УДК 678.5-9:665.939.5/047

Модификация свойств анаэробных адгезивов. Обзор современных достижений.

Modification of the properties of anaerobic adhesives. Review of modern achievements.

Д.А. АРОНОВИЧ

D.A. ARONOVICH

АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск Нижегородской обл.

JSC V.A. Kargin Polymer Chemistry and Technology Research Institute, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod Region

dovid.aronovich@yandex.ru

В настоящем обзоре рассмотрены достижения в области усовершенствования свойств анаэробных адгезивов, используемых в различных отраслях техники для стопорения, уплотнения и склеивания металлических деталей.

Ключевые слова: адгезив, герметик, анаэробный, (мет)акрилат, адгезионная прочность

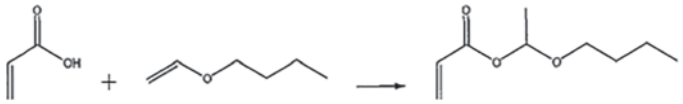
This review describes the achievements in improving the properties of anaerobic adhesives used in various fields of technology for locking, sealing and bonding of metal parts.

Keywords: adhesive, sealant, anaerobic, (meth)acrylate, adhesive strength

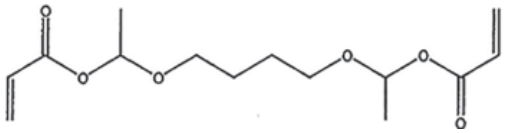
DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-9-15

Широкое применение анаэробных адгезивов (АА) в технике для контровки резьб, фиксации цилиндрических соединений, уплотнения фланцев, герметизации литья и деталей порошковой металлургии, склеивания металлических деталей требует использования АА с различными функциональными свойствами. Так, АА для резьбовых соединений могут быть низко-, средне- и высокопрочными, низко-, высоковязкими и тиксотропными, с различной скоростью отверждения, стойкими в различных агрессивных средах и к воздействию механических нагрузок и температур. С целью обеспечения надежности стопорения и герметизации постоянно проводятся работы по усовершенствованию потребительских свойств АА. Некоторые исследования по модификации АА приведены в обзорах [1–6].

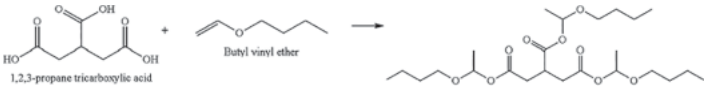
Одной из важных задач является повышение адгезионной прочности, обычно она решается за счет применения полярных мономеров и олигомеров и введения адгезионных промоторов. В качестве компонента АА, повышающего адгезионную прочность, часто используют (мет)акриловую кислоту, которая, однако, обладает неприятным запахом и является достаточно токсичным соединением. Поэтому предложены новые адгезионные промоторы для АА – лабильные соединения, содержащие блокированную (мет)акриловую кислоту, которые можно синтезировать, например, реакцией метакриловой кислоты с виниловыми эфирами [7]:

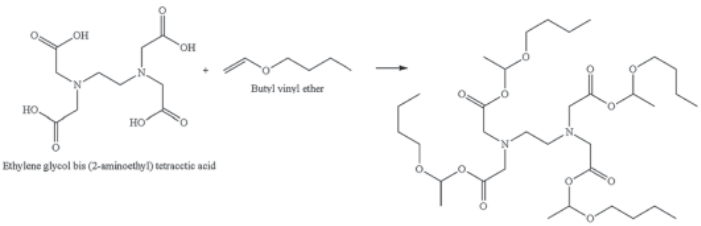


Причем, в реакции в качестве винилового эфира может использоваться и бифункциональный мономер, например, дивиниловый эфир 1,4-бутандиола с образованием диацетальдиакрилата формулы:



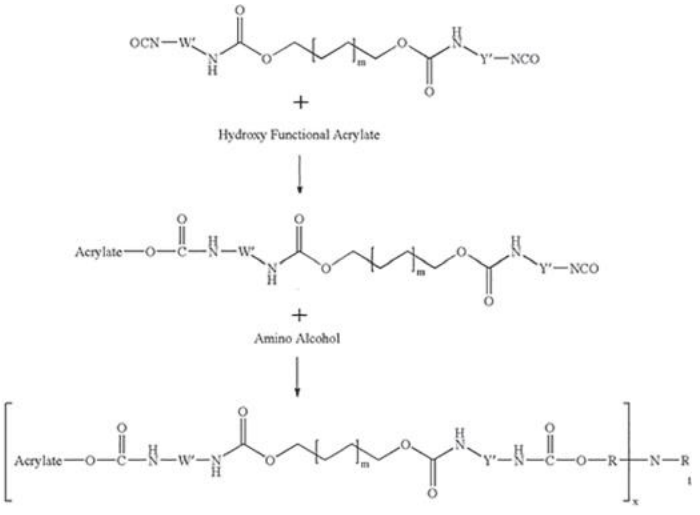
Применение таких соединений в АА позволяет исключить (мет)акриловую кислоту непосредственно в составе АА, снизить ее токсичность, а также несколько повысить прочностные показатели. В то же время, они не оказывают влияния на стабильность АА при хранении. Аналогично, вместо (мет)акриловой кислоты, можно использовать моно-, ди-, три- и тетракарбоновые кислоты и получать лабильные полиацетали, например, по следующей реакции [8, 9]:





Введение адгезионной карбоксильной группы в АА возможно за счет использования тройного сополимера стирола, акриловой кислоты и малеинового ангидрида [10].

Снижение токсичности АА, связанной с использованием в их составе ароматических аминов, а также улучшение физико-механических свойств возможно за счет новых олигоуретанакрилатов (ОУА), содержащих аминную функциональность, которые могут быть получены по следующей схеме:

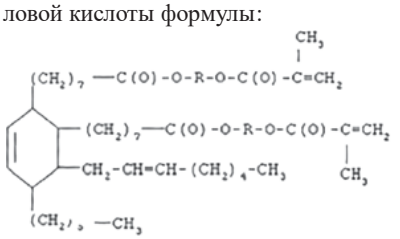


Авторы [11] предполагают, что при включении ароматических аминных групп в акрилированные уретаны отверждение, инициируемое окислительно-восстановительными системами, улучшается за счет реакций прививки на олигомерную основу, а в случае фотоинициированного отверждения устраняется ингибирование кислородом воздуха за счет включения кислородного бирадикала в растущую полимерную основную цепь. Особенно это важно при отверждении на поверхности, где концентрация кислородных бирадикалов является наиболее высокой.

Важной проблемой при использовании АА является возможность их использования на замасленных поверхностях. Уменьше-

ния чувствительности АА к замасленным поверхностям (15%-ный раствор масла) достигают путем введения в состав биоразлагаемых пластификаторов на основе соевого масла и масла канолы или их алкиловых эфиров в количестве 2–35% масс, которые практически не влияют на скорость отверждения и прочностные характеристики [12]. ОУА, синтезированные на основе биовозобновляемого сырья, представляющего собой различные природные масла и обладающие биоразлагаемостью, нетоксичностью, малым содержанием летучих, а также на основе малополярных биополиэфиролов, позволяют также получать АА с малой чувствительностью к замасленным поверхностям [13].

АА на основе олигоэфиракрилатов, синтезированных [14] взаимодействием димеризованной жирной кислоты, гликоля, метакриловой кислоты формулы:



где R=$CH_2CH_2OCH_2CH_2$; $CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2$; $(CH_2)_4$; CH_2CH_2; $CH(CH_3)CH_2$

1 2 3 4 5

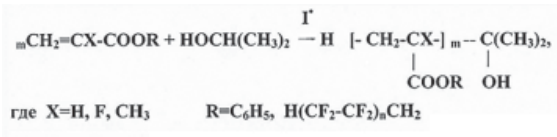
проявляют меньшую чувствительность к замасленным поверхностям (таблица 1) [15].

Таблица 1. Влияние ОЭА на основе димеризованной жирной кислоты на прочность АА в резьбовых соединениях.

Основа АА	Момент отвинчивания, Н·м через 24 ч		% сохранения прочности
	на обезжиренных резьбовых соединениях	на замасленных резьбовых соединениях	
1	5,2	3,9	75
2	4,4	3,7	84
3	4,5	4,0	89
4	6,0	4,6	76
5	5,7	4,2	74
Триэтилен-гликоль диметакрилат (для сравнения)	5,3	2,6	49

Применение в АА телехелевых функционализированных метакрилатом полиакрилатов, например сополимеров марки Kaneka RC200C, которые могут быть получены методом контролируемой радикальной полимеризации с передачей цепи в присутствии металлсодержащих катализаторов, позволяет повысить физико-механические свойства, в частности стойкость анаэробных прокладок в машинном масле при 150°C [16]. При этом металлсодержащий катализатор или специально введенный в состав АА ацетилацетонат меди с увеличенным содержанием хелатирующего агента (динатриевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты – ЭДТА) играет роль дополнительного ускорителя отверждения, не влияя на жизнеспособность исходного АА.

Повышение химической стойкости АА происходит при использовании в качестве загустителей теломеров на основе фторсодержащих (мет)акрилатов, синтезированных с использованием в качестве телогена – изопропилового спирта [4]:



где X=H, F, CH_3 R=C_6H_5, $H(CF_2-CF_2)_nCH_2$

АА, содержащие предложенные теломеры, имеют высокую стойкость при выдержке резьбовых соединений в азотной кислоте (более 30 сут), по сравнению с обычными АА, теряющими прочность уже через 1 сутки.

Получение высокотиксотропных АА возможно за счет введения в состав гидрофобных неорганических наполнителей – силиканированного диоксида кремния, органомодифицированного бентонита, диоксида титана, нанооксидов металлов и др., частиц, пассивированных органическими четвертичными солями, а также введением органических тиксотропирующих агентов – гидрированного касторового масла или восков, триглицеридов и полярных добавок – глицерина, пропиленгликоля, воды [17]. Вязкость предложенных композиций составляет 600000–12000000 сПз, а индекс тиксотропии достигает 8–11 (коэффициент изменения динамической вязкости, измеренной при 0,5 и 10 об/мин) с сохранением высоких прочностных свойств в резьбовых соединениях. Высоковязкий АА для заполнения зазоров до 5 мм содержит диметакриловый эфир полиэтиленгликоля с ММ = 200–400, пластификатор (касторовое масло, олеиновая кислота, диалкиловые эфиры фталевой кислоты, сложноэфирные масла, парафины, изобутилакрилат полиэтиленгликоля, полиэфир на основе лауриладипината), порошки полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, политетраметиленфторида, полиакриламида, карбонат кальция, слюду, диатомовую землю, бентонит, диоксид титана, или их смеси [18].

Герметизирующая способность АА может изменяться за счет введения в их состав наномодификаторов (рисунок 1) [19].

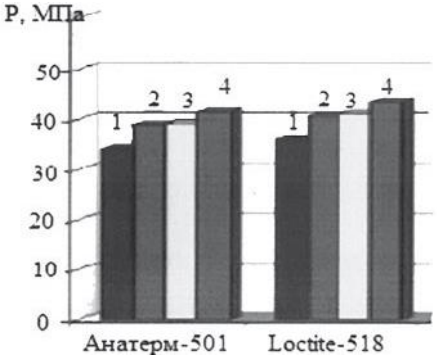


Рис. 1. Герметизирующая способность анаэробных прокладок в зависимости от введенных наномодификаторов: *1* – исходный состав; *2* – бемит; *3* – наносеребро; *4* – углеродные нанотрубки.

Повышение герметизирующей способности при введении наночастиц в состав анаэробной прокладки автор связывает с взаимодействием наночастиц с полимерными молекулами с образованием разветвленных структур с большей поверхностной площадью и, следовательно, с увеличением адгезионной и когезионной прочности. Отмечено, что наномодификаторы по-разному влияют на тип разрушения клеевых соединений (таблица 2).

Применение таких наномодификаторов в анаэробных прокладках приводит к повышению коэффициента теплопроводности, уменьшению фреттинг-коррозии, увеличению стойкости к вибрационным нагрузкам [19]. Введение в АА многостенных углеродных нанотрубок и нано-Al_2O_3 способствует повышению адгезионной прочности и существенному снижению чувствительности к зазору в клеевых соединениях [20].

Повышение герметичности фланцевых соединений, например, в крышке клапанов автомобильного двигателя, в том числе при повышенных температурах, с использованием анаэробных прокладок происходит за счет введения в их состав водных растворов силиката натрия или борной кислоты. Такие композиции при хранении в картриджной упаковке сохраняют свои реологические характеристики и прочностные свойства при искусственном старении в течение 8 недель при температуре 38°C. При нанесении на фланец дополнительно обеспечивается первоначальная липкость

Таблица 2. Влияние наномодификаторов на характер разрушения анаэробных прокладок.

Анаэробная прокладка	Характер разрушения (%) в присутствии нанонаполнителей							
			бемит		наносеребро		наноуглеродные трубки	
	адгез.	когез.	адгез.	когез.	адгез.	когез.	адгез.	когез.
Анатерм-501	60	40	30	70	90	10	0	100
Loctite-518	20	80	10	90	100	0	5	95

наносимой прокладки до ее отверждения, что повышает эффективность сборки [21].

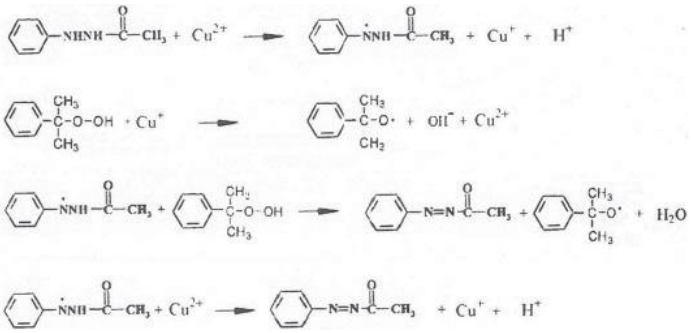
Регулирование деформационно-прочностных свойств клеевых соединений, полученных с использованием АА на основе ОУА (Анатерм-111 и Анатерм-112), возможно при введении в состав наполнителей – алюминиевой пудры и бронзового порошка. При этом увеличивается скорость отверждения, исходная прочность, коэффициент теплопроводности, стойкость к ударным и циклическим нагрузкам и, соответственно, долговечность [22]. Еще больший эффект по увеличению удельной работы разрушения клеевых соединений «вал-подшипник», прочности и удельной работы деформации клеевых соединений наблюдается при модификации АА наноразмерными частицами алюминия и меди (таблица 3). При этом отвержденный нанокомпозит обладает более высокой теплопроводностью и термической стойкостью при воздействии температуры 250°С в течение 4 ч [23].

Таблица 3. Сравнительные свойства отвержденных АА, не содержащих и содержащих наночастицы металлов.

Наименование показателя	Анаэробный адгезив АН-111	Нанокомпозит на основе АН-111*
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	0,41	2,16
исходные значения		
Прочность $\sigma_р$, МПа	15,41	18,56
Деформация $\varepsilon_р$, %	8,90	7,31
после воздействия температуры		
Прочность $\sigma_р$, МПа	13,73	17,95
Деформация $\varepsilon_р$, %	8,02	7,23

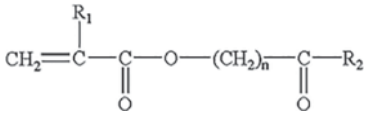
* Нанокомпозит содержит 1 мас.ч. наноразмерного Al и 0,25 мас.ч. наноразмерной Cu.

Однако введение таких наполнителей в АА, по-видимому, можно проводить только непосредственно перед применением, т.к. жизнеспособность АА будет снижаться из-за быстрого взаимодействия инициирующей системы с медьсодержащим компонентом с образованием активных RO· радикалов [24]:



С целью снижения чувствительности АА к кислороду воздуха при отверждении в их состав рекомендуют вводить глицериновые эфиры ненасыщенных жирных кислот, льняное масло и др. [25].

Предложены новые мономеры-разбавители для АА – кетонилметакрилаты формулы:



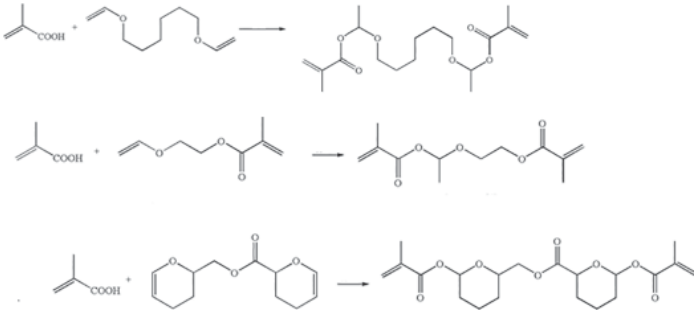
например, ацетонилметакрилат, циклогексанонилметакрилат, бензоилметил-метакрилат и др., которые могут частично или полностью заменить гидроксилсодержащие (мет)акрилаты, особенно в уретанакрилатных композициях без потери адгезионных свойств при отверждении [26].

Введение в АА стеклянных микросфер с плотностью от 0,1 до 0,6 г/см^3 и размером 70–180 мкм или микросфер на основе термопластичных полимеров с плотностью от 0,02 до 0,08 г/см^3 и размером 10–40 мкм, предварительно обработанных с поверхности для удаления или дезактивации примесей металлов, одновременно с модификатором реологии позволяет использовать такие составы для герметизации газовых трубопроводов при возникновении утечек газа [27].

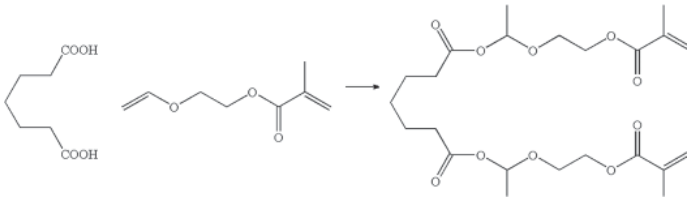
Повышения смазывающих свойств АА, т.е. снижения коэффициента трения при затяжке соединений, можно достичь введением в состав совместно двух наполнителей – графита и порошка полиэтилена. При этом возможно снижение концентрации ускорителей и инициаторов с сохранением высокой скорости отверждения [28]. Исследование АА, содержащих модификаторы крутящего момента, такие как порошок графита, дисульфид молибдена, порошок полиэтилена (10% мас.), показало, что они практически не влияют на момент страгивания, но снижают момент отвинчивания. При этом при введении порошка полиэтилена или касторового масла термостойкость АА снижалась [29].

Для обеспечения легкости разборности резьбовых соединений, особенно после воздействия повышенных температур (до 300°С), рекомендуется вводить в термостойкие АА, содержащие фталимид и бис-малеимиды, в качестве наполнителей дисульфид молибдена, графит, тальк, диоксид кремния, силиконовое масло с концевыми гидроксильными, гидроксиалкильными, эпоксидными или винильными группами [30]. Надежную разборность отвержденного АА, особенно при стопорении резьб большого диаметра, можно достичь за счет введения в его состав канифоли, эфиров канифоли с температурой размягчения около 85°С и порошкообразных полимеров (ПВХ, найлон, полиэтилен) [31].

Разборность соединений при нагреве или воздействии слабых кислот может достигаться за счет применения в АА мультифункциональных α-алкоксиалкил(мет)акрилатов, которые синтезируют взаимодействием ненасыщенных виниловых эфиров с (мет)акриловой кислотой [32]:



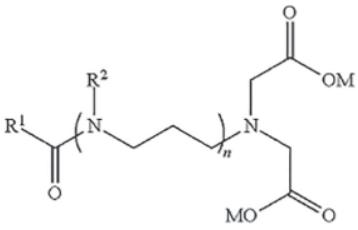
или взаимодействием метакрилированных ненасыщенных эфиров с карбоновыми кислотами:



Такие мономеры могут применяться в легко удаляемых УФ-отверждаемых покрытиях под воздействием 10%-ной соляной кислоты.

Высоких антикоррозионных свойств, особенно пропитывающих анаэробных герметиков, возможно достичь при введении в их состав сульфата бария, который практически не влияет на жизнеспособность, но повышает стойкость к воздействию солевого тумана [33].

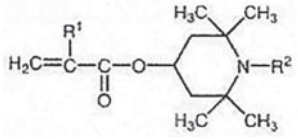
С целью комплексообразования ионов металлов в АА предложены хелатные соединения общей формулы:



, где R^1 = C_6–C_{50} (алифатическая цепь), R_2 = H, –$CH_2C(O))M$, n = 2–10, M = H, Li, Na, K, Rb, Cs. Предложенные комплексообразователи могут быть альтернативой известным комплексообразователям на основе этилендиаминотетрауксусной кислоты ЭДТА и использоваться в АА на различной основе для получения высокостабильных композиций [34].

Одной из важных проблем при массовом применении АА является устранение выделяющегося избытка АА на открытую поверхность деталей и поверхностная герметизация деталей, соединяемых с помощью АА. Для этого предложены АА с двойным

механизмом отверждения – анаэробным в зазоре и под действием УФ-облучения на поверхности. При создании таких композиций необходимо обеспечить стабильность при хранении АА, высокую скорость анаэробного отверждения, и преодолеть ингибирование полимеризации на поверхности кислородом воздуха при УФ-облучении. Высокая стабильность таких АА может быть обеспечена непосредственно технологией их изготовления путем ступенчатой выдержки вводимых компонентов при повышенных температурах (60–80°С) в отсутствие пероксидного инициатора [35]. При сборке боеприпасов с целью герметизации изделий и создания защитного барьера предложены АА, содержащие (мет)акриловые олигомеры, инициаторы и ускорители с введением известных фотоинициаторов в количестве 4–6% мас. [36, 37]. Стабилизирующий эффект на УФ-отверждаемые АА оказывает добавка пиперидил(мет)акрилата формулы:



с сохранением высоких скоростей отверждения [38]. Показано, что образование полимера на поверхности под воздействием УФ-излучения приводит одновременно к увеличению скорости анаэробного отверждения в зазоре, что, возможно, связано со снижением диффузии кислорода воздуха в еще неотвержденный АА в зазоре [39].

Ранее был предложен метод формирования анаэробной прокладки путем предварительного облучения уже нанесенной на фланец композиции с дальнейшим анаэробным доотверждением при соединении с ответной деталью [40]. Разработаны и другие АА, способные к анаэробному отверждению после их кратковременного (0,5–5 с) УФ-облучения на открытой поверхности с генерированием сильной кислоты, которая затем участвует в окислительно-восстановительном инициировании анаэробной полимеризации [41]. Такие активируемые УФ-облучением АА, наряду с пероксидным инициатором, содержат ферроцен или его производные и фотоинициатор – триарилсульфонивую соль, например фотоинициаторы Cyracure UV1-6976 и Cyracure UV16992, в качестве прекурсора сильной кислоты. Положительным свойством предлагаемых АА является быстрый набор прочности после соединения субстратов, что позволяет применять их в автоматизированных сборках.

С целью обеспечения отверждения на открытой поверхности при термоотверждении под воздействием невысоких температур предложено в АА вводить углеродный порошок от 5 до 50 мас.ч. [42]. Отверждения без применения нагрева или дополнительного УФ-облучения на поверхности деталей при нанесении АА, содержащей изоборнил- или диметилолтрициклодекан- (мет)акрилат, добиваются введением в состав дополнительно полимерных частиц типа «ядро-оболочка» в количестве от 10 до 100 мас. ч. При этом сердцевина должна быть стеклообразным полимером, а оболочка – эластичным [43]. Рекомендуется обрабатывать неотвержденный АА составом, полученным растворением парафинового воска, соединения ванадия и фосфористой или гипофосфористой кислоты в органическом растворителе. При этом достигается отверждение на воздухе в толстых слоях АА (около 2 мм) [44].

Стопорение металлических соединений возможно за счет предварительного нанесения АА из водных дисперсий, содержащих связующее и микрокапсулированные компоненты – инициаторы и ускорители [45–47]. Такая технология предварительного нанесения позволяет получать нетоксичные АА и исключить субъективный фактор при нанесении АА, возможный при ручном дозировании. Разработанные дисперсии АА, несмотря на то, что они содержат воду, могут подвергаться замораживанию и оттаиванию, что удобно при их транспортировке, хранении и использовании, а также быть высокотиксотропными, что удобно при автоматизированном нанесении [48].

Сухой на ощупь отверждаемый АА может быть получен смешением известных «резьбовых» составов с изоцианатным преполимером. Состав наносят на тефлоновую или целлофановую ленту, бумажную или хлопчатобумажную нить, а затем изоцианат отверждают в присутствии влаги воздуха. Возможно нанесение состава на полиэтиленовую подложку с последующим снятием сухой пленки, используемой для стопорения резьб. Отмечается, что при этом достигаются более высокий момент страгивания, термическая и химическая стойкость, чем при использовании исходного «резьбового» АА [49]. Трехслойная пленка, содержащая во внутреннем слое загущенный каучуками АА, предложена в [50]. Такой материал может длительно храниться на катушке, заранее может быть нанесен на одну из соединяемых поверхностей, и отверждается непосредственно при сборке.

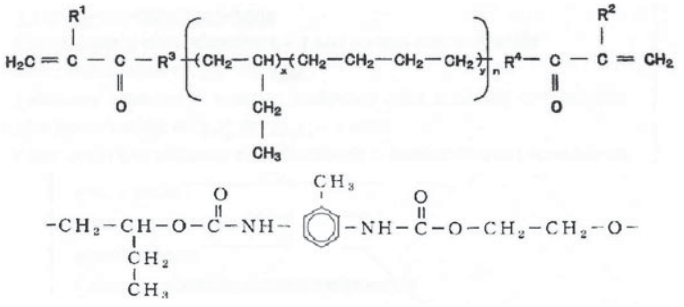
Установлена корреляция между прочностью при аксиальном сдвиге и удельным электрическим сопротивлением в клеевых соединениях, выполненных с использованием наполненных композиций на основе АА марки Анатерм-112, что позволяет проводить неразрушающий контроль клеевых соединений по измерению электрического сопротивления [51].

Показано, что предварительная обработка поверхности стальных оцинкованных образцов раствором гидролизата силанового аппрета (γ-метакрилоксипропилтриметоксисилан) с pH = 4 приводит к увеличению прочности при сдвиге с когезионным характером разрушения и увеличению момента отвинчивания оцинкованных резьбовых соединений от 14 до 21 Н·м при контровке с использованием АА марки Loctite-638 [52].

При склеивании электрических и электронных компонентов возникает проблема обеспечения электрической проводимости АА, которая может быть решена за счет введения в состав ионных жидкостей различной природы, например, таких как имидная соль N,N-диэтилметил-N-(2-метоксиэтил)аммоний-бис-(трифторметан-сульфонил), N,N-диэтилметил-N-(2-метоксиэтил)аммоний-тетрафторборат в количестве 10–40% мас. совместно с мелкодисперсными порошками проводящих металлов (золото, серебро, никель и др.) в количестве до 10% мас. Для повышения совместимости порошки металлов рекомендовано предварительно обрабатывать силановыми аппретами [53]. Это же, по-видимому, способствует и повышению стабильности АА.

С целью повышения качества при уплотнении блоков автомобильных двигателей необходимо обеспечить образование очень мелких частиц отвержденного материала (менее 5 мм) при случайном попадании их в антифриз, что достигается введением в состав АА неионогенного ПАВ, например тридецилового эфира полиоксиэтиленгликоля, моностеарата полиэтиленгликоля, глицеринового эфира жирной кислоты [54]. Для повышения влагостойкости при повышенных температурах предлагается вводить в АА, содержащие гидроксилфункциональные (мет)акрилаты, неионогенные, анионные и амфотерные ПАВ различного строения [55].

При уплотнении фланцевых соединений в двигателях автомобилей необходимы анаэробные герметики (прокладки), обладающие повышенной эластичностью как в исходном состоянии, так и после воздействия температур 120–150°С, а также способностью соединять замасленные поверхности и совместимые в жидком состоянии со средами, используемыми в автоматических трансмиссиях и моторными маслами. Композиции получают [56] добавлением мелких частиц типа «ядро-оболочка», состоящих из каучукового полимера в качестве ядра и оболочки из стеклообразного полимера, к анаэробноотверждаемому герметику, содержащему ОУА. Анаэробную прокладку, стойкую в тосоле (50%-ный раствор этиленгликоля, 120°С, 250 ч) и обеспечивающую хорошую герметичность, получают, используя в качестве основы метакрилированные гидрированные полибутадиены и ОУА, содержащие фрагменты гидрированного полибутадиена [57]:



Ударопрочность и износостойкость АА в резьбовых соединениях были улучшены за счет использования в качестве наполнителей

модифицированного (капсулированного) с поверхности карбида титана, бутилкаучука и органобентонита [58].

Повышения скорости отверждения и физико-механических свойств отвержденных АА (крутящего момента, прочности при растяжении, сдвиге, сжатии, относительного удлинения, ударной прочности и их сочетания) удалось добиться путем оптимизации известных составов АА с использованием математических методов планирования эксперимента, например, программного обеспечения DOE с обучающей нейронной сетью [59]. Оптимизация состава АА на основе олигоэфиракрилата МГФ-1, содержащего эпоксидную аминосодержащую смолу ЭА и низкомолекулярный каучук СКН-8ГТР, приведена в работе [60]. Применение математического планирования эксперимента с использованием дисперсионного и регрессионного анализов позволило выявить неявные влияния компонентов АА на исходные и конечные свойства материалов [61, 62]. Оптимизация АА на основе диметакрилата этоксилированного бис-фенола А, эпоксиакрилата, и триметилолпропантриметакрилата с термомодификатором – N,N'-дифенилметилен-бисмалеимидом описана в работе [63]. Результаты оптимизации АА, наполненных дисперсными порошками металлов, приведены в работах [22, 23]. Улучшение стабильности АА (80°С, более 72 ч), повышение скорости отверждения и прочностных характеристик достигнуто при оптимизации рецептуры в работе [64].

Изучение физико-механических свойств различных АА для соединения и уплотнения резьбовых, цилиндрических, фланцевых соединений проводились многими авторами, которые показали высокую эффективность АА при замене механического стопорения. Более 50 литературных ссылок по применению АА в производстве и ремонте различной техники приведены в монографии [65]. Исследовательские работы в области изучения АА в различных соединениях приведены в публикациях [66–106].

С целью возможного использования АА в ремонтных целях, например, в космических станциях, исследована возможность повторной затяжки резьбовых соединений после разборки и после дополнительного нанесения АА на резьбу и показано, что обеспечение необходимого момента (prevailing torque locking) зависит как от марки АА, так и от материала резьбового соединения (таблица 4) [107].

Таблица 4. Влияние способа применения АА на возможность повторной сборки резьбовых соединений.

Марка АА	% сохранения момента отвинчивания от первоначального с АА			
	резьбы М6 с оцинкованным покрытием (grade 8)		резьбы М6 из нержавеющей стали А286 (аэрокосмического назначения)	
	после разборки и повторной затяжки	после разборки и повторного нанесения АА	после разборки и повторной затяжки	после разборки и повторного нанесения АА
Loctite 222 MS	10	80	60	78
Loctite 242	80	80	50	78
Loctite 243	0	100	10	100

Для использования АА при производстве микроэлектронной техники разработано бесконтактное дозировочное устройство, позволяющее точно и с высокой скоростью дозировать АА в непрерывном режиме [108]. Применение АА для создания 3D моделей, армированных волокном, методом прототипирования описано в [109]. Исследована возможность применения АА в ортодонтии для фиксации брекетов к протравленной эмали зуба взамен применяемых адгезивов [110].

Интересное применение АА описано при получении жестких наноструктурных самоочищающихся супергидрофобных полимер-органомонтмориллонитных пленок, демонстрирующих высокую адгезию к металлическим поверхностям. Для этого монтмориллонит, заполненный АА, был модифицирован путем смешения с водно-диспергированным фторметакриловым латексом с последующим образованием устойчивых к истиранию проницаемых полимерных пленок [111]. Сообщается также о получении полимерной матрицы с супергидрофобной поверхностью, состоящей из смеси сополимера поли(винилиденфторид-со-гексафторпропилен) и АА (Loctite 270) и супергидрофобного нанокомпозита на ее основе [112].

Таким образом, как видно из обзора, свойства АА могут варьироваться в широких пределах путем использования новых ускорителей различной природы и модифицирующих добавок. Высокая патентная активность и продолжающиеся исследования в области улучшения характеристик АА свидетельствуют об актуальности проблемы и связаны с дальнейшим распространением АА в различных областях техники.

Литература

1. Ch.W. Boeder Anaerobic and structural acrylic adhesives. Ch.5. P. 217–243 in “Structural Adhesives. Chemistry and Technology” Edited by S.R.Hartshorn, 1986. Plenum Press. N.J.
2. Richard D. Rich Anaerobic adhesive. Ch.39. P.761–774 in “Handbook of adhesive technology”, Edited by A. Pizzi & K.L. Mittal, 2003. The Second Ed. CRC Press, Boca Raton, FL.
3. P. Klemarczyk, J. Guthrie Advances in anaerobic and cyanoacrylate adhesives. Ch. 5. P.96–131 in “Advances in structural adhesive bonding”, Edited by D.A. Dillard. 2010. CRC Press LLC.
4. A.P. Sineokov, D.A. Aronovich, Z.S. Khamidulova, A.F. Murokh Reactive adhesives on the basis of (meth)acrylic oligomers // Polym. Sci. Ser. D 2012, V. 5, № 4, P. 264–279. doi:10.1134/S1995421212040168
5. David Birkett, David Condron Ch.13. Anaerobic adhesive. Ch.13. P.367–384 in “Handbook of adhesive technology”, Edited by A. Pizzi & K. L. Mittal, 2018. The Thirnd Ed. Taylor and Francis Group, LLC. N.J.
6. Аронович Д.А. Достижения в области повышения термических свойств анаэробных адгезивов. Обзор // Клеи, герметики, технологии 2019. № 7. (в печати)
7. WO 2015168630A1 (publ. 2015) Anaerobic curable compositions containing blocked (meth)acrylic acid compounds / Andrew D. Messana, Sean M. Burdzy, Anthony F. Jacobine, Joel D. Schall
8. WO 2015168576A1 (publ. 2015) Anaerobic curable compositions containing blocked dicarboxylic acid compounds / Andrew D. Messana, Sean M. Burdzy, Anthony F. Jacobine, Joel D. Schall.
9. US 9868689B2 (publ. 2018) Anaerobic curable compositions containing blocked (meth)acrylate acid compounds / Andrew D. Messana, Sean M. Burdzy, Joel D. Schall, Anthony F. Jacobine.
10. Fu Dan, Fu Xiang-kai, Zou Kuang-dong, Gong Yong-feng Synthesis of Styrene-Acrylic-Maleic Anhydride Copolymers and Application in Anaerobic Adhesive // Journal of Southwest China Normal University (Natural Sci. Ed.). 2006. № 5. P. 98–101.
11. US 20090012202A1 (publ. 2009) Acrylated urethanes, processes for making the same and curable compositions including the same / Anthony F. Jacobine, John G. Woods, Joel D. Schall et al.
12. WO 2014151358A2 (publ. 2014) Anaerobic curable compositions / Jianping Liu, Andrus Maandi.
13. US 20150136323A1 (publ. 2015) Anaerobic curable compositions / Andrew D. Messana, David P. Dworak, Angelica Messana et al.
14. Фомина Е.В., Коровин Л.П., Фомин В.А. Изучение условий синтеза и свойств диметакриловых производных, содержащих фрагмент димеризованной жирной кислоты // Ж. прикл. химии. 2012. Т. 85. № 8. С. 1288–1294.
15. Патент РФ 2453531, опубл. 2012 г. Диметакриловые эфиры димеризованной жирной кислоты / Фомина Е.В., Коровин Л.П., Аронович Д.А. и др.
16. US 7728092B1 (publ. 2010) Anaerobically curable compositions / Anthony F. Jacobine, Joel D. Schall, John G. Woods.
17. US 20060047046A1 (publ. 2006) Thixotropic anaerobic adhesive / Hans Haas.
18. CN 102516891B (publ. 2014) Single-component anaerobic adhesive with high filing gap and preparation method thereof.
19. Кононенко А.С. Повышение надежности неподвижных фланцевых соединений сельскохозяйственной техники использованием наноструктурированных герметиков // Дисс. на соиск уч. степ. докт. техн. наук. 2012. Московский гос. агроинженерный университет им. В.П. Горячкина. 405 с.
20. Кононенко А.С., Кильдеев Т.А., Соловьева А.А. Особенности восстановления шпиндельных валов металлорежущих станков полимерными материалами и нанокомпозициями на их основе // Ремонт, восстановление, модернизация. 2018. № 10. С. 3–8.
21. WO 2013181355A1 (publ. 2013) Resin compositions for coating substrates to improve sealing performance / Shabbir Attarwala, Viraj Kadam, Qinyan Zhu et al.

22. Ли Р.И., Бочаров А.В., Бутин А.В, Шипулин М.А. Перспективные полимерные и полимер-полимерные композиционные материалы для сборки подшипниковых узлов при изготовлении и ремонте техники // Клеи, герметики, технологии. 2011. № 5. С. 28–33.
23. Ли. Р.И., Псарев Д.Н., Малюгин В.А. Полимерный нанокомпозит для фиксации подшипников при сборке и ремонте техники // Клеи, герметики, технологии. 2018. № 12. С. 36–47.
24. D. Raftery, M.R. Smyth, R.G. Leonard, D. Heatley Effect of copper(ll) and iron(Ill) ions on reactions undergone by the accelerator 1-acetyl-2-phenylhydrazine commonly used in anaerobic adhesives // Int. J. Adhesion Adhesives. 1997. v.17. P. 151–153.
25. WO 2015125354A1 (publ. 2015) Anaerobically curable adhesive agent.
26. US 20030032736A1 (publ. 2003) Acrylic adhesive compositions containing ketonyl (meth)acrylate / Brendan Kneafsey, Gerry Coughlan.
27. US 6172134B1 (publ.2001) Anaerobically curable composition / Bernard Cooke.
28. US 8198345 (publ. 2012) Lubricious anaerobic curable compositions / Prakash S. Patel, Shabbir Attarwala.
29. Wang Gang, Zhang Da-yong, Zhao Ying et al. // Chemistry and Adhesion 2011. № 4. P. 42–44, 73 (кит.)
30. CN 101058699A (publ. 2007) Fire resistant anaerobic adhesive with low dismounting force moment and preparation method thereof .
31. CN 1803959A (publ. 2006) Low temperature detachable anaerobic adhesive and method for preparing the same.
32. US 20050101689A1 (publ. 2005) Multi-functional alpha-alkoxyalkyl acrylate and methacrylate ester compositions and reworkable polymers formed therefrom / John Woods, Susanne Morrill.
33. JP 5201312B2 (publ. 2013) Anaerobic curable compositions.
34. US 20180072918A1(publ. 2018) Anaerobic curable compositions / David Birkett, David Mullen, Ronan Crowley.
35. US 6664357B1 (publ. 2003) Method for the preparation of a stable anaerobic/UV/visible light curable adhesive / Robert Edelman.
36. US 7146897B1 (publ. 2006) UV/visible light and anaerobic / Shabbir Attarwala, Ronald E. Belek.
37. US 6883413B2 (publ. 2003) Visible and UV/visible light anaerobic curable primer mix coating / Shabbir Attarwala, Ronald E. Belek.
38. WO 2006051872 (publ. 2006) Anaerobic adhesive compositions or photocurable anaerobic adhesive compositions, containing piperidine compounds / Noriaki Okamoto, Akira Matsumura, Tsuyoshi Mukai.
39. D.A. Aronovich, O.A. Sineokova, N.V. Zaitova, et al. UV-curable anaerobic adhesive compositions. // Polym. Sci. Ser. D. 2015. V.8, № 1. P. 27–32. doi: 10.1134/S1995421215010025
40. JPH 10152672A (publ. 1996) Method for forming gasket / Nobuhiro Katsuno
41. WO 2007120630A2 (publ. 2017) Activated anaerobic adhesive and use thereof / Bernard M. Malofsky, Adam G. Malofsky, Lisa M. Fine.
42. JP 3885945B2 (publ. 2007) Method of curing the anaerobic curable composition and anaerobic curable composition.
43. JP 4998673B2(publ. 2012) Anaerobic curable compositions.
44. JPH 0853506A (publ. 1996) Curing method for air contacting surface of anerobic curing composition / Hidemi Doi, Fumitoshi Imaoka, Hideaki Matsuda et al.
45. US 5397812A (publ. 1995) Adhesive composition consisting of microcapsules containing compounds dispersed in a binder / Ikuzo Usami, Makoto Kurihara, Minami Hanada, Kunihiko Nakajima.
46. US 5635546A (publ. 1997) Preapplied silicone threadlocker and sealant / Richard D. Rich, Eerik Maandi, Paula M. Gontarz, Hsien-Kun Chu.
47. US 8691900B2 (publ. 2014) Aqueous-based composition suitable for use in threadlocking applications / Peter Wrobel.
48. CN 102559069B (publ. 2014) High-thixotropy freeze-thaw resistant pre-coating anaerobic adhesive and preparation method of anaerobic adhesive.
49. US 9181457B2 (publ. 2015) Dry-to-the-touch anaerobically curable compositions and products made therefrom / Shabbir Attarwala, Ifeanyi C. Broderick, Qinyan Zhu, Roger J. Grismala.
50. US 8845850B2 (publ. 2014) Anaerobic adhesive and sealant compositions in film form, film spool assemblies containing such compositions in film form and preapplied versions thereof on matable parts / Jeremy Kostick, Loren Nauss, Alessandro Machado Jesus et al.
51. Ли Р.И., Шипулин М.А. Оценочные параметры качества при неразрушающем контроле клеевых металлических соединений в узлах машин // Клеи, герметики, технологии, 2011. № 7. С. 26–30.
52. JP 5428860B2 (publ. 2014) Anaerobic curable compositions.
53. M. Pantoja, J. Abenojar, M. A. Martínez, F. Velasco Silane pretreatment of electrogalvanized steels: Effect on adhesive properties // Int. J. Adhes. and Adhes. 2016. V. 65. P. 54–62. doi:10.1016/j.ijadhadh.2015.11.006.
54. WO 2017154616A1 (publ. 2017) Anaerobic curable resin composition and sealant for welch plug in which same is used.
55. WO 2012073684A1(publ. 2012) Curable composition.
56. US 6232431B1 (publ. 2001) Anaerobically hardenable sealing compound composition / Satoshi Hosoki.
57. JP 5309762B2 (publ. 2013) Anaerobic curable resin composition.
58. CN 105440960A (publ. 2016) Acrylate screw glue and preparation method thereof.
59. US 6903147B2 (publ. 2005) Optimized anaerobic adhesive compositions and methods of preparing same / Eerik Maandi.
60. Полоз А.Ю., Ващенко Ю.Н. Применение метода математического планирования эксперимента для разработки оптимальных составов анаэробных клеевых композиций // Вопросы химии и хим. технол. 2005. № 4. С. 120–125.
61. D.A. Aronovich, A.F. Murokh, T.M. Kartashova The influence of components of initiating and inhibiting systems on the properties of anaerobic compositions // Polym. Sci. Ser. D. 2008. V. 1. № 1. P. 57-60. doi: 10.1134/S1995421208010176.
62. A.F. Muroch, D.A. Aronovich, M.P. Badryzlova et al. Development of anaerobic gasket seals for automotive industry // Polym. Sci. Ser. D. 2010. V.3, № 2. P. 108–113.
63. Peng Xiaoqin, Chen Liang, Chen Bingyao et al. Preparation of high temperature resistant anaerobic adhesive and its storage life // Chemical Industry and Engineering Progress, 2012. № 9. P. 2058–2063. (кит.)
64. Ou Jing, Xue Ji-dong, Zhong Han-rong Preparation of fast-curable and highly-stable anaerobic adhesive // Adhesion in China. 2012. № 3. P. 57–59.
65. Грязнов Б.А., Бухтияров В.К., Какуевицкий В.А. и др. Применение и прочность полимерных материалов при изготовлении и ремонте машин и оборудования // Изд-во: Ин-т проблем прочности им. Г.С. Пискаренко НАН Украины. Киев. 2013. 296 с. ISBN 978-966-02-6988-0.
66. T. Sawa, R. Sasaki, M. Yoneno An Analysis of Pipe Flange Connections Using Epoxy Adhesives/Anaerobic Sealant Instead of Gaskets // J. Pressure Vessel Technol 1995. V.117, №4, P. 298–304. doi:10.1115/1.2842127.
67. A.A. Bezemer, C.B. Guyt, A. Vlot New impact specimen for adhesives: optimization of high-speed-loaded adhesive joints // Int. J. Adhes. and Adhes. 1998. V. 18. P. 255–260. PII:S 0143-7496(97)00032-8.
68. Eugenio Dragoni Effect of anaerobic threadlockers on the fatigue strength of threaded connections // Int. J. Mater. and Product Technol. 1999. V. 14 № 5–6 P. 445–455 doi: 10.1504/IJMPT.1999.036283.
69. Georges Romanos Strength evaluation of axisymmetric bonded joints using anaerobic adhesives // Int. J. Mater. and Product Technol. 1999. Vol.14 No.5/6, P. 430–444 doi:10.1504/IJMPT.1999.036282.
70. E. Dragoni, P. Mauri Intrinsic static strength of friction interfaces augmented with anaerobic adhesives // Int. J. Adhes. and Adhes. 2000. V.20, № 4. P. 315–321.
71. Аюкин З.А. Применение анаэробных герметиков и клеев при сборке и ремонте двигателей внутреннего сгорания // Сборка в машиностроении, приборостроении. Assembling in mechanical engineering, instrument-making 2002. № 12. С. 14–18.
72. E. Dragoni, P. Mauri Cumulative static strength of tightened joints bonded with anaerobic adhesives // Proc IMechE Part L. J. Mater.: Des. and Appl. 2002. V. 216. № 1. P. 9–15 doi:10.1177/146442070221600102.
73. Воячек И.И. Применение анаэробных материалов при сборке неподвижных соединений типа вал-втулка // Сборка в машиностроении, приборостроении Assembling in mechanical engineering, instrument-making 2003. № 9. P. 33–37.
74. T. Sekercioglu, H. Rende, A. Gulsoz, C. Meran The effects of surface roughness on the strength of adhesively bonded cylindrical components. // J. Mater. Process. Technol., 2003, V.142, P. 82–86. doi:10.1016/s0924-0136(03)00463-1.

75. Игнатов А.В. Герметизация резьбовых соединений // Клеи, герметики, технологии 2004. № 6. С. 14–16.
76. J. Lidón, B. Pérez, M. A. Martínez, M. Madrid Calculation of the strength of cylindrical assemblies with an anaerobic adhesive // J. Adhes. Sci. and Technol. 2005 V. 19, № 1. P. 41–56. doi:10.1163/1568561053066909.
77. P. Mauri, Eugenio Dragoni Fatigue behavior of bolts and nuts treated with anaerobic thread locking adhesive // Ingegneria Ferroviaria 2006.V. 61, №1. P. 41–49.
78. Tezcan Sekercioglum, Alper Gulsoz, Hikmet Rende The effects of bonding clearance and interference fit on the strength of adhesively bonded cylindrical components // Mater. and Des. 2005. V.26, № 4, P. 377–381. doi:10.1016/j.matdes.2004.05.016.
79. Garcia Germán, Casanova Herley, Araque Pedronel, Toro Alejandro Assesment of thermodynamic adhesion work on AISI 4140 steel plates and rolling bearing liners with anaerobic adhesives // Revista Facultad de Ingeniería univ. Antioquia 2006 N 37 2006, P.164–175.
80. M. A. Martínez, M. Pantoja, J. Abenojar et al. Analysis of shear strength of cylindrical assemblies with anaerobic adhesives using Weibull statistics // J. Adhes. Sci. and Technol. 2007. V.21, № 16. P. 1659–1669. doi:10.1163/156856107782793249.
81. M. Pantoja, J. Abenojar, F. Velasco Analysis of substrate preparation and curing position on mechanical properties of adhesive joints using statistical methods // J. Adhes. Sci. and Technol. 2007. V. 21, № 11 P. 1045–1058. doi:10.1163/156856107782105927.
82. T. Sekercioglu, V. Kovan, Torque strength of bolted connections with locked anaerobic adhesive // Proc IMechE Part L. J. Mater.: Des. and Appl. 2008. V. 222, P. 83–90. doi:10.1243/14644207JMDA157.
83. M.A. Martínez, F. Velasco, J. Abenojar et al. Analytical solution to calculate the stress distribution in pin-and-collar samples bonded with anaerobic adhesives (following ISO 10123 standard) // Int. J. Adhes. and Adhes. 2008. V.28. №8. P. 405–410. doi:10.1016/j.ijadhadh.2008.04.007.
84. Гончаров А.Б., Тулинов А.Б. Исследование свойств анаэробных материалов в жидкостных и агрессивных средах. // Сборка в машиностроении, приборостроении Assembling in mechanical engineering, instrument-making 2009. № 1. P. 8–10.
85. Zlatko Tonkovic, Pero Raos, Josip Stojsic Application of anaerobic thread sealants in natural gas pipelines // Technical Gazette. 2009. V. 16. № 1. P. 11–14. ISSN 1330–3651.
86. V.A. Kakuevitskii, A.M. Redzyuk, I.V. Ragutskii, D.A. Aronovich The use of anaerobic sealing materials to repair machines and equipment // Polymer Science Series D 2010. V. 3, № 2. P. 141–146. doi: 10.1134/S1995421210020140.
87. M. Angel, M. Casanova Influence of thread geometry on the performance of retaining anaerobic adhesives // Int. J. Adhes. and Adhes. 2011. V. 31, № 6. P. 429–433 doi: 10.1016/j.ijadhadh.2011.03.004.
88. M.A Martínez, M. Pantoja, J. Abenojar et al. Influence of thread geometry on the performance of retaining anaerobic adhesives // Int. J. Adhes. and Adhes. 2011. V.31, № 6, P. 429–433. doi:10.1016/j.ijadhadh.2011.03.004.
89. Игнатов А.В. Новые тенденции развития сборки клеевых соединений в машиностроении // Изв. Вузов. Машиностр. 2011. № 10. С. 62–68.
90. Dario Croccolo, Massimiliano De Agostinis, Nicolo Vincenzi How to improve static and fatigue strength in press-fitted joints using anaerobic adhesive // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: J. Mechanic. Eng. Sci. 2011 doi:10.1177/0954406211411402.
91. Dario Croccolo, Massimiliano De Agostinis, Nicolo Vincenzi Experimental analysis of static and fatigue strength properties in press-fitted and adhesively bonded steel – Aluminium components // J. Adhes. Sci. and Technol. 2011.V.25. №18 P. 2521–2538 doi: 10.1163/016942411X580207
92. R. Hunter, D. P. Hess Direct verification of threaded fastener locking compounds and adhesives // Journal of Failure Analysis and Prevention 2012. V. 12. № 6. doi:10.1007/s11668-012-9626-5.
93. Dario Croccolo, Massimiliano De Agostinis, Nicolò Vincenzi Design of hybrid steel-composite interference fitted and adhesively bonded connections // Int. J. Adhes. and Adhes. 2012. V.37 P. 19–25. doi:10.1016/j.ijadhadh.2012.01.011.
94. D. Castagnetti, E. Dragoni Predicting the macroscopic shear strength of adhesively-bonded friction interfaces by microscale finite element simulations // Computational Mater. Sci. 2012. V. 64, P 146–152. doi:10.1016/j.commatsci.2012.05.026.
95. Giorgio Gallio, Mariangela Lombardi, Davide Rovarino et al. Influ- ence of the mechanical behaviour of different adhesives on an inter- ference-fit cylindrical joint // Int. J. Adhes. and Adhes. 2013. V. 47, P. 63–68. doi:10.1016/j.ijadhadh.2013.09.021.
96. D. Castagnetti, E. Dragoni Experimental assessment of a micro-me- chanical model for the static strength of hybrid friction-bonded inter- faces // J. Adhes. 2013. V.89, №. 8 P. 642–659. doi:10.1080/00218 464.2012.747179.
97. G. Gallio, G. Marcuccio, E. Bonisoli et al. Study of the interference contribution on the performance of an adhesive bonded press-fitted cylindrical joint // Int. J. Adhes. and Adhes. 2014. V. 53, P. 89–96. doi:10.1016/j.ijadhadh.2014.01.008.
98. G.V. Malysheva and O. A. Ryakhovskii Calculation of Forceand Tightening Torque of Threaded Joints Assembled Using Anaerobic Material // Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials, 2014. V. 7, N. 4. P. 306–309. doi:10.1134/S1995421214040078.
99. D. Castagnetti, E. Dragoni Adhesively-bonded friction interfaces: Macroscopic shear strength prediction by microscale finite element simulations // Int. J. Adhes. and Adhes. 2014. V.53 P. 57–64. doi:10.1016/j.ijadhadh.2014.01.016.
100. A. Hernandez, D. P. Hess Use of anaerobic adhesive for prevailing torque locking feature in threaded fasteners // J. Failure Analysis and Pre- vention 2015. V. 15, № 5. P. 633–664. doi:10.1007/s11668-015-0008-7.
101. Dario Croccolo, Massimiliano De Agostinis, Pierfranco Mauri, Gi- orgio Olmi Influence of the engagement ratio on the joint strength of press fitted and adhesively bonded specimens // Int. J. Adhes. and Adhes. 2014. V.53 P. 80–88. doi:10.1016/j.ijadhadh.2014.01.017.
102. Мурох А.Ф., Смирнов В.С., Луконин В.П. и др. Технология сборки трубчатых теплообменников с использованием гермети- ков // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. №10. С. 38–40.
103. D. Castagnetti, E. Dragoni Experimental Investigation and Model Validation of the Shear Strength of Hybrid Interfaces up to Complete Failure // J. Adhes. 2016. V.92, № 7–9. P. 679–697. doi:10.1080/00 218464.2015.1115740.
104. Dario Croccolo, Massimiliano De Agostinis, Stefano Fini, Giorgio Olmi An experimental study on the response of a threadlocker, in- volving different materials, screw dimensions and thread proportion- ing // Int. J. Adhes. and Adhes. 2018. V. 83, P. 116–122. doi:10.1016/j. ijadhadh.2018.02.024.
105. Игнатов А.В., Островский Ю.А., Мозгин С.А. Автоматизация выбора анаэробной композиции при сборке изделий в дизель- ном двигателестроении // Сборка в машиностроении, приборо- строении. Assembling in mechanical engineering, instrument-mak- ing 2018. № 10. С. 442–450.
106. M. Ragni, D. Castagnetti, E. Dragoni Experimental validation of a simple shear strength model for hybrid friction-bonded interfaces // Int. J. Adhes. and Adhes. 2018. V. 83, P. 130–136. doi:10.1016/ j.ijadhadh.2018.02.026.
107. Alan Hernandez, Daniel P. Hess Prevailing Torque Locking Feature in Threaded Fasteners using Anaerobic Adhesive // Proceedings of the 43rd Aerospace Mechanisms Symposium, NASA Ames Research Center, May 4–6, 2016.
108. Hanzhuang Liang, Floriana Suriawidjaja, Michael Szuch Anaerobic ad- hesive jetting for micro-electronics packaging applications. // Additional Conferences (Device Packaging, HiTEC, HiTEN, & CICMT): 2015, V. 2015, №DPC, P. 000726–000742. doi:10.4071/2015DPC-tp32 .
109. Pat. EP1749631A1(publ. 2018) Method for making three-dimensional preforms using anaerobic binders / Daniel T. Buckley.
110. Anthony J. Ireland, Martyn Sherriff An investigation into the use of an anaerobic adhesive with two commercially available orthodontic brackets // Dental Materials 2006. V. 22, № 2, P. 112–118. doi:10.1016/j.dental.2005.04.007.
111. Ilker S. Bayer, Andrea Brown, Adam Steele, Eric Loth Transform- ing Anaerobic Adhesives into Highly Durable and Abrasion Resistant Superhydrophobic Organoclay Nanocomposite Films: A New Hybrid Spray Adhesive for Tough Superhydrophobicity // Applied Physics Express. 2009. V. 2, № 12. 125003. doi:10.1143/APEX.2.125003.
112. Pietro Cataldi, Ilker S. Bayer, Roberto Cingolani et al. A Thermochromic Superhydrophobic Surface // Sci. Rep. 2016. V6, Article number: 27984. doi:10.1038/srep27984.