

Дисперсный состав полиметилметакрилатных суспензий и молекулярные массы полимеров, полученных суспензионной полимеризацией в присутствии акриловых сополимеров в качестве ПАВ

**И.А. Грицкова¹, О.А. Сацкевич^{1,@}, Е.С. Ключин², А.И. Львовский¹,
А.В. Андреева¹, Н.С. Муха¹, М. Хаддаж¹, С.М. Левачев³**

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

²АО «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», Нижегородская область, г. Дзержинск 606000, Россия

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва 119899, Россия

@Автор для переписки, e-mail: o.a.satskevich@yandex.ru

Изучены дисперсный состав полимерных суспензий и молекулярные массы полимеров, полученных суспензионной полимеризацией метилметакрилата в присутствии полимерных ПАВ – сополимеров метилметакрилата и метакриловой кислоты. Показано, что в составе полимерной суспензии всегда присутствуют высокодисперсная фракция частиц с диаметрами 0.02–2.0 мкм и фракции частиц с большими диаметрами (до 1000 мкм). После фракционирования полимерных суспензий получены 3 фракции частиц с различными диаметрами и для каждой фракции частиц определены молекулярные массы полимеров методом вискозиметрии. Показано существенное различие в значениях молекулярных масс полимеров, полученных в частицах малого и большого диаметров – 10^6 и 10^5 Да соответственно. Наличие высокодисперсной фракции частиц, в которых образуется полимер высокой молекулярной массы, оказывает заметное влияние на среднюю молекулярную массу полимера. В частицах малого диаметра протекает полимеризация по механизму, близкому к эмульсионной полимеризации, что обусловлено тем, что в объеме таких частиц содержится небольшое количество радикалов. Высокая скорость полимеризации приводит к образованию полимера высокой молекулярной массы, появлению гель-эффекта и уменьшению константы обрыва цепи. В больших частицах полимеризация протекает по механизму, близкому к растворной полимеризации, и образуются полимеры невысокой молекулярной массы. Таким образом, появляется возможность синтеза полимеров заданной молекулярной массы в каплях определенной дисперсности.

Ключевые слова: суспензионная полимеризация, молекулярная масса полимера, зависимость молекулярной массы от дисперсности, полиметилметакрилат, полимерные ПАВ.

The Dispersion Composition of Polymethylmethacrylate Suspensions and Molecular Weights of Polymers Obtained by Suspension Polymerization in the Presence of Acrylic Copolymers as Surfactants

Inessa A. Gritskova¹, Olga A. Satskevich^{1,*}, Evgeny S. Klyuzhin², Alexey I. L'vovskiy¹, Anna V. Andreeva¹, Natalya S. Mukha¹, Mishal Haddaj¹, Sergey M. Levachev²

¹MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

²JSC «Academician V.A. Kargin Research Institute of Chemistry and Technology of Polymers with a Pilot Plant», Nizhny Novgorod oblast, Dzerzhinsk 606000, Russia

³Lomonosov Moscow State University, Chemistry Faculty, Moscow 119899, Russia

*Corresponding author e-mail: a.satskevich@yandex.ru

The dispersion composition of polymer suspensions and molecular weights of polymers obtained by suspension polymerization of MMA in the presence of polymer surfactants – methylmethacrylate and methacrylic acid copolymers – were studied. It is shown that a highly dispersed fraction of particles with diameters of 0.02–2.0 μm and a fraction of particles with large diameters (up to 1000 μm) are always present in the polymer suspension. After fractionation of polymer suspensions 3 fractions of particles with different diameters were obtained. For each particle fraction the molecular masses of polymers were determined by viscometry. A significant difference in the values of the molecular masses of polymers obtained as particles of small and large diameters – 10⁵ and 10⁶ Da, respectively – is shown. The presence of a highly dispersed fraction of particles in which a polymer of high molecular weight is formed has a noticeable effect on the average molecular weight of the polymer. In particles of small diameter polymerization takes place according to a mechanism close to the emulsion, due to the fact that the volume of such particles contains a small amount of radicals. The high rate of polymerization leads to the formation of a polymer of high molecular weight, the appearance of a gel effect and a decrease in the termination constant. In most particles, polymerization proceeds by a mechanism close to the solution polymerization, and polymers of low molecular weight are formed. This makes it possible to synthesize polymers of a given molecular weight in drops of certain dispersity.

Keywords: suspension polymerization, molecular weight of polymer, dependence of molecular weight on dispersion, polymethylmethacrylate.

Введение

Суспензионная полимеризация – радикальная полимеризация мономеров в каплях, диспергированных в водной фазе. Мономерные капли рассматривают как микрореакторы, в которых протекает полимеризация в соответствии с законами радикальной полимеризации в растворе. В результате суспензионной полимеризации получается полимерная дисперсия, содержащая частицы с диаметрами 10⁴–10⁶ нм, размер которых зависит от типа мономера, природы ПАВ и условий перемешивания [1, 2].

Мономер с растворенным в нем инициатором диспергируют различными перемешивающими устройствами [3], причем степень диспергирования мономера существенно зависит от режима работы мешалки и коллоидно-химических свойств ПАВ.

Одновременно с суспензионной полимеризацией мономера, как правило, протекает эмульсионная полимеризация мономера в частицах малого размера, с образованием полимера высо-

кой молекулярной массы [4, 5]. Для уменьшения влияния молекулярной массы полимера, образующегося при эмульсионной полимеризации мономера, на величину средней молекулярной массы полимера предлагают ряд технологических приемов проведения суспензионной полимеризации [6]. Это добавление водорастворимых ингибиторов радикальной полимеризации [7, 8], проведение полимеризации в условиях предварительного иницирования процесса в мономерной фазе в отсутствие ПАВ с последующим эмульгированием полученного полимерного раствора в водной фазе [1], а также использование в качестве стабилизатора твердых ПАВ [2] и проведение процесса в микрореакторах [9].

В данной работе предлагается решить эту проблему путем использования полимерных ПАВ различного химического строения на основе акриловых мономеров. Критерием их выбора является исключение высокодисперсной фракции частиц в процессе диспергирования мономера в водном растворе ПАВ.

Экспериментальная часть

Исходные вещества

Мономер – метилметакрилат (ММА), бесцветная, маслянистая жидкость с ароматическим запахом, легко испаряется и воспламеняется – продукт марки "Acros Organics" квалификации «ч» дважды перегоняли и использовали мономер со следующими константами: $T_{кип} = 33\text{ }^{\circ}\text{C}$ (55 мм рт. ст.), $d_4^{20} 0.936\text{ г/см}^3$, $n_D^{20} 1.413$.

Инициатор – пероксид бензоила марки марки "Acros Organics" применяли без дополнительной очистки, содержание активного вещества 75%.

Дисперсионная среда – вода-бидистиллят.

В работе использованы полимерные поверхностно-активные вещества, характеристики которых представлены в табл. 1.

Таблица 1. Химическая структура и характеристики ПАВ на основе акриловых мономеров

Обозначение (название)	Химическое строение	Молекулярная масса, кДа	Свойства
АМПСК-ММА (сополимер 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты с метилметакрилатом)	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-(CH}_2\text{-CH)}_m \\ \qquad \qquad \\ \text{C=O} \qquad \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{NHC(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{SO}_3\text{H} \end{array}$	219 020	Удельная вязкость 1% раствора сополимера в диметилформамиде при 25 °С – 2.0 мПа×с
АМПСК (гомополимер акриламидо-2-метилпропансульфокислоты)	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)}_n \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{NHC(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{SO}_3\text{H} \end{array}$	210 700	Удельная вязкость 1% раствора сополимера в диметилформамиде при 25°С – 1.0 мПа×с
Реагент ВПРГ (сополимер акрилонитрила с акрил-амидом и акрилатом натрия)	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-(CH}_2\text{-CH)}_m\text{-(CH}_2\text{-CH)}_k\text{-}$ $\begin{array}{ccc} & & \\ \text{CN} & \text{CONH}_2 & \text{COONa} \end{array}$	217 500	Вязкость динамическая водного раствора реагента с массовой долей 1% при (20±0.1) °С – 25.7 мПа×с

Суспензионную полимеризацию ММА проводили в стеклянном реакторе с четырехлопастной мешалкой при постоянной температуре 80 °С, со скоростью перемешивания 800 об./мин и массовым соотношением вода/ММА, равном 3:1. Концентрация инициатора перекиси бензоила составляла 2% мас. в расчете на мономер; концентрацию ПАВ изменяли от 0.3 до 0.5% мас. в расчете на мономер.

Методы исследования

Межфазное натяжение и поверхностное натяжение растворов ПАВ измеряли с помощью полуавтоматического цифрового тензиометра К9 (компания Krüss, Германия). Погрешность измерения составляет менее 1%.

Размеры и распределение частиц полимерных суспензий по размерам определяли на лазерном анализаторе размеров частиц LS 13320 MW корпорации Beckman-Coulter. Для каждого образца проводили от 3 до 10 последовательных измерений.

Молекулярные массы полимера определяли с помощью метода вискозиметрии. Молекулярные массы рассчитывали по уравнению Марка–Куна–Хаувинка: $[\eta] = KM^{\alpha}$. Значения K и α для системы полиметилметакрилат–толуол, согласно [6], равны 0.00074 и 0.73 соответственно.

Результаты и их обсуждение

При суспензионной полимеризации частицы полимерной дисперсии образуются при иницировании процесса в каплях мономера исходной эмульсии, при этом возможное отличие в распределении по размерам полимерных частиц и капель исходной эмульсии связывают только с коагуляцией полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) на начальной стадии полимеризации. Для стабилизации капель эмульсии, а затем и частиц полимерной суспензии, как правило, используют полимерные ПАВ. Они характеризуются меньшей поверхностной активностью, чем ПАВ, применяемые при эмульсионной полимеризации, и их концентрация на порядок ниже.

Процессу суспензионной полимеризации обычно сопутствует протекание эмульсионной полимеризации [10, 11]. Этот процесс инициируется в каплях эмульсии мономера малого размера и в клубках молекул полимерных стабилизаторов, набухших мономером, содержащим инициаторы, и они тоже превращаются в ПМЧ [12, 13]. ПМЧ, образованные из клубков молекул полимерного стабилизатора и мелких капель диспергированного мономера, имеют размер в интервале 0.02–2.0 мкм, и в них протекает полимеризация с образованием полимера высокой молекулярной массы порядка 10⁶ Да [14, 15].

Таким образом, при суспензионной полимеризации мономеров образуется полимерная суспензия с широким распределением частиц по размерам. Наличие такого широкого спектра размеров частиц предполагает и образование полимера в широком интервале значений молекулярных масс. Их, как правило, регулируют с помощью регулятора молекулярной массы, обычно *n*- или *трет*-додецилмеркаптана [16].

Было высказано предположение о том, что регулировать молекулярную массу полимера можно другим путем – получением исходных эмульсий мономера определенной степени дисперсности. Это возможно осуществить при применении ПАВ, коллоидно-химические свойства которых обеспечат устойчивость реакционной системы в процессе синтеза и позволят получить исходную эмульсию мономера с размерами капель порядка 10–1000 мкм. В этом случае влияние полимера высокой молекулярной массы на среднюю молекулярную массу полимера можно исключить.

Чтобы проиллюстрировать влияние размера частиц на молекулярную массу полимера, сопоставим концентрации радикалов, сосуществующих в частицах разного диаметра, общую концентрацию радикалов в системе и объем мономера, приходящийся на 1 радикал, с аналогичными данными при полимеризации в массе.

Известно, что при полимеризации в массе концентрация мономера и свободных радикалов составляет обычно 10^{-7} – 10^{-8} моль/л или 10^{12} – 10^{13} радикалов/мл,

т. е. на один свободный радикал приходится в среднем объем 5×10^{-1} – 5×10^{-2} мкм³.

Объем микрокапель с диаметрами 0.05–0.1 мкм составляет 10^{-3} – 10^{-4} мкм³, что меньше объема, приходящегося на 1 радикал при полимеризации в массе. Поэтому число радикалов в таких частицах не должно превышать 1. Если число микрокапель составляет 10^{14} /мл, а скорость инициирования – 10^{-7} – 10^{-8} моль/л×с или 10^{12} – 10^{13} радикалов/мл×с при эффективности инициирования, равной 1, то время жизни радикалов в таких частицах составляет 10–100 с, а молекулярная масса полимера для стирола – порядка 10^6 Да.

В микрокаплях, диаметр которых 0.1–1.0 мкм, и их число равно 10^{12} – 10^{13} /мл, а объем составляет 10^{-1} – 10^{-3} мкм³, сосуществует 5–10 радикалов, время жизни – несколько секунд, а молекулярная масса полимера – порядка не более 10^5 Да.

Таким образом, в частицах малого диаметра протекает эмульсионная полимеризация с высокой скоростью и образованием полимера высокой молекулярной массы, а в больших частицах – суспензионная полимеризация.

Эти предположения были проверены при суспензионной полимеризации ММА в присутствии олигомерных ПАВ – гомополимеров акриламида-2-метилпропансульфокислоты (АМПСК), сополимеров 2-акриламида-2-метилпропансульфокислоты с метилметакрилатом (АМПСК-ММА), акрилонитрила с акриламидом и акрилатом натрия (ВПРГ) (рис. 1).

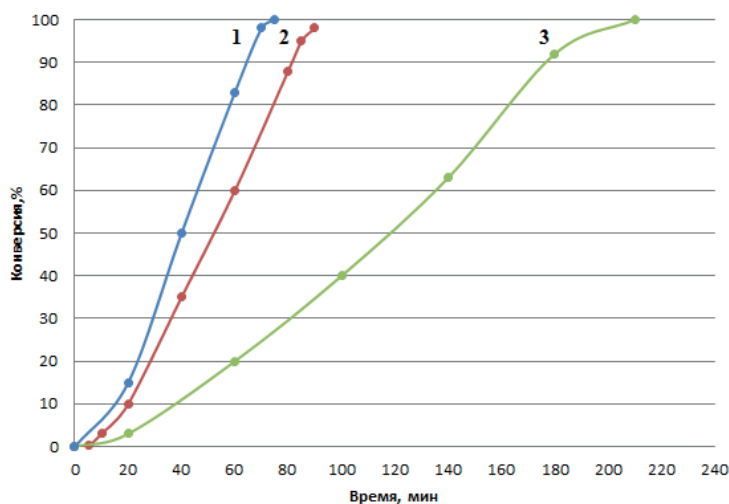


Рис. 1. Кривые конверсия – время для суспензионной полимеризации ММА в присутствии различных ПАВ: 1 – АМПСК; 2 – ВПРГ; 3 – АМПСК-ММА.

Как видно из рис. 1, общее время полимеризации ММА в присутствии исследованных ПАВ не превышает 3.5 ч. Средние диаметры частиц полимерной суспензии мало различаются по значениям, близки по значениям и молекулярные массы полимеров, и скорости полимеризации (табл. 2).

Среднечисловые и среднеобъемные распределения частиц по размерам приведены на рис. 2.

Из данных, приведенных на рис. 2А, видно, что полимерные суспензии, полученные в присутствии всех полимерных ПАВ, содержат высокодисперсную фракцию частиц включенную в диапазон размеров

Таблица 2. Влияние природы ПАВ на скорость полимеризации: молекулярные массы полимеров и средние диаметры частиц

ПАВ	Концентрация ПАВ, % мас. в расчете на мономер	Мол. масса полимера, кДа	$D_{cp},$ мкм	Скорость полимеризации	
				$V,$ %/мин	$W \times 10^{-6},$ моль/л \times с
АМПСК	0.3	420 000	257	1.25	1.95
ВПРГ	0.5	440 000	283	0.93	1.45
АМПСК-ММА	0.3	490 000	373	0.35	0.54

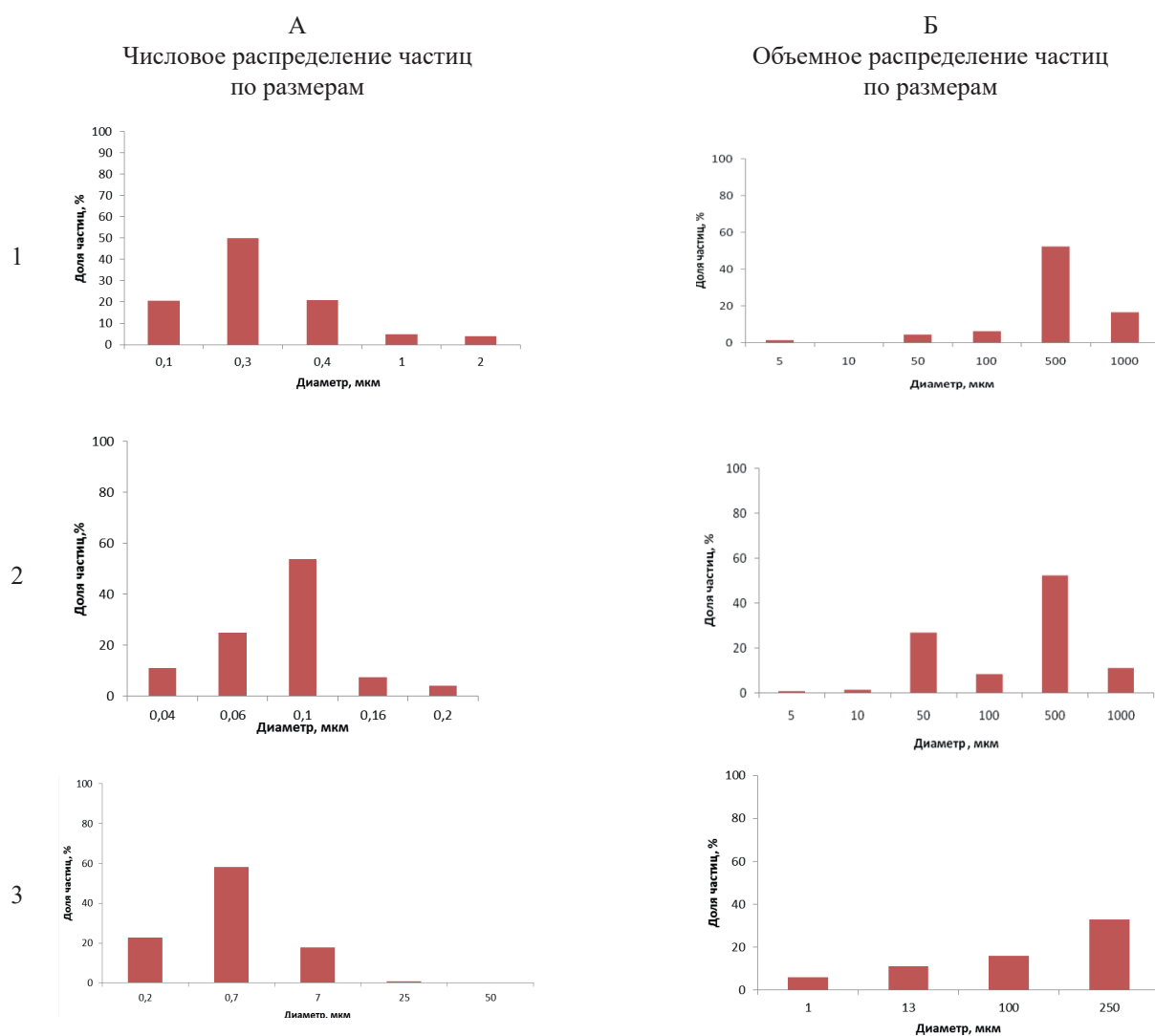


Рис. 2. Гистограммы числового и объемного распределения частиц ПММА по размерам, полученных в присутствии: 1 – АМПСК; 2 – ВПРГ; 3 – АМПСК-ММА.

0.04–2 мкм. На рис. 2Б приведено распределение этих же полимерных суспензий по объему. Видно, что мономер в основном сосредоточен в частицах со средним диаметром 250–500 мкм.

Представлялось интересным оценить значения средних молекулярных масс полимеров, полученных в полимерных частицах разного диаметра. Для этого полимерные суспензии были разделены методом центрифугирования на три фракции частиц с разме-

рами, находящимися в трех разных интервалах (см. табл. 3). Для каждой фракции методом вискозиметрии были определены средние молекулярные массы полимеров. Полученные результаты показывают, что молекулярная масса полимера, образованного в высокодисперсной фракции частиц, имеет порядок 10^6 Да, и эта величина, даже при невысоком содержании частиц, существенно влияет на среднюю молекулярную массу полимера.

Таблица 3. Значения молекулярных масс ПММА, полученного в частицах разного диаметра, в присутствии ПАВ различного строения

АМПСК	Интервал размеров частиц, мкм	0.1–2	5–180	300–700
	Средний размер частиц, мкм	1	100	500
	ММ, кДа	1 800 000	600 000	160 000
	Средняя ММ, кДа	420 000		
АМПСК-ММА	Интервал размеров частиц, мкм	0.2–10	50–150	450–550
	Размер частиц, мкм	0.06	100	500
	ММ, кДа	920 000	400 000	110 000
	Средняя ММ, кДа	490 000		
ВПРГ	Интервал размеров частиц, мкм	0.04–0.2	20–100	120–600
	Размер частиц, мкм	0.08	80	164
	ММ, кДа	1 900 000	430 000	240 000
	Средняя ММ, кДа	440 000		

Таким образом, при суспензионной полимеризации ММА в присутствии изученных сополимерных ПАВ в качестве стабилизаторов образуются полимерные дисперсии, содержащие высокодисперсную фракцию частиц. В частицах малого размера полимеризация протекает по механизму, близкому к эмульсионной полимеризации, и образуется полимер высокой молекулярной массы.

В работах [14, 15] высказывается мнение о том, что при проведении суспензионной полимеризации условия для бимолекулярного обрыва полимерных цепей в объеме частиц могут быть похожи на условия, наблюдаемые при эмульсионной полимери-

зации. Можно думать, что такие условия и имеют место при протекании полимеризации в частицах с размерами 0.4–2 мкм. Кроме того, авторы считают, что в частицах большого размера гель-эффект при суспензионной полимеризации проявляется слабее, чем при протекании в массе.

Образование высокодисперсной фракции частиц обусловлено и поверхностно-активными свойствами ПАВ. На рис. 3, 4 приведены изотермы поверхностного и межфазного натяжений на границе водный раствор ПАВ/толуол, из которых видно, что все ПАВ снижают поверхностное и межфазное натяжение до низких значений – соответственно до 38 и 17 мДж/м².

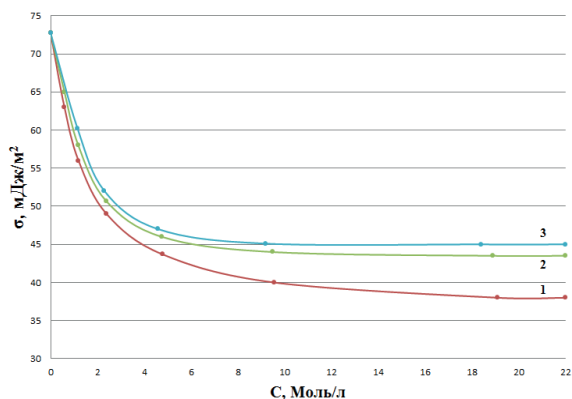


Рис. 3. Поверхностное натяжение на границе водный раствор ПАВ/толуол: 1 – АМПСК-ММА; 2 – АМПСК; 3 – ВПРГ.

По полученным данным были рассчитаны величины предельной адсорбции полимерных ПАВ как на границе с воздухом, так и на границе водный раствор ПАВ/толуол, площади, занимаемые молекулами в насыщенном адсорбционном слое, толщина межфазных слоев (табл. 4, 5).

Наиболее высокую поверхностную активность на границе с воздухом и на границе водный раствор ПАВ/толуол проявляет АМПСК-ММА. Площади, занимаемые молекулами всех исследуемых ПАВ на

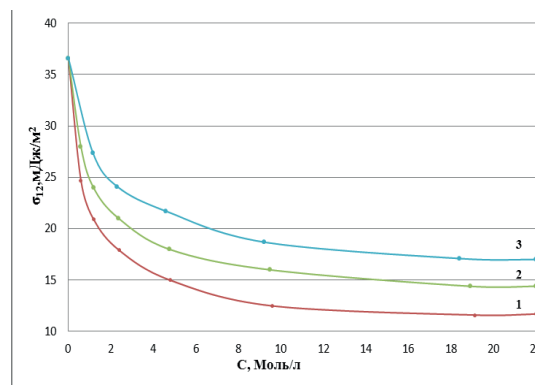


Рис. 4. Межфазное натяжение на границе водный раствор ПАВ/толуол: 1 – АМПСК-ММА; 2 – АМПСК; 3 – ВПРГ.

границе раздела фаз, невысоки и близки по своим значениям. Наибольшая толщина адсорбционных слоев на границе с воздухом и на границе водный раствор ПАВ/толуол характерна для АМПСК-ММА. Полученные результаты объясняют способность исследованных ПАВ формировать эмульсии с размерами капель в широком интервале диаметров и обеспечивать их устойчивость. Все эмульсии содержали высокодисперсную фракцию капель мономера с диаметрами менее 2.0 мкм.

Таблица 4. Коллоидно-химические свойства адсорбционных слоев ПАВ на границе вода/воздух при $T \approx 24^\circ\text{C}$

ПАВ	σ_{\min} , мН/м	ККА, моль/м ³	$G \times 10^{-2}$, поверх. активность, мН·м ² /моль	$\Gamma_{\max} \times 10^{-6}$, моль/м ²	σ_0 , площадь, заним. мол., Å ²	δ , толщина слоя, нм
АМПСК-ММА	38	2.8	1.1	14.0	11.8	30.5
АМПСК	43.5	2.9	1.0	11.8	14.6	24.6
ВПРГ	45	3.3	0.6	11.2	14.8	25.0

Таблица 5. Коллоидно-химические свойства адсорбционных слоев ПАВ на границе водный раствор ПАВ/толуол при $T \approx 24^\circ\text{C}$

ПАВ	$\sigma_{12\min}$, мН/м	ККА, моль/м ³	$G \times 10^{-2}$, поверх. активность, мН·м ² /моль	$\Gamma_{\max} \times 10^{-6}$, моль/м ²	σ_0 , площадь, заним. мол., Å ²	δ , толщина слоя, нм
АМПСК-ММА	12	1.2	19.6	10.1	16.4	22.0
АМПСК	14.4	1.7	14.7	9.0	18.5	19.7
ВПРГ	17.0	2.9	13.3	7.9	21.0	18.0

Выводы

Таким образом, анализ полученных данных показывает, что путем изменения дисперсного состава исходной эмульсии мономера можно в процессе суспензионной полимеризации ММА

получать полимер с заданной молекулярной массой. Для этого необходимо использовать ПАВ, которые обеспечивают устойчивость реакционной системы, и при диспергировании мономера в его присутствии исходная эмульсия не содержит высокодисперсной фракции капель мономера.

Список литературы:

- Jahanzad F., Sajjadi S., Yianneskis M., Brooks B.W. In situ mass-suspension polymerization // *Chem. Eng. Sci.* 2008. V. 63. P. 4412–4417.
- Tuchigami K., Taguchi Y., Tanaka M. Synthesis of calcium carbonate vaterite crystals and their effect on stabilization of suspension polymerization of MMA // *Advanced Powder Technology*. 2009. V. 20. P. 74–79.
- Ze Xie, Qi Ziu, Zheng-Hong Luo. A multiscale CFD-PBM coupled model for kinetic and liquid-liquid dispersion behavior in suspension polymerization stirred tank // *Chem. Ing. Res. and Design*. 2018. V. 130. P. 1–17.
- Fitch R.M., Tsai C.H. Particle formation in polymer colloids. III. Prediction of the number of particles by a homogeneous nucleation theory / In: *Polymer Colloids*. New York, 1971. P. 73–102.
- Mahdavian A.R., Abdollahi M. Investigation into the effect of carboxylic acid monomer on particle nucleation and growth in emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene, butadiene and acrylic acid // *Polymer*. 2004. V. 45. P. 3233–3239.
- Tauer K., Oz N. Interfacial energy promotes radical heterophase polymerization // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 5880–5888.
- Ballard N., Agneirre M., Simula A., Leiza J.R., Van Es S., Mause J. Nitroxide mediated suspension polymerization of metacrylic monomers // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 316. P. 665–662.
- Милицкова Е.А. К вопросу стабилизации размеров гранул суспензионных полимеров // *Пластические массы*. 1961. № 8. С. 6–9.
- Pointer C.A., Durand J., Pinto J.C., Prat Z. Real

References:

- Jahanzad F., Sajjadi S., Yianneskis M., Brooks B.W. In situ mass-suspension polymerization. *Chem. Eng. Sci.* 2008; 63:4412-4417.
- Tuchigami K., Taguchi Y., Tanaka M. Synthesis of calcium carbonate vaterite crystals and their effect on stabilization of suspension polymerization of MMA // *Advanced Powder Technology*. 2009; 20:74-79.
- Ze Xie, Qi Ziu, Zheng-Hong Luo. A multiscale CFD-PBM coupled model for kinetic and liquid-liquid dispersion behavior in suspension polymerization stirred tank. *Chem. Ing. Res. and Design*. 2018; 130:1-17.
- Fitch R.M., Tsai C.H. Particle formation in polymer colloids. III. Prediction of the number of particles by a homogeneous nucleation theory. In: *Polymer Colloids*. New York, 1971: 73-102.
- Mahdavian A.R., Abdollahi M. Investigation into the effect of carboxylic acid monomer on particle nucleation and growth in emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene, butadiene and acrylic acid. *Polymer*. 2004; 45:3233-3239.
- Tauer K., Oz N. Interfacial energy promotes radical heterophase polymerization. *Macromolecules*. 2004; 37:5880-5888.
- Ballard N., Agneirre M., Simula A., Leiza J.R., Van Es S., Mause J. Nitroxide mediated suspension polymerization of metacrylic monomers. *Chem. Eng. J.* 2017; 316:665-662.
- Maletskova E.A. To the question of stabilization of the size of the granules in the suspension polymers. *Plasticheskie massy (Plastics)*. 1961; (8):6-9. (in Russ.)
- Pointer C.A., Durand J., Pinto J.C., Prat Z. Real

time monitoring of quiescent suspension polymerization of methylmethacrylate in microreactors. Part 1. A kinetic study by Raman spectroscopy in evolution of droplet-size // *Chem. Eng. Science*. 2015. V. 131. P. 340–352.

10. Холодова А.А., Белодед Л.Н., Ключин Е.С. Суспензионная сополимеризация бутил-метакрилата и метакриловой кислоты в присутствии полимерных диспергаторов различного химического состава // *Пластические массы*. 2009. № 11. С. 38–40.

11. Грицкова И.А., Амеличев А.А., Сацкевич О.А., Школьников А.В., Ежова А.А., Си-макова Г.А., Васнев В.А., Лобанова Н.А., Измайллов Б.А. Коллоидно-химические свойства кремнийорганических ПАВ, применяемых в синтезе полистирольных латексов // *Тонкие химические технологии*. 2016. Т. 10. № 4. С. 56–62.

12. Chaikovskii P.M. Kinetics and topochemically characteristics of emulsion polymerization // *Successes of Chemistry*. 1958. V. 27. Iss. 2. P. 1025–1055.

13. Chaikovskii P.M. Elementary reactions of emulsion polymerization // *Successes of Chemistry*. 1959. V. 28. Iss. 5. P. 547–575.

14. Оудиан Д. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974. 249 с.

15. Dowding P.J., Vincent B. Suspension polymerization to form polymer beads // *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2000. V. 161. P. 259–269.

16. Ключин Е.С. Полиакриловые дисперсии для адгезивных и пленкообразующих композиций, получение и свойства: дис. ... д-ра хим. наук. Москва, 2013. 317 с.

time monitoring of quiescent suspension polymerization of methylmethacrylate in microreactors. Part 1. A kinetic study by Raman spectroscopy in evolution of droplet-size. *Chem. Eng. Science*. 2015; 131:340-352.

10. Kholodova A.A., Beloded L.N., Klyuzhin E.S. Suspension copolymerization of butylmethacrylate and methacrylic acid in the presence of polymer dispersants of different chemical composition. *Plasticheskie massy (Plastics)*. 2009. (11):38-40. (in Russ.)

11. Gritskova I.A., Amelichev A.A., Saskevich O.A., Shkol'nikov A.V., Ezhova A.A., Simakova G.A., Vasnev V.A., Lobanov N.A., Izmailov B.A. Colloidal-chemical properties of organosilicone surfactants used in the synthesis of polystyrene latex. *Tonkie Khim. Tech. = Fine chemical technologies*. 2016; 10(4): 56-62.

12. Chaikovskii P.M. Kinetics and topochemically characteristics of emulsion polymerization. *Successes of Chemistry*. 1958; 27(2):1025-1055.

13. Chaikovskii P.M. Elementary reactions of emulsion polymerization. *Successes of Chemistry*. 1959; 28(5):547-575.

14. Oudian D. Fundamentals of polymer chemistry. Moscow: Mir, 1974. 249 p. (in Russ.)

15. Dowding P.J., Vincent B. Suspension polymerization to form polymer beads. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2000; 161:259-269.

16. Klyushin E.S. Polyacrylic dispersions for adhesive and film-forming compositions, preparation and properties: D.Sc. (Chem.) thesis. Moscow, 2013. 317 p. (in Russ.)

Об авторах:

Грицкова Инесса Александровна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Сацкевич Ольга Александровна, аспирант кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Ключин Евгений Сидорович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник отдела радикальной полимеризации акционерного общества «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом» (606000, Россия, г. Дзержинск).

Львовский Алексей Игоревич, инженер 1-й категории кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов имени К.А. Большакова Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Андреева Анна Владимировна, кандидат химических наук, ведущий инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Муха Наталья Сергеевна, магистрант кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Хаддаж Мишаль Хаддаж, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Левачев Сергей Михайлович, доктор химических наук, доцент Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (119899, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1).

About the authors:

Inessa A. Gritskova, D.Sc. (Chemistry), Professor, Professor of the S.S. Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia).

Olga A. Satskevich, Post-graduate Student of the S.S. Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia).

Evgeny S. Klyuzhin, D.Sc. (Chemistry), Leading Researcher of the Department of Radical Polymerization, JSC «Academician V. A. Kargin Research Institute of Chemistry and Technology of Polymers with a Pilot Plant» (606000, Russia, Dzerzhinsk).

Alexey I. L'vovskiy, Engineer of the 1st category of the K.A. Bolshakov Chair of Chemistry and Technology of Rare and Scattered Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia).

Anna V. Andreeva, Ph.D. (Chemistry), Leading Engineer of the S.S. Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia).

Natalia S. Mukha, Student of the S.S. Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia).

Mishal H. Haddaj, D.Sc. (Chemistry), Professor of the S.S. Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia).

Sergey M. Levachev, D.Sc. (Chemistry), Associate Professor, Chemistry Faculty, Lomonosov Moscow State University (1, Leninskie Gory, Moscow 119899, Russia).

Для цитирования: Грицкова И.А., Сацкевич О.А., Ключин Е.С., Львовский А.И., Андреева А.В., Муха Н.С., Хаддаж М., Левачев С.М. Дисперсный состав полиметилметакрилатных суспензий и молекулярные массы полимеров, полученных суспензионной полимеризацией в присутствии акриловых сополимеров в качестве ПАВ // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 2. С. 51–59. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-51-59

For citation: Gritskova I.A., Satskevich O.A., Klyuzhin E.S., L'vovskiy A.I., Andreeva A.V., Mukha N.S., Haddaj M., Levachev S.M. The dispersion composition of polymethylmethacrylate suspensions and molecular weights of polymers obtained by suspension polymerization in the presence of acrylic copolymers as surfactants. *Tonkie Khim. Tekhnol. = Fine Chemical Technologies*. 2019; 14(2):51-59. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-51-59