

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 539.3:541.64

НАНОКОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ/ SiO₂ И ИХ СВОЙСТВА

А. О. ТОНОЯН¹, Н. Н. КИРАКОСЯН¹, А. Г. КЕТЯН¹,
КРИСТОФ ШИК² и С. П. ДАВТЯН¹

¹Государственный инженерный университет Армении
Армения, 0009, Ереван, ул. Теряна, 105
e-mail: davyans@seua.am

²Ростокский университет, Институт физики
Германия, 18051, Росток, ул. Университетская, 3
e-mail: Cristoph.schick@pysik.uni-rostock.de

Поступило 19 VI 2008

Исследованы влияние добавок частиц SiO₂ разных количеств и размеров (10 нм, 0.6 мкм и 30 мкм) на макрокинетические закономерности неизотермической полимеризации метилметакрилата и теплофизические свойства получаемых нанокомпозигов. Показано, что размеры нанодобавок SiO₂ оказывают существенное влияние как на тепловые режимы неизотермической полимеризации, так и на свойства синтезированных полиметилметакрилат/SiO₂ композигов.

Рис. 6, библиограф. ссылок 20.

Одной из серьезных проблем синтеза дисперсно-наполненных полимерных композигов является неравномерность распределения наполнителя в полимерной матрице. Дело в том, что механическая смесь или взвесь неорганического наполнителя в мономерной среде, естественно, изначально не является однородно распределенной системой. В процессе полимеризации этой системы проблема усугубляется. На начальных стадиях полимеризации, когда вязкость системы еще не увеличилась и система достаточно разжижена, происходит оседание или всплывание добавленного порошка (в зависимости от его удельного веса). Эта проблема особенно ощутима для кристаллических порошкообразных мономеров, полимеризация которых происходит после их плавления. На практике с этим явлением принято бороться постоянным перемешиванием реагирующей массы в ходе превращения.

При получении полимерных нанокомпозитов, кроме перечисленных, возникает новая проблема. Очевидно, что при использовании добавок наноразмерного порошка происходит агрегация наночастиц уже в исходной мономерной среде и продолжается в процессе полимеризации. В результате агрегации происходит их укрупнение, следовательно, нарушение наноразмерности и соответственно потеря индивидуальных свойств наночастиц. В связи со сказанным при синтезе полимерных нанокомпозитов возникает необходимость разработки методов, препятствующих агрегации наночастиц как в исходной реагирующей смеси, так и в процессе полимеризации. В литературе известны различные методы деагрегации наночастиц [1-4]: использование акустических полей, «пассивация» наночастиц методом стабилизации коллоидных растворов, использование различных обволакивающих полимеров и т.д. Но здесь появляется другая проблема – сильная пассивация вследствие достаточно сильного взаимодействия [3-9] между поверхностью наночастиц и пассивирующим агентом в основном снижает активность наночастиц. С другой стороны, использование слабых пассивирующих агентов с образованием физических связей обеспечивает сохранение специфических свойств наночастиц благодаря образованию мицеллярных структур в исходной реакционной среде. Но при этом возникает проблема, связанная именно с нестабильностью этих структур, поскольку в процессе экзотермической полимеризации происходят их расщепление и дальнейшая агрегация высвободившихся наночастиц в полимеризующейся среде. Таким образом, до осуществления самого процесса синтеза полимерного нанокомпозита необходимо разработать метод пассивации наночастиц с их деагрегацией и равномерным распределением в исходной мономерной среде и при этом подобрать соответствующий тепловой режим полимеризации, обеспечивающий фиксацию исходного распределения и препятствующий агрегации наночастиц уже в процессе полимеризации.

В работах [3,4] нами было показано, что относительная теплоемкость нанокомпозитов, полученных эмульсионной полимеризацией метилметакрилата в присутствии различных количеств нанодобавок SiO_2 , не подчиняется закону аддитивности. Подобная ситуация была объяснена достаточно сильным взаимодействием между полимерными цепями и поверхностью наночастиц, приводящим к формированию на их поверхности твердой аморфной фракции (ТАФ). При этом наличие ТАФ на 5-6° увеличивает [3,4,7,8] температуру стеклования синтезированных нанокомпозитов. Ранее [9-11] было показано формирование ТАФ для различных полимеризующихся сред с нанонаполнителями разной природы.

Цели данной работы – синтез нанокомпозитов фронтальной полимеризацией метилметакрилата (ММА) в присутствии нано- и микроразмерных добавок SiO_2 , а также исследование закономерностей фронтальной полимеризации, теплофизических свойств синтезированных нанокомпозитов и влияния различных количеств нано- и микродобавок SiO_2 на процессы агрегации в ходе фронтальной полимеризации.

Экспериментальная часть

В качестве мономеров использовали метилметакрилат (ММА) фирмы Алдريدж без предварительной очистки. Инициаторы полимеризации – дициклогексилпероксидикарбонат (ДЦПК) и пероксид третичного бутила (ПТБ), использовали после двухкратной перекристаллизации из этилового спирта. Далее ДЦПК и ПТБ сушили в вакуум-шкафу при комнатной температуре до постоянного веса.

В качестве наполнителей процесса полимеризации использовали порошкообразный SiO_2 . Средние размеры частиц использованных наполнителей составляли: 10 нм (фирма Алдريدж), 0.6 и 30 мкм для наполнителя SiO_2 , соответственно.

Фронтальную полимеризацию метилметакрилата с соответствующими добавками наполнителей проводили в вертикально установленных стеклянных ампулах диаметром 10 и 5 мм, длиной 100 мм. Фронт полимеризации инициировали с верхней части реакционных ампул приложением горячей ($\sim 200^\circ\text{C}$) металлической поверхности к реакционной среде.

Известно [12,13], что при фронтальной полимеризации акриловой кислоты [12] и ММА [13], распространяющейся вертикально сверху вниз, наблюдается гравитационный конвективный массоперенос из зоны реакции в мономерную среду. Для предотвращения этого явления [13] в исходном ММА растворяли 8-10% собственного полимера (полиметилметакрилата). Необходимо также добавить, что для достижения высоких глубин превращения фронтальную полимеризацию проводили с использованием смеси двух инициаторов [14-16] – ДЦПК и ПТБ. Начальные концентрации инициаторов выбирались так [16], чтобы температурные профили фронта полимеризации не расщеплялись на две составляющие, соответственно для ДЦПК и ПТБ.

Во всех экспериментах исходная реакционная смесь готовилась следующим образом: сначала в мономер вводили наполнитель, затем в условиях перемешивания растворяли полиметилметакрилат (ПММА), и лишь после этого вводили необходимое количество смеси инициаторов. Температурные профили и скорость распространения фронта полимеризации определяли по показаниям двух медь-константановых термопар. Спаи термопар располагались в серединной части ампул на расстоянии 20 мм друг от друга.

Выход ПММА определяли гравиметрическим методом после завершения фронтальной полимеризации. Теплостойкость полиметилметакрилатных нанокомпозитов исследовали на приборе “Diamond DSC” фирмы Перкин-Эльмер, а температуру стеклования определяли dilatометрическим методом. Полимерные композиты, полученные с нано- и микроразмерными добавками SiO_2 , исследовались на трансмиссионном и сканирующем электронных микроскопах.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Фронтальная полимеризация метилметакрилата в присутствии добавок SiO_2

Температурные профили, полученные фронтальной полимеризацией метилметакрилата под действием смеси инициаторов ДЦПК+ПТБ в присутствии разных количеств наночастиц

SiO₂, представлены на рис. 1. Из кр. 1-4 видно, что добавки наночастиц влияют как на структуру тепловых полимеризационных волн, так и на предельную температуру разогрева ($T_{пр}$). Интересно, что до достаточно высоких степеней наполнения ($\sim 30\div 35\%$) наночастицами SiO₂ температурный интервал изменения тепловых полимеризационных волн охватывает область распада ДЦПК и ПТБ. Характер изменения температурных профилей (рис. 1, кр.1-3) позволяет предположить, что в температурном интервале $\sim 100\div 120^\circ\text{C}$ в формировании фронтальных режимов участвуют радикалы, образованные распадом обоих инициаторов. Этим обстоятельством можно объяснить наблюдаемую простую структуру полимеризационных тепловых волн, т. е. наличие лишь одной точки перегиба на температурных профилях.

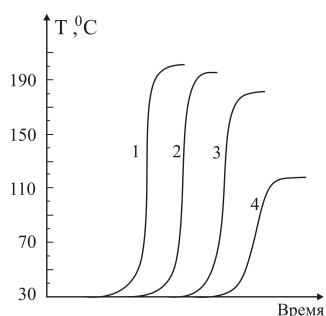


Рис. 1. Температурные профили фронтальной полимеризации метилметакрилата под действием смеси инициаторов ДЦПК и ПТБ. $T_0=30^\circ\text{C}$, ДЦПК+ПТБ = $0.0015+0.0015$ (моль·л⁻¹), ПММА 10масс. % от исходного количества мономера. SiO₂ (масс. %): 10 – 1; 20 – 2; 30 – 3; 45 – 4.

Как видно из рис. 1, добавки наночастиц выше 35% приводят к резкому снижению величины $T_{пр}$ (кр. 4, рис. 1). Здесь, по всей вероятности, формирование и распространение фронта полимеризации ММА осуществляется лишь под действием ДЦПК. Действительно, проведение фронтальной полимеризации ММА при тех же начальных условиях, но под действием разных количеств ($0.0015\div 0.003$) моль·л⁻¹ ДЦПК показывает, что значения $T_{пр}$ меняются от ~ 120 до 125°C . Интересно, что достаточно широкое варьирование количества добавляемого в полимеризационную среду наночастиц SiO₂ ($0\div 45\%$) практически не влияет на выход ПММА, который меняется соответственно в интервале $92\div 95\%$ в зависимости от исходной концентрации мономера.

Необходимо отметить, что значения величины $T_{пр}$ уменьшаются не пропорционально количеству нанонаполнителя SiO₂. Действительно, из кр. 1 рис. 2 видно, что до степеней наполнения 30-35% величина $T_{пр}$ уменьшается достаточно медленно, а затем более резко. Медленное уменьшение величины $T_{пр}$, по всей вероятности, обусловлено вкладом в значения $T_{пр}$ теплоты экзотермического взаимодействия [9] макромолекул связующего с поверхностью зерен наночастиц. При больших же количествах нанодобавок (выше 30-35%) имеет место их агломерация, приводящая к уменьшению интенсивности взаимодействия макромолекул связующего с поверхностью укрупненных частиц.

Введение в исходную полимеризационную среду разных количеств добавок порошка SiO₂ со средним размером частиц 0.6 мкм (кр. 2 рис. 2) приводит к более резкому уменьшению значений предельной температуры тепловых волн. В данном случае наличие в порошке крупноразмерных фракций SiO₂, очевидно, снижает эффективность взаимодействия макромо-

лекул связующего с поверхностью зерен SiO_2 , что и является причиной более резкого уменьшения величины $T_{\text{пр}}$ от количества SiO_2 .

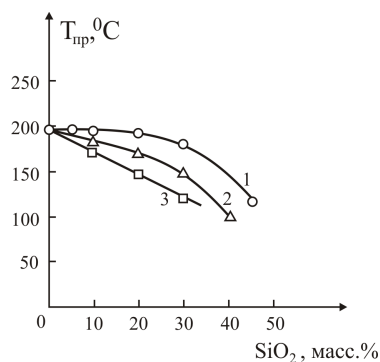


Рис. 2. Зависимость предельных температур тепловых волн от количества добавок SiO_2 . Размер частиц: 10 нм - 1; 0.6 мкм - 2; 30 мкм - 3.

Из рис. 2 видно, что, когда средний размер частиц наполнителя составляет 30 мкм, величина $T_{\text{пр}}$ уменьшается пропорционально введенному количеству SiO_2 (кр. 3). В данном случае в ходе фронтальной полимеризации взаимодействие между макромолекулами ПММА и поверхностью зерен SiO_2 имеет чисто физическую природу.

Необходимо отметить, что увеличение добавок SiO_2 выше предельных значений, (45, 40 и 30%) отмеченных на кр. 1-3 рис. 2, приводит к вырождению фронтальных режимов.

Интересно, что зависимость скорости фронта (u) от количества добавленного SiO_2 меняется аналогично поведению предельной температуры тепловых волн. Действительно, как видно из рис. 3, при добавлении в реакционную среду наноразмерного SiO_2 (кр.1) величина u вначале практически меняется незначительно и лишь после 30-35% наполнения начинает уменьшаться достаточно интенсивно. Тогда как добавки SiO_2 со средними размерами частиц 0.6 и 30 мкм приводят к уменьшению величины u начиная с малых количеств наполнителя (кр. 2,3). При этом в последнем случае (кр.3) скорость фронта уменьшается пропорционально количеству добавок SiO_2 .

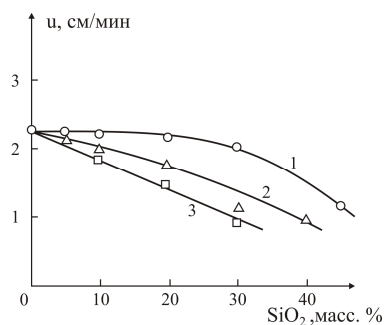


Рис. 3. Зависимость скорости распространения фронта от количества добавок SiO₂.
Размер частиц: 10 нм - 1; 0.6 мкм - 2; 30 мкм - 3.

Теплофизические характеристики образцов нанокомпозитов

Неаддитивное изменение относительной теплоемкости нанокомпозитов с ПММ-вым связующим, как уже было отмечено, являлось результатом [9,10,17-19] формирования ТАФ полимера на поверхности наночастиц SiO₂, лапонита и др. При этом формирование ТАФ было объяснено достаточно сильным взаимодействием поверхности наночастиц с макромолекулами связующего. Возникает естественный вопрос – является ли формирование ТАФ результатом высокой поверхностной энергии натяжения наночастиц или ТАФ может образоваться и на поверхности частиц (например SiO₂), существенно превышающих (~ 10-100 раз) наноразмерность? Для ответа на поставленный вопрос синтезированные полимерные композиты с добавками SiO₂ со средним размером частиц 10 нм, 0.6 мкм и 30 мкм были использованы для исследования теплофизических свойств.

На рис. 4 представлено изменение относительной теплоемкости композитов в зависимости от количества введенного наполнителя. Как видно (кр.3, рис. 4), при введении в систему SiO₂ со средним размером частиц 30 мкм относительная теплоемкость подчиняется закону аддитивности, т.е.

$$\Delta C_p = \frac{m_1 C_p + m_2 C_p}{m_1 + m_2} - C_{p \text{ обр.}}$$

Здесь $\Delta C_{p \text{ полим.}} = C_{p \text{ полим.}}$, $\Delta C_{p \text{ нап.}} = C_{p \text{ нап.}}$, $C_{p \text{ полим.}}$, $C_{p \text{ нап.}}$ – теплоемкости полимера и наполнителя, а m_1 , m_2 – их количества, соответственно. Этот факт свидетельствует о том, что в данном случае на границе раздела фаз не формируется ТАФ, и взаимодействие между поверхностью наполнителя и макромолекулами полиметилметакрилата, в лучшем случае, имеет чисто физическую природу.

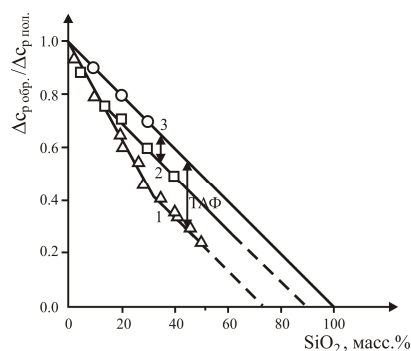


Рис. 4. Зависимость величины $\Delta C_{p\text{обр.}}/\Delta C_{p\text{пол.}}$ от количества введенного в полимеризационную среду SiO_2 . Размеры частиц: 1-10 нм; 2- 0.6 мкм; 3-30 мкм.

Уменьшение размеров наполнителя до 0.6 мкм приводит к изменению формы зависимости величины $\Delta C_{p\text{обр.}}/\Delta C_{p\text{пол.}}$ от количества наполнителя (кр. 2, рис. 4). В этом случае отношение $\Delta C_{p\text{обр.}}/\Delta C_{p\text{пол.}}$ уменьшается быстрее по сравнению с зависимостью кр.1 и лишь при степенях наполнения 15-20 масс. % и выше меняется параллельно прямой 1. Использование наночастиц (10 нм) приводит к более резкой зависимости величины $\Delta C_{p\text{обр.}}/\Delta C_{p\text{пол.}}$ от добавленных количеств наночастиц (кр.3). Здесь участок параллельного изменения относительной теплоемкости с прямой 1 наступает при сравнительно высоких степенях наполнения (30-35%). Форма зависимостей для последних двух случаев (кр.2,3) свидетельствует о достаточно сильном взаимодействии макромолекул полимерного связующего с поверхностью наночастиц. При этом меньшее отклонение для частиц со средними размерами 0.6 мкм связано с малым содержанием наноразмерной фракции SiO_2 в исходном порошке.

По расстоянию между прямыми 1, 2 и 1, 3 можно определить [19,20] зависимость радиуса величины ТАФ от степени наполнения. Полученные результаты представлены на рис. 5, где кр. 1 соответствует нанодобавкам SiO_2 (10 нм), а кр. 2 – нанодобавкам SiO_2 (0.6 мкм).

В работах [3,4] нами было показано, что для нанокомпозитов ПММА/ SiO_2 , полученных разными способами (эмульсионная и микроэмульсионная полимеризации из растворов ПММА с добавками SiO_2 – 10 нм), величина ТАФ составляет 2 нм. Большее значение величины ТАФ для нанокомпозитов ПММА/ SiO_2 , полученных фронтальной полимеризацией, свидетельствует о том, что под воздействием тепловой волны происходит частичная деагломерация агломерированных частиц, находящихся перед фронтом реакции. На основе данных рис. 4 были рассчитаны [19,20] зависимости величины ТАФ от степени наполнения (рис.5). Действительно, как видно из рис. 5, в случае наночастиц SiO_2 со средними размерами 10 нм (кр.1) предельное значение величины ТАФ составляет 2.4 нм, тогда как для частиц 0.6 мкм – 1 нм (кр.2).

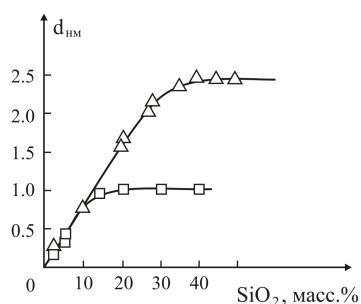


Рис.5. Зависимость величины ТАФ от степени наполнения SiO₂, Размер частиц: 10 нм - 1; 0.6 мкм - 2.

Необходимо отметить, что параллельный участок между кр. 1, 2 и 3, как уже было отмечено, связан с агломерацией наночастиц. Укрупнение частиц приводит к потере присущей наноразмерности энергии поверхностного натяжения и тем самым к нивелированию взаимодействия макромолекул связующего с их поверхностью. Сделанное предположение было проверено исследованием на трансмиссионном (рис.6 а,б) и сканирующем (рис. 6 в) электронных микроскопах образцов нанокомпозитов с разным содержанием SiO₂ (10 нм). Результаты представлены на рис. 6. Действительно, как видно (рис. 6а), до степеней наполнения 30-35% наночастицы SiO₂ равномерно распределены в полимерной матрице. Увеличение количества нанонаполнителя до 40% (рис. 6б) приводит к их агломерации, а дальнейшее увеличение их количества (50%) (рис. 6в) существенно влияет на размеры агломерированных частиц.

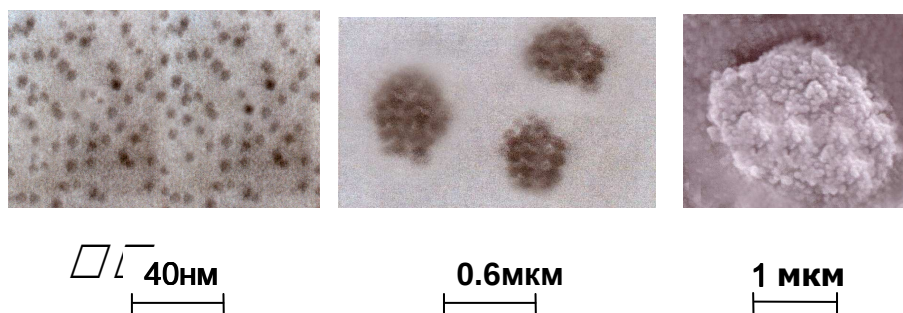


Рис. 6. Трансмиссионный (а,б) и сканирующий(в) электронно-микроскопические микрофотографии. Равномерное распределение наночастиц SiO₂ (а) и их агломерация(б,в) в полимерной матрице.

Образцы нанокомпозитов, полученных фронтальной полимеризацией, исследовались на предмет влияния количества наночастиц SiO₂ на температуру стеклования (Т_{ст.}). Как и следовало ожидать, с увеличением количества введенного в полимерную матрицу SiO₂ температура стеклования (рис. 7) возрастает (6-7°), а при степенях наполнения выше 40% величина Т_{ст.} уже не зависит от количества SiO₂.

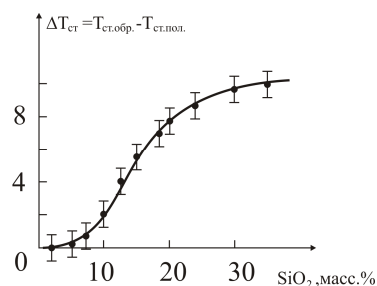


Рис. 7. Изменение температуры стеклования нанокомпозитов с ПММА связующим в зависимости от количества наноразмерного SiO₂.

Характер изменения величины $T_{ст}$ от количества SiO₂ также подтверждает предположение о том, что при определенных размерах агломерированных частиц прочное взаимодействие между макромолекулами ПММ и их поверхностью не наблюдается.

Таким образом, анализ структуры температурных профилей, предельных температур разогрева, скорости фронта, а также теплофизических характеристик образцов композитов, полученных фронтальной полимеризацией метилметакрилата в присутствии разных количеств и размеров SiO₂, показал следующее.

Фронтальная полимеризация способствует фиксации исходного распределения наночастиц в уже полученном полимерном композите и является позитивным фактором с точки зрения деагломерации агломерированных наночастиц.

В ходе фронтальной полимеризации, в силу вышесказанного, наблюдается достаточно сильное взаимодействие макромолекул полиметилметакрилата с поверхностью наночастиц. В результате на границе раздела фаз формируется ТАФ, приводящая к достаточно сильному изменению относительной теплоемкости и температуры стеклования нанокомпозитов в зависимости от степени наполнения.

Работа выполнена в рамках программы BRAU 01-05. Авторы выражают благодарность CRDF, NFSAT, Министерству образования и науки РА и ГИУА.

**ՊՈԼԻՄԵԹԻԼՄԵԹԱԿՐԻԼԱՏ/ SiO₂ ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐ ԵՎ ՆՐԱՆՑ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

**Ա. Հ. ՏՈՆՈՅԱՆ, Ն.Ն. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ, Ա. Գ. ՔԵԹՅԱՆ,
ՔՐԻՍՏՕՖ ՇԻԿ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է տարբեր քանակի և չափսերի (10 նմ, 0,6 մկմ և 30 մկմ) փոշենման SiO₂ հատիկների ազդեցությունը մեթիլմեթակրիլատի ոչ իզոթերմիկ պոլիմերացման մակրոկինետիկական օրինաչափությունների, ինչպես նաև ստացված նանոկոմպոզիտների ջերմաֆիզիկական հատկությունների վրա: Ցույց է տրվել, որ SiO₂ նանոհավելյարների չափսերը էական ազդեցություն են ունենում ինչպես ոչ իզոթերմիկ պոլիմերացման ջերմային ռեժիմների, այնպես էլ սինթեզված պոլիմեթիլմեթակրիլատ/ SiO₂ կոմպոզիտների վրա:

**POLYMETHYLMETHACRYLATE/SiO₂ NANO-COMPOSITES -
SYNTHESIS AND PROPERTIES**

**A. O. TONoyAN¹, N. N. KIRAKOSYAN¹, A. G. KETYAN¹,
KRISTOPH SHICKH² and S. P. DAVTYAN¹**

¹ State Engineering University of Armenia
105 Teryan Str., Yerevan, 0009, Armenia
e – mail: davtyans@seua.am

² University of Rostock, Institute of Physics,
Universitätsplatz 3, Rostock, 18051, Germany
e – mail: Cristoph.schick@pysik.uni – rostock.de

Influence of different quantities and different sizes (10nm, 0,6μm and 30μm) of SiO₂ particles of nano-additives on macro-kinetic laws for non-isothermal polymerization of methylmethacrylate and on thermo-physical properties of obtained nano-composites are investigated. It is shown, that the sizes of SiO₂ nano-additives have essential impact both on thermal modes and on properties of synthesized polymethylmethacrylate/SiO₂ composites.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Тоноян А.О., Багдасарян А.Э., Манукян Л.С., Киракосян Н.Н., Давтян С.П.* // Известия НАН РА и ГИУА, Сер. ТН, 2003, т.56, №2, с.20.
- [2] *Kalogeras I.M., Neagu N.R.* // Eur. Phys. J. E, 2004, v.14, p.193.
- [3] *Sargsyan A.G., Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Schick C.* // NATAS 2006, Bowling Green, CO, USA, p.102.
- [4] *Sargsyan A.G., Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Schick C.* // Europ. Polym. J., 2007, №8, p.3113.
- [5] *Tabtiang A., Lumlong S., Venables R.A.* // Europ. Polym. J., 2000, v.36, N12, p.2559.
- [6] *Bershtein V.A., Egorova L.M., Yakushev P.N., Pissis P., Sysel P., Bokobza L.* // J. Polym. Sci., B: Polym. Phys., 2002, v.40, p.1056.
- [7] *Fragiadakis D., Pissis P., Bokobza L.* // Polymer, 2005, v.46, p.6001.
- [8] *Xia H., Song M.* // Thermochim. Acta, 2005, v.429, p.1.
- [9] *Dobbertin J., Hensel A., Schick C.* // J. Therm. Anal., 1996, v.47, №4, p.1027.

- [10] *Schick C.* // J. Therm. Anal., 1997, v.49, №1, p.499.
- [11] *Amerio E., Sangermano M., Malucelli G., Priola A., Voit B.* // Polymer, 2005, v.46, p.11241.
- [12] *Masere J., Pojman J.A.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1998, v.94, N7, p.919.
- [13] *Davtyan D.S., Bagdasaryan A.E., Tonoyan A.O., Karapetyan Z.A., Davtyan S.P.* // Polymer Sci, 2000A, v.42, №11, p.1197.
- [14] *Тоноян А.О., Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // ВМС, 1974, т.А16 , с.1005.
- [15] *Жирков П.В., Вольфсон С.А., Давтян С.П.* // Успехи химии, 1984, №2, с.251.
- [16] *Хачатрян А.Р., Тоноян А.О., Давтян Д.С., Вольперт В.А., Давтян С.П.* // Арм. хим. ж., 1996, т. 49, №4, с.39.
- [17] *Schick C., Wurm A., Mohammed A.* // Colloid Polym. Sci., 2001, v.279, p.800.
- [18] *Wunderlich B.* // Progr.Polym. Sci., 2003, v.28, p.383.
- [19] *Privalko V.P., Lipatov Y.S., Kercha Y.Y.* // Polymer Sci. U.S.S.R., 1970. v.12, №6, p.1520.
- [20] *Lipatov Y.S., Privalko V.P.* // Polymer Sci. U.S.S.R., 1972. v.14, №7, p.1843.