическими свойствами. Тем не менее, проблема глубины поверхностной ориентации остается еще не решенной, хотя она

является одной из актуальных в современной коллоидно-химической науке в виде проблемы структурообразования в дисперсных системах.

Применимость теории Дерягина-Ландау-Ферфея-Овербека (ДЛФО) к объяснению механизма стабилизации обработки ПАВ и высокомолекулярными соединениями ограничивается в определенной мере по той причине, что она рассматривает только электростатический фактор стабилизации. В стабилизированных системах, очевидно, значительную роль играют и другие факторы, особенно сорбционные явления, что было показано экспериментальными исследованиями и нашло теоретическое подтверждение в ряде работ [4-6].

Можно отметить несколько видов защитных стабилизирующих слоев, когда частицы защищены от слипания (коагуляции) и слияния (коалесценции) адсорбционно-сольватными слоями [7-8]. Сюда целесообразно отнести диффузные слои адсорбированных ионов, сольватные (гидратные) оболочки, молекулярные слои неионогенных ПАВ и высокомолекулярных веществ, несмотря на то, что условия образования, состав, строение и механизм защитного действия таких слоев различны.

О роли сольватных оболочек в формировании тиксотропных коагуляционных структур в дисперсных системах достаточно широко оговаривалось в работах [7-9]. Как показали результаты исследований [8-10] важным методом регулирования упруго-пластично-вязких свойств и стабильности минеральных суспензий является катионный обмен. Было показано [10], что появление, например, ионов натрия в ионообменных позициях монтмориллонита способствует значительному развитию диффузных слоев в его водных суспензиях. Характер изменения структурно-механических и электрокинетических свойств монтмориллоновых суспензий по мере увеличения в них содержания гидроксида натрия (до полного насыщения катионообменной емкости минерала) свидетельствует об интенсификации процессов структурообразования и повышения стабильности системы. Однако, катионный обмен, влияя главным образом на дисперсность частиц и толщину гидратных оболочек, не представляет широких возможностей для направленного изменения характера и механизма развития деформационного процесса в структурированных дисперсных системах.

По мнению П.Рейндера, [3,8] главным фактором устойчивости структурированных дисперсных частиц следует считать структурно-механический барьер, создаваемый адсорбционными слоями ПАВ (гелеобразными защитными оболочками). При этом стабилизирующее действие адсорбционных слоев может быть обусловлено преимущественно такими факторами:

1. Кинетическим действием, которое сводится к замедлению утончения пленки среды и основано на местной неравномерности двумерных давлений в пленках, покрытых адсорбционным полем. Однако этот фактор проявляется слабо и имеет определенное значение только для малоустойчивых дисперсных систем;

2. Термодинамической устойчивостью тонких прослоек жидкости между частицами дисперсной фазы (расклинивающее давление, по Б.Дерягину). Согласно результатам исследований [4,8], сольватные оболочки не могут придать дисперсной системе термодинамической устойчивости и вообще достаточно высокой устойчивости, за исключением случая предельной лиофильности, когда межфазное поверхностное натяжение очень низкое.

3. Структурно-механическим фактором устойчивости, который может привести к практически безграничному повышению устойчивости дисперсных систем и процессу получения коагуляционных структур, обладающих повышенной вязкостью, упругостью и механической прочностью на сдвиг. Можно считать, что этот фактор наиболее сильный и его использование будет целесообразным при получении высокоустойчивых, концентрированных дисперсных систем (суспензий, эмульсий). При этом необходимо учитывать, что структурно-механический барьер не предохраняет от сдвигания наружные слои защитных оболочек, особенно если они лиофобны. Важным условием стабилизации дисперсных систем, кроме возникновения структурно-механического барьера, т.е. гелеобразной защитной оболочки может являться условие, при котором наружная поверхность такой оболочки должна быть лиофильной (в случае гидрогелей —

гидрофильной) для предотвращения взаимодействия между наружными поверхностями этих оболочек, т.е. агрегирования.

Таким образом, адсорбционные слои играют важную роль в создании высокостабильных структурированных дисперсий. Однако наиболее эффективной является такая стабилизация, при которой пленкообразующие вещества несут электрический заряд (полиэлектролиты) [4,6,7]. Очевидно, электрический заряд и механический барьер в адсорбционном поле (слое) являются главными источниками стабилизирующего действия защитных коллоидов.

В литературе иногда появляются работы, в которых авторы пытаются оспаривать классические представления о коллоидной защите минеральных дисперсий через адсорбционный механизм стабилизации последних [11]. Так, при изучении адсорбции водорастворимых полимеров — полиэлектролитов (Na-соль карбоксиметилцеллюлозы, КМЦ, гидролизованного полиакрилонитрила) на глинистых минералах было сделано заключение, что полиэлектролиты типа КМЦ не адсорбируются из водных растворов без неорганических солей и таким образом выдвигают гипотезу, согласно которой защитное действие водорастворимых полимеров следует рассматривать как результат образования сопряженных полимерных структур. Анализ экспериментальных данных, полученных многими авторами [4,6,12,13], не подтверждает такой гипотезы «о новом механизме защитного слоя водорастворимых полимеров».

Результаты исследований показывают [6,12,14], что, несмотря на стерические факторы, адсорбция макромолекул полиэлектролитов происходит на поверхности природных алюмосиликатов. Поэтому адсорбционный механизм взаимодействия дисперсной фазы с полиэлектролитами положен нами в основу объяснения причины стабилизации минеральных суспензий.

Объекты исследований

При постановке экспериментальных исследований основное внимание было обращено на изучение кинетики и термодинамики адсорбции высокомолекулярных органических соединений из водных растворов, определение особенностей и закономерностей адсорбции макромолекул в отличие от низкомолекулярных ПАВ и установления взаимосвязи интенсивности протекания адсорбционных процессов и эффективности стабилизирующего действия водорастворимых полимеров.

Выбор стабилизаторов водных дисперсий алюмосиликатов был сосредоточен на водорастворимых полимерах ионогенной и неионогенной природы — карбоксиметилловых эфирах целлюлозы, полимерах акрилового ряда и полиэтиленоксиде, поскольку, согласно теоретическим представлениям П.Рейбиндера [3,8], от подобных высокомолекулярных соединений следует ожидать проявления сильного стабилизирующего действия, т.е. способности образовывать гелеобразные структуры как в адсорбционном поле, так и в растворе.

Необходимо также отметить, что низко- и высокомолекулярные ПАВ обладают многими общими физико-химическими свойствами, однако они имеют и глубокие различия. Так, адсорбция высокомолекулярных ПАВ, в отличие от таковой низкомолекулярных, часто бывает необратимой. Очевидно, вследствие конформационных переходов адсорбированных макромолекул такая адсорбция уже не описывается уравнением Гиббса. Наблюдаются различия и в кинетике формирования адсорбционных слоев.

Результаты и их обсуждение

Как показали результаты наших исследований [6,12,14], в случае низкомолекулярных, например, таиноподобных ПАВ формируется плотный монослой вокруг частиц дисперсной фазы и наблюдается процесс полимолекулярной сорбции. При этом характер коагуляционного структурообразования и эффекты стабилизации алюмосиликатных дисперсий в присутствии низкомолекулярных ПАВ или близких к ним по химическому строению молекул органических соединений всецело зависят от интенсивности протекания адсорбционных и ионообменных процессов. Эффект адсорбционного понижения прочности

суспензий в присутствии минимальных добавок этих веществ (в системах, где катионный обмен исключен) выражен довольно четко.

Для высокомолекулярных ПАВ понятие о монослое становится дискуссионным вследствие особенностей их адсорбции, а также ориентации макромолекул в адсорбционном слое. При стабилизации дисперсий высокомолекулярными соединениями большое значение имеют стерические факторы [6,13], которые необходимо учитывать.

По сравнению с низкомолекулярными ПАВ адсорбция макромолекул на поверхности минеральных частиц незначительна. Такой вывод следует из результатов наших исследований и экспериментальных данных других авторов [4,6,12,13]. Но, несмотря на низкие значения адсорбции макромолекул, на поверхности частиц дисперсионной фазы, достигаются максимальные эффекты повышения агрегативной устойчивости при стабилизации алюмосиликатных дисперсий высокомолекулярными веществами, в первую очередь, такими, как карбоксиметилловыми эфирами целлюлозы и полимерами акрилового ряда, что подтверждается данными структурно-механического анализа исходных стабилизированных систем [12,14,15].

Немаловажное значение для формирования тиксотропных структур и стабильности дисперсий в присутствии полиэлектролитов имеет и pH дисперсионной среды. Так, в кислой среде степень ионизации функциональных групп полиэлектролитов резко снижается, очевидно, в результате преобладания сил внутримолекулярного притяжения над силами электростатического отталкивания и макромолекулы полимера сворачиваются в статический клубок. Поэтому более низкие эффекты стабилизации водных суспензий монтмориллонита добавками гидролизованного полиакрилонитрила при pH ~ 5,15 можно объяснить величиной pH исходной системы [13-15].

Существенное влияние на процессы структурообразования и стабильность алюмосиликатных дисперсий оказывают температурные воздействия. Так одной из возможных причин увеличения адсорбции полимера с повышением температуры может быть возрастание плотности упаковки макромолекул в адсорбционном поле. Это связано с уменьшением размеров клубка макромолекулы в растворе. С помощью капиллярного вискозиметра мы определяли характеристическую вязкость водных растворов КМЦ, оксиэтилцеллюлозы (ОЭЦ) и карбоксиметилноксэтилцеллюлозы (КМОЭЦ), а также изучали зависимость приведенной вязкости водных растворов указанных эфиров целлюлозы от концентрации растворов при разной температуре [6,12]. Было установлено, что прямолинейная зависимость $\eta_{sp}/C = f(C)$ наблюдается только для водных растворов ОЭЦ, что позволило определить величину характеристической вязкости. Ее значение для водных растворов ОЭЦ с повышением температуры от 20,0°C до 42,0-45°C снижается почти в два раза. Очевидно, что с повышением температуры эффективный объем макромолекул ОЭЦ в растворе уменьшается и приводит к увеличению плотности упаковки последних в адсорбционном поле а, следовательно, к повышению показателей адсорбции.

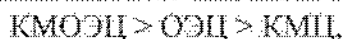
На основании адсорбционных исследований и реологического поведения стабилизированных дисперсий в различных условиях определена корреляция между способностью эфиров целлюлозы к сорбции на гомоионных образцах монтмориллонита и их стабилизирующей способностью. Установлено, что чем лучше адсорбируются карбоксиметилловые эфиры целлюлозы на поверхности слоистых алюмосиликатов, тем более эффективно проявляется стабилизация суспензий. Например, по способности повышать стабильность суспензий Na-монтмориллонита определен ряд:



по способности к адсорбции:



Для суспензий Са-монтмориллонита просматривается несколько иная зависимость, по способности повышать их стабильность:



по способности адсорбироваться на поверхности Са-минерала:

КМОЭЦ > ОЭЦ > КМЦ.

Однако, при малом содержании водорастворимых эфиров целлюлозы в системе (~0,2%) такая корреляция бывает не всегда, поскольку исследуемые эфиры целлюлозы отличаются по химическому строению макромолекул и способности к образованию надмолекулярных структур в водных структурах.

Подведение итогов реологических исследований процессов структурообразования в гидрогелях гуминовых веществ с учетом действия различных физических и физико-химических факторов дает основание полагать, что в этих системах важно образование нескольких типов связей частиц, агрегатов, макромолекул и ассоциатов; водородных связей (макромолекулярных и внутримолекулярных) с участием функциональных групп кислотного характера; гидрофобных, взаимнофобных взаимодействий (межмолекулярных в ассоциатах) и электростатических связей между ионогенными группами через катионы металла. К такому выводу пришли и другие авторы. Изучение реологического поведения водных дисперсий гуминовых кислот и гуматов, показало, что практическое применение представляют только гуматы натрия (как стабилизаторы дисперсий).

Однако максимальных эффектов стабилизации природных водных систем можно достичь лишь с помощью синтетических водорастворимых полимеров (ВРП).

Из полученных реологических исследований (см. таблицу и рисунок) видно, что, судя по характеру изменения упруго-пластично-вязких свойств суспензий, эффект адсорбционного понижения прочности коагуляционных структур (КС) и повышения стабильности суспензий в присутствии полиэлектролитов всегда наблюдается, даже в тех случаях, когда процессе структурообразования еще не завершен, например, в тиксотропных суспензиях палыгорскита и монтмориллонита с малым содержанием твердой фазы (5-10%).

Из приведенных данных видно, что в 5%-ных суспензиях палыгорскита сравнительно слабо развиты быстрые эластические деформации и хорошо развиты пластические деформации. Суспензии характеризуются высокими значениями коэффициента устойчивости. По сравнению с палыгорскитовыми суспензиями водные суспензии монтмориллонита характеризуются пониженными значениями структурно-механических показателей.

О понижении прочности КС, формирующихся в суспензиях при введении сильного стабилизатора, можно судить по численным значениям модулей быстрой и медленной эластических деформаций E_1 и E_2 , предела текучести P_b , пластической прочности P_p и условного модуля деформаций E_c .

Таблица. Влияние гидролизованного полиакрилонитрила на упруго-пластично-вязкие свойства водных суспензий палыгорскита и монтмориллонита

Добавка стабилизатора, %	Структурно-механические показатели коагуляционных структур								
	$E_1 \cdot 10^2$	$E_2 \cdot 10^2$	P_b	$\eta \cdot 10^2$	λ	$\frac{P_b \cdot 10^4}{\eta}, c^{-1}$	θ, c	$E_c \cdot 10^1$	$K_T = \frac{E_0}{C}$
	Па								
Система палыгорскит — вода, С=5%									
-	5,0	1,7	1,0	8,3	0,75	12,0	660	5,0	2,0
0,05	1,0	1,1	1,0	9,0	0,48	11,1	1760	3,3	6,6
0,10	0,6	0,5	1,0	12,5	0,52	8,0	2400	2,3	7,7
0,50	0,7	0,6	1,5	15,0	0,54	10,0	5700	2,6	7,9
1,00	0,8	0,7	3,5	25,0	0,55	14,0	6600	3,2	8,1
Система монтмориллонит — вода, С=10%									
-	1,1	1,3	0,8	2,5	0,46	32,0	405	1,8	3,2
0,05	0,9	1,1	0,7	2,3	0,45	30,0	460	1,6	3,5
0,10	0,5	0,6	0,6	3,2	0,45	18,8	1190	1,5	5,9
0,15	0,8	0,9	1,0	5,8	0,47	16,3	1380	2,4	6,1
0,25	1,2	1,5	2,5	11,3	0,44	22,0	1690	4,2	7,0

Структурно-механические характеристики суспензий — медленная эластичность λ , статическая пластичность $\frac{p_0 \cdot 10^{-4}}{\eta}$, c^{-1} , период истинной релаксации θ , c , и коэффициент устойчивости K , являются важными критериями для оценки стабильности системы при действии различных факторов.

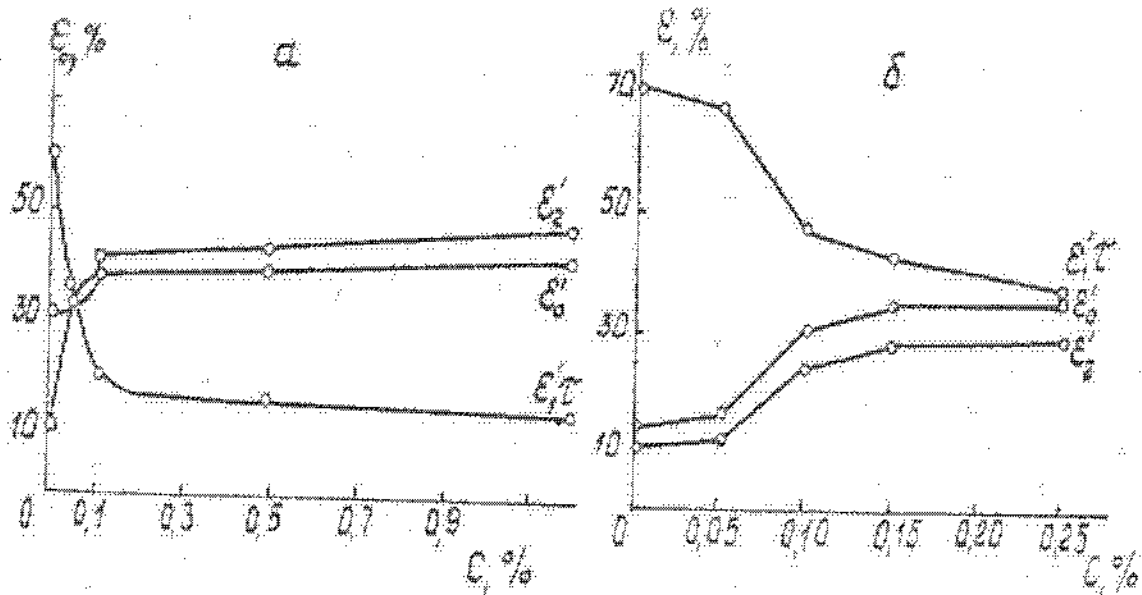


Рис. Зависимость быстрой эластической ϵ_2' , медленной эластической ϵ_2'' и пластической ϵ_2''' деформаций в водных суспензиях палыгорскита (а) и монтмориллонита (б) от количества вводимого гидролизованного полиакрилонитрила.

О повышении стабильности суспензий во всем интервале вводимых добавок полиэлектролита свидетельствует значительный рост периода истинной релаксации и коэффициента устойчивости. Медленная эластичность и статическая пластичность исследуемых систем изменяется в незначительных пределах. Анализ картины развития деформационного процесса (см. рисунок) показывает, что при введении стабилизатора в палыгорскитовые суспензии происходит закономерный переход в более устойчивое состояние.

Выводы

Исходя из результатов проведенных исследований, показано решающее значение структурно-механического барьера в стабилизации минеральных дисперсий. Установлено, что хотя численные значения адсорбции эфиров целлюлозы и полимеров акрилового ряда на поверхности алюмосиликатов относительно невелики, но они способны образовывать защитные гелеобразные слои вокруг частиц дисперсной фазы, обуславливая эффекты стабилизации минерализованных дисперсий. Полученные экспериментальные результаты исследований подтверждены патентом Украины «Способ получения реагента-стабилизатора для минерализованных глинистых буровых растворов» [16] и позволили успешно провести испытания буровых промывочных жидкостей в различных геологических условиях.

В зависимости от литологического состава разбуриваемых площадей, авторами были разработаны термосолеустойчивые системы буровых жидкостей на основе композиций высокомолекулярных ПАВ (КМЦ и ее производные, гипан) комплексообразующих веществ, которые успешно прошли опытно-промышленные испытания на площадях ПО «Укрнефть» и ПО «Туркменгазпром».

СТАБІЛІЗАЦІЯ ВОДНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

В. Ю. Третинник, В. О. Яременко, Т. В. Сіра

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України, м. Київ
e-mail: butrya@mail.ru

Розглянуто питання по механізмі стабілізації природних дисперсних систем при обробці ПАР та високомолекулярними сполуками. Розвинуто уявлення про переважуючий вплив структурно – механічного фактору в процесах стабілізації атомосилікатних дисперсій. Визначені відмінності в кінетиці адсорбції макромолекул КМЦ, ОЕЦ, КМОЕЦ із водних розчинів на монтморилоніті, які дозволяють більш суттєво розглянути природу сорбційної взаємодії. Показано особливості стабілізації силікатних суспензій низькомолекулярними ПАР та полімерами. При сорбції низькомолекулярних ПАР спостерігається формування мономолекулярного шару навколо частинок дисперсної фази та проявлення полімолекулярної адсорбції. У порівнянні з ними сорбція макромолекул незначна і здійснюється у вигляді сегментів. По результатам проведених досліджень одержано патент України. Розроблено склад термосолестійких бурових суспензій на основі КМЦ та її похідних, які успішно пройшли дослідно-промислові випробування на площах ВО «Укрнафта» та ВО «Туркменгазпром».

Ключові слова: водні дисперсійні системи, поверхнево-активні речовини (ПАР), водорозчинні полімери, карбоксиметилцелюлоза (КМЦ), оксигетилцелюлоза (ОЕЦ), карбоксиметилцелюлоксиметилцелюлоза (КМОЕЦ), структурно-механічні властивості, кінетика адсорбції, коагуляція.

STABILIZING OF THE WATER DISPERSIBLE SYSTEMS

V. Yu. Trétinik, V. A. Yaremenko, T. V. Sira

A.V.Dumanskiĭ Institute of Colloid and Water Chemistry National Academy of Science of Ukraine, Kiev
e-mail: butrya@mail.ru

Questions are considered on the mechanism of stabilizing of the natural dispersible systems at treatment surface-active substance (SAS) and high molecular compounds. Pictures are developed of primary influence structurally - mechanical factor in the processes of stabilizing of silica-alumina water dispersions. Distinctions are certain in kinetics of adsorption of macromolecules of carboxymethylcellulose (CMC), oxethylcellulose (OEC), carboxyl methyl oxy cellulose (CMOEC) from water solutions on montmorillonite, exposing nature of adsorption co-operation. The features of stabilizing of silicate suspensions by low-molecular (SAS) polymers are shown. At the sorption of low-molecular SAS there is forming of monolayer round the particles of dispersible phase and multimolecular adsorption shows up. As compared to them the sorption of macromolecules is insignificant and carried out as segments. On results the conducted researches Patent of Ukraine is got. The compositions are steady to salt and temperature of borings liquids was developed on the basis of CMC and its derivatives tested at experimental-industrial arzas PA «Ukrneft'» and PA «Turkmengazprom».

Key words: water dispersible systems, surface-active substance (SAS), water-soluble polymers, carboxymethylcellulose (CMC), oxethylcellulose (OEC), carboxyl methyl oxy cellulose (CMOEC), structurally – mechanical properties, kinetics of adsorption, coagulation.

Список літератури:

1. Круглицкий Н. Н. Закономерности изменения структурно-механических характеристик дисперсных тел / Н. Н. Круглицкий, О. К. Ангелопуло, А. А. Фурманюк // УХЖ. – 1975. – XLII, Вып. 5. – С. 470 – 479.

2. *Овчаренко Ф. Д.* Современное состояние и проблемы коллоидной химии / *Ф. Д. Овчаренко* // Физ.-хим. механика и лиофильность дисперсных систем. – 1976. – №8. – С. 3–14.
3. *Рейбиндер П. А.* Избранные труды: Поверхностные явления в дисперсных системах / *П. А. Рейбиндер* // Коллоид. химия. – М.: Наука, 1978. – 368 с.
4. *Баран А. А.* Роль адсорбционных явлений в стабилизации и коагуляции (флокуляции) дисперсных систем : автореф. дис. на получение науч. степени док. хим. наук / *А. А. Баран*. – Киев, 1977. – 49 с.
5. *Ефремов И. Ф.* Взаимодействие коллоидных частиц и др. микрообъектов на дальних расстояниях и образование периодических коллоидных структур / *И. Ф. Ефремов, О. Г. Усъяров* // Успехи химии. – 1976. – №5. – С. 877-908.
6. *Третинник В. Ю.* Физико-химические исследования процессов стабилизации алюмосиликатных дисперсий / *В. Ю. Третинник* // Физико-хим. механика и лиофильность дисперсных систем. – 1980. – №12. – С. 40-56.
7. *Ефремов И. Ф.* Закономерности взаимодействия коллоидных частиц / *И. Ф. Ефремов* // Успехи коллоид. химии. – М.: Наука, 1973. – С. 130–139.
8. *Рейбиндер П. А.* Современные проблемы коллоид. химии / *П. А. Рейбиндер* // Коллоид. ж. – 1958. – № 20. – С. 527–538.
9. *Овчаренко Ф. Д.* Исследования в области физико-химич. механики дисперсий глинистых минералов / *Ф. Д. Овчаренко, С. П. Ничипоренко, Н. Н. Круглицкий, В. Ю. Третинник*. – Киев: Наук.думка, 1965. – 179 с.
10. *Круглицкий Н. Н.* Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов / *Н. Н. Круглицкий*. – Киев: Наук.думка, 1968. – 320 с.
11. *Кистер Е. Г.* Исследования процессов химической обработки буровых растворов : автореф. дис. на получение науч. степени док. техн. наук / *Е. Г. Кистер* – М., 1970. – 29 с.
12. *Третинник В. Ю.* О механизме стабилизации минеральных дисперсий водорастворимыми эфирами целлюлозы / [Третинник В. Ю., Афонин А. Д., Пархоменко В. В. и др.] // Коллоид. ж. – 1990. – Т. 52, №5. – С. 605–609.
13. *Неттер Д.* Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами / *Д. Неттер* ; пер. с англ. – М. : Мир, 1986. – 487 с.
14. *Третинник В. Ю. В.* Изучение роли ионообменных и адсорбционных процессов при пептизации водных дисперсий монтмориллонита натриевыми солями органических кислот / *В. Ю. Третинник, Н. Н. Круглицкий, В. В. Пархоменко* // Коллоид. ж. – 1974. – Т. 36, №6. – С. 1107–1111.
15. *Городнов В. Д.* Химические реагенты и термостойкие буровые растворы / *В. Д. Городнов, И. М. Тимохин, В. Н. Тестенко*. – Ташкент: ФАН, 1977. – 200 с.
16. Патент України №7367, МКИ С 09К 7/02. Спосіб одержання реагенту-стабілізатора для мінералізованих глинистих бурових розчинів / *Яременко В. О., Городнов В. Д., Третинник В. Ю.*; опубл. 29.09.1998, Бюл. №3.