

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA**

Հայաստանի քիմիական հանդես
Химический журнал Армении 76, № 3, 2023 Chemical Journal of Armenia

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

*Посвящается
светлой памяти
профессора А.О. Тоноян*

DOI: 10.54503/0515-9628-2023.76.3-257

**НЮАНСЫ СИНТЕЗА ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ
МЕТОДОМ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
В НЕПРЕРЫВНОМ РЕЖИМЕ**

А.О. ТОНОЯН, Д. С. ДАВТЯН, А. З. ВАРДЕРЕСЯН, А. Г. КЕТЯН

Национальный Политехнический Университет Армении
Армения, Ереван, ул. Теряна 105
E-mail: atonoyan@mail.ru
Поступило: 25.09.23

Фронтальной полимеризацией, протекающей в режиме распространения тепловой волны, начали заниматься в 70-х годах прошлого столетия в ИХФ, в Научнограде Черноголовка. Основные исследования по теории и практике этого метода проводились под руководством профессора Севана Давтяна, где была создана серьезная научная школа по неизотермической полимеризации в адиабатическом и фронтальном режимах. На основании накопленного опыта в сотрудничестве с математическим отделом, биологической лабораторией и опытным заводом в Черноголовке были разработаны научные основы и созданы предпосылки для практической реализации синтеза полиметилметакрилата в непрерывных цилиндрических реакторах фронтального действия на опытном заводе в Научнограде Черноголовка и на заводе по синтезу полимеров в городе Дзержинске. Ввиду специфики данного метода, с широкими возможностями его приложения к высоким технологиям, исследования на разных мономерях и в разных условиях распространились по многим странам. В данной статье кратко изложена хронология развития «Фронтальной полимеризации» и некоторые основополагающие расчетные и экспериментальные исследования по созданию новых подходов и механизмов исследования кинетики неизотермической полимеризации, как в Адиабатическом режиме, так и в режиме фронтальной полимеризации. Представлены современные экспериментальные исследования и расчетные механизмы по созданию новых моделей, заложенных в методику фронтальной полимеризации за счет которых в настоящее

время проводится практическая реализация синтеза полиакриламидных гидрогелей с заданными свойствами в фронтальных реакторах непрерывного действия с регулированием как кинетических, так и макрокинетических параметров. Исследовались в зависимости от условий синтеза свойства Гидрогелей как по поглощению воды, так и по физико-механическим свойствам. Исследовалось влияние как скорости потока, адиабатичности окружающей среды, так и кинетических параметров, способных нарушить линейность и стационарность процесса вдоль реактора при технологической реализации.

Библ. ссылок 54, рис. 12.

Ключевые слова: адиабатическая и фронтальная полимеризация, нарушение стационарности процесса, полиакриламидный гидрогель.

Введение

В настоящее время мы занимаемся исследованиями, связанными с нюансами регулирования кинетических и макрокинетических параметров для синтеза полиакриламидных суперабсорбентов гидрогелей (ПАГ) методом фронтальной полимеризации (ФП) как теоретически, так и экспериментально с использованием научных основ расчетов и моделей, проведенных за период становления и развития метода фронтальной технологии [1 -8].

История развития ФП

С 70-х и до 90-го года ФП мы занимались монопольно, в международной литературе этот вопрос вообще не вызывал интереса. После 1991-го года несколько учеников профессора Севана Давтяна (Виталий Вольперт, Станислав Соловьев и др.) переехали в США к Джону Пойману в Миссисипский Университет и первые работы по ФП, выполненные за рубежом, были опубликованы Джоном Пойманом [9] и в соавторстве с нашими учениками [10-12].

Далее работы по ФП расширились по всему миру [13-17]. В настоящее время ФП занимаются во многих крупных научно-исследовательских институтах и вуз-ах мира. Исследования проводятся в периодических условиях и на разных мономерях. Проводятся также исследования по синтезу ПАГ в режиме ФП тоже в периодических условиях, которые невозможно воспроизвести в реакторах непрерывного потока, они представляют научный интерес, но для практического внедрения недостаточны.

В настоящее время исследованы и продолжаются в периодических условиях для создания основополагающих данных для реализации

реакторов разной геометрии, согласно специфическим требованиям для синтеза конкретного полимера и перевода полученных данных в условия непрерывного процесса в режиме ФП в потоке. Еще раз отметим, что до настоящего времени реализация ФП в непрерывных условиях осуществлялась только нами и следующим этапом проводятся исследования для внедряемого в производство процесса синтеза ПАГ в режиме ФП [18-20]. Нами исследуются возникающие в процессе нюансы, которые интересны не только для промышленного внедрения, но и для научного развития степени влияния элементарных актов на процесс и свойства полученных образцов.

История развития ФП представляет интерес для ученых, вообще занимающихся неизотермической полимеризацией, поскольку ранее (в начале 60-х) многие изначальные кинетические законы и постулаты воспринимались едиными для изотермических и неизотермических процессов полимеризации, но как выяснилось [1,2], они существенно меняются в силу специфики кинетики процессов полимеризации в разных тепловых режимах и подчиняются часто противоположным и неожиданным кинетическим зависимостям и отличием по полученным свойствам образцов. Поэтому, хотя направление исследований в данной статье касается в основном процессов ФП, происходящих в реакторах непрерывного действия с синтезом ПАГ, мы в данном обзоре также кратко рассмотрим основополагающие расчеты, эксперименты и, внесенные нами и нашими соавторами на разных мономерях и в разных условиях (периодических и непрерывных), в адиабатических и ФП с изменениями для ФП по сравнению с формальной кинетикой [21-28].

Адиабатическая полимеризация

Специально отметим, что процессы неизотермической полимеризации во фронтальном режиме аналогичны по своим кинетическим законам с адиабатическими процессами с той лишь разницей, что во фронте происходит повторение температурных кривых адиабатики согласно распространению волны фронта. Таким образом, имея закономерности полимеризации в адиабатическом режиме, мы можем использовать их для расчетов кинетики и механизма во фронте, что являлось основополагающим при создании С.П. Давтяном с соавторами моделей и расчетов по кинетике ФП [1-8].

Начнем с краткого представления первых шагов появления в литературе данных и, наконец, кратко обобщим достижения и проблемы в этой многообещающей области полимеризации как в автоволновом режиме полимеризации, так и в режиме ФП распространения

тепловой волны с целью дальнейшего исследования как нюансов фронтального режима в периодических условиях, так и ПАГ в ФП режиме непрерывной подачи мономера для промышленной реализации с учетом нюансов потери стабильности и линейности распространения волны фронта в реакторах непрерывного действия.

Явления автоволнового распространения тепловой волны полимеризации в литературе отмечались с 60-х годов, появившиеся еще задолго до конкретного обнаружения метода, названного в 70-х фронтальной полимеризацией, и больше являлся помехой в расчетах кинетики и механизма протекающих реакций. Впервые о распространении тепловой волны при криогенной полимеризации ацетальдегида было заявлено в работах [29,30]. Вопрос состоял в том, что в процессе полимеризации появились нелинейные отклонения от кинетики.

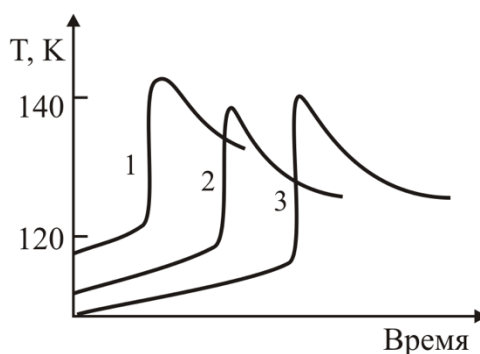


Рис. 1. Температурные профили твердофазной полимеризации ацетальдегида [29,30].

На рис. 1 представлены температурные кривые полимеризации ацетальдегида, протекающие по режиму автоволнового распространения волны полимеризации, причем, нестационарно с нарушением линейности распространения температурной волны. Следующие заявления о неизотермическом протекании полимеризации в режиме фронтального распространения температурной волны [31] появились в литературе примерно через десять лет.

После заявлений Н.С. Ениколопова [31], где процесс, протекающий в автоволновом режиме распространения тепловой волны, был назван фронтальной полимеризацией, перед нами встала задача исследования кинетики и закономерностей ФП процесса на разных мономерах. Авторами проводились детальные исследования кинетики и механизма сначала в адиабатических условиях [32-38], затем проверялись все модели в режиме распространения волны фронта [39-41]. Таким образом основа в теории и практике ФП была заложена на детальном исследовании процессов полимеризации в адиабатическом режиме.

Соответственно, в данном обзоре кратко рассмотрим основополагающие расчеты, эксперименты и, внесенные нами изменения для кинетики ФП по сравнению с формальной изотермической кинетикой поскольку, имея закономерности полимеризации в адиабатическом режиме, можно использовать их для расчетов кинетики и механизма во фронте с установлением макрокинетических нюансов для технологического внедрения стабильного линейного фронта в течение непрерывной полимеризации.

Для этого, как сказано выше, нами было проведено детальное изучение закономерностей ФП процессов полимеризации различных мономеров в Адиабатическом Режиме, затем проверялось в ФП режиме [39-41]. Надо учесть, что адиабатика, практически, зеркальное отображение процесса ФП, но без повтора его автоволнового распространения, что облегчает установление главных кинетических и макрокинетических законов и параметров для неизотермической полимеризации, как в режиме адиабатики, так и в режиме ФП. Кинетические законы, исследованные и установленные в режиме адиабатической полимеризации, явились и являются основой для установления нюансов и деталей кинетики протекания неизотермической ФП полимеризации. Поскольку полученные в адиабатическом режиме результаты явились основой для неизотермической кинетики ФП, для установления кинетических законов полимеризации в неизотермическом режиме, отличающихся от формальной кинетики изотермических процессов, в данном обзоре дается краткое описание развития работ по адиабатическому методу синтеза различных полимеров. Работы эти проводились на протяжении многих лет совместно с учеными из Черноголовской части ИХФ, учеными из ИФТТ, Московской части ИХФ и специалистами полимерщиков из других институтов [42-44].

Как уже было выше сказано, исследования кинетики в адиабатическом режиме позволяет миновать нюансы нарушения линейности в ФП и регулировать как технологический процесс, так и свойства получаемого продукта. Основа теории адиабатической и ФП была заложена на протяжении многих лет с результатом промышленного внедрения ФП в Цилиндрических реакторах, в настоящее время исследуются нюансы ФП для синтеза ПАГ. Несколько кинетических законов, ответственных за требуемые свойства представлены ниже на основании исследований с партнерами разных Институтов в Академгороде Черноголовка [44-54].

Известный в кинетике метод квазистационарных концентраций (КСК) Боденштейна – Семенова широко используется в различных задачах химической кинетики. Естественно, что для изотермических процессов полимеризации использование метода КСК, достаточно

обосновано и по праву является основным асимптотическим методом решения уравнений химической кинетики. Для неизотермических же процессов возникла необходимость пересмотра допустимости и пределов применимости метода КСК, ввиду специфичности неизотермического процесса и, в связи с этим, необходимости уточнения допустимости использования КСК, что необходимо для предотвращения ошибок и некорректности его применения [1, 2, 24]. Условием, допускающим использование метода КСК, является сравнение скоростей образования радикалов и скорости гибели цепей. При изотермической полимеризации выход на квазистационар происходит в очень небольшом интервале времени от начала процесса, что и позволяет с достаточной точностью использовать КСК. При адиабатической, соответственно, и при ФП [1, 2, 24], нарастание температуры реакционной смеси по-разному отражается на скорости образования радикалов и гибели цепей (это связано с разностью между энергиями активаций образования активных центров и бимолекулярной гибелью их). Повышение температуры гораздо сильнее отражается на скорости распада инициатора, резко увеличивая ее, тогда как на скорость гибели практически не влияет. И после некоторого интервала от начала реакции происходит резкое отклонение от ожидаемой КСК и его использование становится некорректным. При этом надо учесть, что при ФП может произойти полное или частичное израсходование инициатора задолго до исчерпания мономера именно за счет увеличения скорости распада инициатора при повышении температуры.

В адиабатических и ФП условиях нарастание температуры является причиной еще одного явления необычного для изотермики – повышение температуры приводит к повышению гибкости образовавшихся макромолекул, значит, к уменьшению вязкости полимеризационной системы и смещению гель-эффекта в сторону высоких глубин превращения, либо вовсе к его отсутствию.

Как было показано в адиабатических исследованиях, затем проверено в ФП, в зависимости от количества инициатора выход образовавшихся полимеров практически не меняется, поскольку процесс зависит от скорости распада инициатора, а эта скорость меняется в очень узком интервале температур в связи с тем, что процесс распада инициатора происходит до определенной температуры, затем инициатор полностью расходуется «выгорает», но здесь надо иметь в виду, что возможно увеличить скорость полимеризации и выход полимера при использовании смеси разных инициаторов. Адиабатическая полимеризация представляет особый интерес для определения элементарных констант. Такая возможность появляется в силу специфики адиабатической полимеризации, связанной с «выгоранием» инициатора.

Процесс, практически происходящий в квазистационарном режиме, переходит в нестационарное состояние, когда больше нет источника образования активных первичных радикалов и процесс продолжается в условиях постэффекта - образования радикалов нет, а гибель активных цепей есть. Таким образом, в адиабатических условиях отделив элементарные акты образования и гибели и создав условия для протекания только одного из них (гибели), легко можно вычислить скорости образования активных радикалов и гибели, что позволяет рассчитать, когда и в каком интервале в неизотермических условиях можно воспользоваться законом КСК.

Полученные в адиабатических условиях закономерности были исследованы и проверены не только в адиабатических условиях, но и исследованы и проверены также и в условиях ФП на разных мономерях винилового ряда, также на примере полимеризации ϵ -капролактама, а далее на акриламиде, комплексах акриламида с металлами переходного ряда для синтеза не только линейных полимеров, но и сшитых трехмерных полимеров и композитов.

Фронтальная полимеризация

В условиях при наличии и отсутствии потоков исходных веществ в реакторах непрерывного действия исследована ФП на примере виниловых мономеров. Для стационарных тепловых волн проведен анализ конверсионных и температурных профилей и показано, что в зависимости от кинетических характеристик процесса, полимеризация протекает либо в узком температурном интервале, при температурах, близких к адиабатическому разогреву, либо при переменной. Законы гелевого эффекта, выгорания инициатора и образования струи мономера через расплав полимера представлены в статьях [2, 24, 37 - 44] и при этом показано, что при узости реакционной зоны ФП можно воспользоваться классическими критериями, а при широкой зоне реакции, когда основной процесс превращения происходит при широком изменении температуры полимеризационной волны, необходимо использовать критериальные условия, полученные в условиях адиабатической полимеризации.

Отметим, что надежда создать ФП реактор трубчатой геометрии с потоками исходных веществ с выходом их в конце реактора после теоретических расчетов оказалась неосуществимой из-за образования струи мономера через расплав полимера [1,2]. Исследование радиальных профилей скорости течения возможно в двумерной постановке. В этих работах задавался начальный параболический профиль скорости

течения. На основе анализа результатов численного счета показано, что пристеночные слои реагирующей среды находятся в реакторе чрезвычайно длительное время. Полимеризация в этих слоях доходит до высоких глубин превращения, т.е. образуются очень вязкие продукты превращения и течение у стенки замедляется. Вследствие постоянства расхода ускоряется течение в осевой зоне реактора. Время пребывания исходных веществ (вблизи оси реактора) сокращается, следовательно, уменьшаются глубина превращения и вязкость среды, что, в свою очередь, ведет к еще большему ускорению течения в осевой зоне и т.д.

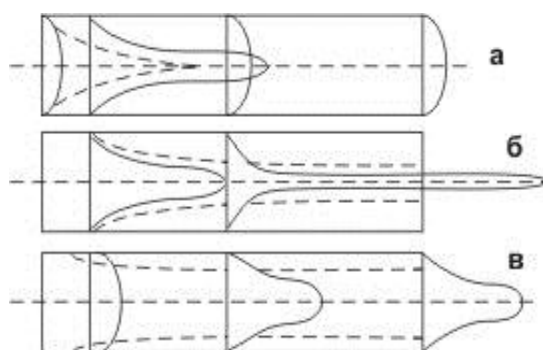


Рис.2. Профили осевых скоростей течения в трубчатом полимеризационном реакторе при различных значениях расхода: а–1; б–скорость подачи в 10 раз выше, чем в случае а и в– 50 раз; пунктиром показана граница слоя вязких продуктов.

В результате формируются две резко разграниченные зоны течения: пристеночный слой вязких, медленно перемещающихся продуктов полимеризации и струя маловязких реагентов, сосредоточенных в осевой зоне реактора, пробивающихся через толщу продуктов (рис. 2). Соотношение этих двух зон зависит от расхода, т.е. от скорости подачи реагентов. Для получения однородных продуктов полимеризации необходимо уменьшить расход так, чтобы струя непрореагировавшей жидкости не выходила за пределы реактора. Однако дальнейший возврат к исходному расходу еще больше осложняет ситуацию и в итоге происходит «вытягивание» профилей скорости течения (рис. 2, б) (скорость течения на оси превосходит среднюю в десятки раз). В результате в несколько раз уменьшается расход, и струя непрореагировавших исходных веществ выбрасывается из реактора (рис. 2, в).

Кратко остановимся конкретно на теории и практике создания реакторов непрерывного действия на примере различных мономеров радикальной полимеризации опять же с начала исследований механизма непрерывных реакторов в потоке с разной геометрией в зависимости от оптимального стационарного осуществления процесса с использованием основных выводов в процессе исследования адиабати-

ческой полимеризации и их приложений к ФП, проведенных, начиная с 70-х годов прошлого столетия и продолжающихся поныне уже в связи с реализацией промышленного процесса по синтезу ПАГ-ов.

Как указано выше изначально все кинетические особенности и закономерности процесса ФП виниловых мономеров устанавливались в адиабатическом режиме и расчеты кинетики проводились в данном режиме. После установления кинетических закономерностей при теоретических расчетах мы установили, что в трубчатом реакторе из-за неравномерности скорости волны у стенок реактора и в центре, имеет место образование струи мономера через расплав полимера (при работе реактора в непрерывном режиме – с одного конца реактора подается поток исходных веществ, с другого конца выводится полученный продукт) Вопрос об осуществлении процесса в трубчатом реакторе таким образом был исключен для метилметакрилата и реализован процесс в цилиндрическом реакторе, где поток шел в радиальном направлении и проблемы с выбросом уже не существовало. Отсюда был сделан окончательный вывод о невозможности реализации реакторов ФП в непрерывных условиях для жидких мономеров и, в частности, для ММА. В цилиндрических реакторах с радиально-симметричными потоками (рис.3) исследовались закономерности процесса ФП в потоке [44-48].

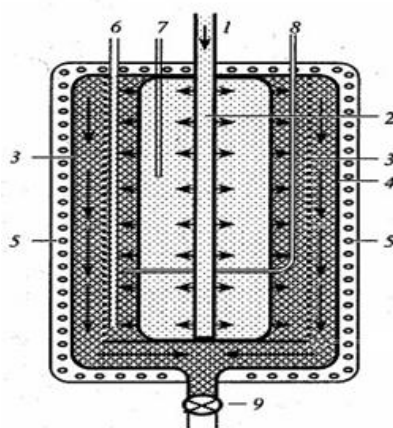


Рис.3 Схема цилиндрического реактора для фронтальной полимеризации. 1-потрубок для ввода в реактор смеси мономера с инициатором, 2-перфорированная поверхность трубчатой формы, 3-расплав полимера с остаточным мономером, 4-поверхность фронта полимеризации, 5-электронагреватели, 6,7,8-капиллярные металлические трубки для передвижных термодатчиков, 9-вентиль для регулирования перепада давления.

Отметим, что после того, как ФП вызвала интерес во всем мире, многие ВУЗ-ы и научные центры подключились к данной теме, продолжение наших многих исследований проводилось совместно с уче-

ными других стран, где возникали интересы по фронтальному методу синтеза и механизму. Заложенные нами в Черноголовке и проводимые ныне в Ереване работы, остаются в авангарде промышленной реализации ФП и исследований этого специфичного метода в междисциплинарном сотрудничестве с учеными биологами из Магдебургского и физиками из Ростокского университетов. Здесь представлены некоторые совместные с разными учеными Германии, России, статьи по исследованию темы полимеризации в условиях технологической реализации ФП [48-54] и развития исследований в области Высоких Технологий [4].

Исследуя нюансы реализации наших результатов по синтезу ПАГ методом ФП, в условиях потока, мы столкнулись с внешним влиянием макрокинетических данных в связи с резким изменением как температуры окружающей среды, так и с элементарными реакциями, сопровождающими процесс в данных условиях. Мы осознаем, что в налаженной промышленности вероятность отражения жары или холода на технологический процесс невелика, но необходимо детальное понимание возможности нарушения стабильности процесса, или качества продукта в течение непрерывного синтеза, которые могут отразиться на воспроизводимости и свойствах получаемого ПАГ. Поэтому мы стали специально создавать условия нарушения адиабатичности, потери выделяемого тепла или наоборот, разогрева. Рассматривали вероятность влияния плотности получаемого продукта по сравнению с исходными веществами, что может стать причиной образования конвективных потоков или усадки [8].

Синтез ПАГ в режиме ФП с заранее заданными свойствами

Известно, что полимерные гидрогели в последние несколько десятилетий представляют большой интерес для международной научной общественности в связи с широким спектром возможностей их использования они востребованы в самом широком диапазоне народного хозяйства: в сельском хозяйстве, в био-инженерии, в фармакологии, в медицине, в косметологии, в пластической хирургии, в нефтяной промышленности. Имеется большое количество научной литературы на тему синтеза и исследования свойств полученных гидрогелей [2,5,13-17].

Гидрогели получают на основе различных полимеров и сополимеров с различными добавками, включая и наноразмерные с целью регулирования поглощаемости и отдачи воды и активных веществ, соответственно требуемым физико-механическим свойствам.

Из имеющихся на сегодняшний день данных можно сделать вывод, что полиакриламидные гидрогели (ПАГ) обладают лучшими свойствами по сравнению с остальными как в области впитываемости и отдачи воды и активных веществ, так и по необходимым физико-механическим свойствам.

Как уже отмечено, традиционно полиакриламидный гидрогель ПАГ получают в два этапа: этапа – синтеза линейного полиакриламида (ПА) и далее, сшивка линейных макромолекул с получением трехмерной сетчатой структуры ПАГ.

Естественны поиски методов синтеза гидрогелей более доступным и экономическим путем. В настоящее время во многих странах большой интерес вызывает нетрадиционный метод синтеза полимеров – ФП. Этот метод был основан в начале 70-х годов прошлого столетия на основе исследований в области адиабатической полимеризации в сочетании с автоволновыми процессами в России, Академгороде Черноголовка, там мы, практически монополюно, занимались ФП до 1991 года [1-8] и только с 1991 года США и затем в разных странах стали заниматься ФП [9-12].

Многие ученые из разных стран были вовлечены в исследование закономерностей синтеза разных гидрогелей и, в частности, ПАГ методом ФП, исходя из его высоко -эффективности, экономичности, экологической чистоты [25-28].

Действительно ФП в потоке, по сравнению с традиционным периодическим методом синтеза гидрогелей, оказался несравненно более выгодным, хотя бы потому, что протекал за один этап, намного быстрее, экономичнее и экологичнее, и с лучшими показателями.

Было показано, что кроме технологической выгоды протекания процесса за один цикл, метод экономически более выгоден, поскольку происходит за счет выделяемого в результате экзотермического тепла полимеризации и не нуждается в подаваемом извне тепле, легок в осуществлении и, самое главное, полученные гидрогели по своим показателям лучше, чем полученные традиционным методом.

Но здесь хотелось бы остановиться на очень важной детали, присущей ФП, являющейся, практически, необходимой, и несоблюдение которой приводит к существенным проблемам. Дело в том, что специфика ФП заключается в реализации полимеризационного процесса, в отличие от традиционных методов, не во всем объеме реагирующей массы, а вдоль реакционной ампулы по механизму автоволнового распространения процесса от одного конца к другому [9-17, 21-28].

И эта специфика диктует необходимые условия для каждого конкретного случая полимеризации, здесь необходимы серьезные теоретические и экспериментальные исследования по реализации процесса при

условии учёта всех кинетических и макрокинетических параметров, сопровождающих его технологическое осуществление. Поскольку в данном случае для процесса ФП в трубчатой геометрии установление устойчивого (стабильного) стационарного фронта происходит не только в направлении распространения фронта по длине реактора, но и по радиусу реактора, когда возможны переходы автоволнового распространения из одного состояния в другое в зависимости от различных кинетических параметров реакции и макрокинетического воздействия на процесс ФП. В результате, подобное изменение в характере волны до установления оптимальной скорости распространения отражается и на свойствах полученного продукта.

Нами исследовались возможности синтеза ПАГ в условиях ФП с заранее заданными свойствами, возможность их регулирования в зависимости от востребованности продукта.

В настоящее время на пилотной установке по синтезу ПАГ в лабораторных условиях мы регулируем нюансы протекания процесса в непрерывных условиях с потоками исходных веществ с одного конца реактора и вывода продукта с другого. В процессе ФП синтеза возможны различные нарушения стабильности и линейности распространения тепловой волны. Некоторые отклонения по стационарности процесса и линейности нами были обнаружены и учтены. Ниже (рис. даются графики и рисунки нарушений стабильности, и решение проблемы на пилотной установке с регулированием скорости потока, а также нарушения адиабатичности процесса при резком увеличении температуры окружающей среды или облучающих устройств. Хотя синтез ПАГ, представленный в литературе проведен в условиях ФП, но процесс осуществлен в периодических реакторах-ампулах и, полученный продукт сильно уступает по свойствам образцов, синтезированных в непрерывных условиях. Не говоря о том, что метод синтеза в периодических условиях лишен многих достоинств непрерывных режимов.

Исследовалось влияние регулирования кинетических и макрокинетических параметров на свойства полимеров и композитов. Для синтеза полимеров с заданными свойствами в условиях ФП необходимо установить все тонкости потери линейности (стабильности автоволн) в процессе синтеза, что как было показано выше, может быть связано как с выгоранием инициатора, так и с возможным массопереносом, гелевым эффектом, нарушением адиабатичности под воздействием окружающей среды, равномерности подачи и искажением линейности подачи по радиусу и по длине реактора и другими кинетическими и макрокинетическими нестабильностями.

При внедрении в производство синтеза ФП метилметакрилата численные расчеты проводились в двумерном измерении и обходиться

изображением волны полимеризации в двумерном измерении оказывалось недостаточным, поскольку линейность может нарушаться не только в направлении распространения волны по направлению длины реактора, но необходимы изображения волны и в радиальном направлении по радиусу. К примеру, для распространения волны из начальной точки подачи к концу реакционной ампулы мы имели двумерные графики 2D распространения температуры волны во времени.

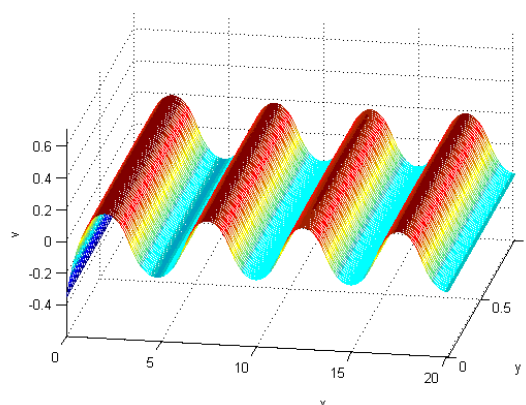


Рис.4 Распространение волны стационарного фронта в 2D измерении

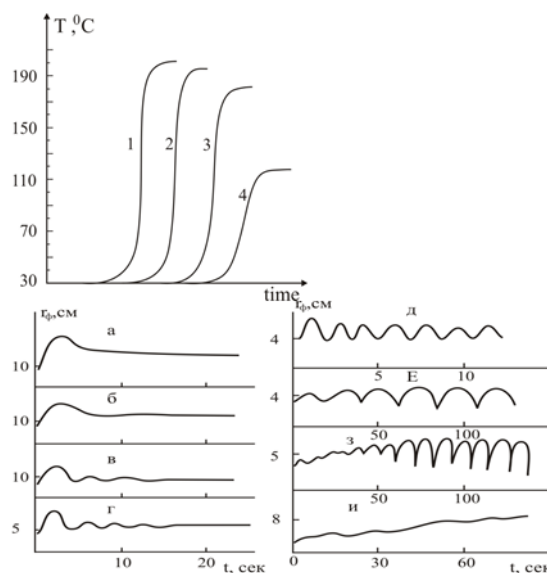


Рис. 5 Рассмотренные в наших работах нарушения линейности и стационарности фронта. Возможность более визуальной картины стали нам создавать численные расчеты в 3D измерении. Наши расчеты по протеканию в стационарном и нестационарном режиме в 3 D измерении проводились в виде графических кривых с различным характером потери стабильности и линейности.

Исследования различных нюансов синтеза ПАГ в пилотной установке позволили иметь реальную основу для практического синтеза в технологии ПАГ с различными свойствами и, самое главное, в воспроизводимых условиях с выполнением получения продукта с заранее требуемыми свойствами.

Ниже показаны 3D рисунки для разных макрокинетических условий синтеза ПАГ с регулированием не только макрокинетических параметров, но и с учетом элементарных актов неизотермических процессов, исследованных в адиабатических условиях с приложением к фронту. Как было сказано выше, для неизотермических процессов полимеризации были установлены кинетические уравнения и зависимости, отличающиеся от используемых до этого законов формальной кинетики. В зависимости от температуры на стенках реактора кривые могут быть линейными (стационарными) где амплитуда и фаза волны как по радиусу, так и по длине реактора протекает стабильно с линейным распространением волн и одинаковой адиабатической температурой волн. Но нарушение подаваемого снаружи тепла может привести и к увеличению скорости ФП у стенок и уменьшению высоты волны по направлению подачи потока, одновременно высокая температура стенок реактора может привести к выгоранию инициатора, что приведет к ослаблению ФП у стенок, уменьшению длины и высоты волны, тогда как в центре по направлению потока будет иметь место увеличение высоты и скорости распространения волны ФП.

Выше было отмечено, что увеличение вязкости полимера, особенно в случае гель-эффекта приводит к прилипанию вязкого полимера к стенкам реактора, что приводит к образованию неравномерного потока мономера и не до конца заподимеризованного полимера на выходе под влиянием подаваемого потока мономера (рис.2). Нами было обнаружено, что при синтезе ПАГ также в зависимости от скорости распространения процесса в непрерывном режиме через определенный промежуток времени образуется струя потока, которая нарушает равномерность распространения авто-волн в радиальном направлении. Поэтому в настоящее время осуществляем вывод полученного ПАГ с вытяжкой на выходе, совмещая с данными по скорости подачи исходной смеси.

Отметим еще один интересный факт, полученный нами недавно. При ФП полимеризации металл-комплексов акриламида, разные авторы, в том числе и мы, обнаруживали постоянные равномерные спины по направлению ФП сверху вниз. Установить причину исследователям не удавалось, а эти мономеры сильно востребованы в разных областях техники и электроники. Недавно нам удалось найти, исследовать и

опубликовать [8] причину потери стабильности полимеризации комплекса акриламида с кобальтом. Оказалось, что при распространении волны полимеризации происходит усадка полимера с соскоком определенного заполимеризованного слоя наверх, передача тепла нарушается до налаживания в результате выделяемого тепла следующего слоя ФП и таким образом происходит спиновый режим полимеризации данного мономера. На рисунке внизу представлены спиновые режимы ФП акриламидных комплексов с металлами (марганец, кобальт, никель), ниже их сопоставление с кривыми усадки кобальтового полимера акриламида в ФП условиях.

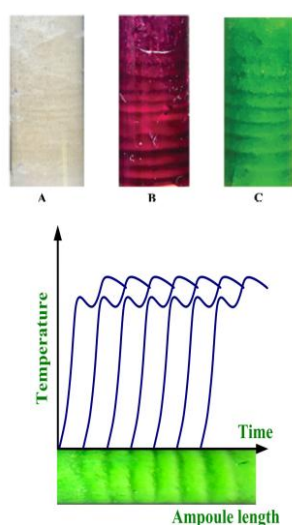


Рис.6 Сопоставление усадки с кривыми ФП при синтезе полимерных композитов на основе кобальтовых комплексов акриламида в режиме ФП.

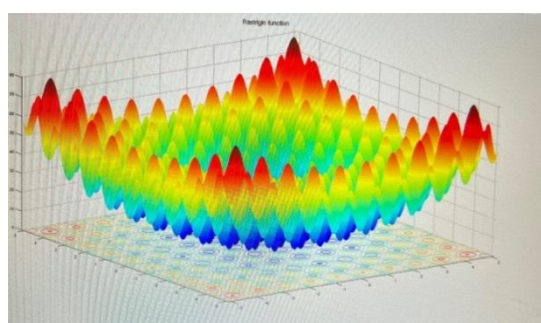


Рис. 7. Нарушение адиабатики. Температура окружающей среды в два раза выше температуры входящей смеси. Красным отмечена область разогрева мономера, начало фронтальной полимеризации, желто – зеленная зона - стабильного фронта, синего цвета - зона исходной смеси.

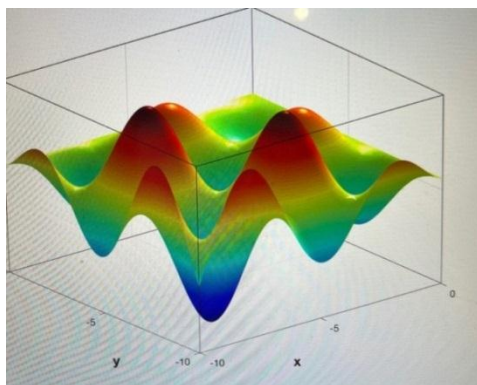


Рис. 8. Нарушение адиабатики. Скорость потока увеличена на десять процентов по отношению к расчетной скорости распространения фронта и увеличена температура окружающей среды на двадцать процентов по отношению к температуре входящей смеси.

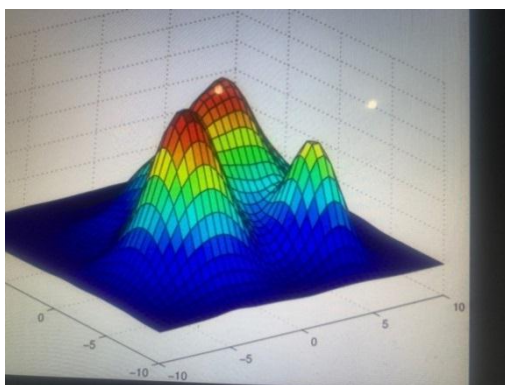


Рис.9. В зависимости от температуры на стенках реактора возможно увеличение скорости потока у стенок с последующим снижением скорости в центре реактора, в результате гелевого эффекта или выгорания инициатора.

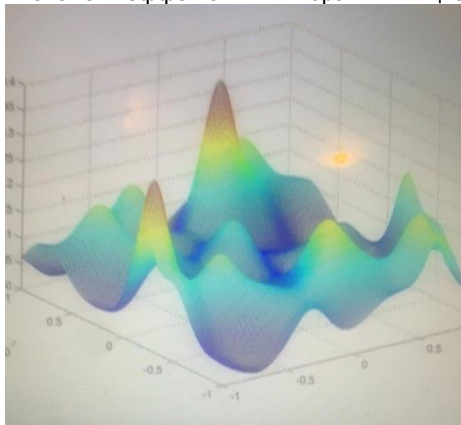


Рис.10. Застойные зоны в объеме реактора.

Важным фактором, влияющим на геометрическую форму фронта, является возникновение застойных зон в объеме реактора. Очевидно, что подобное явление может привести к увеличению радиальной скорости потока в центральной части реактора вплоть до образования пробоев (через расплав полимера).

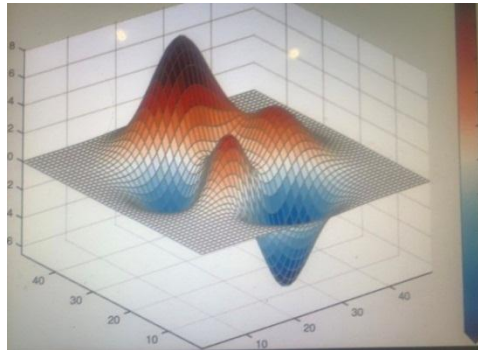


Рис. 11. Нарушение линейности распространения волны за счет одновременного увеличения температуры и скорости потока

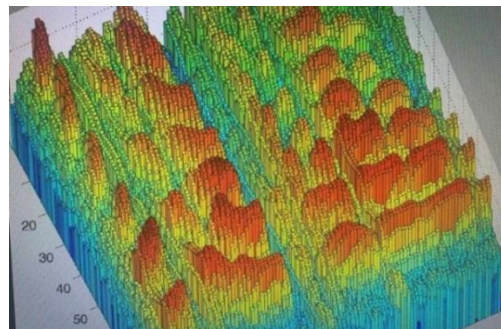


Рис. 12. Распространение ФП в пилотной установке непрерывного потока

ՖԻՐՈՆՏԱԼ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ԱՆԸՆԴՀԱՏ ՌԵԺԻՄՈՒՄ ՊՈԼԻԱԿՐԻԼԱՄԻԴԱՅԻՆ ՀԻԴՐՈԳԵԼԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՆՐՔՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Հ. ՏՈՆՈՅԱՆ, Դ. Ս. ԴԱՎԹՅԱՆ, Ա. Զ. ՎԱՐԴԵՐԵՍՅԱՆ, Ա. Գ. ՔԵՏՅԱՆ

Ջերմային ալիքի տարածման ուսումնասիրումը ընթացող ֆրոնտալ պոլիմերացմամբ սկսել են զբաղվել անցած դարի 70-ական թվականներից ԲՅԻ-ում, Չեռնոգոլովկա ակադեմիայի ղեկավարությամբ: Այդ մեթոդի հիմնական տեսական և պրակտիկ հետազոտություններն իրականացվել են պրոֆ. Սևան Դավթյանի ղեկավարությամբ, ով և ստեղծել է լուրջ գիտական դպրոց ոչ իզոթերմ պոլիմերացումը Ադիաբատ և Ֆրոնտալ ուսումնասիրում:

Կուտակված փորձի հիման վրա, համագործակցելով մաթեմատիկական բաժնի, կենսաբանական լաբորատորիայի և Չեռնոգոլովկայում փորձարարական գործարանի հետ, մշակվել են գիտական հիմքեր, և ստեղծվել են նախադրյալներ պո-

լիմեթիլմետակրիլատի սինթեզի պրակտիկ իրականացման համար ֆրոնտալ գործողության անընդհատ գլանաձև ռեակտորներում, Ջեռնոգոլովկայի փորձարարական գործարանում և Դերժինսկի պոլիմերների սինթեզի գործարանում:

Բարձր տեխնոլոգիայում կիրառման լայն հնարավորությամբ պայմանավորված՝ տվյալ մեթոդի առանձնահատկության շնորհիվ տարբեր մոնոմերներով և տարբեր պայմաններում հետազոտությունները տարածվել են տարբեր երկրներում: Այս հոդվածում հակիրճ ներկայացված են ֆրոնտալ պոլիմերացման զարգացման ընթացքը և որոշ հիմնարար հաշվարկային և փորձարարական հետազոտություններ՝ նոր մոտեցումների և մեխանիզմների ոչ իզոթերմ պոլիմերացման կինետիկայի ուսումնասիրությունը ինչպես ադիաբատ, այնպես էլ ֆրոնտալ պոլիմերացման ռեժիմում: Ներկայացված են ժամանակակից փորձարարական հետազոտություններ և հաշվարկային մեխանիզմներ նոր մոդելների ստեղծման ուղղությամբ՝ ներդրված ֆրոնտալ պոլիմերացման մեթոդի մեջ, որոնց հաշվին ներկայումս իրականացվում է անընդհատ գործողության ֆրոնտալ ռեակտորներում տրված հատկություններով ՊԱԳ-երի սինթեզ՝ ինչպես կինետիկական, այնպես էլ մակրոկինետիկական պարամետրերի կառավարմամբ: Ուսումնասիրվել են հիդրոգելների ինչպես ջրի կլանելիության, այնպես էլ ֆիզիկամեխանիկական հատկությունները՝ կախված սինթեզի պայմաններից: Տեխնոլոգիական իրականացման դեպքում ուսումնասիրվել է ինչպես հոսքի արագության, չրջակա միջավայրի ադիաբատության, այնպես էլ կինետիկական պարամետրերի ազդեցությունը ռեակտորի երկայնքով, որն ունակ է խախտելու պրոցեսի գծայնությունը և ստացիոնարությունը:

NUANCES OF THE SYNTHESIS OF POLYACRYLAMIDE HYDROGELS BY THE METHOD OF FRONTAL POLYMERIZATION IN CONTINUOUS MODE

A.O.TONoyAN, D.S. DAVTYAN, A.Z. VARDERESYAN, A.G. KETyan

National Polytechnic University of Armenia,
Yerevan, Teryan str. 105
atonoyan@mail.ru

Frontal Polymerization, which proceeds in the mode of heat wave propagation, began to be explored in the 1970s at the Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS in in the Science Town of Chernogolovka. The primary research on the theory and practice of this method was spearheaded by Professor Sevan Davtyan, who established a prominent scientific school dedicated to non-isothermal polymerization in both Adiabatic and Frontal modes. Based on the accumulated experience in collaboration with the Mathematical Department, Biological Laboratory, and the Pilot Factory in Chernogolovka paved the way for the scientific underpinnings and set the stage for the practical execution of the Synthesis of Polymethylmethacrylate in Continuous Cylindrical Frontal Reactors, both at the Pilot Factory in Chernogolovka and the Polymer Synthesis Factory in Dzerzhinsk.

Due to the specificity of this method, with its vast application potential in High Technologies, research involving various monomers and conditions has proliferated across numerous countries. This article briefly outlines the chronology of the development of Frontal Polymerization and highlights some foundational calculations and experimental studies that have birthed new strategies and mechanisms for studying the kinetics of non-isothermal polymerization in both Adiabatic and Frontal

modes. Modern experimental studies and calculation mechanisms for creating new models are presented, which are incorporated into the methodology of Frontal Polymerization, due to which practical implementation of Polyacrylamide Hydrogel synthesis with specified properties is currently carried out in Continuous Action Frontal Reactors with regulation of both kinetic and macrokinetic parameters.

The properties of Hydrogels, both in terms of water absorption and physico-mechanical properties, were investigated depending on the synthesis conditions. The properties of Hydrogels, both in terms of water absorption and physico-mechanical properties, were investigated depending on the synthesis conditions. Additionally, the study examines the impacts of flow rate, environmental adiabaticity, and kinetic parameters that could affect the linearity and stationarity of the process along the operating reactor.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Давтян С.П.* - Монография, Неизотермические методы синтеза полимеров. Теория и Практика Процессов Адиабатической Полимеризации. Ереван, Асोगик, 2004, с. 320.
- [2] *Давтян С.П., Тоноян, А.О.* - Монография, Теория и практика адиабатической и фронтальной полимеризации, Palmarium Academic Publishing, 2014, с. 660.
- [3] *Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Muller S.C.* - Book. Springer Series in Materials Science. Bottom-Up Self-Organization in Supramolecular Soft Matter. Principles and Prototypical Examples of Recent Advances. Influence of nanoparticles on the mechanism and properties of nanocomposites obtained in frontal regime. 2015, v. 217. Chapter 5, p.p. 101-126.
- [4] *Davtyan S.P. and Tonoyan A.O.* - The Frontal Polymerization Method in High Technology Applications ISSN 2079-9780 // Rev. J. Chem., Pleiades Publishing 2019, v. 9, №1, p.p. 71–94.
- [5] *Tonoyan A.O., Varderesyan A.Z., Ketyan A.G., Minasyan A.H., Hovnanyan K.O. and Davtyan S.P.* - Continuous Reactors of Frontal Polymerization in Flow for the Synthesis of Polymacrylamide Hydrogels with Prescribed Properties, // J. Polymer Eng., 2020, 40(7), pp. 601-606, 2020, 000010151520190369, eISSN 2191-0340, ISSN 03346447, DOI: <https://doi.org/10.1515/polyeng-2019-0369>. (Published Online 2020-06-30, Ahead of Print).
- [6] *Tonoyan A.O., Minasyan A.H., Varderesyan A.Z., Ketyan A.G., Davtyan S.P.* - Investigation of the causes of stability violation of propagating polymerization heat waves in the process of frontal polymerization // Advanced Materials, Polymers and Composites: New Research on Properties, Techniques and Applications. Part 1: Composites and Nanomaterials, Apple Academic Press, 2021, Chapter 20, p.p. 289-296.
- [7] *Davtyan S.P. and Tonoyan A.O.* - Frontal Polymerization in Continuous-Flow Reactors, ISSN 2079-9780 // Rev. J. Chem., 2019, v. 9, № 4, p.p. 175–196. Pleiades Publishing.
- [8] *Tonoyan A.O., Minasyan A.H., Varderesyan A.Z., Ketyan A.G., Davtyan S.P.* - Influence of shrinkage of polymer on the stationarity of frontal polymerization heat waves // J. Polym. Eng. 2019, 39(8), p.p. 769-773. (<https://doi.org/10.1515/polyeng-2019-0160> ISSN (online) 2191-0340 ISSN (print) 0334-6447)
- [9] *Pojman, J.A.* - "Traveling Fronts of Methacrylic Acid Polymerization," //J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, pp. 6284-6286.
- [10] *Solovyov S.E., Volpert V.A., Davtyan S.P.* -nRadially Symmetric Flow of Re-acting Liquid with Changing Viscosity // SIAM J. Appl. Math. 1993, 53, p.p. 907-914

- [11] Volpert V.; Volpert V.A.; Pojman J.A., Solovyov S.E. - Hydrodynamic Stability of a Polymerization Front// Eur. J. Appl. Math.1996, 7, p.p. 303-320.
- [12] Goldfeder P.M.; Volpert V.A. - A Model of Frontal Polymerization Using Complex Initiation // Math. Problems in Engineering 1999, 5, pp. p.p. 139-160.
- [13] Washington R.P., Steinbock O. - Frontal Polymerization Synthesis of Temperature-Sensitive Hydrogels // J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, pp. 7933-7934.
- [14] Lu G.D., Yan, Q.Z., Ge C.C. - Preparation of Porous Polyacrylamide Hydrogels by Frontal Polymerization, //Polym. Intern. 2007, 56, p.p. 1016-1020.
- [15] Sanna R., Sanna D., Alzari V., Nuvoli D., Scognamillo S., Piccinini M., Lazzari M., Gioffredi E., Malucelli G., Mariani A. - Synthesis and Characterization of Graphene-Containing Thermoresponsive Nanocomposite Hydrogels of Poly(N-vinylcaprolactam) Prepared by Frontal Polymerization //Sci., Part A: Polym. Chem., 2012, 50, p.p. 4110-4118; DOI: 10.1002/pola.26215.2012JPolymSciA4
- [16] Alzari V., Nuvoli D., Sanna R., Peponi L., Piccinini M., Bittolo B., S., Marceddu, S., Valentini L., Kenny J. M., Mariani A. - Multistimuli-responsive hydrogels of poly(2-acrylamido-2-methyl-1- propanesulfonic acid) containing graphene // Colloid Polym Sci 2013, 291 (11), p.p. 2681-2687.
- [17] Alzari V., Ruii A., Nuvoli D., Sanna R., Illescas J. Martinez, Appelhaus D., Voit B., Zschoche S., Mariani A. - Three component terpolymer and IPN hydrogels with response to stimuli // Polymer, 2014, v.55, p.p. 5305–5313, DOI: 10.1016/j.polymer.2014.09.004.
- [18] Давтян Д.С., Тоноян А. О., Давтян С.П. - Способ получения полиакриламидных гидрогелей путем непрерывной фронтальной полимеризации // РФ, Патент N2681212, 2019.
- [19] Դավթյան Ս., Տոնոյան Ա., Գևորգյան Լ., Վարդերեսյան Ա. – Պոլիակրիլամիդային սուպերադսորբենտ համապոլիմերային հիդրոգելի ստացման եղանակ // ՀՀ, Արտոնագիր № 2697A, 2012
- [20] Դավթյան Ս.Պ., Տոնոյան Ա.Հ., Գևորգյան Լ.Ա. - Պոլիակրիլամիդային հիդրոգելի ստացման եղանակ // ՀՀ, Արտոնագիր № 2235A, 2008
- [21] Davtyan D.S., Baghdasaryan A.E., Tonoyan A.O., Karapetyan Z.A. - The Mechanism of Convective Mass Transfer during the Frontal Radical Polymerization of Methyl Metacrilate, // Polym. Sci, 2000, A, v.42, №11, p.p. 197-1207
- [22] Manukyan L.S., Hayrapetyan S. M., Tonoyan A.O., Davtyan S.P. - The Structure Stability of Autowaves During Polymerization of Co Metal-Complexes with Acryl Amide // Eur. Polym. J., 2002, v.38, N12, p.p. 2423-2431
- [23] Давтян Д.С., Пирумян П.А., Багян С.Э., Закарян А.О., Тоноян А.О., Маур Т., Давтян С.П. - Колебательные режимы процесса фронтального отверждения эпоксидных соединений в потоке // Хим. Ж. Арм., 2006, т.59, №4, с. 22-30
- [24] Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Zakaryan H.H. - Quasi-Stationary Concentration Principle for Auto-Wave Processes //Polymer, v. 48, Iss. 17, 2007, p.p. 5146-5151.
- [25] Davtyan S.P., Berlin A.A., Schick Ch., Tonoyan A.O., Rogovina S.Z. - Polymer Nanocomposites with Uniform Distribution of Nanoparticles in a Polymer Matrix Synthesized by the Frontal Polymerization Technique // Pletades Publishing, 2009, Vol.1, № 7-8, p.p. 489-499.
- [26] Davtyan S.P., Zakaryan H.H., Tonoyan A.O. - Steady State frontal polymerization of vinyl monomers: the peculiarities of // Chem. Engin. J., 2009, v.155, pp. 292–297.
- [27] Давтян С.П., Берлин А.А., Тоноян А.О. - Об основных приближениях в теории фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров // Успехи химии, 2010, т. 79, (3) с. 234-248.

- [28] Давтян С.П., Берлин А.А., Тоноян А.О., //Успехи и проблемы процессов фронтальной полимеризации, //Обзорный журнал по химии, 2011, т.1, № 1, с. 58-96.
- [29] Пиежецкий В.С., Каргин В.А., Бах Н.А. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 5. с. 728
- [30] Пиежецкий В.С., Туников В.И. // Гетероцепные высокомолекулярные соединения, сборник статей (М.: Наука, 1963)
- [31] Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопан Н.С., Чечило Н.Мю - К теории распространения фронта полимеризации //Физика горения и взрыва. 1974. т.10, 1. с. 22-28 .
- [32] Тоноян А.О., Прихоженко А.И., Давтян С.П., Мильман В.Д., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. - О способе расчета функций ММР и определение характера ММР при адиабатической полимеризации стирола // Докл. АН СССР, 1973г., т.211. № 4, с.673-678
- [33] Куварина Н.М., Тоноян А.О., Давтян С.П., Алексанян Г.Г., Прут Э.В., Жаров А.А., Ениколопан Н.С. - Закономерности кинетики радикальной полимеризации виниловых мономеров протекающей в адиабатическом режиме // Высокомолек. Соед., 1974г., А16, с. 1005-1013
- [34] Тоноян А.О., Лейкин А.Д., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. - Кинетические закономерности адиабатической полимеризации метилметакрилата // Высокомолек. Соед., 1974г., А16 , с. 1847-1857
- [35] Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. - Кинетика адиабатической полимеризации стирола, Высокомолек. Соед., 1974г., А16 , с. 624.
- [36] Тоноян А.О., Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. - Кинетика термической полимеризации стирола в адиабатическом режиме // Высокомолек. Соед., 1974г., XVI Б, № 11, с.799
- [37] Arutiunian K.A.; Davtyan S.P., Rozenberg B.A., Enikolopyan N.S. - Curing of epoxy resins of bis-phenol A by amines under conditions of reaction front propagation // Dokl. Akad. Nauk SSSR 1975, 223, p.p. 657-660.
- [38] Davtyan S.P., Gukasova E.A., Makarova S.B., Enikolopyan N.S. - Gel Effect During Adiabatic Polymerization of n-Butyl Methacrylate // Doklady Phys. Chem. 1976, 231, p.p. 1279-1281.
- [39] Davtyan S.P. Surkov N.F., Rozenberg B.A., Enikolopyan N.S. - Influence of the Gel Effect on the Kinetics of Radical Polymerization under the Conditions of the Polymerization Front Propagation // Dokl. Phys. Chem. 1977, 232, p.p. 64-67.
- [40] Davtyan S.P., Arutyunyan K.A., Shkadinskii K.G., Rozenberg B.A., Yenikolopyan N.S. - The Mechanism of Epoxide oligomer hardening by diamines under advancing reaction front conditions // Polymer Science U.S.S.R.1978, 19, p.p. 3149-3154.
- [41] Турусов Р.А., Шкадинский К.Г., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Андреевская Г.Д., Ениколопан Н.С. - Механические явления в условиях фронтальной полимеризации //Докл. АН СССР, 1979 г., т.247, с. 97-102
- [42] Давтян С.П., Гельман Е.А., Карян А.А., Тоноян А.О., Ениколопан Н.С. - О применимости принципа квазистационарных концентраций при радикальной полимеризации в адиабатическом режиме //Докл.АН СССР, 1980г., т.253., с. 380-385
- [43] Gel'man E.A., Karyan, A.A., Davtyan S.P., Vol'pert A.I. - Applicability of Principle of Quasistationary concentrations in Calculating Molecular Weight Distribution for Processes of Radical Polymerization of Vinyl Monomers under nonisothermal Conditions //Doklady Phys. Chem. 1981, 260, p.p. 971-974.

- [44] Радугина А.А., Абросимов А.Ф., Тоноян А.О., Давтян С.П., Соломонов В.Б., Савченко В.И. - Технология получения полимерных материалов в режиме фронтальной полимеризации // Препринт ОИХФ АН СССР, Черногловка, 1988, с.1-12
- [45] Давтян Д.С., Тоноян А.О., Давтян С.П., Савченко В.И., Geometric Shape and Stability of Frontal Regimes during Radical Polymerization of MMA in a Cylindrical Flow Reactor //Polymer Sci, 1999A, v.41, №2, p.p. 153-162.
- [46] Давтян Д.С., Тоноян А.О., Радугина А.А., Давтян С.П., Савченко В.И., Абросимов А.Ф. - Control of Conversion and Molecular Masses during the Frontal Polymerization of MMA in a Cylindrical Flow Reactor, //Polymer Sci, 1999A, v.41, №2, p.p. 147-15743.
- [47] Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Radugina A.A., Davtyan D.S., Abrosimov A.F., Savchenko V.I. - Frontal Radical Polymerization of Methyl Metacrilate in a Cylindrical Flow Reactor //Vysokomolekulyarnye Soedineniya, 1999, v.41, N2, p.p. 232-241
- [48] Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Muller S.C. - Frontal Reaction of Epoxy Oligomers in Tubular Flux Reactors // J.Macromol. React. Eng., 2014, v. 8, Issue 5, p.p. 442–450 <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mren.201300170/abstract>.
- [49] Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Varderesyan A.Z., Muller S.C., Frontal copolymerization in the presences of nano-particles. //European Polymer Journal, 2014. Available online 24 April 2014, J. Polym. Sci. B: Polym. Phys., 2014, v. 57, p.p. 182-186.
- [50] Тоноян А.О., Мартиросян С.А., Мамалис А.Г., Давтян С.П., High-temperature Superconducting Polymer-Ceramic Compositions // J Mater Process Technol., 2001, N 208, p.p. 201-204
- [51] Tonoyan A.O., Tamaryan A.A., Davtyan S.P., Schick Christoph - Interphase Phenomena in Superconductive Polymer- Ceramic Nano-Composites //Composite Interfaces, 2006, v.13, №4-6, p.p. 535-542.
- [52] Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Bagdasaryan A.E., Schick Christoph, Sargsyan A. - New Approaches for the Syntheses of Polymer Nano-Composites //Composite Interfaces 2006, v.13, № 4-6, p.5
- [53] Sargsyan A.S., Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Schick Ch. - Thermal Characterization of PMMA SiO₂ Nano-Composites Prepared by Different Methods //Proceedings, NATAS 2006, Bowling Green, CO, USA, p.p.102-106
- [54] Tonoyan A.O., Davtyan S.P. - High-temperature super-conducting polymer ceramic nanocomposites: Synthesis and properties //Nova Science Publishers, New York, 2007, IS 62, p.37