ՏԱՅԱՍՏԱՆԻ ՏԱՆՐԱՊԵՏՈԻԹՅԱՆ ԳԻՏՈԻԹՅՈԻՆՆԵՐԻ ԱՉԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

Гијшиџшնի քիմիшկшն հшնդես Химический журнал Армении **70**, №1-2, **2017** Chemical Journal of Armenia

ФРОНТАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

А. О. ТОНОЯН, А. Р. МИКАЕЛЯН и С. П. ДАВТЯН

Национальный политехнический университет Армении Армения, Ереван, 0009, ул. Теряна, 105 E-mail: atonoyan@mail.ru

Поступило 10 XI 2016

Исследовано влияние количеств одностенных углеродных нанотрубок на особенности фронтальной сополимеризации акриламида с метилметакрилатом. Показана возможность возникновения нелинейных явлений в виде периодических, спиновых и хаотических режимов. Предложен механизм регулирования процесса в режиме фронтальной полимеризации и сохранения линейности распространения тепловой волны фронта с формированием стационарных режимов. Изучены физико-механические, динамические-механические и термохимические свойства полученных полимерных нанокомпозитов в зависимости от количеств наполнителя и тепловых режимов фронтальной полимеризации. Показано, что синтез нанокомпозитов в режиме фронтальной полимеризации под влиянием тепловых волн приводит к интеркаляции полимерных макромолекул в объем нанотрубки.

Рис. 6, табл. 1, библ. ссылок 23.

Плохая совместимость углеродных нанотрубок со многими полимерными связующими, органическими и водными растворами существенно ограничивает их применение в качестве нанонаполнителей. В литературе достаточно работ (см., например, [1-3] и цитированную там литературу), посвященных исследованию возможностей существенного увеличения взаимодействия поверхности одностенных (ОСУНТ) и многостенных (МСУНТ) углеродных нанотрубок с полимерными макромолекулами.

Высокие физико-механические показатели (разрывная прочность ~100 ГПа, модуль упругости ~1000 ГПа и удлинение до ~0.4%) позволяют использовать углеродные нанотрубки в качестве добавок в полимерную матрицу, что является хорошей предпосылкой для регулирования свойств самих нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки. Одна-

265

ко, как отмечено в работе [4], и как показывает анализ работ [5-11], данные по физико-механическим свойствам нанокомпозитов на основе углеродных нанотрубок являются противоречивыми. По всей вероятности, подобное положение дел, в первую очередь, связано с неоднородным распределением нанотрубок в объеме полимера. Немаловажными факторами являются также способы получения нанокомпозитов [4,11], влияющие на морфологию макромолекул связующего непосредственно на поверхности раздела фаз нанотрубка-полимерная матрица. Достоверное восприятие результатов многих работ осложняется еще и тем, что в них часто не приводятся данные по тепловым и температурным режимам синтеза нанокомпозитов. Следовательно, развитие новых методов синтеза полимерных нанокомпозитов, обеспечивающих равномерное распределение углеродных нанотрубок по объему связующего, а также повышение надежности и воспроизводимости процесса их получения, является актуальной задачей для получения наноматериалов полимер/углеродные нанотрубки.

Цель данной работы — методом фронтальной сополимеризации акриламида (ААМ) с метилметакрилатом (ММА) в присутствии ОСУНТ синтезировать нанокомпозиты с их равномерным распределением в полимерной матрице, исследовать их физико-механические, динамические-механические, теплохимические и электропроводящие свойства, а также с учетом прямой зависимости свойств полученных нанокомпозитов от возможности установления стационарного распространения тепловой волны фронтального процесса определить границы устойчивых фронтальных режимов в зависимости от степени наполнения нанотрубками. Интересно также выяснить геометрические формы и строение нелинейных структур, образующихся в результате нестационарного распространения полимеризационного фронта.

Экспериментальная часть

В качестве сомономеров использовали AAM, MMA фирмы Sigma Aldrich.

ММА очищали по методике [10]. ААМ очищали двухкратной перекристаллизацией из насыщенных растворов этилового спирта.

Инициатор сополимеризации — дициклогексилпероксидикарбонат (ДЦПК), использовали после двухкратной перекристаллизации из этилового спирта и сушки в вакуумном шкафу при комнатной температуре до постоянного веса.

В качестве нанонаполнителей процесса сополимеризации использовали ОСУНТ (фирма Sigma Aldrich) и нанопорошок алюминия с размерами частиц 40 *нм* (фирма Sigma Aldrich).

Для фронтальной сополимеризации ААМ с MMA в присутствии ОСУНТ исходные смеси готовили следующим способом. Вначале порошкообразный ААМ тщательно перемешивали с необходимым количеством нанотрубок, далее к изготовленной смеси добавляли 20% (от массы ААМ) ММА с инициатором. Концентрация ДЦПК во всех опытах составляла 2 масс.% от количеств сомономеров. Тщательно перемешивали, затем исходную смесь малыми порциями помещали в реакционные стеклянные ампулы и равномерно уплотняли [10]. Далее проводили фронтальную сополимеризацию ААМ с ММА с добавками соответствующих количеств нанотрубок по методике, описанной нами в [10]. Реакцию проводили в вертикально установленных стеклянных ампулах диаметром 5 мм, длиной 100 мм. Фронт полимеризации инициировали с верхней части реакционных ампул приложением горячей (~200°C) металлической поверхности к торцевой части реакционных ампул [11,12]. Температурные профили фронтальной сополимеризации определяли по показаниям медь-константановых термопар. Спаи термопар располагались в серединной части ампул. А скорость распространения фронта определяли визуально по зависимости координаты фронта от времени.

Физико-механические (в условиях растяжения) и динамические-механические свойства образцов нанокомпозитов определяли на приборе "Diamond DSA" фирмы Perkin-Elmer.

Термоокислительную деструкцию полимерных связующих исследовали дериватографическим методом на приборе фирмы МОМ при скорости нагрева 3.2 *г/мин*.

Электропроводящие свойства нанокомпозитных образцов (сечение 0.2 *см*², длина 1 *см*) определяли импеданными измерениями (частота 1000 *Гц*, амплитуда 5 *мВ*) на приборе "Electrochemical workstation CHI 660D".

Влияние количества ОСУНТ на особенности фронтальной сополимеризации. На рис. 1 представлены данные по влиянию количеств ОСУНТ на температурные профили (рис. 1 а) и скорость распространения (рис. 1б) сополимеризационного фронта ААМ с ММА.



Рис.1. Влияние количеств ОСУНТ на характер изменения температурных профилей (а) и на скорость фронта (б). Соотношение сомономеров ААМ:ММА= 80:20, количество ОСУНТ (% от массы сомономеров): 1 – 5, 2 – 10, 3 – 15 и 4 – 20. Сравнение данных рис. 1 а, б с аналогичными результатами, полученными в работе [12], показывает их достаточно сильное отличие. В данном случае предельная температура (рис. 1а) тепловых волн и скорость сополимеризационного фронта (рис. 1б) уменьшаются практически синхронно с добавками нанотрубок. При этом, как видно из рис. 1а, структура температурных профилей также меняется.

Наблюдаемые изменения характерных величин фронтальной сополимеризации ААМ с ММА могут быть объяснены двумя факторами. С одной стороны, это совместное действие количеств нанонаполнителя и интенсивности теплопотерь из зоны реакции в окружающую среду на тепловые режимы фронтальной сополимеризации. А с другой – отсутствие химического взаимодействия макромолекул связующего с внешней и внутренней поверхностями ОСУНТ. В пользу первого фактора свидетельствует как достаточно сильное уменьшение предельных температур (рис. 1а) тепловых волн, так и данные по влиянию количеств нанотрубок на стационарное состояние фронтальных режимов и их устойчивость. Действительно, как видно из данных рис. 1б, в зависимости от количеств добавок ОСУНТ наблюдаются три области разнохарактерного изменения скорости сополимеризационного фронта. Область I (количество нанодобавок до 20%) соответствует стационарным устойчивым состояниям тепловых сополимеризационных волн. В области II (количество нанотрубок от 20 до 25%) с увеличением количеств ОСУНТ скорость фронта достаточно резко падает, происходит потеря устойчивости фронтальных режимов. А в области III при количествах нанотрубок выше ~25-26% режимы фронтальной сополимеризации не существуют. Рассмотрим более подробно неустойчивые фронтальные режимы в области II.

Известно [13-15], что потеря устойчивости фронтальных режимов, как правило, сопровождается появлением колебательных, периодических, одно-, двух-, трех- и многозаходных спиновых режимов. При этом на поверхностях заполимеризованных образцов [16-18] обнаружены спиралевидные углубления, характерные для неустойчивых режимов фронтальной полимеризации.

В данном случае, как это видно из данных рис. 16 и рис. 2 (образцы 1-6), при добавках нанотрубок в количестве 20% и выше наблюдается потеря устойчивости сополимеризационных тепловых волн. Действительно, при наполнении полимеризующейся среды нанотрубками вплоть до 19% фронтальные режимы являются устойчивыми, а образцы имеют гладкую черную поверхность. На рис. 2 для примера (образец 1) представлена фотография одного из образцов нанокомпозитов с 15% наполнением.



Рис. 2. Образцы сополимерных нанокомпозитов, полученных в условиях фронтальной сополимеризации ААМ с ММА. Степень наполнения (массовых % от количеств ААМ и ММА) 15–1, 20–2, 22–3, 23–4, 24–5, 25–6. Стационарный устойчивый 1 и неустойчивые режимы: периодический – 2, однозаходный – 3, двухзаходный – 4, трехзаходный – 5, спиновый, хаотический – 6.

Потеря устойчивости (рис. 2) сопровождается формированием периодических (образец 2), одно- (образец 3), двух- (образец 4), трехзаходных спиновых (образец 5) и хаотических (образец 6) режимов. Формирование указанных нелинейных явлений проявляется в виде белых окрасок на фоне гладких поверхностей полученных образцов.

Для выявления последовательности появления неустойчивых режимов при наполнениях 20% и более количество добавок ОСУНТ увеличивали малыми порциями, т.е. по 1% от общей массы сомономеров.

Для процессов фронтальной сополимеризации ААМ с ММА в присутствии ОСУНТ потеря устойчивости стационарных тепловых волн начинается с появлением периодических режимов (рис. 2, обр.2). Периодические режимы фронтальной сополимеризации характеризуются колебанием [17-19] скорости фронта около своего стационарного значения (рис. 3).



Рис. 3. Колебательный режим фронтальной сополимеризации.

Представляет интерес исследование механизма формирования периодических режимов и геометрической формы фронта. С этой целью полимеризацию останавливали замораживанием реакционных ампул жидким азотом через наперед заданные интервалы времени (точки, указанные на рис. 3 цифрами 1, 2, 3 и 4), соответствующие половине периода колебания скорости фронта. Затем, после самостоятельного разогрева реакционных ампул до комнатных температур, без повреждения образцов удаляли стеклянный корпус и полученные образцы фотографировали (рис. 4).



Рис. 4. Изменение геометрической формы фронта от времени. Время: с (начало отсчета соответствует точке 1 на рис. 3) 0 – 1, 20 – 2, 40 – 3 и 50 – 4.

Из рис. 4, 1 видно, что в точке 1 (рис. 3) форма фронта является плоской, затем происходит его искривление (рис. 4, 2) с появлением «языка» (точка 2 на рис. 3). В дальнейшем (рис. 4, 3) образованный «язык» удлиняется (точка 3 на рис. 3), а в точке 4 (рис. 3) форма фронта снова становится плоской (рис. 4, 4). Представленная на рис. 4 динамика изменения геометрической формы фронта связана с теплопотерями из зоны реакции в окружающую среду и с действием добавок инертных ОСУНТ на разогрев реакционной смеси (рис. 1а). Здесь, по всей вероятности, в момент максимального искривления геометрической формы фронта (что соответствует минимальной температуре в зоне реакции) возникает очаг, который замыкается на себе. Или же, по аналогии с результатами работ [20,21], тепловая волна распространяется не только в осевом, но и в радиальном направлениях реакционных ампул. Оба рассмотренных механизма могут привести к выравниванию формы фронта и соответственно к повышению температуры в зоне реакции. Поэтому как температура, так и скорости тепловых сополимеризационных волн (рис. 3) имеют максимальные значения для плоских (рис. 4, 1 и 4, 4) и, наоборот, минимальные (рис. 3) для наиболее искривленных (рис. 4, 3) форм фронта.

Дальнейшее увеличение количеств нанотрубок вначале приводит к формированию однозаходных (рис. 2; 2,3), затем двухзаходных (рис. 2, 4), многозаходных (рис. 2, 5) спиновых и в самом конце хаотических (рис. 2, 6) режимов [22,23].

Следует отметить, что при добавках нанотрубок выше 26% наблюдается вырождение сополимеризационных фронтальных режимов ААМ с MMA (рис. 1 б, область III).

Отметим, что в условиях фронтальной полимеризации ММА [12] или при фронтальной сополимеризации ААМ с ММА [18] (в присутствии сферических наночастиц SiO₂ и TiO₂) потеря устойчивости стационарных фронтальных режимов наблюдается при степенях наполнения 25-30%. Подобное явление [17] объяснено наличием в реакционной среде дополнительного источника тепловыделения за счет экзотермического взаимодействия макромолекул связующего с поверхностью наночастиц.

Физико-механические, динамические-механические и термохимические свойства сополимерных нанокомпозитов. Влияние степени наполнения на разрывную прочность (σ), модуль упругости (Е) и удлинение (ϵ) представлены в таблице. Повышение в нанокомпозитах количеств добавок ОСУНТ приводит к увеличению величины σ , Е и уменьшению деформируемости образцов. При этом 20% наполнение приводит к возрастанию предельной разрывной прочности на ~30%, модуля упругости ~20%, а деформируемость уменьшается на ~50%.

Таблица

ОСУНТ, % от массы связующего	<i>σ, МПа,</i> кгс/мм ²	Е, <i>МПа,</i> кгс/мм ²	ε, %
0	84±5	136 ± 7	40
5	93 ± 5	140 ± 7	36
10	105 ± 5	150 ± 8	25
20	111 ± 5	170 ± 8	20

Влияние количества добавок ОСУНТ на величины σ, Е и ε

Характер изменения динамического модуля (Е') и тангенса угла механических потерь (tgδ) для сополимерных нанокомпозитов, содержащих разное количество ОСУНТ, приведен на рис. 5 а и б.



Рис. 5. Изменение динамического модуля (а) и тангенса угла механических потерь (б) от температуры при различных степенях наполнения. Степень наполнения соответствует данным рис. 1.

Как и следовало ожидать (рис. 5 а), значения величины *E*' при одинаковых степенях наполнения остаются постоянными и лишь при достижении температур ~220°С происходит их уменьшение.

Очевидно, что подобное изменение динамического модуля связано с возрастанием подвижности макромолекул или отдельных фрагментов сополимерного связующего при температурах расстеклования. С увеличением количеств нанотрубок наблюдается возрастание значений величины Е' (кр. 1-4, рис. 5 а). Наблюдаемое возрастание величины Е' от количеств нанотрубок, по всей вероятности, является следствием интеркаляции сополимерных макромолекул или их фрагментов во внутреннюю поверхность нанотрубок.

Характер изменения тангенса угла механических потерь (кр. 1-4, рис. 5б) от количеств нанотрубок имеет несколько необычную форму. Здесь в области температур выше 200°С, соответствующих расстеклованию образцов нанокомпозитных сополимеров, наблюдаются два перехода. Вначале наблюдаются достаточно интенсивный первичный (расстеклование), а затем вторичный переходы. При этом интенсивность вторичного перехода возрастает (рис. 5б, кр. 2 -4) с увеличением количеств ОСУНТ. Этот факт, т.е. возрастание интенсивности вторичного перехода с увеличением количеств нанотрубок, подтверждает предположение о том, что имеет место интеркаляция отдельных элементов или макромолекул связующего во внутреннюю поверхность нанотрубок.

Кривые потери массы в зависимости от температуры при различных количествах ОСУНТ представлены на рис. 6, из которого видно, что потеря массы для чистого сополимера ААМ с ММА начинается при температуре ~ 300°С (кр. 1). Добавление ОСУНТ приводит к некоторому уменьшению начальной температуры термоокислительной деструкции и достаточно ощутимому изменению характера кривых потери массы.





Действительно, как видно из кр. 2 и 3 рис. 6, в области температур ~450-500°С появляется небольшое плато (кр. 2), и лишь после этого начинается вторая ступень потери массы. При этом с увеличением количеств ОСУНТ величина плато растет (кр. 2, 3).

Наблюдаемый двухступенчатый характер кривых потери массы нанокомпозитов, по всей вероятности, связан с интеркаляцией макромолекул сополимеров ААМ с ММА во внутреннюю поверхность ОСУНТ, что и в некоторой степени затормаживает процесс термоокислительной деструкции. Здесь остается непонятным тот факт, что увеличение количеств ОСУНТ приводит к некоторому уменьшению начала температуры термоокислительной деструкции нанокомпозитов. Образцы сополимерных нанокомпозитов, содержащих от 15 до 25% ОСУНТ, имеют практически нулевую электропроводность. Для получения электропроводящих нанокомпозитов в исходную реакционную смесь добавляли 5% (от массы сомономеров) нанопорошок алюминия. Оказалось, что сополимерные нанокомпозиты (содержащие 18-19% одностенных нанотрубок и 5% алюминиевых наночастиц), синтезированные фронтальной сополимеризацией ААМ с ММА, имеют незначительную электропроводность ~95.000 *Си*·*м*⁻¹ (*Si*·*m*⁻¹).

Таким образом, полученные в данной работе результаты показывают, что в процессе фронтальной сополимеризации ААМ с ММА в присутствии одностенных нанотрубок имеет место интеркаляция фрагментов или макромолекул связующего во внутреннюю поверхность нанотрубок, что приводит к повышению предела прочности, модуля упругости и снижению деформируемости нанокомпозитных образцов. При этом фронтальная сополимеризация ААМ с ММА в присутствии ~18% добавок одностенных нанотрубок и 5% наночастиц алюминия (по общей массе сомономеров) приводит к получению нанокомпозитов с незначительными токонесущими свойствами.

ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ԵՎ ՄԵԹԻԼՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ ՖՐՈՆՏԱԼ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈԻՄԸ ԱԾԽԱԾՆԱՅԻՆ ՆԱՆՈԽՈՂՈՎԱԿՆԵՐԻ ԱՌԿԱՅՈԻԹՅԱՄԲ

Ա. Ղ. ՏՈՆՈՅԱՆ, Ա. Ռ. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է տարբեր քանակի նանոխողովակների ազդեցուԹյունը ակրիլամիդի և մեԹիլմետակրլատի ֆրոնտալ Համապոլիմերացման յուրաՀատկուԹյունների վրա: Ցույց է տրվել ոչ գծային երևույԹների առաջացումը պերիոդիկ և սպինային ռեժիմների տեսքով: Ֆրոնտի տարածման պայմաններում առաջարկվել է գծային պրոցեսի կարգավորման մեխանիզմ, պաՀպանելով ջերմային ալիքի տարածման ստացիոնարուԹյունը: ՆանոՀավելյարի քանակից և ֆրոնտի տարածման ջերմային ռեժիմներից կախված ուսումնասիրվել են ստացված նանոկոմպոզիտների ֆիզիկամեխանիկակն, դինամիկականմեխանիկական և Թերմաքիմիակամ ՀատկուԹյունները:

FRONTAL COPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE WITH METHYL METHACRYLATE IN THE PRESENCE OF CARBON NANOTUBES

A. O. TONOYAN, A. R. MICHAELYAN and S. P. DAVTYAN

National Polytechnic University of Armenia 105, Teryan Str., Yerevan, 0009, Armenia E-mail: atonoyan@mail.ru

The influence of various quantities of one-wall carbon nanotubes on the features of frontal copolymerization of acrylamide with methyl methacrylate was investigated. It is shown that nanotubes lead to losses of copolymerization thermal wave's stability which are accompanied by occurrence of periodic spin and chaotic modes.

The mechanism of regulation of frontal polymerization process and preservation of the frontal thermal wave's linearity distribution with formation of stationary regimes is offered.

Physicomechanical, dynamicmechanical and thermochemical properties of the obtained polymeric nanocomposites depending on quantities of the nanotubes and thermal modes of frontal polymerization are studied.

It was shown that nanocomposites obtainment in frontal regime with thermal waves influence leads to intercalation of polymer chains into the nanotubes.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] O'Connell M.J., Boul P., Ericson L.M., Huffman C., Wang Y.H., Haroz E. // Chem. Phys. Lett., 2001, v. 342, p. 265.
- [2] Hill D., Lin Y., Qu L., Kitaygorodskiy A., Connel J.W., Allard, Sun Y.P. // Makromolecules, 2005, v. 38, p. 7670.
- [3] Neira-Velázquez María Guadalupe, Ramos-de Valle Luis Francisco, Hernández-Hernández Ernesto, Zapata-González Ivan // e-Polymers, 2008, №162, p. 1618.
- [4] Hobbie E.K., Bauer B.J., Stephens J., Becker M.L., McGuiggan P. // Langmuir, 2005, v. 21, p. 10284.
- [5] Wagner H.D., Vaia R.A. // Materials Today, 2004, v. 11, №7, p. 38.
- [6] Barber A.H., Cohen S.R., Wagner H.D. // Phys. Rev. Lett., 2004, v. 92, №18, Art №186103.
- [7] Buchachenko A.L. // Uspekhi khimii, 2006, v. 75, №1, p. 3.
- [8] Chi-Yuan Huang, Ching-Shan Tsai, Keng-Yu Tsao, Po-Chian Hu. // Proceedings of the World Polymer Congress – Macro, 41st International Symposium on Macromolecules, 2006, p. 41.
- [9] Davtyan S.P., Berlin A.A., Tonoyan A.O., Rogovina S.Z., Schik C. // Rossiyskie Nanotekhnologii, 2009, v. 4, №7-8, p. 489.
- [10] Davtyan S.P., Hambartsumyan A.F., Davtyan D.S., Tonoyan A.O., Hayrapetyan S.M., Bagyan S.H., Manukyan L.S. // Eur. Polym. J., 2002, v. 38, p. 2423.
- [11] Davtyan S.P., Zakaryan H.H., Tonoyan A.O. // Chemical Engineering Journal, 2009, v. 155, №1-2, p. 292.
- [12] Davtyan S.P., Berlin A.A., Tonoyan A.O. // Obzor. J. po khimii, 2011, v. 1, №1, p. 56.
- [13] Volpert A.I., Volpert Vit.A., Volpert Vl.A. // AMS Books Online, 2003, p. 455.
- [14] Mircea Chipara, Jessica Cruz, Edgar R. Vega, Jorge Alarcon, Thomas Mion, Dorina Magdalena Chipara, A. Ibrahim, Steven Tidrow, David Hui // Journal of Nanomaterials, 2012, Article ID 435412, 6 pages.
- [15] Wu X.L. // EXPRESS Polymer Letters, 2010, v. 4, №11, p. 723.
- [16] Davtyan S.P., Avetisyan A.S., Berlin A.A., Tonoyan A.O. // Review Journal of Chemistry, 2013, v. 3, №1, p. 1. © Pleiades Publishing, Ltd., 2013.
- [17] Tonoyan A.O., Kotikyan S.Yu., Davtyan S.P. // Review Journal of Chemistry, 2016, v. 6, №3, p. 218. © Pleiades Publishing, Ltd., 2016.
- [18] *Davtyan S.P., Tonoyan A.O.* Theory and practice adiabatic and frontal polymerization, Palmarium acad. Publishing. Book, 2014.
- [19] Davtyan S.P., Tonoyan A.O. Fundamentals of Nano Technology. Nanoparticles, Polymer Composites, Polymer Nano Composites. Monograph, Yerevan Publishing Nauka, NAS RA, 2011.

- [20] Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Müller S.C. Influence of nanoparticles on the mechanism and properties of nanocomposites obtained in frontal regime, in Bottom-Up Self-Organization in Supramolecular Soft Matter, Springer, 2015, ch. 5, p. 101.
- [21] Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Varderesyan A.Z., Müller S.C. // Polym J. Sci. B: Polym. Phys., 2014, v. 42, p. 4371.
- [22] Tonoyan Anahit, Schick Christoph, Davtyan Sevan. Review, Intercalated Nanocomposites Based on High-Temperature Superconducting Ceramics and Their Properties, Materials 2009,
- [23] Davtyan S.P., Berlin A.A., Tonoyan A.O. // Russian Chemical Reviews, 2010, v. 79 (3), p. 205.