

УДК 541.183.2.678

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАТОВ КОБАЛЬТА (II) И НИКЕЛЯ (II) МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2005 Г.Ф. Новиков<sup>1</sup>, И.А. Чернов, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло

Институт проблем химической физики РАН

<sup>1</sup>Воронежский госуниверситет

*Поступила в редакцию 22.04.05*

Для изучения химических превращений, происходящих в процессе нагревания акрилатов кобальта (II) и никеля (II) в диапазоне температур  $-160 \div +400^\circ\text{C}$  применена широкополосная ( $1 \div 10^5$  Гц) диэлектрическая спектроскопия. На основании анализа эволюции спектров времен диэлектрической релаксации идентифицированы процессы, отвечающие трем разделенным по температурам макростадиям: дегидратации, термической полимеризации в твердой фазе и декарбоксилированию металлополимеров, приводящим к образованию наноразмерной фазы металлов или их оксидов, стабилизированной полимерной матрицей. Для акрилата кобальта показано, что стадия формирования поперечных связей отделена по температуре от стадии полимеризации. Зарегистрированы изменения электрической проводимости на шесть порядков величины при формировании наноразмерной металлической фазы.

### ВВЕДЕНИЕ

Характерная особенность полимерных систем - наличие ряда релаксационных переходов, определяемых различными динамическими методами [2]. Множественность этих переходов обычно приписывается сложному химическому строению. В результате многолетних исследований, к настоящему времени сформировалась точка зрения, что независимо от метода исследования, одни и те же полимерные системы могут быть охарактеризованы одними и теми же релаксационными процессами [1]. Это обстоятельство открывает широкие возможности взаимного дополнения одних методов другими. Сказанное, в частности, относится к возможности прогнозирования релаксационных свойств полимеров на основании исследования диэлектрических характеристик.

Диэлектromетрия в последнее десятилетие стала привлекать все большее число исследователей при изучении трансформаци-

онных переходов, через которые проходит полимерная смесь при формировании конечного продукта [3], в силу сравнительной простоты и оперативности. Разработка методов разделения сквозной проводимости и диэлектрической релаксации по ходу процесса [2, 4] позволила эффективно применить метод диэлектromетрии при прогнозировании момента гелеобразования по начальной стадии реакции [5, 6], при идентификации фазового разделения, инициированного химической реакцией [7] (в т.ч., момента формирования микрогеля [8, 9]), при изучении изотермического отверждения модельных полимерных смесей на основе эпоксидных смол. Ключевым моментом в цитируемых работах было предположение [2], что моменты таких переходов могут быть выявлены по особенностям на зависимостях сквозной проводимости от времени отверждения смеси. Важным преимуществом такого подхода является относительно низкая стоимость экспе-

риментальных установок, поскольку для диэлектromетрии, в отличие от «диэлектрической спектроскопии», не требуется широкий частотный диапазон.

Однако, для детальных исследований природы трансформационных переходов, через которые проходит полимер при его формировании, в особенности, в неизотермических условиях, необходимы сведения об изменениях диэлектрического спектра  $\epsilon^*(f, T, t)$  ( $\epsilon^*$  - комплексная диэлектрическая проницаемость,  $f$  - частота электрического поля,  $T$  - температура,  $t$  - время реакции) в достаточно широком диапазоне частот (см., например, [2, 10 - 15]). Необходимость в расширении полосы частот выявилась сразу же при переходе от исследований модельных систем к используемым на практике [12 - 14].

В данной работе широкополосная диэлектрическая спектроскопия впервые применена для исследования термических превращений акрилатов кобальта и никеля:  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO})_2\text{Co}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1) и  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO})_2\text{Ni}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (2). Известно, что термические превращения неперелетных карбоксилатов металлов представляют многостадийный процесс, сопровождающийся термической полимеризацией в твердой фазе с образованием металлополимерных продуктов [16 - 19]. В связи с этим представлял интерес на основе анализа эволюции спектров времен диэлектрической релаксации изучить молекулярно-кинетические особенности термических превращений неперелетных карбоксилатов металлов и точки фазовых переходов, приводящих к формированию наночастиц металлов или их оксидов, стабилизированных полимерной матрицей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Акрилаты металлов получали взаимодействием свежесинтезированных основных карбонатов металла с акриловой кислотой по методике [20]. Полиакрилаты металлов получали радикальной полимеризацией акрилатов металлов в этаноле в присутствии инициатора азобисизобутиронитрила (АИБН) (2 мас. %) при 70°C как в работе [21]. Полиакрилат Ni (II) (ПАК-Ni<sup>2+</sup>) получали реакцией полимераналогичных превра-

щений из полиакриловой кислоты и соли Ni (II) [22] при соотношении атомов Ni к мономерным звеньям 1:3. Сополимеры акрилата Ni со стиролом (СПМ Ст-Ni(acr)<sub>2</sub>) получали жидкофазной радикальной сополимеризацией в этаноле, при 70°C в присутствии инициатора АИБН по методике [23], соотношение акрилат никеля: стирол 53.2:46.8 (мол. %).

Измерения диэлектрических параметров проводили диэлектрическим спектрометром «Broadband Dielectric Spectrometer – concept eight» фирмы NOVOCONTROL в частотном диапазоне от 1 Гц до 100 кГц в диапазоне температур от -160°C до +400°C, точность температурной стабилизации  $\pm 0.15^\circ\text{C}$ . Образцы для диэлектрических измерений готовили в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 0.4÷0.8 мм. Для анализа экспериментальных данных, как и в [14], использовали пакет программ WinFIT 2.90 (1996)<sup>1</sup>. Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре Philips PW 1050 с  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  излучением. Электронно-микроскопические исследования выполнены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM 1200 EXII (100 кВ).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Дегидратация

При нагревании до температуры  $T \approx +80^\circ\text{C}$  металломономеров 1 и 2 на зависимостях  $\text{tg}\delta(f, T)$  наблюдаются максимумы по частоте, которые практически не смещаются с ростом температуры. Это свидетельствует о нерелаксационной природе наблюдаемых максимумов, что может быть обусловлено необратимыми изменениями в матрице в ходе контролируемого термолита. Ответственной за такой процесс можно, как и в [18], считать реакцию дегидратации, ранее наблюдавшуюся при исследовании этих систем методами дифференциального термического анализа (ДТА) [19]. Данные ДТА показали потерю массы до 10 % при 90-95°C, расчеты - до 15% [25]. Наличие координированной молекулы воды в составе исходного металломономера подтверждено также данными химического анализа [19].

<sup>1</sup> Пакет программ WinFIT 2.90 (1996) любезно подарен фирмой NOVOCONTROL

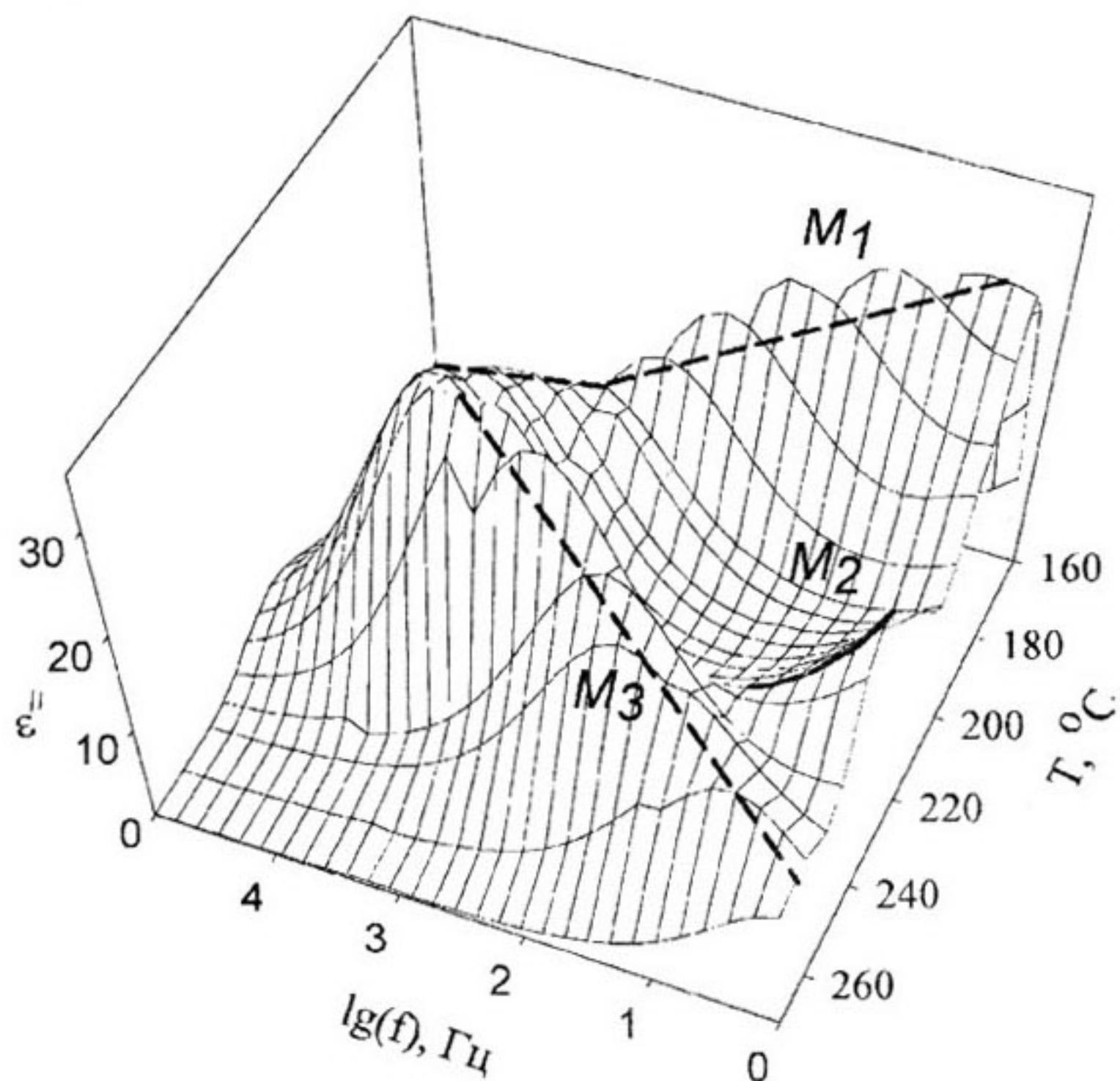


Рис. 1. Зависимость  $E''(f, T)$  для мономера 1

*Термическая полимеризация в твердой фазе*

На рис.1 показана зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*(T, f) = \epsilon' - i\epsilon''$  металломономера 1 при нагревании. Образец постепенно разогревался с фиксацией температуры в каждой точке измерения. Можно видеть, что зависимость имеет три ярко выраженных максимума  $M_1, M_2, M_3$ . Изменяющееся положение этих максимумов при нагревании можно характеризовать смещающимися координатами  $\{T; f\}$ :  $M_1, \{170; 1\} \rightarrow \{200; 237\}$ ;  $M_2 - \{235; 1\} \rightarrow \{240; 14\}$ ;  $M_3 - \{220; 9 \cdot 10^4\} \rightarrow \{260; 1\}$ , направления смещений максимумов показаны пунктирными линиями. Кроме этих максимумов, в области  $T \approx 200 \div 225$  °C наблюдается переходная область, в которой наблюдается максимум, практически не смещающийся по частоте при изменении температуры.

Заметим, что, если направление смещения максимума  $M_1$  по частоте с ростом температуры соответствует типичным закономерностям для релаксационных максимумов,

то максимум  $M_3$  с ростом температуры смещается в сторону низких частот. Естественно предположить, что наблюдаемое с ростом температуры формирование более низкочастотных релаксаторов обусловлено протеканием химической реакции<sup>2</sup>.

На зависимости распределения времен релаксации ( $G(\tau)$ ) от температуры, для диапазона  $T \approx 170 \div 230$  °C (включая максимум  $M_1$  на рис. 1) можно видеть (рис. 2), что при повышении температуры максимум распределения  $\tau$  смещается в сторону низких значений от  $10^{-1}$  до  $10^{-4}$  с. При этом площадь под кривой, вычисленная как произведение полуширины на амплитуду изменяется не монотонно: сначала уменьшается до температуры  $T \approx 210$  °C, затем растет. По-видимому, этот факт свидетельствует, что химическая реакция, начинается при меньших температурах, чем те, при которых обнаруживается максимум  $M_3$ , т.е.  $T \approx 210$  °C. Такое предположение согласуется с результатами исследования термических превра-

<sup>2</sup> Изломы на рисунке для температур 170, 235, 240 и 250°C обусловлены контрольной остановкой измерений для наблюдения за ходом реакции.

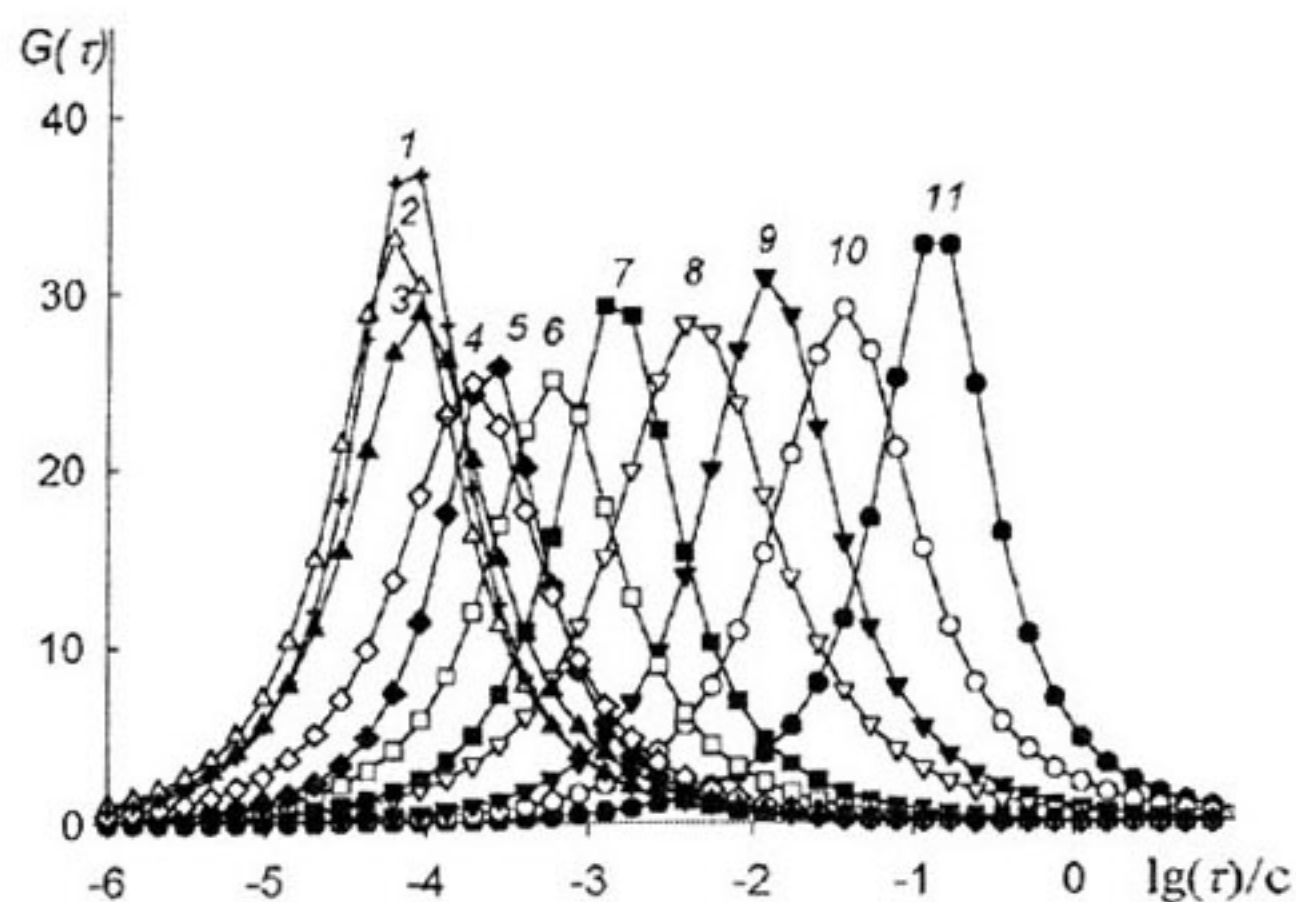


Рис. 2. Распределения времен релаксации для мономера 1 при  $T, ^\circ\text{C}=230$  (1), 225 (2), 215 (3), 205 (4), 200 (5), 195 (6), 190 (7), 185 (8), 180 (9), 175 (10), 170 (11)

щений малеинатного и акриламидного комплекса  $\text{Co(II)}$  [15, 27]. Согласно рис.2 температуре  $T \approx 210^\circ\text{C}$  в максимуме  $G(t)$  соответствует время релаксации  $\tau_m \approx 2 \cdot 10^{-3}$  с.

Для выяснения природы протекающих реакций рассмотрим, как изменяется  $G(t)$  от  $T$  в области предшествующей началу реакции  $T < 210^\circ\text{C}$ . Зависимость  $\tau_m(T)$  представлена в Аррениусовских координатах на рис. 3. До области 3 наблюдается картина характерная для релаксационных процессов – смещение в сторону меньших времен релаксации с ростом  $T$ .

В свою очередь, по характеру изменения  $G(t)$  с температурой можно определить тип релаксационного процесса ( $\alpha$  или  $\beta$ ), являющегося доминирующим в области температуры  $T \approx 210^\circ\text{C}$ . Видно, что эта зависимость в интервале температур  $T \approx 170 \div 210^\circ\text{C}$ , в котором регистрируется максимум  $M_1$ , не является прямолинейной, как это следовало бы ожидать для  $\beta$ -релаксации. Формально вычисленная энергия активации в области температур  $175 < T < 210^\circ\text{C}$  (в которой вклад химической реакции заведомо малый) оказывается слишком большой ( $\sim 345$  кДж/моль), что также не соответствует этому виду релаксации.

Добавим, что дополнительный анализ показал, что в области температур  $T = -80 \div -5^\circ\text{C}$  наблюдается релаксационный процесс с энергией активации 53 кДж/моль, для которого зависимость  $\tau_m(T)$  в Аррениусовских координатах является линейной. Этот процесс естественно отнести к  $\beta$ -релаксации.

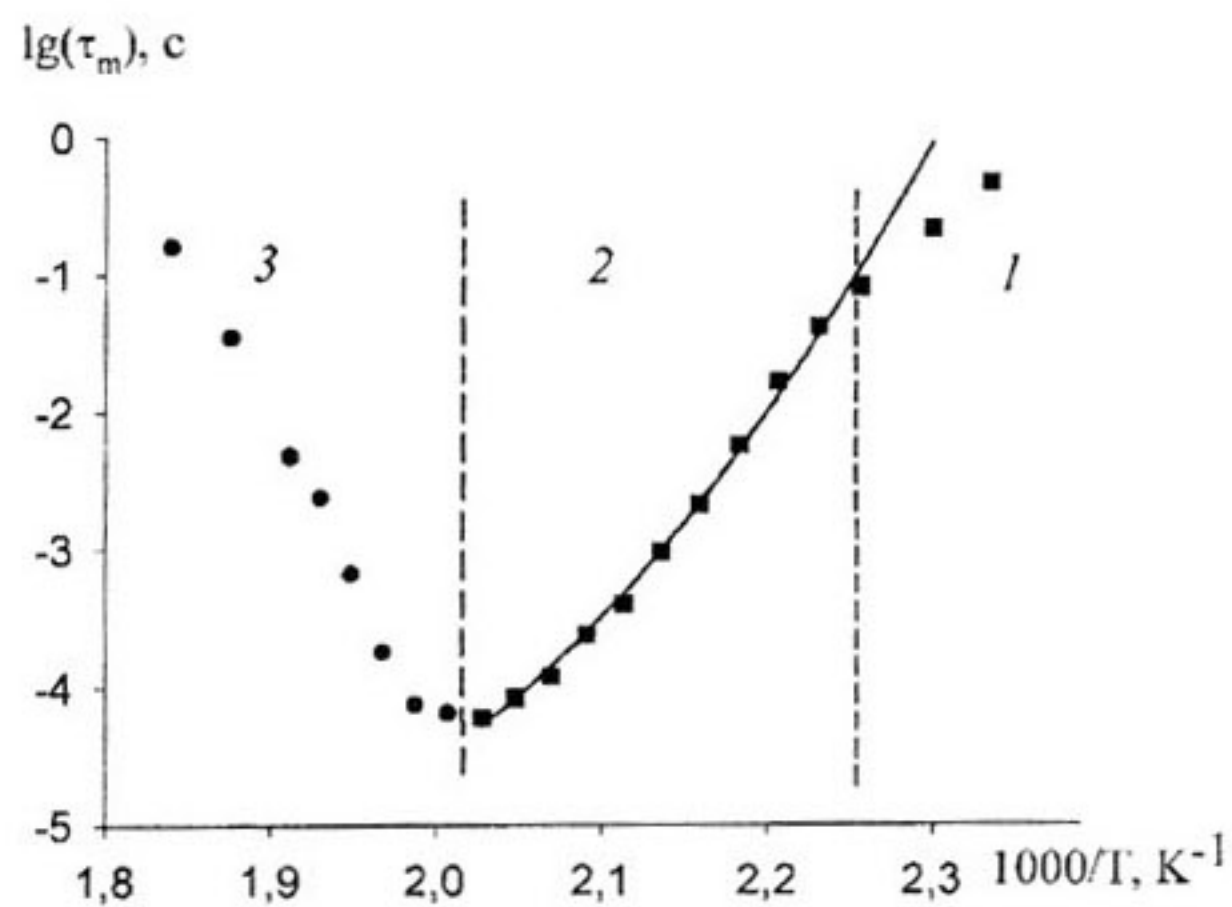


Рис. 3. Зависимость времен релаксации  $\tau_m$  для мономера 1. Область 1 - полимеризация, 2 -  $\alpha$ -релаксация, 3 - образование поперечных связей

Таким образом, релаксационный процесс в области  $T \approx 170 \div 210^\circ\text{C}$  (рис. 3, область 2) не является  $\beta$ -релаксацией. К тому же зависимость  $\tau_m(T)$  в этой температурной области удовлетворительно аппроксимируется зависимостью Фогеля-Фулчера-Таммана [28] (ФФТ):

$$\tau_m = \tau_v \exp(E_v/k(T-T_v)),$$

с параметрами: энергия активации -  $E_v = 7.6$  кДж/моль, собственная частота колебаний групп около положения равновесия -  $\tau_v = 1.16 \cdot 10^{-8}$  с, и  $T_v = 113^\circ\text{C}$  - температура, при которой  $\tau_m \rightarrow \infty$  ( $k$  - константа Больцмана).

Поэтому естественно связать наблюдаемый процесс с сегментальным движением, определяемым величиной свободного объема системы, т.е. с  $\alpha$ -процессом. Если использовать общепринятое определение температуры «размягчения» стекла ( $T_m$ ) как  $\tau_m(T_m) = 10^2 - 10^3$  с [1, 29], то экстраполяцией данных рис. 3 (область 2) получим:  $T_m = 150 \div 154^\circ\text{C}$ .

Однако, применение подхода, основанного на анализе свойств  $\alpha$ -релаксации правомерно только для аморфной (в данном случае, заполимеризовавшейся) системы. Таким образом, к  $T \approx 170^\circ\text{C}$  мономер переходит уже в полимерное состояние. Протекающие реакции в области 1 подтверждается также отклонением экспериментальных значений  $\tau_m(T)$  от теоретических, рассчитанных согласно закону ФФТ для области 2. Повышение температуры приводит к сближению экспериментальных и теоретически рассчитанных данных. Кроме того,

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАТОВ КОБАЛЬТА (II) И НИКЕЛЯ (II) МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

специальная контролируемая задержка измерений при  $T \approx 160 \div 170^\circ\text{C}$  приводит к смещению  $\tau_m$  в сторону низких частот, что также согласуется с предположением о протекании реакции в области 1.

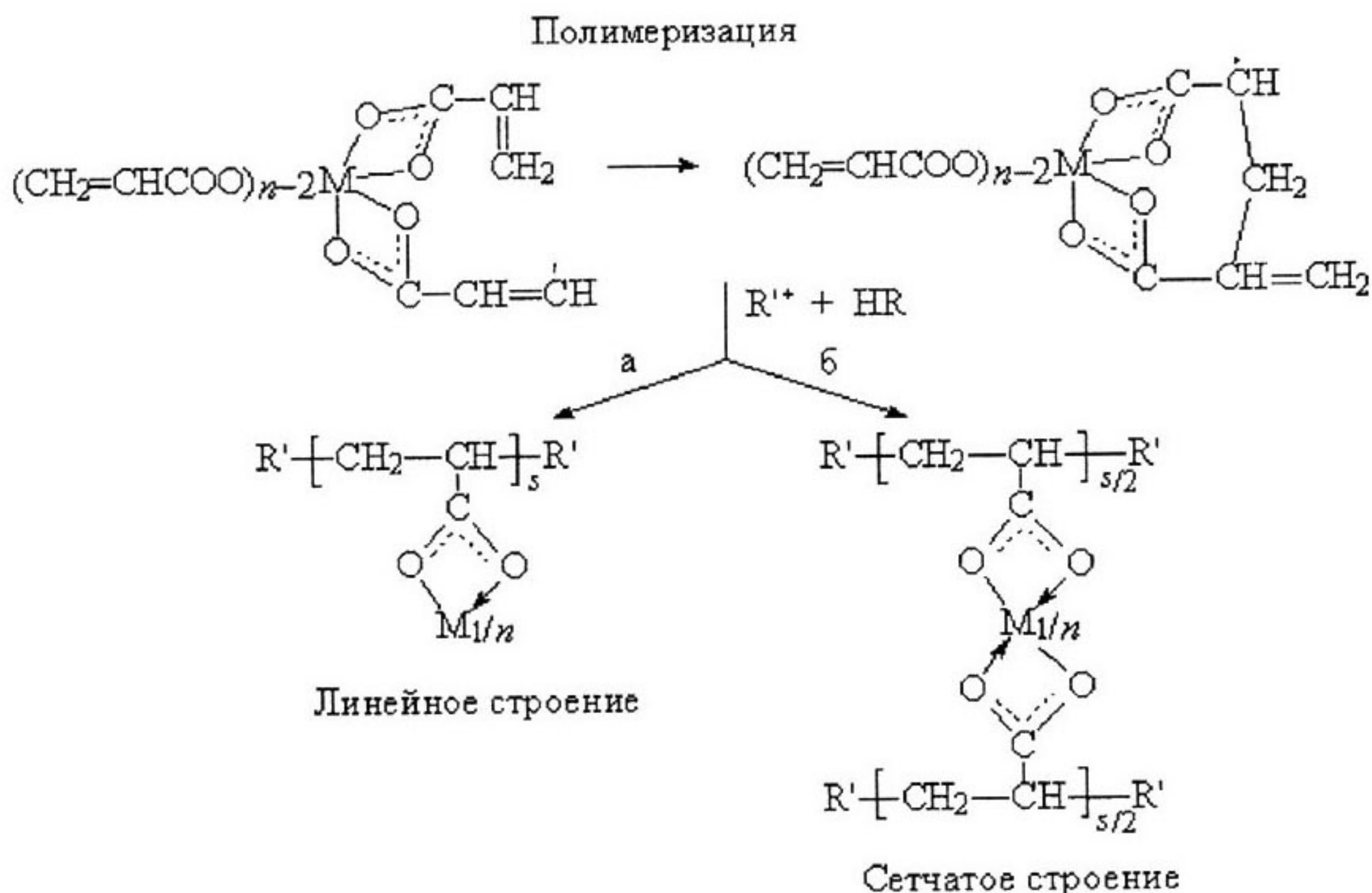
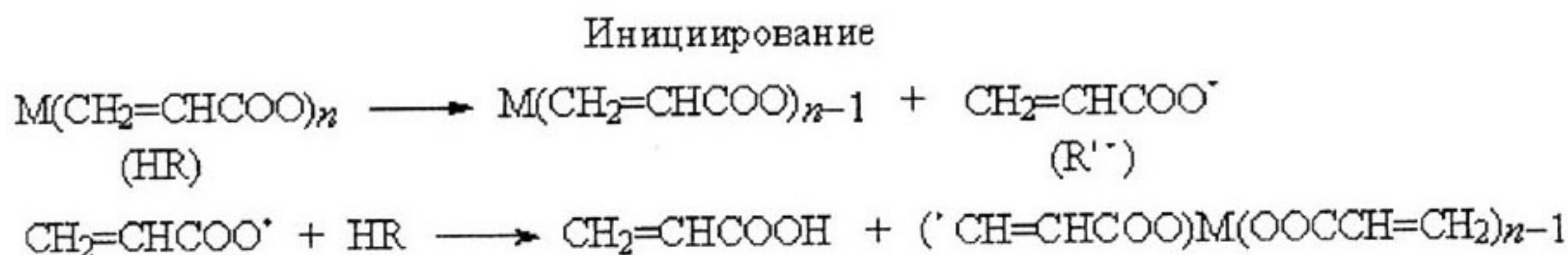
При скоростях нагрева порядка  $1^\circ\text{C}/\text{мин}$  и времени, необходимому для снятия спектра при фиксированной температуре ( $\sim 12$  мин), реакция полимеризации практически завершена к температуре  $170^\circ\text{C}$ . При более высоких температурах, видимо, происходит уже полимеризация с участием остаточных двойных связей. При дальнейшем прогреве до температур  $\sim 210^\circ\text{C}$  никаких химических изменений в образце не происходит (рис. 3), наблюдается обычный релаксационный процесс (область 2).

Согласно [18, 24], в результате дегидратации мономеров 1 и 2, наблюдаемой в области  $60 \div 130^\circ\text{C}$ , может происходить изменение дентатности части  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}$ -лигандов,

которое приводит к неравноценности связей  $\text{M}-\text{O}$ . Вследствие этого происходит разрыв слабой связи  $\text{M}-\text{O}$  с образованием радикала  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}\cdot$ , который инициирует полимеризацию, приводящую к образованию полимеров линейного строения (Схема 1, а).

Согласно известной схеме [30] при полимеризации бифункциональных акриловых мономеров на первой стадии образуется гребнеобразный полимер линейного строения, как правило, регулярной структуры, на следующей стадии происходит формирование собственно пространственно-сетчатой структуры.

Таким образом, наблюдаемые особенности эволюции спектров времен диэлектрической релаксации для мономера 1, обусловлены формированием полимера линейной структуры до  $T < 175^\circ\text{C}$ , процессом  $\alpha$ -релаксации в области  $T = 170 \div 210^\circ\text{C}$ , вместе с обнаруженным в области  $T = 220 \div 260^\circ\text{C}$  «об-



ратным» направлением смещения максимума  $M_3$  (см. рис. 1) в сторону низких частот с ростом температуры. Другими словами, методом диэлектрической спектроскопии можно надежно регистрировать изменения в системе, обусловленные формированием пространственно-сетчатой структуры полимера, когда в реакцию роста вовлекаются связи C=C в боковых цепях макрорадикалов (Схема 1, б). Рост цепей на этом этапе происходит в условиях сильных стерических затруднений и высокого уровня внутренних напряжений. Как было показано ранее [31], в низкочастотных ИК спектрах полиакрилата в области колебаний -O-M-O- это проявляется появлением одной широкой полосы в области  $340 \text{ см}^{-1}$  вместо двух узких полос, характерных для мономера. Существенно, что определяющим релаксационное поведение такой системы является ее свободный объем. Поэтому не удивительно, что максимум  $M_3$  смещается в сторону низких частот с ростом температуры.

При исследовании мономера 2 наблюдается иная картина: на рис. 4 виден единствен-

ный пик в области  $240^\circ\text{C}$  по всем частотам (выделен сплошной линией), что не позволяет кинетически выделить процессы, вносимые реакциями полимеризации и сшивания металлополимера. Это свидетельствует о специфическом влиянии природы металла на элементарные стадии процесса и более высокой реакционной способности мономера 2 в условиях термической полимеризации. Однако эти предположения нуждаются в дальнейшем исследовании.

*Декарбоксилирование металлополимеров, приводящее к образованию наноразмерной фазы металлов*

Дальнейший нагрев полиакрилатов Co(II) и Ni(II) приводит к резкому скачкообразному росту диэлектрических потерь  $\epsilon''$  на 6 порядков величины на частоте электрического поля 1 Гц при достижении  $T \approx 260^\circ\text{C}$  (рис. 5, поверхность 1, и на вставке, кривая 1). Как можно видеть из рис. 5, при нагревании мономера 1  $\epsilon''$  изменяется от  $10$  до  $10^7$  и соответствует проводимости  $10^{-13} + 10^{-7} \text{ См/см}$ . При этом наблюдается смещающийся по

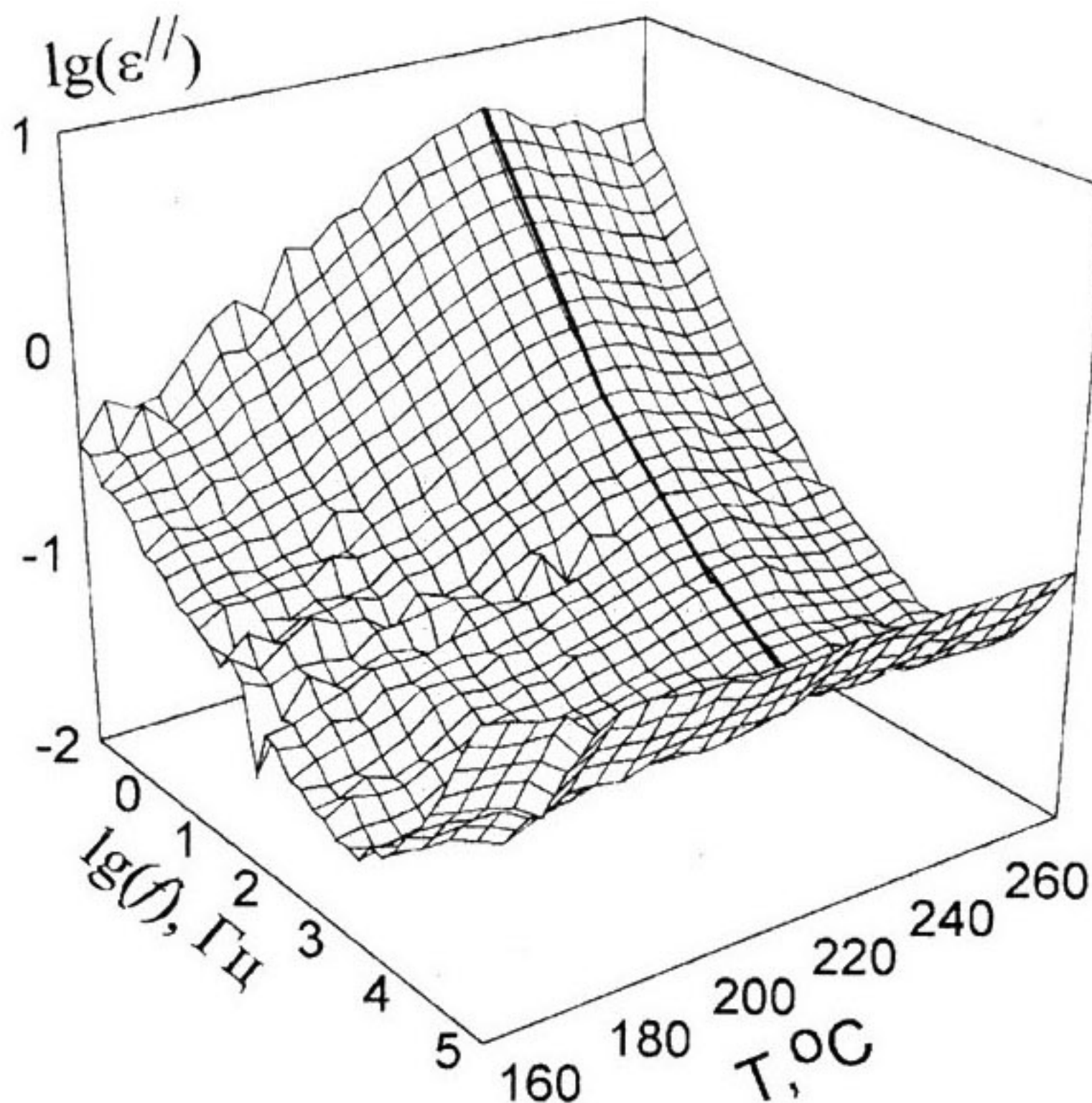


Рис. 4. Зависимости  $\epsilon''(f, T)$  для для мономера 2

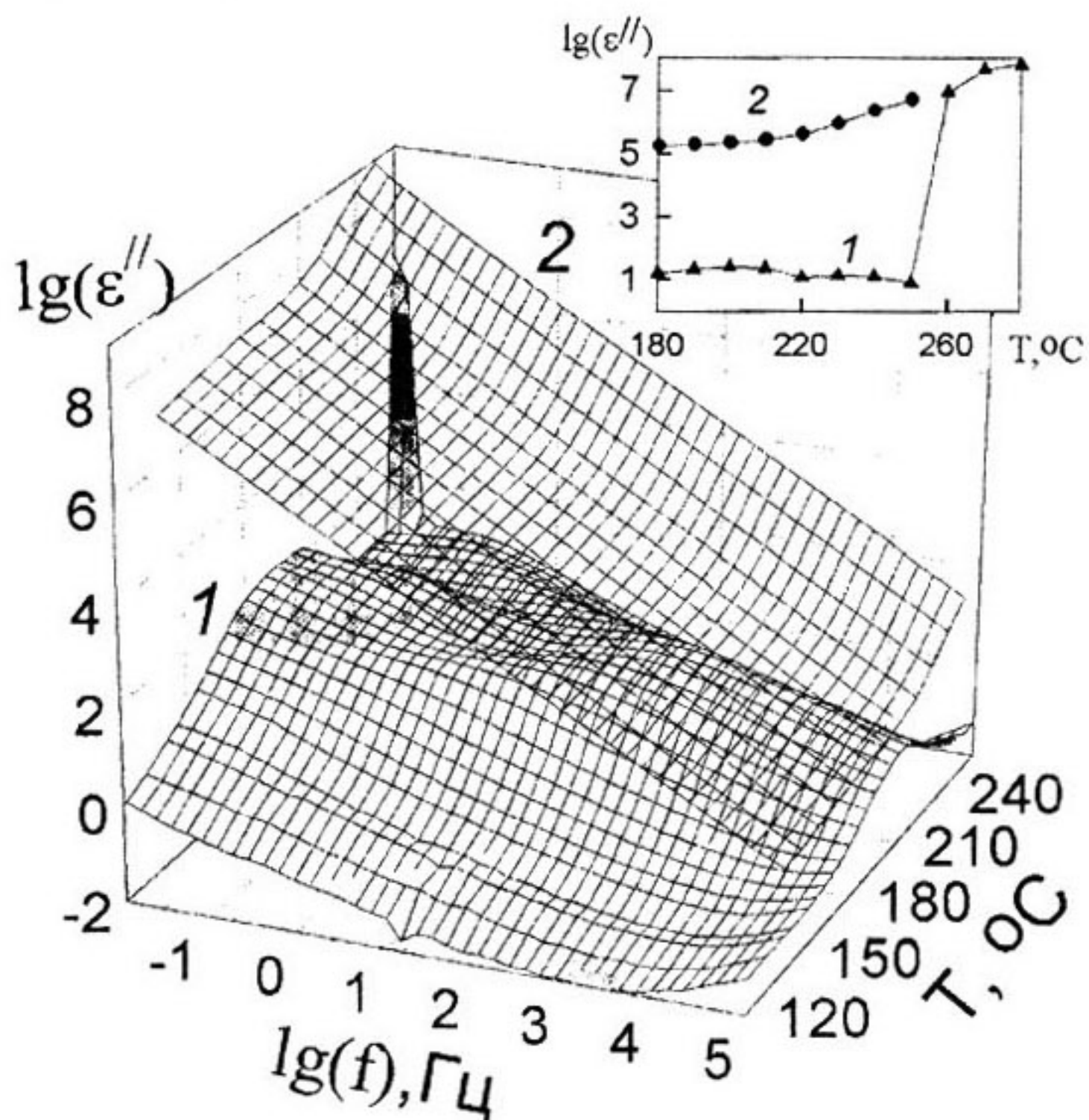


Рис. 5. Зависимости  $\epsilon''(f, T)$  для мономера 1 при нагреве до (1) и после (2) процесса декарбоксилирования. Вставка -  $\epsilon''$  для  $f=1$  Гц.

частоте максимум в области  $160+260^\circ\text{C}$ , который связан с процессом термической полимеризации, рассмотренной нами выше. После охлаждения и повторного нагрева достигнутая величина потерь сохранялась на том же высоком уровне (рис. 5, поверхность 2, и на вставке, кривая 2).

Природа таких высоких значений  $\epsilon''$  может быть установлена на основании анализа данных в « $M^*$ »-представлении, в котором используются диаграммы для комплексного электрического модуля:  $M^* = M' - iM'' = 1/\epsilon^*$ . В работах [2, 5, 8] было показано, что  $M'$  и  $M''$  связаны соотношением

$$[M''(\omega, T)]^2 + [M'(\omega, T) - 1/2M_0(T)]^2 = [1/2M_0(T)]^2$$

из которого видно, что зависимость  $M''$  от  $M'$  будет представлять собой полуокружность с радиусом, равным  $1/2M_0$  и центром на оси  $M'$  при условии, что  $\omega$ , и  $T$  выбраны такими, что нет другого процесса, который бы давал вклад в  $\epsilon^*(i\omega, T)$ , кроме процесса сквозной проводимости. Оказалось, что полученные данные

удовлетворяют этому условию (рис. 6), и, таким образом, высокие значения  $\epsilon''$ , следует связывать со сквозной проводимостью.

Подобный резкий рост диэлектрических потерь  $\epsilon''$  получен и при изучении термического поведения других систем: полиакрилатов Ni (II) и Co (II), синтезированных радикальной полимеризацией металлосодержащих мономеров [20]; макромолекулярного комплекса Ni(II), полученного реакцией полимераналогичных превращений [21] из полиакриловой кислоты и соли Ni (II); а также сополимера акрилата Ni (II) со стиролом [22] (Табл. 1).

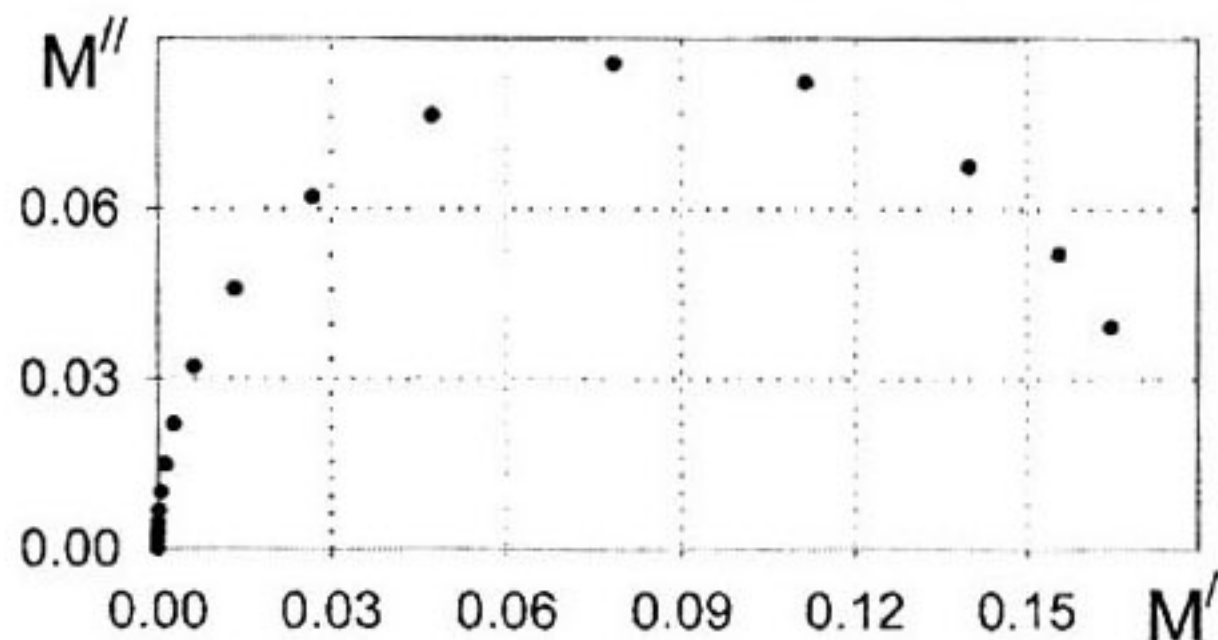


Рис. 6. Диаграмма модуль-модуль для декарбоксилированного полиакрилата кобальта и охлажденного до  $T=140^\circ\text{C}$ .

Диэлектрические потери  $\epsilon''$  и проводимость для продуктов термических превращений исследуемых металлополимеров

Исходные металло-мономеры и полимеры	Способ получения*	Температура начала реакции декарбоксилирования, Т, °С	Диапазон изменения при $f=1$ Гц	
			$\epsilon''$	Проводимость, См/см
CoAc <sub>2</sub>	А	260÷280	10÷10 <sup>7</sup>	10 <sup>-13</sup> ÷10 <sup>-7</sup>
NiAc <sub>2</sub>	А	280÷300	10÷10 <sup>7</sup>	10 <sup>-12</sup> ÷10 <sup>-6</sup>
CoPAc <sub>2</sub>	Б	300	1÷10 <sup>7</sup>	10 <sup>-12</sup> ÷10 <sup>-5</sup>
ПАКNi <sup>2+</sup>	В	300÷310	10÷10 <sup>5</sup>	10 <sup>-11</sup> ÷10 <sup>-7</sup>
СПМ СТ-Ni(Ac) <sub>2</sub>	Б	320÷340**	10÷10 <sup>8</sup>	10 <sup>-11</sup> ÷10 <sup>-4</sup>

\* А – термическая полимеризация акрилатов металлов, Б – жидкофазная радикальная (со)полимеризация, В – полимераналогичные реакции

\*\* В этой системе  $\epsilon''$  не растет скачком, а постепенно увеличивается в интервале 320÷340°С

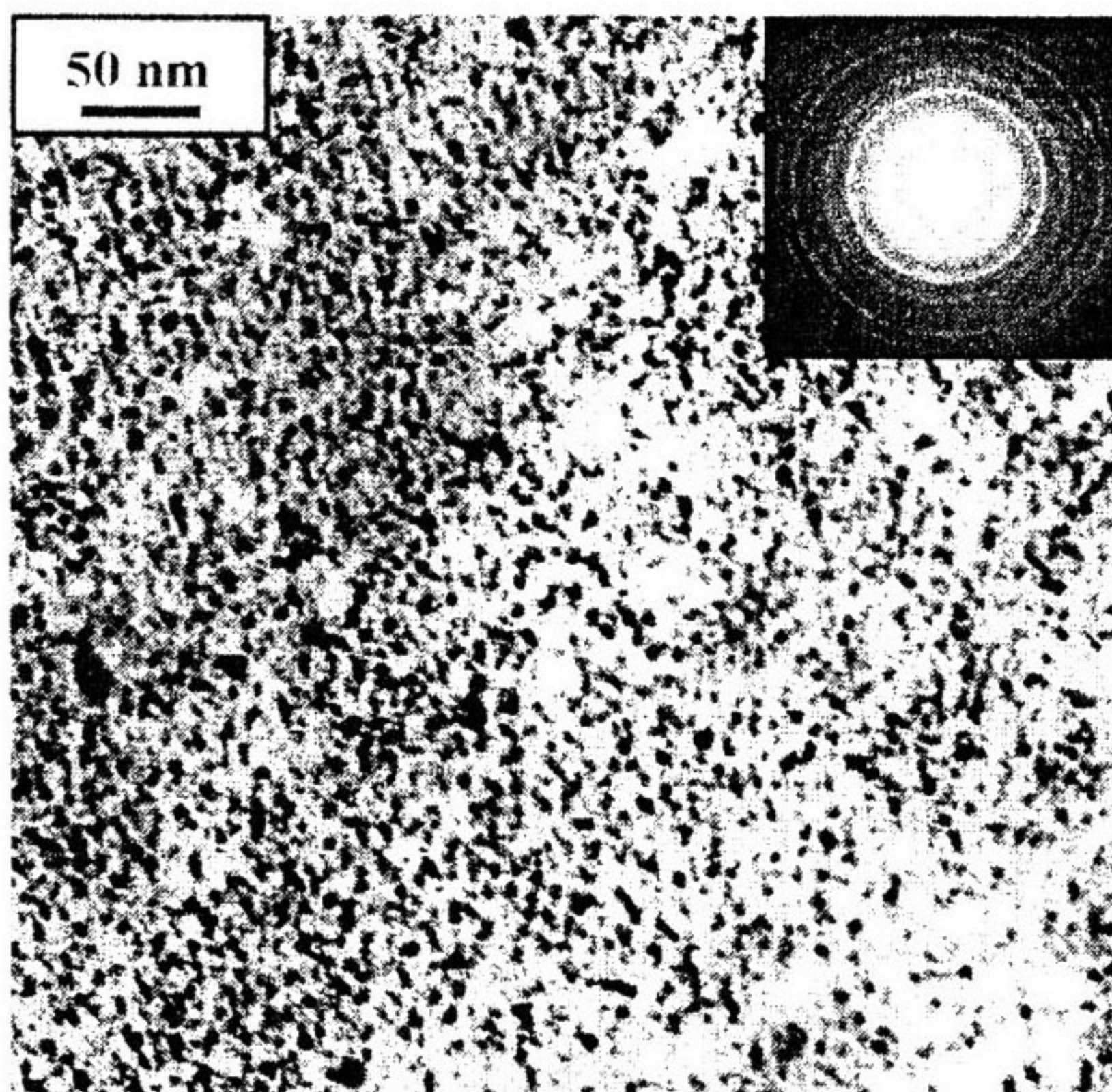


Рис. 7. Микроструктура продукта термического разложения мономера 1 по данным просвечивающей электронной микроскопии.



## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАТОВ КОБАЛЬТА (II) И НИКЕЛЯ (II) МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

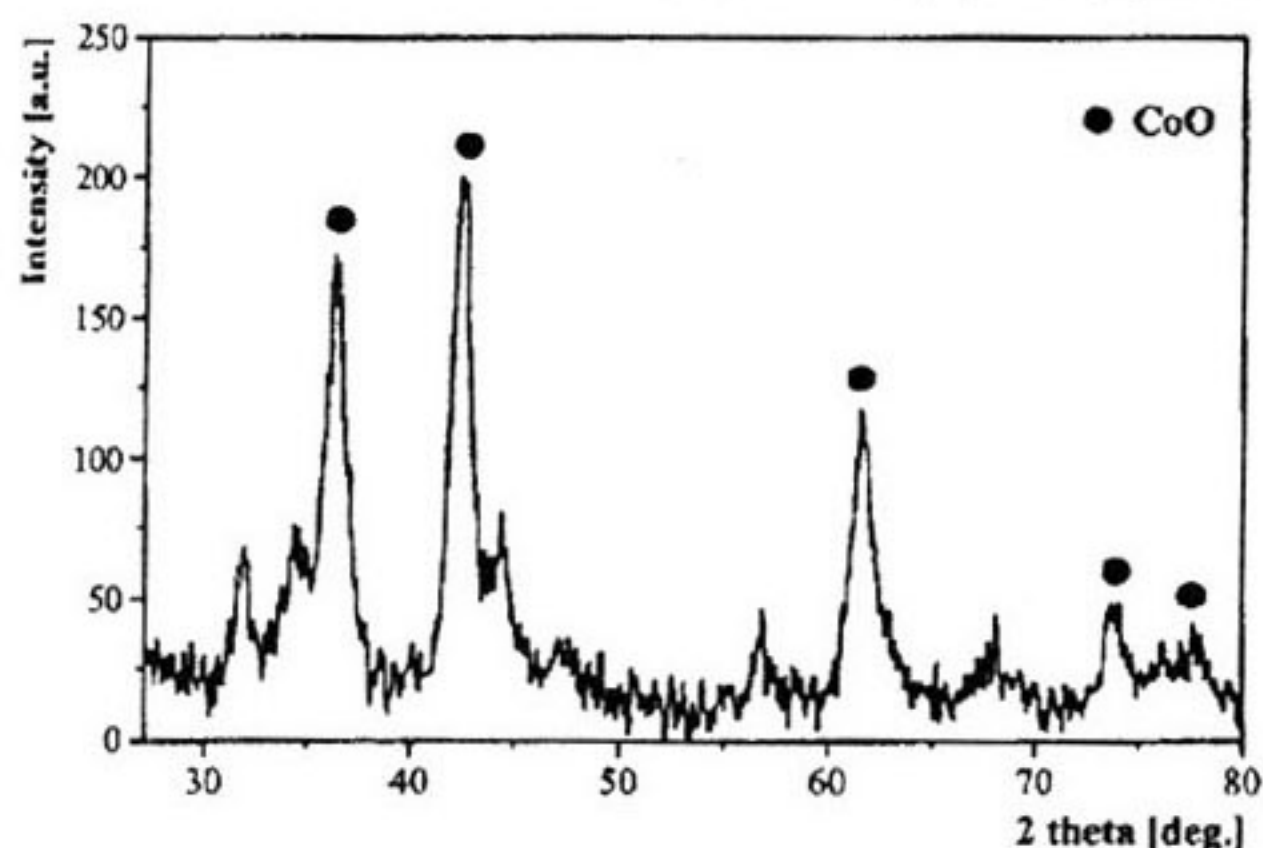


Рис. 8. Рентгенограмма продукта термического превращения мономера 1.

По данным электронной микроскопии продуктами термического распада исследуемых соединений являются наночастицы металла или его оксида, которые равномерно диспергированы в объеме полимерной матрицы (рис. 7). Основную долю кристаллической фазы продукта термолиза мономера 1 составляет  $\text{CoO}$ , незначительные количества других кристаллических фаз можно, по-видимому, отнести к нестехиометрическим оксидам или карбидам кобальта (рис. 8). Средний размер кристаллитов  $\text{CoO}$ , рассчитанный по уравнению Шеррера [29], составляет 7 нм. Ранее [23] было показано, что в твердых продуктах разложения при очень высоких температурах ( $\sim 900^\circ\text{C}$ ) также наблюдаются прозрачные стеклообразные частицы ( $\sim 15\text{-}20\%$ ), существующие как индивидуально, так и на поверхности непрозрачных частиц и не меняющие цвет в поляризованном свете, составляющих коксообразную фракцию. Поэтому, наблюдаемый скачок проводимости, по-видимому, следует связывать с ростом концентрации носителей тока благодаря инъекции или термоэмиссии из металлической фазы, образованной в результате процесса декарбонирования металлополимера. Но этот вопрос еще требует дополнительных исследований.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, широкополосная диэлектрическая спектроскопия оказалась достаточно эффективным инструментом при изучении процессов, происходящих при термических превращениях непереломных карбоксилатов

металлов, позволяющим проводить исследования *in situ*. При этом удается выявить и охарактеризовать температурные интервалы различных стадий превращения мономера в полимер и образования нанофазы композита. Это не удается достичь с применением других экспериментальных методов.

Авторы признательны профессору Иржаку В.И., за многочисленные полезные дискуссии и ценные советы при выполнении данной работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 03-03-32202, 04-03-32634 и 04-03-97233).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Стеклование полимеров. Л.: Химия. 1987.
2. Johari G.P. // Chemistry and Technology of Epoxy Resins / Ed. by Ellis B. London: Blackie and Sons. 1993.
3. WinFit 2.9. Owners Manual. Germany: Novocontrol GmbH. 2000.
4. Новиков Г.Ф., Чукалин А.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 11. С. 1707.
5. Новиков Г.Ф., Чукалин А.В., Богданова Л.Н., Елизарова Т.Л., Джавадян Э.П., Розенберг Б.А. Изучение электрической проводимости отверждающейся эпоксиаминной модельной системы // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1228.
6. Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Розенберг Б.А. // The detection of phase separation during the curing of epoxy-amines model system using electric loss modulus. Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 9. С. 1696.
7. Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Чукалин А.В., Розенберг Б.А. The application of dielectric method for study of peculiarity of ionic polymerization of epoxy-amines model system. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 10. С. 1884.
8. Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Чукалин А.В. и др. Изучение ионной полимеризации диэпоксидов методом диэлектротометрии. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1288-1297.
9. Jonscher A.K. // Dielectric relaxation in solid. London: Chelsea Dielectric Press. 1996.
10. Mijovik J. // Dielectrics Newsletter. 1994. № 7. P. 1.

11. Mijovik J. // Dielectrics Newsletter. 1995. № 3. P. 5.
12. Новиков Г.Ф., Чернов И.А., Дебердеев Т.Р., Гарипов Р.М., Иржак В.И. Эволюция спектров времен диэлектрической релаксации в процессе низкотемпературного отверждения эпоксиаминных композиций. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 1. С. 92.
13. Чернов И.А., Дебердеев Т.Р., Новиков Г.Ф., Гарипов Р.М., Иржак В.И. Диэлектрические исследования низкотемпературного отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 // Пласт. массы. 2003. № 8. С. 5.
14. Новиков Г.Ф., Чернов И.А., Дебердеев Т.Р. Спад проводимости и эволюция спектра времен диэлектрической релаксации в процессе отверждения эпоксиаминной системы. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 6. С. 1138.
15. Александрова Е.И., Джардималиева Г.И., Розенберг А.С., Помогайло А.Д. // Изв. Акад. Наук. Сер. хим. 1993. № 2. С. 308.
16. Розенберг А.С., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. Докл. Акад. Наук. 1997. Т. 356. № 1. С. 66.
17. Савостьянов В.С., Василец В.Н., Ермаков О.В., Соколов Е.А., Помогайло А.Д., Крицкая Д.А., Пономарев А.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 1992. № 9. С. 2073.
18. Чернов И.А., Джардималиева Г.И., Новиков Г.Ф., Розенберг А.С., Помогайло А.Д. Эволюция спектра времен релаксации в ходе термической полимеризации металлосодержащих мономеров // Сб. ст. IX Всеросс. Конф. «Структура и динамика молекулярных систем». Уфа-Казань-Москва-Йошкар-Ола.: Институт физики молекул и кристаллов Уфимского ИЦ РАН. 2002. Т. 2. С. 258-261.
19. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Пономарев В.И., Атовмян Л.О., Шульга Ю.М., Стариков А.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 7 С. 1525.
20. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Давтян С.П., Пономарев В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 7. С. 1531.
21. Розенберг А. С., Джардималиева Г. И., Чуканов Н. В., Помогайло А. Д. // Коллоид. Журн. 2005. № 1.
22. Джардималиева Г. И., Помогайло А. Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1991. № 2. С. 352-357.
- 23 Джардималиева Г.И. Металлосодержащие мономеры у- типа на основе элементов I переходного ряда и их полимеризационные превращения // Дис. канд. хим. наук. Черноголовка: ИПХФ РАН. 1987.
- 24 Розенберг А.С, Александрова Е.И., Ивлева Н.П., Джардималиева Г.И., Раевский А.В., Колесова О.И., Уфлянд И.Е., Помогайло А.Д. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. Т. 47. С. 265.
- 25 Tamman G., Hesse W. Z. // Anorg. Allg. Chem. 1926. V. 156. P. 245.
- 26 Бартенев Г.М., Сандитов Д.С. // Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука. 1986.
- 27 Рощупкин В.П., Озерковский Б.В., Карапетян З.А. // Высокомолекул. Соед. А. 1977. Т. 19. С. 1816.
- 28 Селенова Б.С., Джардималиева Г.И., Цикалова М.В., Курмаз С.В., Рощупкин В.П., Левитин И.Я., Помогайло А.Д., Вольпин М.Е. // Изв. АН. Сер. хим. 1993. № 3. С. 500.
- 29 Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: Издательство Московского университета. 1969.