

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 63, №2, 2010 Химический журнал Армении

УДК 541:127+64:547.39

**НАНОКОМПОЗИТЫ ПОЛИАКРИЛАМИД/БЕНТОНИТ,
ПОЛИАКРИЛАМИД/ДИАТОМИТ, ПОЛУЧЕННЫЕ
ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ**

**А. О. ТОНОЯН, А. Г. КЕТЯН, А. О. ЗАКАРЯН, А. А. СУКИАСЯН,
Ж. К. СУКИАСЯН и С. П. ДАВТЯН**

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

Поступило 2 XII 2009

Исследована фронтальная полимеризация акриламида в присутствии различных количеств бентонита, диатомита и мелкодисперсного мела. Определена область устойчивых фронтальных режимов для ниспускающихся и поднимающихся тепловых полимеризационных волн. Изучено влияние концентрации инициаторов (перекись бензоила, азоизобутиронитрил) и степени наполнения на скорость фронта.

Рис. 12, библи. ссылок 29.

В литературе достаточно много работ [1-16], посвященных исследованию влияния различных кинетических факторов на скорость распространения фронта полимеризации [1-10], глубину превращения [1,4,6,11,12], молекулярно-массовые характеристики [13-16] образующихся полимеров. Однако большинство из указанных работ относится к фронтальной полимеризации жидких мономеров [1,4-8], для которых может наблюдаться как гравитационный конвективный массоперенос [8,14,17], так и естественная конвекция [18], при распространении фронта реакции вертикально сверху вниз или наоборот. Необходимо отметить, что аналогичных исследований для кристаллических мономеров крайне мало [9,19], несмотря на то, что этот класс мономеров представляет большой интерес как с научной, так и практической точки зрения. Ранее на примере акриламида (ААм) и комплексов акриламида с нитратами переходных металлов [9] нами были изучены и объяснены некоторые особенности фронтальной полимеризации твердофазных кристаллических мономеров. В частности, было показано, что разность скоростей распространения ниспускающихся и поднимающихся тепловых волн при фронтальной полимеризации ААм [19] обусловлена гравитационным конвективным массопереносом расплавленного полимера из зоны реакции в мономерную среду. Сле-

дует отметить, что в литературе нет сведений относительно исследований в области фронтальной полимеризации наполненных систем на основе твердофазных кристаллических мономеров. Представленная работа имеет своей целью по возможности восполнить этот пробел.

Экспериментальная часть

Акриламид и инициаторы радикальной полимеризации – перекись бензоила (ПБ) и азоизобутиронитрил (АИБН) марки Сигма-Алдридж, использовали без предварительной очистки.

Инициаторы полимеризации в определенных пропорциях вводили в акриламид (ААм) из растворов в ацетоне с последующим высушиванием образцов в вакуумном шкафу, при комнатной температуре до постоянного веса. Высушенный ААм с инициатором в определенных пропорциях смешивали с дисперсным наполнителем до получения однородной массы. Далее полученную массу малыми порциями вводили в цилиндрические стеклянные ампулы (с внутренним диаметром 5.0 мм) с последовательным их уплотнением. Плотность упаковки наполненных смесей ААм определяли гравиметрически, рассчитывая объем образца по высоте его столбика в ампуле известного диаметра. Фронтальную полимеризацию наполненных смесей ААм в зависимости от различных параметров изучали в вертикально установленных стеклянных ампулах. Методика проведения фронтальной полимеризации подробно описана в работе[9].

В качестве наполнителей для фронтальной полимеризации ААм использовали бентонит, диатомит, а в отдельных случаях – мелкодисперсный мел. Средние размеры использованных наполнителей (бентонит, диатомит и мел) составляли ~5 мкм. При этом бентонит имеет слоистую структуру, и по разным оценкам [20-22] толщина отдельных слоев составляет от 1 до 2 нм. Следует также отметить, что микропористость диатомита составляет 90-92% от общей его поверхности и имеет плотность 0.27-0.3 г/см³.

Обсуждение результатов

Влияние плотности наполненных смесей ААм на скорость фронтальной полимеризации

В условиях фронтальной полимеризации кристаллических мономеров (особенно для наполненных систем) формирование стационарных режимов тепловых полимеризационных волн достаточно сильно зависит от плотности исходной реакционной смеси [9]. Действительно, как видно из рис. 1, для смесей ААм с бентонитом (инициатор – ПБ в количестве 0.5 масс.% от ААм) при низких плотностях упаковки реагирующей смеси наблюдается вырождение и затухание фронтальных режимов (кр.1,2) как для поднимающихся, так и ниспускающихся тепловых волн.

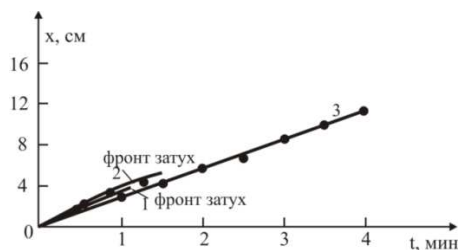


Рис. 1. Зависимость координаты фронта полимеризации для ниспускающих волн от времени для нанокомпозитов ААм-бентонит (содержание наполнителя 30 масс.%) при различных плотностях их упаковки ($\rho/\text{см}^3$): 0.76 (1); 0.90 (2); 1.10 (3). Инициатор – ПБ (0.5 масс.% от ААм).

Поэтому представляет практический интерес определение области существования устойчивых фронтальных режимов в зависимости от степени наполнения и плотности реагирующей реакционной смеси.

Влияние плотности упаковки реагирующей среды на массовую скорость распространения фронта полимеризации в зависимости от количества наполнителя представлено на рис. 2а,б.

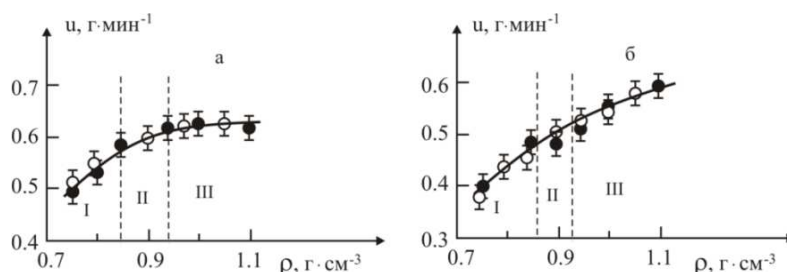


Рис. 2. Зависимость массовой скорости фронтальной полимеризации смесей ААм-бентонит от плотности их упаковки при распространении фронта сверху вниз (●) и наоборот (○). Содержание наполнителя – 20 (а) и 30 (б) масс. %. Инициатор полимеризации – ПБ (0.5 масс.% от ААм).

На кривых рис. 2а,б выделяются три области (I, II, III) тепловых режимов фронтальной полимеризации. В области I, которая соответствует плотностям упаковки ($0.7-0.85 \text{ г/см}^3$) исходной реакционной среды, не наблюдается формирование фронтальных режимов. В данном случае приложение высоких температур ($\sim 200^\circ\text{C}$ – иницирование) к торцу реакционных ампул приводит к формированию фронтального режима полимеризации в прилегающих слоях, а на расстоянии $\sim (1-4) \text{ см}$ происходит вырождение тепловой волны полимеризации. Затухание фронтальных режимов, по всей вероятности, обусловлено гравитационным конвективным массопереносом образовавшегося в зоне реакции полимера в мономерную среду [9,19].

При увеличении плотности упаковки исходной реакционной среды (область II) ($0.85 \leq \rho \leq 0.92 \text{ г/см}^3$) наблюдается формирование неустойчивых режимов фронтальной полимеризации с появлением колебательных и спиновых режимов тепловых полимеризационных волн. Поскольку неустойчивые режимы фронтальной полимеризации для кристаллических мономеров подробно изучены в работе [9], здесь они не представлены. Формирование и распространение устойчивых тепловых режимов фронтальной полимеризации осуществляется в

области III, которая соответствует плотностям упаковки исходной реагирующей среды $\rho \geq 0.92 \text{ г} \cdot \text{см}^3$.

Необходимо отметить, что аналогичные результаты получены и при исследовании фронтальной полимеризации ААм с добавками различных количеств диатомита. При этом границы, разделяющие области вырождения, неустойчивых и устойчивых стационарных фронтальных режимов, достаточно близки результатам, представленным на рис. 2, поэтому эти данные здесь не приводятся.

Дальнейшие исследования закономерностей фронтальной полимеризации ААм с различными наполнителями проводились в диапазоне плотностей $\rho \geq 0.92 \text{ г} \cdot \text{см}^3$, обеспечивающих устойчивые тепловые режимы распространения тепловых полимеризационных волн.

Температурные профили фронтальной полимеризации смесей Аам с бентонитом и диатомитом

Температурные профили фронтальной полимеризации ААм и его смесей с бентонитом (при различных содержаниях наполнителя в смесях) представлены на рис. 3.

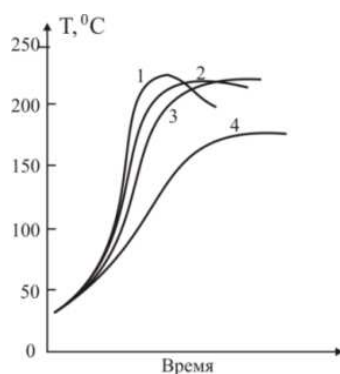


Рис. 3. Температурные профили фронтальной полимеризации ненаполненного ААм (1) и нанокомпозитов ААм–бентонит. Содержание наполнителя в смесях (масс. %): 20 (2); 30 (3) и 40 (4). Инициатор полимеризации – АИБН (0.5 масс.% от ААм).

Из кривых 1-4 рис. 3 видно, что температурные профили фронтальной полимеризации при различных степенях наполнения однотипны. Увеличение содержания бентонита в смесях с ААм, как и следовало ожидать, приводит к понижению максимальной температуры разогрева реакционной зоны. Однако необходимо специально отметить, что это снижение не пропорционально степени наполнения, а существенно меньше. Возможно, подобное явление связано со специфическими процессами, происходящими на границе раздела фаз ААм–бентонит. Дело в том, что бентонит имеет слоистую структуру, и в ходе полимеризации происходит расслоение [21,22], что содействует процессу экзотермического взаимодействия [23-25] макромолекул полиакриламида с поверхностью отдельных слоев бентонита.

В пользу этого предположения свидетельствует непропорциональное уменьшение предельной температуры тепловых полимеризационных волн от степени наполнения бентонитом.

Действительно, как видно из рис. 4, предельная температура разогрева в зоне реакции уменьшается значительно медленнее, чем можно было бы ожидать в случае добавок в ту же систему инертных наполнителей.

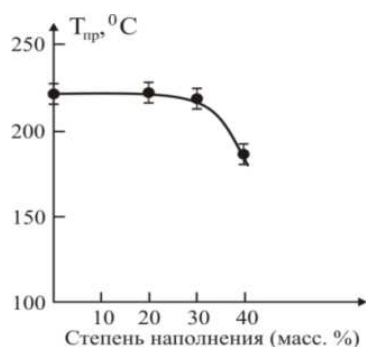


Рис. 4. Зависимость предельной температуры разогрева реакционной зоны от степени наполнения ААм бентонитом.

Необходимо специально отметить, что при фронтальной полимеризации акриламида до температур 100-120°C образуются только линейные макромолекулы [26], а процесс имидизации начинается при температурах >100-120°C и приводит к формированию полиамида, имеющего пространственно-сшитую сетчатую структуру.

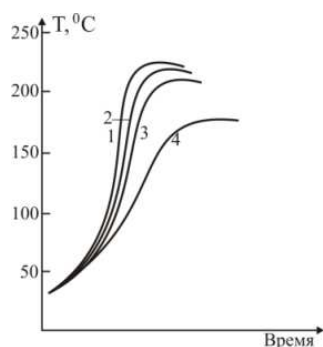


Рис. 5. Температурные профили фронтальной полимеризации ненаполненного ААм (1) и нанокомпозитов ААм–диатомит. Содержание наполнителя в смесях (масс.%): 0 (1); 20 (2); 30 (3); 40(4). Инициатор полимеризации – АИБН (0.5 масс.% от ААм).

Характер изменения температурных профилей фронтальной полимеризации ААм в присутствии разных количеств добавок диатомита (рис. 5) аналогичен данным, представленным на рис. 3, лишь с той разницей, что здесь предельная температура тепловых полимеризационных волн с увеличением количества наполнителя уменьшается в большей степени, чем в случае добавок бентонита (рис. 6).

Однако, как это видно из данных рис. 6, и в этом случае наблюдается неаддитивное уменьшение предельной температуры тепловых волн (рис. 6) от количества добавок диатомита.

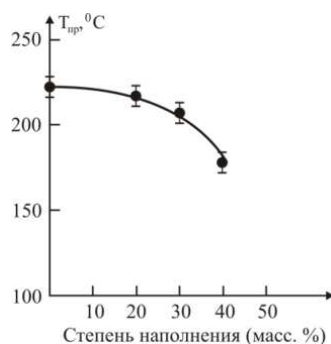


Рис. 6. Зависимость предельной температуры разогрева реакционной зоны от степени наполнения диатомитом.

Этот факт может явиться результатом интеркалирования макромолекул линейного полиакриламида в микро- и нанопоры наполнителя, приводящего к экзотермическому взаимодействию с их поверхностью.

Интересно, что изменение массовой скорости фронта от количества диатомита (рис. 7) имеет характер, аналогичный кривой рис. 6, что связано с действием предельной температуры разогрева тепловых волн на скорость распространения фронта полимеризации.

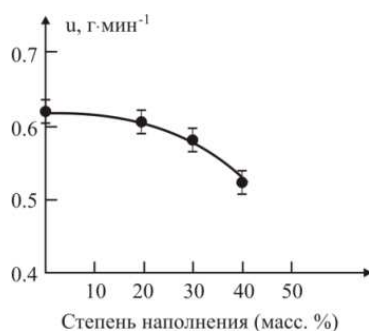


Рис. 7. Зависимость массовой скорости фронта от степени наполнения диатомитом.

Влияние природы и концентрации инициатора на скорость фронтальной полимеризации наполненных смесей ААм

Из теории фронтальной полимеризации известно [27-29], что скорость фронта зависит от начальной концентрации инициаторов по степенному закону, т.е. $u \sim I^n$. При этом по результатам численного счета [27] для величины n получено 0.40, а по результатам аналитических исследований [28] – 0.48. Однако еще в ранних экспериментальных работах [1] было показано, что при фронтальной полимеризации 3-(оксиэтилен)- γ , ω -диметакрилата (ОЭДМА) и метилметакрилата под высокими давлениями (до 5 КБр) величина n зависит от природы инициатора и мономера. Так, при фронтальной полимеризации ОЭДМА под действием пероксидов: дитретбутила(т-БП), бензоила(ПБ), дициклогексилпероксидикарбоната (ДЦПК), для величины n получены значения 0.22, 0.32, 0.34, соответственно, а для метилметакрилата (инициатор ПБ) – 0.36. Опираясь лишь на эти результаты, можно было бы предположить, что подобное изменение величины n обусловлено специфическим воздействием высоких давлений на эффективность инициирования, обрыва цепей и пр. Однако в дальнейшем при исследова-

нии [29] фронтальной полимеризации метакриловой кислоты и триэтиленгликольдиметакрилата (ТЭГДМ) без высоких давлений под действием АИБН перекисей: кумила (ПК), лаури- ла (ПЛ), т-БП и АИБН, ПБ, ЛП, для величины n получены 0.24, 0.25, 0.27, 0.26 и 0.2, 0.23, 0.31. Представляет интерес рассмотреть также данные по влиянию природы и концентрации инициатора на величину n для фронтальной радикальной полимеризации акриламида. Влияние концентрации ПБ и АИБН на скорость фронтальной полимеризации акриламида, полученное в работе [19], показывает, что при плотности упаковки 0.95-1.0 г·см³ исходной реакционной среды для ниспускающихся и поднимающихся волн полученная зависимость практически одинаковая и описывается выражением $u \sim I_0^{0.43 \pm 0.02}$. Таким образом, анализ представленных данных показывает, что при фронтальной полимеризации виниловых моно- меров порядок по инициатору зависит от природы инициатора, мономера, а также от агрегат- ного состояния (жидкое, кристаллическое) последнего. Подобная зависимость скорости фронта от начальной концентрации инициатора в рамках существующих представлений тео- рии фронтальной полимеризации и, тем более, теории радикальной полимеризации винило- вых мономеров, на сегодняшний день не имеет объяснений.

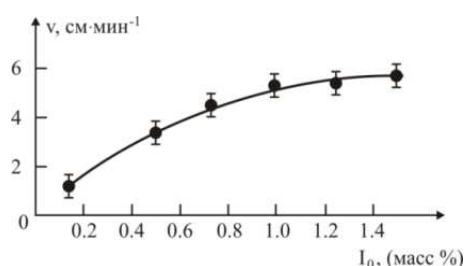


Рис. 8. Влияние концентрации инициатора (АИБН) на линей- ную скорость фронтальной полимеризации смеси ААм–бенто- нит. Содержание наполнителя в смеси 30%.

На фоне рассмотренных данных представляет интерес выяснить, сохраняются ли указан- ные закономерности при введении в ААм различных по природе наполнителей.

Зависимость линейной скорости фронтальной полимеризации ААм от концентрации инициатора представлена на рис. 8.

Из данных рис. 9 определен порядок скорости фронта от концентрации ПБ, что при сте- пени наполнения 30% составляет ~ 0.6 . Аналогичным образом определены порядки по ини- циатору (для ПБ и АИБН) при полимеризации смесей ААм с бентонитом от степени напол- нения, которые представлены на рис. 9 а,б, соответственно.

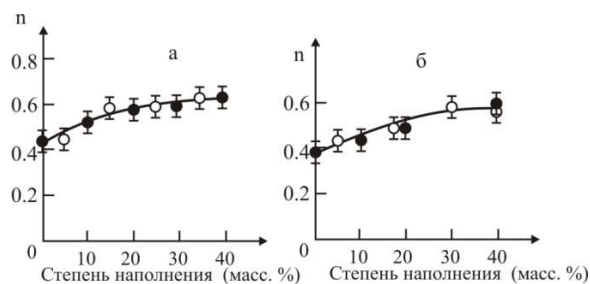


Рис. 9. Зависимость порядка по инициатору при фронтальной полимеризации смесей ААм–бентонит от степени их наполнения, для ниспускающихся (●) и поднимающихся (○) волн, при использовании в качестве инициаторов ПБ (а) и АИБН (б).

Полученные результаты свидетельствуют о сложном характере зависимости порядка по инициатору от состава смесей и типа инициатора. При этом, как видно из рис. 10, порядок не зависит от направления фронта, распространяющегося вертикально сверху вниз или наоборот. Для обоих инициаторов повышение количества наполнителя приводит к увеличению величины n . При этом в случае инициирования фронтальной полимеризации ПБ повышение степени наполнения приводит к возрастанию порядка по инициатору вплоть до 0.61 ± 0.02 , тогда как в случае АИБН порядок возрастает от 0.38 до 0.58 ± 0.02 . Наблюдаемое увеличение порядка по инициатору выше 0.5 с возрастанием степени наполнения, как уже было отмечено, обусловлено взаимодействием макромолекул полиакриламида с поверхностью отдельных слоев наполнителя и окклюзией активных центров полимеризации в приповерхностной зоне в процессе взаимодействия макромолекул связующего с поверхностью отдельных слоев бентонита.

Интересно, что при фронтальной полимеризации ААм с добавками диатомита получены следующие результаты: $n = 0.65 \pm 0.02$ для ПБ и $n = 0.6 \pm 0.02$ для АИБН, соответственно. Увеличение величины n в случае добавок диатомита может быть объяснено интеркалированием макромолекул полиакриламида в микро- и нанопоры диатомита и их взаимодействием с поверхностью пор с окклюзией активных центров в порах наполнителя.

Из полученных данных можно заключить, что для рассмотренных наполнителей обрыв растущих макрорадикалов осуществляется как по бимолекулярному, так и по мономолекулярному механизмам. Именно этот факт и является причиной заметного повышения порядка по инициатору в условиях фронтальной полимеризации ААм в присутствии бентонита и диатомита.

Для выяснения роли слоистой или пористой структуры наполнителей аналогичные исследования, с использованием тех же инициаторов полимеризации, были проведены и для смесей ААм–мелкодисперсный мел. Данные по влиянию степени наполнения на порядок по инициатору представлены на рис. 10.

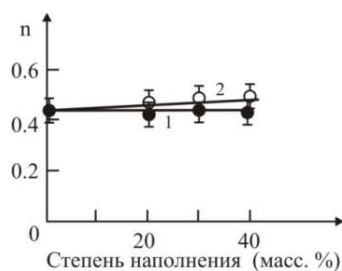


Рис. 10. Зависимость порядка по инициатору при фронтальной полимеризации смесей ААм–мел от степени их наполнения при использовании в качестве инициаторов ПБ (кр. 1) и АИБН (кр. 2).

Как и при фронтальной полимеризации ненаполненного ААм [19] порядки по ПБ и АИБН для ниспускающих и поднимающихся тепловых волн совпадают во всем исследованном диапазоне степеней наполнения, однако для каждого типа инициатора их абсолютные значения незначительно отличаются. При использовании в качестве инициатора ПБ зависимость скорости фронта полимеризации от начальной концентрации инициатора для композитов, наполненных мелом (содержание наполнителя – от 20 до 40 масс.%), описывается уравнением $u \sim I_0^{0.43 \pm 0.02}$. При использовании АИБН, по мере наполнения ААм мелом, порядок по инициатору возрастает до 0.48 (при степени наполнения 50 масс.%).

Различие в абсолютных значениях порядков по инициаторам для смесей, наполненных бентонитом, диатомитом и мелом, по всей вероятности, обусловлено как строением и структурой наполнителей, так и природой химических соединений на поверхностных слоях бентонита, диатомита и мелкодисперсного мела.

Интересно отметить, что при использовании других, более грубодисперсных, чем мел, наполнителей (вспученный перлит, хлористый калий) зависимость скорости фронта от концентрации ПБ и АИБН описывается закономерностями, полученными для мелкодисперсного мела.

Морфологические особенности полиакриламид/бентонит, диатомит нанокомпозитов

Текстуры образцов нанокомпозитов, полученных фронтальной полимеризацией акриламида добавками бентонита (20 масс.%) и диатомита (20 масс.%), представлены на рис. 11. Данные рис. 11а показывают, что в ходе фронтальной полимеризации наблюдается расслоение частиц бентонита, которые равномерно распределены по объему полимерного связующего. При этом, согласно рис. 11б, частицы добавленного диатомита также равномерно распределены в объеме полимерной матрицы.

В работе [25] нами было показано, что фронтальный режим способствует равномерному распределению нанодобавок в конечной полимерной матрице. Достаточно равномерное распределение как отдельных слоев бентонита, так и добавок диатомита также может быть объяснено фронтальным режимом полимеризации. В данном случае тепловая волна приводит к равномерному распределению частиц, а зона реакции – к их фиксации в уже полученном полимерном композите.

Как видно из рис. 11а, действительно, в ходе фронтальной полимеризации ААм наблюдается расслоение частиц бентонита, что, как уже было отмечено, связано с интеркалированием линейных макромолекул акриламида в межслоевое пространство с их дальнейшим расщеплением до отдельных слоев. Тогда как частицы диатомита сохраняют свою первоначальную форму в конечной полимерной матрице.

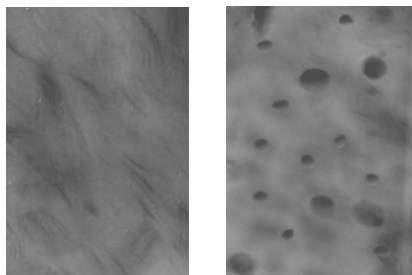
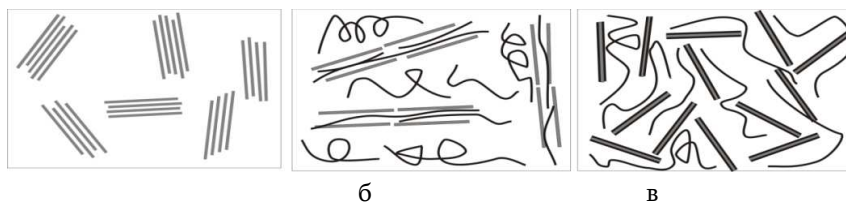


Рис. 11. ТЕМ ("ТЕCNAI 20") микрофотографии нанокомпозитов полиакриламид/бентонит (а) и полиакриламид/диатомит (б).

а б

Расслоение частиц бентонита (рис. 12 а,б) в ходе фронтальной полимеризации ААм, а также экзотермическое взаимодействие линейных макромолекул полиакриламида с поверхностью отдельных слоев (рис. 12 в) схематически может быть представлено следующим образом.



а б в

Рис. 12. Схематическое изображение процесса расслоения бентонита в ходе фронтальной полимеризации.

При этом необходимо добавить, что в процессе фронтальной полимеризации имеет место [23-25] достаточно сильное взаимодействие макромолекул линейного полиакриламида с поверхностью отдельных слоев бентонита. В результате на границе раздела фаз может формироваться твердая аморфная фракция [23-25] из линейных макромолекул полиакриламида, приводящая к заметному изменению относительной теплоемкости, температуры стеклования и динамических механических свойств нанокомпозитов в зависимости от степени наполнения.

**ՖՐՈՆՏԱԼ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՄԲ ՍՏԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻԱԿՐԻԼԱՄԻԴ/ԲԵՆՏՈՆԻՏ,
ՊՈԼԻԱԿՐԻԼԱՄԻԴ/ԴԻԱՏՈՄԻՏ ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐ**

**Ա. Հ. ՏՈՆՈՅԱՆ, Ա. Գ. ԶԵՏՅԱՆ, Հ. Հ. ԶԱԲԱՐՅԱՆ, Ա. Ա. ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ,
Ժ. Կ. ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է ակրիլամիդի ֆրոնտալ պոլիմերացումը տարբեր քանակությամբ բենտոնիտի, դիատոմիտի և մանրադիսպերս կավճի առկայությամբ: Որոշվել է կայուն ֆրոնտալ ռեժիմների մարզը՝ վայր իջնող և վեր բարձրացող ջերմային պոլիմերային ալիքների համար: Ուսումնասիրվել է հարուցիչների կոնցենտրացիայի (բենզոիլ պերօքսիդ, ազոբիզոբուտիրոնիտրիլ) և լցուման աստիճանի ազդեցությունը ֆրոնտի արագության վրա:

**POLYACRYLAMIDE/BENTONITE, POLYACRYLAMIDE/DIATOMITE
NANOCOMPOSITES OBTAINED VIA FRONTAL POLYMERIZATION**

**A. O. TONOVAN, A. G. KETVAN, H. H. ZAKARYAN, A. A. SUKIASYAN,
J. K. SUKIASYAN and S. P. DAVTYAN**

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

Frontal polymerization of acrylamide in the presence of bentonite, diatomite and fine-dispersed chalk different amounts is investigated. The stationary region of frontal regimes is determined for down and up propagating (descending and ascending) thermal polymerization waves. It is shown that in the interval of an initial reactionary mix packing density $0.7-0.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ the frontal regimes of polymerization are not established. Whereas in the interval $(0.85 \leq \rho \approx 0.92) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ frontal regimes have been determined but without steadiness of thermal waves propagation. It is important to note that at packing density of reactionary mix $\rho \geq 0.92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ steady and stationary frontal polymerization waves are observed.

Influence of monomer concentration and degree of additives on the front velocity and on the maximal temperature of self heating is studied.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чечило Н.М., Ениколопян Н.С. // ДАН, 1974, т.214, с.1131.
- [2] Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С. // ДАН, 1974, т.214, с.625.
- [3] Куварица Н.М., Тоноян А.О., Алексанян Г.Г., Прут Э.В., Давтян С.П. // ВМС, Сер. А, 1974, т.16, с.1005.
- [4] Давтян С.П., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // ДАН, 1977, т.232, с.379.
- [5] Давтян С.П., Жирков В.П., Вольфсон С.А. // Успехи химии, 1984, т.53, вып.2, с. 251.
- [6] Pojman J. A., Fortenberry D.I., Ilyashenko V.M. // International Journal of Self-propagating High-temperature Synthesis, 1997, v.6, p.355.
- [7] Chekanov Y.A., Pojman J.A. // J. of Applied Polymer Science, 2000, v.78, p.2398.
- [8] Davtyan D.S., Tonoyan A.O., Bagdasaryan A.E., Karapetyan Z.A., Davtyan S.P. // Chem. Phys. Reports, 2001, v.19, №9, p.1537.

- [9] *Davtyan S.P., Hambartsumyan A.F., Davtyan D.S., Tonoyan A.O., Hayrapetyan S., Bagyan S.H., Manukyan H.S.* // European polymer J., 2002, v.38, p.2423.
- [10] *Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Zakaryan H.H.* // Polymer, 2007, v.17, p.5146.
- [11] *Pojman J.A., Willis J., Fortenberry D., Ilyashenko V.M., Khan A.M.* // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1995, v.33, p.1201.
- [12] *Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Radugina A.A., Davtyan D.S., Abrosimov A. F., Savchenko V.I.* // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1999, v.41, p.138.
- [13] *Ениколопян Н.С., Кожушнер М.А., Ханукаев Б.Б.* // ДАН, 1974, т.217, с.625.
- [14] *Pojman J.A., Greven R., Khan A.M., West W.* // J. Chem., 1992, № 1,2, p.7466.
- [15] *Хачатрян А.Р., Тоноян А.О., Давтян Д.С., Вольперт В.А., Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 1996, т.49, № 4, с.39.
- [16] *Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Radugina A.A., Davtyan D.S., Savchenko V.I.* // Polymer Sci, Part A: Polym. Chem., 1999, v.41, № 2, p.147.
- [17] *Чечило Н.М., Ениколопян Н.С.* // ДАН, 1976, т.260, с.678.
- [18] *Давтян Д.С., Багдасарян А.Э., Тоноян А.О., Давтян С.П.* // Химическая физика, 2000, т.19, №9, с.100.
- [19] *Манукян Л.С., Айрапетян С.М., Тоноян А.О., Давтян С.П.* // Известия НАН РА и ГИУА, 2003, т.56, №1, с.52.
- [20] *Tran N.H., Wilson M.A., Milev A.S., Dennis G.R., Kannangara G.S., Lamb R.N.* // Science and Technology of Advanced Materials, 2006, v. 7, № 8, p. 786.
- [21] *Kell P., Akelah A., Moet A.* // J. Mater. Sci., 1994, v.29, p.2274.
- [22] *Чвалун С.Н.* // Полимерные нанокompозиты. Природа, 2000, т.7, с. 236.
- [23] *Sargsyan A.G., Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Schick C.* // European Polymer Journal, 2007, № 8, p.3113.
- [24] *Sargsyan A.G., Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Schick C.* // NATAS Notes, 2007, v.39, № 4, p.6.
- [25] *Давтян С.П., Берлин А.А., Тоноян А.О., Шик К., Раговина С.* // Российские нанотехнологии, 2009, т. 4, №7-8. с.489.
- [26] *Абрамова Л.И., Байбуртов Т.А., Григорян Э.П., Зильберман Е.Н., Куренков В.Ф., Мягченков В.Ф.* Полиакриламид. М., Химия, 1992.
- [27] *Алексанян Г.Г., Арутюнян Х.А., Боднева В.Л., Давтян С.П., Прут Э.В., Розенберг Б.А., Шкадинский К.Г., Ениколопян Н.С.* // ВМС, Сер.А, 1975, т.17, №4, с. 913.
- [28] *Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С.* // ФГВ, 1974, т.10, №1, с.22.
- [29] *Pojman J.A., Willis J., Fortenberry D., Ilyashenko V., Khan A.* // J. of Polymer Sci., Part A, 1995, v.33, p.64.