

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ, ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ,
ՄՇԱԿՈՒՅԹԻ ԵՎ ՍՊՈՐՏԻ ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ**

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ՊՈԼԻՏԵԽՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

ԱՐԱՄ ՀԱՅԿԱԶԻ ՄԻՆԱՍՅԱՆ

**ՖՐՈՆՏԱԼ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ
ԿՈՍՊՈՂԻՏՆԵՐԻ (ՀԻԴՐՈԺԵԼԵՐԻ, ԳՐԱԴԻԵՆՏԱՅԻՆ ՆՈՐ ՆՅՈՒԹԵՐԻ)
ՍԻՆԹԵԶ**

Ե. 17.04 – «Օրգանական նյութերի սինթեզի և վերամշակման տեխնոլոգիա»
մասնագիտությամբ տեխնիկական գիտությունների թեկնածուի գիտական
աստիճանի հայցման ատենախոսության

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ 2021

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ, КУЛЬТУРЫ И СПОРТА
РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ АРМЕНИИ

МИНАСЯН АРАМ АЙКАЗОВИЧ

**СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ (ГИДРОГЕЛИ, НОВЫЕ
ГРАДИЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ) МЕТОДОМ ФРОНТАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 05.17.04 – "Технология синтеза и переработки органических
веществ"

ЕРЕВАН 2021

Ատենախոսության թեման հաստատվել է Հայաստանի ազգային պոլիտեխնիկական համալսարանի (ՀԱՊՀ) գիտական խորհրդի կողմից:

Գիտական ղեկավար՝ ք. գ. դ. Ա. Հ. Տոնոյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝
տ. գ. դ. Ն. Բ. Կնյազյան
ք. գ. դ. Վ. Ա. Պետրոսյան

Առաջատար կազմակերպություն՝ ՀՀ ԳԱԱ Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտ

Ատենախոսության պաշտպանությունը կայանալու է 2021թ. հունիսի 08-ին, ժամը 15⁰⁰-ին Հայաստանի ազգային պոլիտեխնիկական համալսարանում գործող ՀՀ ԲՈԿ-ի «Մետալուրգիա և նյութագիտություն» մասնագիտական խորհրդի (թվանիշ՝ 031) նիստում:

Հասցեն՝ 0009, ք. Երևան, Տերյան փ., 105:

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀԱՊՀ-ի գրադարանում:

Սեղմագիրն առաքված է 2021 թ. ապրիլի 28-ին:

031 մասնագիտական խորհրդի գիտական քարտուղար, տ.գ.դ., պրոֆեսոր



Ա.Մ. Հովհաննիսյան

Тема диссертации утверждена ученым советом Национального политехнического университета Армении (НПУА).

Научный руководитель: д.х.н. А. О. Тоноян

Официальные оппоненты: д.т.н. Н. Б. Князян
д.х.н. В. А. Петросян

Ведущая организация: НАН РА Институт химической физики

Защита диссертации состоится 08 июня 2021г. в 15⁰⁰ ч. на заседании специализированного совета “Металлургия и материаловедение” (шифр 031) ВАК РА, действующего при Национального политехнического университета Армении, по адресу: 0009, г. Ереван, ул. Теряна, 105.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НПУА.

Автореферат разослан 28 апреля 2021г.

Ученый секретарь Специализированного совета 031, д.т.н., профессор



А.М. Оганесян

ԱՏԵՆԱԽՈՍՈՒԹՅԱՆ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Աշխատանքի արդիականությունը: Նորագույն հատկություններով նյութերի (advanced materials) օրեցօր աճող պահանջարկը վերջին տասնամյակում իր ազդեցությունն է ունեցել գիտության մի շարք բնագավառներում, որոնցից ամենակարևորը պոլիմերների ասպարեզում թերևս պոլիմերային նյութերի սինթեզի և վերամշակման բնագավառն է: Միևնույն ժամանակ, սակայն, հարկ է նշել, որ պոլիմերային նյութերի և կոմպոզիտների սինթեզի ավանդական եղանակները սովորաբար թույլ չեն տալիս հասնել նորագույն հատկություններով նյութերին և դրանց ստացմանը առընչվող այնպիսի արդյունքների, ինչպիսիք են սինթեզի գործընթացի բարձր տեխնոլոգիական և տնտեսական արդյունավետությունը, բնապահպանական մաքրությունը, ինչպես նաև ստացվող արտադրանքի որակական բարձր հատկանիշները: Ֆրոնտալ պոլիմերացումը, լինելով պոլիմերների և պոլիմերային կոմպոզիտների սինթեզի նորարարական եղանակ, իր ներդրումն է ունեցել նոր հատկություններով նյութերի սինթեզի բնագավառում, թույլ տալով գործընթացի մեկ փուլով սինթեզել նանոկոմպոզիտներ և բարձր ջերմաստիճանային գերհաղորդիչ նանոկոմպոզիտներ պոլիմերային մատրիցայում նանոմասնիկների հավասարաչափ բաշխմամբ: Այս նյութերի շարքին են դասվում նաև պոլիմերային հիմքով բազմաֆունկցիոնալ գրադիենտային հատկություններով կոմպոզիտները և հիդրոժելերը, որոնցում միևնույն նմուշում տարբեր ուղղություններով միմյանց կարող են հաջորդել տարբեր հատկություններով կոմպոզիտային շերտեր: Այսպիսի նյութերը իրենց կիրառումը ունեն գիտության և տեխնոլոգիայի այնպիսի բնագավառներում ինչպիսիք են մեքենաշինությունը, ավիաշինությունը, միկրոէլեկտրոնիկան, բիոինժեներիան և այլն: Պոլիմերային հիմքով գրադիենտային նյութերի կիրառման առավել հեռանկարային ուղղություն է հանդիսանում էլեկտրոնային միկրոչիպերի ստացումը, որոնցում միմյանց կարող են հաջորդել տարբեր էլեկտրահաղորդականություն ունեցող կոմպոզիտների շերտեր: Այսպիսի նյութերին ներկայացվող առաջնային պահանջներից են հանդիսանում բաղադրիչ շերտերի միջև ամուր համակցումը, բարձր կաչողականությունը և մեխանիկական ամրությունը:

Ֆրոնտալ պոլիմերացման եղանակի մեկ այլ ձեռքբերում է հանդիսանում միափուլ եղանակով բանապահպանապես բացարձակ մաքուր պոլիակրիլամիդային գերաբարձր հիդրոժելերի սինթեզը, որոնք կարող են կիրառվել ժողովուրդների այնպիսի բնագավառներում ինչպիսիք են գյուղատնտեսությունը, բժշկությունը, դեղագործությունը, նավթարդյունաբերությունը և այլն:

Ներկայացվող աշխատանքը նվիրված է ֆրոնտալ պոլիմերացման եղա-

նակով պոլիմերային հիմքով բարելավված հատկություններով բազմաֆունկցիոնալ գրադիենտային նյութերի սինթեզին և սինթեզի անհրաժեշտ պայմանների ստեղծմանը, ինչպես նաև նանոմասնիկների հավելումների կիրառմամբ նախապես տրված հատկություններով պոլիակրիլամիդային հիդրոժելերի սինթեզին և ժողտնտեսության տարբեր բնագավառներում դրանց կիրառման հնարավորության ուսումնասիրմանը:

Աշխատանքի նպատակը: Ատենախոսական աշխատանքի նպատակն է՝

- ստեղծել անհրաժեշտ պայմաններ ֆրոնտալ պոլիմերացման եղանակով նախապես տրված հատկություններով պոլիմերային հիմքով բազմաֆունկցիոնալ գրադիենտային կոմպոզիտներ և նանոկոմպոզիտներ սինթեզելու համար (դրանցում երկու կամ ավելի շերտերի առանցքային կամ շառավղային հաջորդմամբ),

- ֆրոնտալ պոլիմերացման խողովակային ռեակտորներում սինթեզել նախապես տրված հատկություններով նանոհավելումների պարունակությամբ պոլիակրիլամիդային հիդրոժելեր, և ուսումնասիրել դրանց կիրառման հնարավորությունը ժողտնտեսության տարբեր բնագավառներում:

Պաշտպանության ներկայացվող հիմնական դրույթները:

- ֆրոնտալ պոլիմերացման զարգացման մոտեցումները և ուսումնասիրությունները բարձր տեխնոլոգիաների պահանջներով.

- բազմաֆունկցիոնալ գրադիենտային նյութերի բաղադրիչ մաս կազմող կորալտի, նիկելի և մանգանի նիտրատների ակրիլամիդային կոմպլեքսների ֆրոնտալ պոլիմերացման ժամանակ անկայուն սպինային երևույթների առաջացման բացատրությունը և հիմնավորումը պոլիմերի սեղմման երևույթի ազդեցությամբ,

- կորալտի, նիկելի և մանգանի նիտրատների ակրիլամիդային կոմպլեքսների ֆրոնտալ պոլիմերացման ժամանակ պոլիմերի սեղմման երևույթի կանխման համար առաջարկվող եղանակները,

- ֆրոնտալ պոլիմերացման եղանակով ստացված պոլիակրիլամիդային հիդրոժելերի հատկությունների ուսումնասիրությունները ըստ ներդրումային պահանջարկի:

Գիտական նորույթը: Ատենախոսական աշխատանքում առաջին անգամ

- ուսումնասիրվել են ֆրոնտալ պոլիմերացման եղանակով պոլիմերային հիմքով բազմաֆունկցիոնալ գրադիենտային նյութերի սինթեզի օրինաչափությունները, դրանց բաղադրիչների միջև ամուր համակցում և կաշողականություն ստեղծելու համար,

- հայտնաբերվել է պոլիմերի սեղմման երևույթը ակրիլամիդի մետաղական (Co, Ni և Mn) կոմպլեքսների ֆրոնտալ պոլիմերացման ժամանակ,

- հիմնավոր բացատրություն է տրվել մոնոմերների ֆրոնտալ պոլիմերացման ժամանակ պոլիմերի սեղմման երևույթի առաջացման մեխանիզմներին և պատճառներին:

- առաջարկվել են եղանակներ պոլիմերի սեղմման երևույթը վերացնելու համար,

- սինթեզվել են նախապես տրված հատկություններով պոլիակրիլամիդային հիդրոժելեր նանոմասնիկների հավելումների կիրառմամբ,

- ուսումնասիրվել են հիդրոժելերի կիրառման հնարավորությունը ժողովատեսության տարբեր բնագավառներում:

Գործնական արժեքը: Աշխատանքում ուսումնասիրվել և առաջարկվել են անհրաժեշտ պայմաններ բարելավված հատկություններով (բաղադրիչ շերտերի ամուր համակցմամբ և դրանք միջև բարձր կաշռողականությամբ) պոլիմերային հիմքով բազմաֆունկցիոնալ գրադիենտային նյութերի սինթեզի համար, ինչպես նաև սինթեզվել են նանոմասնիկների հավելումներով պոլիակրիլամիդային գերաբարձր ենտ հիդրոժելեր ըստ նախանշված կլանելիության և ֆիզիկամեխանիկական հատկությունների, և ցույց է տրվել, որ դրանք կարող են կիրառվել ժողովատեսության տարբեր բնագավառներում:

Արդյունքների հավանությունը: Աշխատանքի արդյունքները զեկուցվել և քննարկվել են ՀՀ ԳԱԱ հայկական քիմիական ընկերության VI գիտաժողովում՝ «XXI-րդ դարի մարտահրավերները» (2019թ, Երևան, 2 զեկույց) և պոլիմերների և նոր նյութերի վերաբերյալ 6-րդ միջազգային կոնկալայան գիտաժողովում (2019թ, Թբիլիսի, 3 զեկույց): Աշխատանքի արդյունքները նաև զեկուցվել է ԱՐՓԱ հիմնարկի նորարարության ամենամյա մրցանակաբաշխությանը (2019թ, ԵՊՀ) և արժանացել երկրորդ մրցանակին:

Հրապարակումները: Ատենախոսական աշխատանքի հիմնական դրույթները հրապարկվել են 8 գիտական հոդվածներում և տեղական ու միջազգային գիտաժողովներում զեկուցված 5 թեզիսներում:

Աշխատանքի ծավալները և կառուցվածքը: Ատենախոսական աշխատանքը բաղկացած է ներածությունից, գիտական ակնարկից, երեք զլուխներից, մասնավոր և ընդհանրացված եզրակացություններից և օգտագործված գրականության ցանկից: Աշխատանքը ներկայացված է 104 համակարգչային տպագիր էջի վրա, պարունակում է 42 նկար և օգտագործված գրականության 143 աղբյուր:

ԱՏԵՆԱԽՈՍՈՒԹՅԱՆ ՀԻՄՆԱԿԱՆ ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ներածություն: Ներկայացված են ատենախոսական աշխատանքի հիմնական մեթոդը հանդիսացող ֆրոնտալ պոլիմերացման եղանակի հիմնադրման և իրագործման համառոտ ժամանակագրությունը, ատենախոսության թեմայի զարգացման և արդիականության հիմնավորումը, աշխատանքի նպատակը, պաշտպանության ներկայացվող հիմնական դրույթները, գիտական նորույթը, գործնական արժեքը և հետազոտության արդյունքների հավաստիությունը:

Գլուխ 1 (գրական ակնարկ): Բաղկացած է երեք ենթագլուխներից: Առաջին ենթագլխում տրված են ֆրոնտալ պոլիմերացման տեսության ընդհանուր դրույթները: Մասնավորապես քննարկված են ֆրոնտալ պոլիմերացման եղանակի հիմնական առավելությունները պոլիմերացման ավանդական եղանակների նկատմամբ, պոլիմերացման ջերմային ալիքների տարածման արագությանը և ստացիոնարությանը վերաբերվող կարևոր հիմնահարցեր, ալիքների գծայնության կորստի հիմնական պատճառները և դրանցից խուսափելու եղանակները, ֆրոնտալ պոլիմերացման տեխնոլոգիական ռեակտորները, դրանց առավելությունները և թերությունները կախված կիրառվող մոնոմերի հատկություններից, ինչպես նաև եղանակի դերը և ինտեգրումը բարձր տեխնոլոգիաներում:

Երկրորդ ենթագլխում ներկայացված են ընդհանուր տեղեկություններ բազմաֆունկցիոնալ գրադիենտային նյութերի վերաբերյալ, մասնավորապես՝ դրանց տեսակները, սինթեզի հիմնական եղանակները, կիրառությունը և ֆրոնտալ պոլիմերացման եղանակի կիրառման հնարավորությունը միափուլ եղանակով բազմաֆունկցիոնալ գրադիենտային նյութերի սինթեզման նպատակով:

Երրորդ ենթագլխում տրված են ընդհանուր տեղեկություններ ակրիլամիդի և դրա պոլիմերների վերաբերյալ, մանրամասն քննարկված է պոլիմերացման ավանդական եղանակների նկատմամբ ֆրոնտալ պոլիմերացման եղանակի առավելությունները որպես պոլիակրիլամիդային հիդրոփելերի սինթեզի այլընտրանքային եղանակ, ներկայացված է ֆրոնտալ պոլիմերացման եղանակով սինթեզված պոլիակրիլամիդային հիդրոփելերի կիրառման հնարավորությունը ժողտնտեսության մի շարք բնագավառներում:

Գրականության վերլուծության հիման վրա հիմնավորված է ներկայացվող ատենախոսական աշխատանքի նպատակը և լուծման ենթակա խնդիրները:

Գլուխ 2 (փորձնական մաս): Բաղկացած է երկու ենթագլուխներից:

Առաջին ենթազվխում տրված են ընդհանուր տեղեկություններ օգտագործված նյութերի վերաբերյալ: Աշխատանքում ակրիլամիդի մետաղական կոմպլեքսների սինթեզի և դրանց ֆրոնտալ պոլիմերացումն ուսումնասիրելու համար կիրառվել է ակրիլամիդ (AAm), Co, Ni և Mn-ի երկվալենտ նիտրատների հեքսահիդրատներ: Որպես նանո և իներտ հավելումներ կիրառվել են SiO_2 -ի 10Նմ չափերով նանոասնիկներ և պոլիդիսպերս բենտոնիտ (75-80մկմ): Ֆրոնտալ պոլիմերացման եղանակով նանոհավելումների առկայությամբ և առանց դրանց պոլիակրիլամիդային հիդրոժելերի սինթեզի համար կիրառվել է ակրիլամիդ, նատրիումի ակրիլատ, կալիումի պերսուլֆատ և բետոնիտի նանոասնիկներ: Կիրառված նյութերը ձեռք են բերվել Sigma-Aldrich ընկերությունից (Գերմանիա) (բացառությամբ բենտոնիտի, որը ձեռք է բերվել հայկական հանքավայրերից): Նյութերը եղել են բավարար մաքրության և նախնական մաքրման չեն ենթարկվել:

Երկրորդ ենթազվխում ներկայացված են հետազոտությունների համար օգտագործված մեթոդները: Աշխատանքում փորձնական ուսումնասիրությունների հիմնական մեթոդը ֆրոնտալ պոլիմերացման եղանակն է: Ակրիլամիդի մետաղական կոմպլեքսների ֆրոնտալ պոլիմերացումը և գրադիենտային նյութերի սինթեզը տարվել է 8-15 մմ տրամագծով ապակյա խողովակային ռեակտորներում: Պոլիակրիլամիդային հիդրոժելերի սինթեզը կատարվել է ֆրոնտալ պոլիմերացման 3սմ տրամագծով և 20սմ երկարությամբ ապակյա ռեակտորներում: Որպես ֆրոնտալ պոլիմերացման համեմատական եղանակ կիրառվել է ադիաբատ պոլիմերացման եղանակը: Վերջինիս համար փորձերը կատարվել են ադիաբատ պոլիմերացման օդային թերմոստատում՝ պատրաստված Չեռնոգոլովկայում, Ռուսաստան:

Որպես հետազոտության մեթոդներ կիրառվել են դիլատոմետրիական անալիզի, դինամիկ-մեխանիկական անալիզի եղանակը, դիֆերենցիալ-թերմիկ անալիզի, էլեկտրոնային և օպտիկական միկրոսկոպիայի եղանակները:

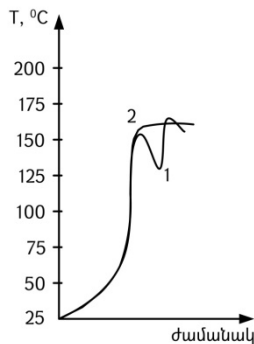
Գլուխ 3 (փորձնական արդյունքները և դրանց քննարկումը): Բաղկացած է երկու ենթազվխներից, որտեղ ներկայացված են պոլիմերների սեղմման ազդեցության ուսումնասիրությունները ակրիլամիդի մետաղական կոմպլեքսների ֆրոնտալ պոլիմերացման ջերմային ալիքների կայունության վրա և ֆրոնտալ պոլիմերացման եղանակով նախապես տրված հատկություններով նանոասնիկների հավելումներով պոլիակրիլամիդային հիդրոժելերի սինթեզից և հատկությունների ուսումնասիրությունից ստացված արդյունքները: Յուրաքանչյուր ենթազվխի համար տրված է մասնավոր եզրակացություն: Աշխատանքը ամփոփված է ընդհանուր եզրակացություններով և օգտագործված գրականության ցանկով:

Պոլիմերների սեղմման ազդեցության ուսումնասիրությունը ակրիլամիդի մետաղական կոմպլեքսների ֆրոնտալ պոլիմերացման ջերմային ալիքների կայունության վրա

Ֆրոնտալ պոլիմերացման (ՖՊ) եղանակով բազմաֆունկցիոնալ գրադիենտային նյութերի (ՖԳՆ) սինթեզի, և մասնավորապես բարձր ջերմաստիճանային գերհաղորդիչ կոմպոզիտների շերտերով գրադիենտ նյութերի սինթեզի համար անհրաժեշտ է ուսումասիրել սինթեզվող գրադիենտային նյութերի բաղադրիչ մաս կազմող յուրաքանչյուր մոնոմերի ֆրոնտալ պոլիմերացման առանձնահատկությունները և կինետիկան: Վերջինս իր մեջ ներառում է նաև մոնոմերների ֆրոնտալ պոլիմերացման գործընթացը թե՛ տարբեր բնույթի հավելումների առկայությամբ, և թե՛ առանց հավելումների:

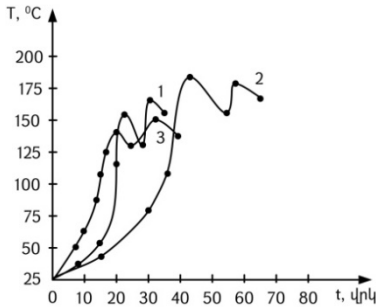
Հետազոտությունների արդյունքում հայտնաբերվել է նոր երևույթ, որը առաջ է բերում ֆրոնտալ պոլիմերացման ամբողջ ընթացքում ջերմային ալիքների սպինաձև տարածում: Այս երևույթը պարզաբանելու համար ուսումնասիրվել են ֆրոնտալ ռեժիմում ակրիլամիդի Co, Ni և Mn պարունակող կոմպլեքսների ֆրոնտալ պոլիմերացման գործընթացները տարբեր ռեժիմներում:

Ֆրոնտալ և ադիաբատ ռեժիմներում մանգանի ակրիլամիդային կոմպլեքսի $(Mn(AAm)_4(NO_3)_2)$ պոլիմերացման ջերմային պրոֆիլներին (նկ. 1) երևում է, որ այս գործընթացները ընթանում են միմյանց համանման կերպով, միայն այն տարբերությամբ, որ ադիաբատ տաքացման ջերմաստիճանին հասնելուն պես ֆրոնտալ ռեժիմի ջերմաստիճանային պրոֆիլները դառնում են ալիքաձև: Այս ալիքաձև սեգմենտները համապատասխանում են ՖՊ ժամանակ դիտվող սպինային ռեժիմներին:



Նկ. 1 $Mn(AAm)_4(NO_3)_2$ –ի պոլիմերացման ջերմաստիճանային պրոֆիլները ֆրոնտալ (1) և ադիաբատ (2) ռեժիմներում

Ակրիլամիդի մետաղական կոմպլեքսների ՖՊ-ն ուսումնասիրվել է և թերմոզույգերի միջոցով, և վիզուալ եղանակով: Պոլիմերացման գործընթացների ջերմային պրոֆիլները և ստացված նմուշների նկարները բերված են համապատասխանաբար նկ. 2-ում և 3-ում:



Նկ. 2 Ակրիլամիդի մետաղական կոմպլեքսների ՖՊ ջերմաստիճանային պրոֆիլները: $Mn(AAm)_4(NO_3)_2$ – (1), $Co(AAm)_4(NO_3)_2$ – (2), $Ni(AAm)_4(NO_3)_2$ – (3)



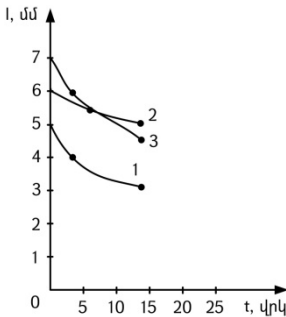
Նկ. 3 Ակրիլամիդի մետաղական կոմպլեքսների ՖՊ ստացված նմուշների նկարները. $Mn(AAm)_4(NO_3)_2$ – (1), $Co(AAm)_4(NO_3)_2$ – (2), $Ni(AAm)_4(NO_3)_2$ – (3)

Մոնոմերների ֆրոնտալ պոլիմերացման դիլատոմետրիական անալիզներից ստացված տվյալները (նկ. 4) ցույց են տալիս, որ պոլիմերացման գործընթացներում տեղի է ունենում պոլիմերի սեղմում, որը խախտում է մի շերտից մյուսը ջերմային ալիքների համասեռ տարածումը և առաջ է բերում սպինաձև օղակների առաջացում, ինչպես երևում է սպինային օղակներով մակերես ունեցող նմուշների նկարներից (նկ. 3):

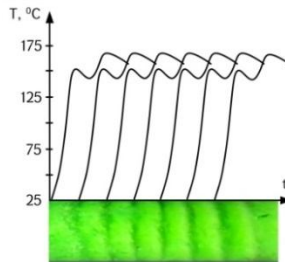
Գործընթացներում սպինային ռեժիմների առաջացումը պայմանավորված է այն փաստով, որ քանի դեռ պոլիմերացման ֆրոնտը ընթանում է ռեակցիոն տարայի երկայնքով, մոնոմերային և պոլիմերային մասերի միջև պարբերաբար առաջանում է պոկման գոտի, որը խոչընդոտում է ֆրոնտում ընթացող ռեակցիայի շնորհիվ տաքացող պոլիմերի և հաջորդող մոնոմերի շերտի անմիջական հպումը: Արդյունքում, մոնոմերի այս շերտը անմիջապես չի ստանում բավարար քանակությամբ ջերմություն ստացիոնար ռեժիմում ֆրոնտալ պոլիմերացումը շարունակելու համար և մոնոմերի շերտը աստիճանաբար տաքանում է ջերմահաղորդականության շնորհիվ: Երբ մոնոմերը ստանում է բավարար քանակության ջերմություն, պոլիմերացման ռեակցիան վերականգնվում է: Այնուհետև մոնոմերի հաջորդ շերտը տաքանում է էկզոթերմ պոլիմերացման ռեակցիայի ընթացքում առաջացած ջերմության հաշվին, և հետևաբար ֆրոնտի ջերմային ալիքների ստացիոնար տարածումը

տարայի երկայնքով վերականգնվում է:

Նկ. 5-ում բերված է նիկելի ակրիլամիդային կոմպլեքսի ֆրոնտալ պոլիմերացման ջերմային պրոֆիլները (թերմոզոյգերը տեղադրվել են միմյանցից 3մմ հեռավորության վրա) և դրան համապատասխան ստացված նմուշում առաջացող սպինային ռեժիմների իրական տեսքերը:



Նկ. 4 Ակրիլամիդի մետաղական կոմպլեքսների ՖՊ դիլատոմետրիական անալիզից ստացված տվյալները.
 $\text{Co(AAm)}_4(\text{NO}_3)_2$ – (1), $\text{Ni(AAm)}_4(\text{NO}_3)_2$ – (2),
 $\text{Mn(AAm)}_4(\text{NO}_3)_2$ – (3)

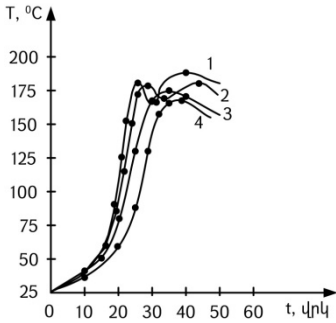


Նկ. 5 $\text{Ni(AAm)}_4(\text{NO}_3)_2$ -ի ՖՊ ջերմաստիճանային պրոֆիլները ստացված նմուշի երկայնքով վերցված միմյանցից 3մմ հեռավորություն ունեցող թվով 7 թերմոզոյգերից

Մոնոմերների ֆրոնտալ պոլիմերացման ջերմաստիճանային պրոֆիլները և դիլատոմետրիկ կորերից ստացված տվյալները հաստատում են, որ ֆրոնտալ պոլիմերացման ընթացքում տեղի ունեցող պոլիմերի սեղմումը պոլիմերացված մասը պոկում է մոնոմերից, և հետևաբար հանգեցնում պոլիմերացման ջերմային ալիքների ոչ զծային տարածմանը և հատվածավորված նմուշների առաջացմանը:

Վերջինս լրացուցիչ ճշտելու համար ուսումնասիրվել է նույն մոնոմերի ֆրոնտալ պոլիմերացումը, որպես իներտ լցոն 5, 10, 15 և 20 զանգ. % պոլիդիսպերս բենտոնիտի հավելմամբ: Ինչպես երևում է ստացված ջերմային պրոֆիլներից (Նկ. 6), բենտոնիտի կոնցենտրացիայի աճին զուգահեռ նվազում է պոլիմերի սեղմման տիրույթը:

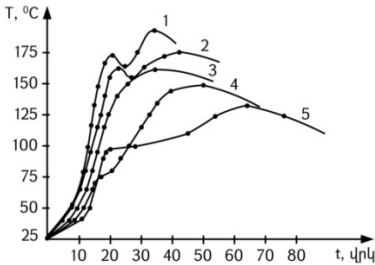
Այս երևույթը պայմանավորված է իներտ հավելումներով մոնոմերի նոսրացմամբ, որը հանգեցնում է ֆրոնտի արագության նվազմանը, և հետևաբար ստացվող պոլիմերային կոմպոզիտի սեղմման նվազմանը:



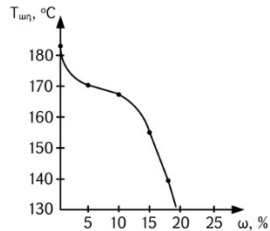
Նկ. 6 $\text{Co(AAm)}_4(\text{NO}_3)_2$ -ի ՖՊ ջերմաստիճանային պրոֆիլները 5 (1), 10 (2), 15 (3) և 20 (4) զանգ.% պոլիդիսպերս բենտոնիտի հավելմամբ

Միաժամանակ ուսումնասիրվել են կոբալտի ակրիլամիդային կոմպլեքսի ֆրոնտալ պոլիմերացումը 5, 10, 15, 20 և 25 զանգ.% սիլիցիումի երկօքսիդի նանոմասնիկների առկայության պայմաններում: Հետազոտությունների արդյունքները ամփոփված են նկ. 7-ում:

Նանոմասնիկների քանակից կախված կոմպլեքսների ՖՊ-ի առավելագույն ադիաբատ տաքացման ջերմաստիճանի փոփոխությունը տրված է նկ. 8-ում:



Նկ. 7 $\text{Co(AAm)}_4(\text{NO}_3)_2$ -ի ՖՊ ջերմաստիճանային պրոֆիլները 5(1), 10(2), 15(3), 20(4) և 25(5) զանգ.% SiO_2 -ի նանոմասնիկների հավելմամբ

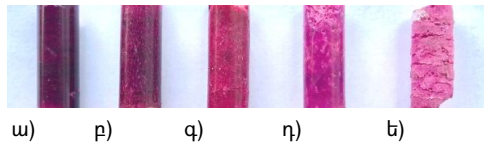


Նկ. 8 SiO_2 -ի նանոմասնիկների քանակից կախված $\text{Co(AAm)}_4(\text{NO}_3)_2$ -ի ՖՊ առավելագույն ադիաբատ տաքացման ջերմաստիճանի փոփոխությունը

Ինչպես երևում է պոլիմերացման ջերմային պրոֆիլներից (նկ. 7) կոմպլեքսի ՖՊ-ն ընթանում է անկայուն և սպինային ռեժիմների ուղեկցությամբ (կոր 1) Մինչև 5% SiO_2 -ի նանոմասնիկների հավելումը հանգեցնում է պոլիմերի սեղմման ժամանակ առաջացող պոկման գոտու փոքրացմանը (կոր 2): Այնուհետև, նանոմասնիկների հետագա ավելացումը

(10-15%) առաջ է բերում ՖՊ ջերմային ալիքների համասեռ տարածմանը (կոր 3,4), և դրան համապատասխան կերպով առավելագույն ադիաբատ տաքացման ջերմաստիճանի և պոլիմերացման արագության անկմամբ: Այսպիսով, ստացված փորձնական տվյալների հիման վրա կարելի է եզրակացնել, որ տեղի է ունենում նանոմասնիկների և կոմպոզիտի կտրուկ փաթաթում, որը բերում է գործընթացի կայունության խախտմանը, և արդյունքում փխրուն և անհարթ կոմպոզիտների առաջացմանը:

Նկ 9-ում տրված է սիլիցիումի երկօքսիդի նանոմասնիկների հավելմամբ կոմբալտի ակրիլամիդային կոմպլեքսի ՖՊ-ից ստացված նմուշների տեսքերը:



Նկ. 9 0 (ա), 5 (բ), 10 (գ), 15 (դ) և 20 (ե) զանգ. % սիլիցիումի երկօքսիդի նանոմասնիկների հավելմամբ $\text{Co(AAM)}_4(\text{NO}_3)_2$ -ի ՖՊ-ից ստացված նմուշների տեսքերը

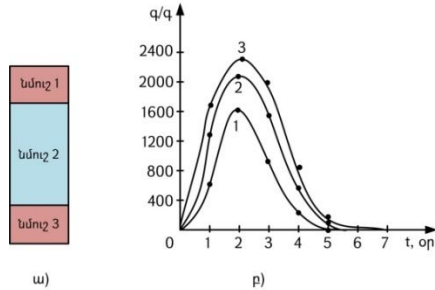
Այստեղ ակնհայտորեն երևում է, որ մինչև 10% նանոմասնիկների ավելացումը նմուշներին հաղորդում է համասեռ կառուցվածք (բ,գ): Վերջինս պայմանավորված է նրանով, որ նանոմասնիկները փոխազդելով պոլիմերի շղթաների հետ փոփոխում են ստացվող կոմպոզիտի կառուցվածքը: Այնուամենայնիվ, նանոմասնիկների քանակության հետագա ավելացմանը զուգահեռ ստացվող կոմպոզիտների կառուցվածքը դառնում է անհամասեռ՝ կոմպոզիտների պոլիմերային մատրիցայում անհավասար ճաքերի առաջացմամբ (դ,ե):

Ֆրոնտալ պոլիմերացման եղանակով նախապես տրված հատկություններով նանոմասնիկների հավելումներով պոլիակրիլամիդային հիդրոգելերի սինթեզ և հատկությունների ուսումնասիրում

ՖՊ գործընթացում հնարավոր է պոլիմերացման ջերմային ալիքների տարածման արագության փոփոխություն, որն ունենում է իր կտրուկ ազդեցությունը վերջնական արգասիքի հատկությունների վրա: Ուստի այստեղ անհրաժեշտություն է առաջանում պահպանել գործընթացի կայուն ռեժիմը (ռեակցիոն ֆրոնտի կայունությունը) ընթացող գործընթացի ամբողջ ցիկլով: Միևնույն ժամանակ, սակայն, անհրաժեշտ է նշել, որ ալիքների տարածման ստացիոնարությունը հաստատվում է ֆրոնտի հարուցումից հետո ժամանակի որոշակի հատվածի ընթացքում: Այստեղից հետևում է, որ եթե անալիզի համար

Նմուշառում կատարելիս ստացված հիդրոժելի առաջնային հատվածը չհեռացվի, ապա ստացվող արդյունքները կլինեն աղավաղված:

Վերը նշվածը ապացուցելու նպատակով սինթեզված պոլիակրիլամիդային հիդրոժելերի (ՊԱԳ) երեք տարբեր տիրույթներից կատարվել է նմուշառում և անալիզի ենթարկվել: Նկ. 10-ում տրված են միևնույն հիդրոժելի տարբեր տիրույթներից վերցված նմուշների ջրի կլանման և արտանետման կինետիկան:



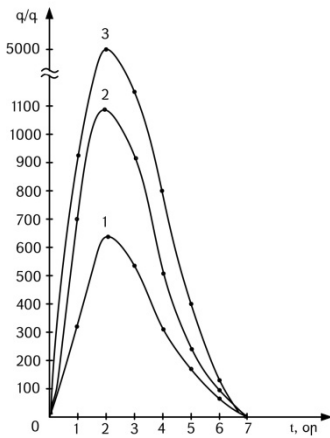
Նկ. 10 ՖՊ եղանակով սինթեզված ՊԱԳ-ի միևնույն նմուշի երեք տարբեր հատվածների (ա) ջրի կլանման և արտանետման կինետիկան (բ) (նմուշ 1 – կոր 1, նմուշ 2 – կոր 2, նմուշ 3 – կոր 3)

Արդյունքներից հետևում է, որ վերարտադրելի արդյունքներ ստանալու համար անհրաժեշտ է նմուշառումը կատարել ժելի այն հատվածներից, որտեղ պոլիմերացման գործընթացը ընթացել է ստացհոնար պայմաններում:

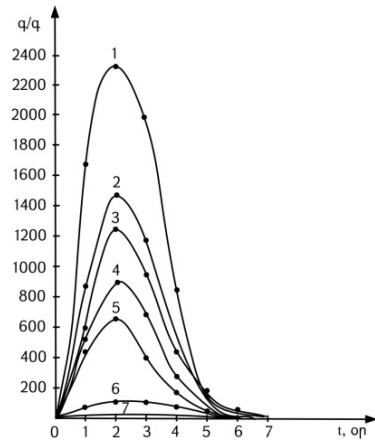
ՖՊ եղանակով սինթեզվել են ՊԱԳ-եր, նրանցում սկզբնական մոնոմերների տարբեր կոնցենտրացիոն հարաբերակցություններով: Ստացված հիդրոժելերի ջրի կլանման և արտանետման կինետիկական կորերը բերված են նկ 11-ում: Ինչպես երևում է նկարից, հիդրոժելի կողմից ջրի առավելագույն կլանելիությունը դիտվում է $AAm:NaA = 1,75:1,75$ հարաբերակցության դեպքում՝ 5000 գրամ ջուր հաշված 1 գրամ չոր հիդրոժելի նմուշի վրա:

Նախապես տրված հատկություններով ՊԱԳ-եր ստանալու համար ՖՊ եղանակով սինթեզվել են ՊԱԳ-եր նանոհավելանյութերի առկայությամբ: Որպես նանոհավելանյութ վերցվել է բնական ծագման պոլիդեսպերս բենտոնիտից պատրաստված կոլոիդ լուծույթ: Նկ. 12-ում բերված են ՊԱԳ-ի նմուշի, սինթեզված ԲՊԱԳ-երի և N,N'-մեթիլենբիսակրիլամիդի պարունակությամբ ՊԱԳ-երի ջրի կլանման և արտանետման կինետիկական կորերը: ԲՊԱԳ-երի կողմից ջրի առավելագույն կլանելիությունը դիտվում է 1% բենտոնիտի կոլոիդային լուծույթի առկայության դեպքում: Բենտոնիտի կոնցենտրացիայի աճին զուգահեռ, սակայն, հիդրոժելերի կլանելիությունը ընկնում է (կոր 2-7): Միևնույն ժամանակ, N,N'-մեթիլենբիսակրիլամիդի ներմուծումը համակարգ

ակրիլամիդի հետ 0,1:1,65 և 0,5:1,25 հարաբերակցություններով թույլ է տվել ստանալ ՊԱԳ-եր՝ համապատասխանաբար 1,6 գ/գ և 0,6 գ/գ կլանելիությամբ (նկ. 12 կոր 7):

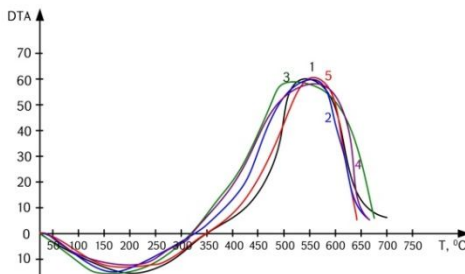


Նկ. 11 ՖՊ եղանակով սինթեզված ՊԱԳ-երի ջրի կլանման և արտանետման կինետիկան ելանութների հետևյալ հարաբերակցությունների դեպքում՝
AAm:NaA = 1:2,5 (1); AAm:NaA = 2,5:1 (2);
AAm:NaA = 1,75:1,75 (3)



Նկ. 12 ՖՊ եղանակով սինթեզված ՊԱԳ-ի (կոր 1) 1, 3, 5, 7, 10 զանգ.% կոլիդային բենտոնիտ պարունակող ԲՊԱԳ-երի (2-6) և N,N'-մեթիլենբիսակրիլամիդ (7) պարունակող ՊԱԳ-ի նմուշների ջրի կլանման և արտանետման կինետիկան

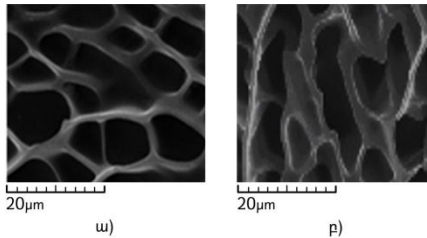
ՖՊ եղանակով ստացված հիդրոժելերի նմուշները ենթարկվել են դիֆերենցիալ թերմիկ անալիզի: Արդյունքները մշակված և ներկայացված են նկ. 13-ում:



Նկ. 13 ՊԱԳ-ի (կոր 1) 1, 3, 5, 7 զանգ.% բենտոնիտ պարունակող ԲՊԱԳ-երի (2-4) և N,N'-մեթիլենբիսակրիլամիդ պարունակող ՊԱԳ-ի (5) դիֆերենցիալ-թերմիկ անալիզից ստացված տվյալները

Ջերմաստիճանից կախված ՊԱԳ-երի և ԲՊԱԳ-երի ջերմապարունակության (DTA) փոփոխության կորերը ցույց են տալիս, որ ՊԱԳ-ի և N,N'-մեթիլենբիսակրիլամիդ պարունակող ՊԱԳ-ի նմուշները կայուն են մինչև 350°C (կոր 1,5), իսկ ԲՊԱԳ-երի նմուշները մինչև 320°C (կոր 2-7):

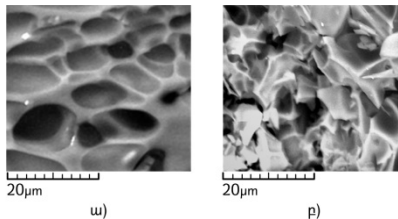
Նկ. 14-ում բերված են 5000 գ/գ (ա) և 1600 գ/գ (բ) կլանելիություն ունեցող ՊԱԳ-երի մանրադիտակային նկարները՝ ստացված VegaTescan մակնիշի էլեկտրոնային մանրադիտակից:



Նկ. 14 1 գրամ չոր հիդրոժելի վրա հաշված 5000 գրամ (ա) և 1600 գրամ (բ) կլանելիություն ունեցող ՊԱԳ-երի պոլիմերային ցանցի մանրադիտակային նկարները

ՊԱԳ-երի պոլիմերային ցանցի տեսքերից ակնհայտորեն երևում է, որ պոլիմերային ցանցի խտությունը թելադրում է հիդրոժելերի կլանելիության ունակությունները:

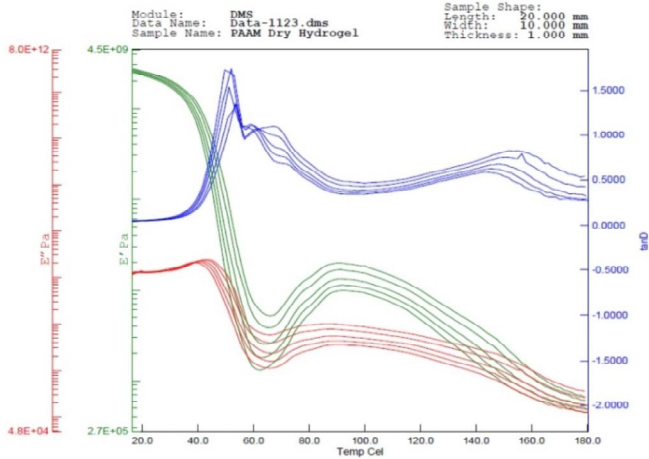
Ինչպես արդեն ներկայացվել է, ՊԱԳ-երի կողմից ջրի կլանելիությունը նվազեցնելու համար համակարգ է ներմուծվել բենտոնիտի կոլոիդային լուծույթ: Հետաքրքիր տվյալներ են ներկայացնում նաև ՊԱԳ-երի (նկ 15-ա) և ԲՊԱԳ-երի (նկ 15-բ) պոլիմերային ցանցի կառուցվածքները:



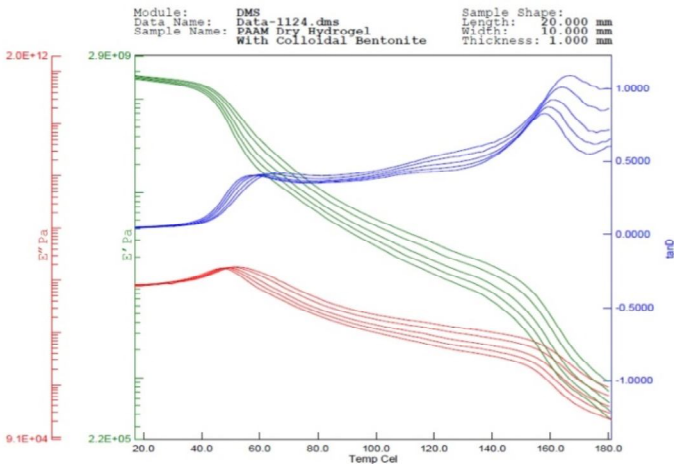
Նկ. 15 ՊԱԳ-ի (ա) և բենտոնիտի կոլոիդային լուծույթ պարունակող ԲՊԱԳ-ի (բ) պոլիմերային ցանցերի մանրադիտակային նկարները

Ուսումնասիրվել են նաև ՊԱԳ-երի և ԲՊԱԳ-երի դինամիկ-մեխանիկական հատկությունների կախվածությունները ջերմաստիճանից՝ գրգռվող լարվածության լայն միջակայքում: Նկ. 16 և 17-ում ներկայացված են

համապատասխանաբար չոր ՊԱԳ-ի և ԲՊԱԳ-ի նմուշների մածուցիկ-էլաստիկության մոդուլների փոփոխությունները 25-180°C ջերմաստիճանային միջակայքում և լարվածության գրգռման հաճախականության 0,5; 1; 2; 5 և 10Հց միջակայքում:



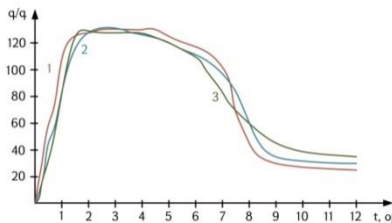
Նկ. 16 ՊԱԳ-ի չոր նմուշի դինամիկ-մեխանիկական անալիզի կորերը 0,5; 1; 2; 5 և 10Հց հաճախականությամբ գրգռումների համար



Նկ. 17 ԲՊԱԳ-ի չոր նմուշի դինամիկ-մեխանիկական անալիզի կորերը 0,5; 1; 2; 5 և 10Հց հաճախականությամբ գրգռումների համար

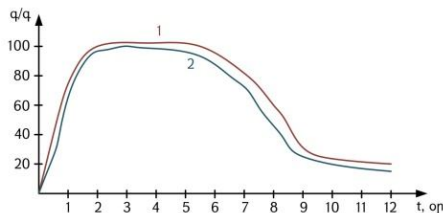
Ինչպես երևում է գրաֆիկներից, ժելերի մածուցիկ-առաձգականության հատկությունների փոփոխման կորերը ջերմաստիճանից կախված համապատասխանում են աշխատանքում կատարված եզրակացությանը առ այն, որ մածուցիկությունը և խտությունը թելադրում են ՊԱԳ-երի ջրի կլանման և արտանետման ունակությունները:

Ուսումնասիրվել է տարբեր զանգվածներով ՊԱԳ-երի ջրի կլանման և արտանետման կինետիկան հողի տարբեր խոնավության պայմաններում: 33-35 զանգ.% հարաբերական խոնավություն ունեցող հողի մեջ դրվել են երեք տարբեր զանգվածներով հիդրոժելի նմուշներ՝ 0,03գ (նկ. 18), 0,06գ (նկ. 19), 0,09գ (նկ. 20): Նմուշները, 5-6 օրից հասնելով իրենց առավելագույն կլանելիությանը, հասել են հավասարակշռության, այնուհետև սկսել են արտանետել ջուր: Ուսումնասիրությունները շարունակվել են 20-23 զանգ.% հողի հարաբերական խոնավության պայմաններում:

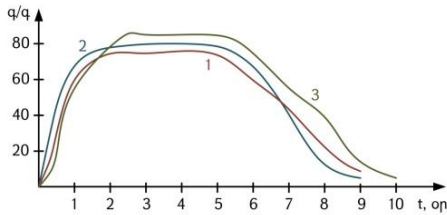


Նկ. 18 0,03գ չափով հիդրոժելի կլանելիությունը 33-35 զանգ.% հողի հարաբերական խոնավության պայմաններում՝ վերահաշվարկած 1գ հիդրոժելի վրա

Կրկին փորձարկվել են տարբեր զանգվածներով հիդրոժելեր՝ 0,03գ, 0,06գ, 0,09գ և ստացվել են հետևյալ տվյալները. 0,09գ նմուշի առավելագույն կլանելիությունը կազմել է 25գ/գ ջուր, 0,06գ նմուշի կլանելիությունը՝ 60գ, 0,03գ նմուշի կլանելիությունը՝ 78գ:



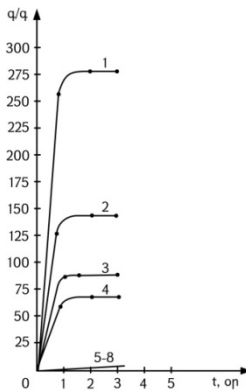
Նկ. 19 0,06գ չափով հիդրոժելի կլանելիությունը 33-35 զանգ.% հողի հարաբերական խոնավության պայմաններում՝ վերահաշվարկած 1գ հիդրոժելի վրա



Նկ. 20 0,09գ չափով հիդրոժելի կլանելիությունը 33-35 զանգ.% հողի հարաբերական խոնավության պայմաններում՝ վերահաշվարկած 1գ հիդրոժելի վրա

Այն դեպքում, երբ հողի հարաբերական խոնավությունը կազմում է 7-10 զանգ.%, հիդրոժելերը գրեթե ջուր չեն կլանում, այդ իսկ պատճառով տվյալները ներկայացված չեն: Այսպիսով հաստատվել է, որ ՖՊ մեթոդով սինթեզված ՊԱԳ-երը թույլ են տալիս ապահովել հողի խոնավությունը 5-10 օր 25°C ջերմաստիճանի պայմաններում:

ՊԱԳ-երը և ԲՊԱԳ-երը հետազոտվել են նաև նավթի ու բենզինի միջավայրերում: Նկ. 21 -ից երևում է, որ գրեթե անջուր նավթի ու բենզինի միջավայրերում ՊԱԳ-երի և ԲՊԱԳ-երի կլանելիությունը նվազագույնն է և գրեթե իրար հավասար (կոր 5-8): Այնուհանդերձ, նավթի ու բենզինի միջավայրերում ջրի առկայությունը բերում է հիդրոժելերի կլանելիության կտրուկ ավելացմանը (կոր 1-4): Հետևաբար, հիդրոժելերի և բենտոնիտ պարունակող հիդրոժելերի միջոցով հնարավոր է նավթից և բենզինից կորզել ջուրը:



Նկ. 21 ՊԱԳ-երի և ԲՊԱԳ-երի կլանելիության կինետիկան ջրի, նավթի և բենզինի խառնուրդներում: ՊԱԳ-եր- նավթ-ջուր (1), նավթի (5), բենզին-ջուր (3), բենզինի (7); ԲՊԱԳ-եր- նավթ-ջուր (2), նավթի (6), բենզին-ջուր (4), բենզինի (8)

ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԵԶՐԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

1. Առաջին անգամ ուսումնասիրվել է ՖՊ եղանակով սինթեզված պոլիմերային հիմքով ՖԳՆ-ների տարբեր բաղկացուցիչների միջև համան մակերևոյթները, դրանց միջև ամուր համակցում և կաչունություն ապահովելու համար:

2. Մանրամասնորեն ուսումնասիրվել են Co-ի, Ni-ի և Mn-ի նիտրատների ակրիլամիդային կոմպլեքսների ֆրոնտալ պոլիմերացման օրինաչափությունները ՖԳՆ-ների սինթեզման տեսանկյունից:

3. Առաջին անգամ ցույց է տրվել, որ սինթեզվող ՖԳՆ-ների համար գլխավոր խոչընդոտ է ակրիլամիդի Co-ի, Ni-ի և Mn-ի կոմպլեքսների դեպքում հանդիսանում պոլիմերի սեղմման երևոյթը, որը խաթարում է պոլիմերացվող համակարգում շերտից շերտ ջերմության անցումը և հանգեցնում պոլիմերացման ջերմային ալիքների գծայնության կորստին:

4. Պոլիմերի սեղմման դեմ պայքարելու համար կիրառվել են նանոմասնիկների հավելումներ:

5. Կիրառելով լաբորոտորիայում ստեղծված ՖՊ խողովակային ռեակտորը, առաջին անգամ սինթեզվել են նախապես տրված հատկություններով ՊԱԳ-եր կիրառելով բնական ծագման նանոհավելումներ:

6. Ցույց է տրվել, որ ՖՊ-ն թույլ է տալիս սինթեզել ՊԱԳ-եր ըստ նախապես տրված ջրի կլանման և արտանետման, ինչպես նաև ֆիզիկոմեխանիկական հատկությունների, կառավարելով սինթեզի միկրո- և մակրոկինետիկական պարամետրերը:

7. Ցույց է տրվել, որ ՖՊ եղանակով ստացված ՊԱԳ-երը կիրառելի են գյուղատնտեսության մեջ հողերի երկարատև ոռոգման, ինչպես նաև նավթանյութերը ջրի հետքերից մաքրելու համար:

Ատենախոսության հիմնական արդյունքները հրատարակված են հետևյալ աշխատանքներում՝

1. **A.O. Tonoyan, A.H. Minasyan, A.Z. Varderesyan, A.G. Ketyan, S.P. Davtyan**, 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, Chapter 20, 2021 (տպագրության մեջ).

2. **A.O. Tonoyan, A.H. Minasyan, A.Z. Varderesyan, A.G. Ketyan, S.P. Davtyan**, Investigation of the causes of stability violation of propagating polymerization heat waves in the process of frontal polymerization, *Chem.J. Arm.*, 2020, 73(4), 412-419.

3. **A.H. Minasyan**, Investigation of dynamic-mechanical properties of polyacrylamide hydrogels synthesized by frontal polymerization, *Chem.J. Arm.*, 2020, 73(1), 83-88.

4. **A.O. Tonoyan, A.Z. Varderesyan, A.G. Ketyan, A.H. Minasyan, K.O.Hovnanyan, S.P. Davtyan**, Continuous reactors of frontal polymerization in flow for the synthesis of polyacrylamide hydrogels with prescribed properties, *J. Polym. Eng.*, 2020, 40(7), 601-606.

5. **A.O. Tonoyan, A.H. Minasyan, A.Z. Varderesyan, A.G. Ketyan, S.P. Davtyan**, Influence of shrinkage of polymer on the stationarity of propagation of frontal polymerization heat waves, *J. Polym. Eng.*, 2019, 39(8), 769-773.

6. **A.O. Tonoyan, A.Z. Varderesyan, D.S. Davtyan, A.G. Ketyan, A.H. Minasyan, S.P. Davtyan**, Synthesis of polyacrylamide hydrogels with rescribed properties by the method of frontal polymerization, *Chem.J. Arm.*, 2019, 72(1-2), 176-189.

7. **A.H. Minasyan, A.Z. Varderesyan, A.G. Ketyan, A.O. Tonoyan, S.P. Davtyan**, Application of the possibilities of frontal polymerization for the synthesis of polyacrylamide hydrogels with improved properties, *6th International Caucasian Symposium On Polymers And Advanced Materials*, 2019, Batumi, p. 74.

8. **A.H. Minasyan**, Influence of nanoparticle additions on the stationarity of frontal polymerization, *6th International Caucasian Symposium On Polymers And Advanced Materials*, 2019, Batumi, p. 75.

9. **A.O. Tonoyan, A.Z. Varderesyan, A.G. Ketyan, A.H. Minasyan, S.P. Davtyan**, Invstigation of the causes of stability violation of propagating polymerization heat waves in the process of frontal polymerization, *6th International Caucasian Symposium On Polymers And Advanced Materials*, 2019, Batumi, p. 108.

10. **A.H. Minasyan, A.Z. Varderesyan, A.G. Ketyan, A.O. Tonoyan, S.P. Davtyan**, Preparation of thick-walled monolithic products from glass fiber reinforced plastics, *Հայկական քիմիական ընկերության VI գիտաժողով, «XXI-րդ դարի մարտահրավերները»*, 2019, Երևան, էջ 38:

11. **A.H. Minasyan, A.Z. Varderesyan, A.G. Ketyan, A.O. Tonoyan, S.P. Davtyan**, Influence of shrinkage of polymer on the stationarity of propagation of frontal polymerization heat waves, *Հայկական քիմիական ընկերության VI գիտաժողով, «XXI-րդ դարի մարտահրավերները»*, 2019, Երևան, էջ 37:

12. **Ա.Գ. Քեոյան, Ա.Զ. Վարդերեսյան, Վ.Ա. Պետրոսյան, Ա.Հ. Մինասյան, Ա.Հ. Տոնոյան**, Պոլիակրիլամիդային հիդրոգելերի կիրառման հնարավորությունը գյուղատնտեսության մեջ, *ՀԱՊՀ Լրատեր*, 2017, 1009-1014.

13. **А. О. Тоноян, С. Ю. Котикян, А. А. Минасян, М. А. Сиракян и С. П. Давтян**, Исследование кинетики потери стационарности автоволн в реакции Белоусова-Жаботинского по аналогии с фронтальной полимеризацией, *Химический Журнал Армении*, 2017, 70(4), 565-575.

МИНАСЯН АРАМ АЙКАЗОВИЧ

**СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ (ГИДРОГЕЛИ, НОВЫЕ
ГРАДИЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ) МЕТОДОМ ФРОНТАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

РЕЗЮМЕ

В последнее десятилетие растущий спрос на новые материалы (advanced materials) повлиял на многие области науки, из которых наиболее важной в области полимеров является синтез и обработка полимеров. Фронтальная полимеризация, являясь альтернативным и нетрадиционным методом синтеза полимеров и полимерных композитов, вошла в область высоких технологий за счет вклада в синтез полимерных нанокомпозитов и высокотемпературных полимерных сверхпроводящих нанокомпозитов с равномерным распределением наночастиц в полимерной матрице. В этот список также входят одностадийный синтез многофункциональных градиентных материалов на основе полимеров и гидрогелей с заранее заданными свойствами, которые в образце могут иметь чередующиеся слои с разными свойствами и в разных направлениях. Такие материалы находят применение во многих областях науки и техники, таких как сельское хозяйство, машиностроение, биоинженерия, микроэлектроника и т. д.

Целью данного исследования является создание необходимых условий для синтеза многофункциональных градиентных композитов и нанокомпозитов на основе полимеров методом фронтальной полимеризации, а также синтез полиакриламидных гидрогелей с добавками наночастиц с заранее заданными свойствами в трубчатых реакторах фронтальной полимеризации, и изучение возможности их применения в различных областях народного хозяйства.

Чтобы обеспечить лучшую совместимость и прилипание слоев в градиентных материалах, была тщательно изучена фронтальная полимеризация металло- (Co, Ni, Mn) комплексов акриламида. Показано, что при синтезе

функциональных градиентных материалов на основе вышеупомянутых мономеров основным препятствием является усадка образующихся полимеров, соразмерный с фазой колебаний тепловой волны, которая нарушает распространяющиеся тепловые волны от слоя к слою и нарушает стационарность протекающего процесса. В результате, полученные образцы имеют форму со спиралевидными кольцами, а их структура отличается неоднородностью. Чтобы избежать этого явления, было изучено влияние различных количеств полидисперсного бентонита (как инертного наполнителя) и наночастиц диоксида кремния (II) на усадку полимера. Установлено, что добавление до 20 мас.% полидисперсного бентонита и наночастиц диоксида кремния (II) приводит к уменьшению усадки полимера при сохранении стабильности процесса. Однако, в то же время увеличение количества наполнителей более 20% приводит к разрушению структуры композита.

В трубчатых реакторах фронтальной полимеризации синтезированы полиакриламидные гидрогели с заранее заданными свойствами при варьировании соотношений концентраций исходных мономеров, а также с использованием различных количеств нанодобавок природного происхождения. Изучены кинетика поглощения и выделения воды, а также физико-механические и термохимические свойства полученных гидрогелей. Показано, что метод фронтальной полимеризации позволяет синтезировать полиакриламидные гидрогели с заданными свойствами поглощения и выделения воды, а также физико-механическими свойствами путем регулирования микро- и макрокинетических параметров процесса синтеза. Также показано, что синтезированные гидрогели могут быть использованы в сельском хозяйстве для длительного орошения почвы, в нефтяной промышленности для удаления следов воды из нефтепродуктов.

Основные результаты диссертации опубликованы в восьми научных работах и в пяти тезисах конференций.

SYNTHESIS OF POLYMER COMPOSITES (HYDROGELS, NOVEL GRADIENT MATERIALS) BY THE METHOD OF FRONTAL POLYMERIZATION

SUMMARY

In the last decade the growing demand for advanced materials have influenced many fields of science, of which the most important in the field of polymers is the synthesis and processing of polymers. As an alternative and unconventional method of the synthesis of polymers and polymeric composites frontal polymerization has entered the field of high technologies by way of contribution to the synthesis of polymer nanocomposites and high-temperature polymer superconducting nanocomposites with a uniform distribution of nanoparticles in the polymer matrix. These also include single-stage synthesis of polymer based functionally gradient materials and hydrogels with prescribed properties, which in a sample can have alternating layers with different properties in different directions. These kinds of materials have their application in many fields of science and technology such as agriculture, mechanical engineering, bioengineering, microelectronics, etc.

The purpose of this research is to create the necessary conditions for the synthesis of polymer based functionally graded composites and nanocomposites with prescribed properties by the method of frontal polymerization, as well as to synthesize polyacrylamide hydrogels with nanoparticle additions with prescribed properties in tubular reactors of frontal polymerization, and study the possibility of their application in different fields of national economy.

In order to provide a better compatibility and sticking of layers in functionally graded materials the frontal polymerization of metal (Co, Ni, Mn) complexes of acrylamide has thoroughly been studied. It is shown that, in the synthesis of functionally graded materials based on the above-mentioned monomers, the main obstacle is the shrinkage of the resulting polymers commensurate with the phase of the heat wave oscillations, which disturbs the propagating heat waves from layer to

layer and violates the stationarity of the process. As a result the resulting polymers are shaped with spin rings and have a non-uniform structure. To avoid this phenomena the influence of different amounts of polydisperse bentonite (as inert filler) and silicon dioxide nanoparticles on polymer shrinkage has been studied. It is established that up to 20 wt% addition of polydisperse bentonite and nanoparticles of silicon (II) dioxide leads to a decrease in polymer shrinkage while maintaining the stability of the process. At the same time, however, an increase in the amounts of the fillers above 20% leads to the destruction of the composite structure.

Using tubular reactors of frontal polymerization polyacrylamide hydrogels with prescribed properties have been synthesized varying the concentration ratios of the initial monomers, as well as using different amounts of nanoadditives from natural origin. The kinetics of water absorption and release as well as physical-mechanical and thermochemical properties of the obtained hydrogels were studied. It is shown that the frontal polymerization method allows synthesizing polyacrylamide hydrogels with prescribed physical mechanical and water absorption and release properties by way of regulating the micro- and macrokinetic parameters of the synthesis process.

It is also shown that the synthesized hydrogels can be used in agriculture for a long-term irrigation of soil, as well as in oil industry for removing the traces of water from oil products.

The main results of the thesis are published in 8 scientific works and in 5 conference theses.

