

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЧАСТИЦ ПОЛИМЕРНЫХ СУСПЕНЗИЙ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ОЛИГОДИМЕТИЛСИЛОКСАМИ, В РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМАХ

А.А. Ежова, И.А. Грицкова, Н.Е. Артамонова, Е.В. Ястремский, Р.А. Камышинский, С.Н. Чвалун

Анна Алексеевна Ежова (ORCID 0000-0003-2816-179X)*, Инесса Александровна Грицкова (ORCID 0000-0002-4358-1998), Нина Евгеньевна Артамонова (ORCID 0000-0002-2694-3352), Сергей Николаевич Чвалун (ORCID 0000-0001-9405-4509)

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА - Российский технологический университет (РТУ-МИРЭА), пр-т Вернадского, 86, Москва, Российская Федерация, 119571

E-mail: ezhova.anna.a@yandex.ru *, inessagritskova@gmail.com, artamonova.ne@yandex.ru, s-chvalun@yandex.ru

Евгений Викторович Ястремский (ORCID 0000-0002-3183-7060)

Группа по исследованию в области НБИКС-технологий научно-образовательного отдела Курчатовского комплекса НБИКС-природоподобных технологий, НИЦ «Курчатовский Институт», пл. акад. Курчатова, 1, Москва, Российская Федерация, 123182

E-mail: E.Yastremsky@gmail.com

Роман Андреевич Камышинский (ORCID 0000-0002-8546-7763)

Ресурсный центр зондовой и электронной микроскопии Курчатовского комплекса НБИКС-природоподобных технологий, НИЦ «Курчатовский институт», пл. акад. Курчатова, 1, Москва, Российская Федерация, 123182

E-mail: kamyshinsky.roman@gmail.com

В статье представлены данные по исследованию влияния температуры полимеризации на свойства полимерных суспензий (диаметр частиц, их распределение по размерам и их агрегативную устойчивость), полученных в присутствии нерастворимых в воде кремнийорганических ПАВ. Влияние температуры исследовали при гетерофазной полимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии кремнийорганических ПАВ различного строения с концевыми амино- и глицидокси-группами (α, ω -бис(триметилсилокси-олигодиметилметил(3-аминопропил)силоксан (ПМАДМС₁) и α, ω -бис[3-глицидоксипропил]поли-диметилсилоксан (ПДМС(СНОСН₂)). При проведении полимеризации в различных температурных режимах была выявлена зависимость скорости полимеризации и диаметра частиц от температуры синтеза: с ростом температуры скорость увеличивается, а диаметр частиц уменьшается (с 1,1 мкм до 0,4 мкм). Показано, что энергия активации полимеризации стирола в присутствии кремнийорганических ПАВ различного строения составляет 25,4 и 33,4 Дж/моль, что близко к значениям, обычно наблюдаемым при радикальной гетерофазной полимеризации. Снижение температуры полимеризации приводит к увеличению индукционного периода на кинетических кривых конверсия/время. Детальное исследование начальной стадии полимеризации метилметакрилата при различной температуре показало, что диаметр частиц определяется на начальной стадии полимеризации и существенно зависит от температуры процесса. В случае синтеза полимерных суспензий при постоянной температуре на протяжении всего процесса полимеризации, значение температуры не оказывает существенного влияния на агрегативную устойчивость полученных полимерных частиц. При этом на агрегативную устойчивость полимерных суспензий оказывает влияние скорость формирования межфазного адсорбционного слоя из молекул кремнийорганического ПАВ и полимера, который формируется на начальном этапе процесса полимеризации.

Ключевые слова: гетерофазная полимеризация, полимерные частицы, поверхностно-активные вещества, полидиметилсилоксан

POLYMERIZATION OF STYRENE AND METHYL METHACRYLATE DURING THE FORMATION OF PARTICLES OF POLYMER SUSPENSIONS STABILIZED BY OLIGODIMETHYLSILOXANES IN VARIOUS TEMPERATURE CONDITIONS

A.A. Ezhova, I.A. Gritskova, N.E. Artamonova, R.A. Kamyshinsky, E.V. Yastremsky, S.N. Chvalun

Anna A. Ezhova (ORCID 0000-0003-2816-179X)*, Inessa A. Gritskova (ORCID 0000-0002-4358-1998), Nina E. Artamonova (ORCID 0000-0002-2694-3352), Sergey N. Chvalun (ORCID 0000-0001-9405-4509)

Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds named after S.S. Medvedev, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA — Russian Technological University, Vernadsky ave., 86, Moscow, 119571, Russia

E-mail: ezhova.anna.a@yandex.ru *, inessagritskova@gmail.com, artamonova.ne@yandex.ru, s-chvalun@yandex.ru

Roman A. Kamyshinsky (ORCID 0000-0002-8546-7763)

Resource Center for Probe and Electron Microscopy, NRC «Kurchatov Institute», Akademika Kurchatova sqr., 1, Moscow, 123182, Russia

E-mail: kamyshinsky.roman@gmail.com

Evgeny V. Yastremsky (ORCID 0000-0002-3183-7060)

NBICS-Technologies Field Research Group, Science and Education Department, Kurchatov Complex of NBICS Natural-like Technologies, NRC «Kurchatov Institute», Akademika Kurchatova sqr., 1, Moscow, 123182, Russia

E-mail: E.Yastremsky@gmail.com

The article presents data on the study of the polymerization temperature effect on the properties of polymer suspensions (particle diameter, particle size distribution and aggregate stability) obtained in the presence of water-insoluble organosilicon surfactants. The effect of temperature was studied during heterophase polymerization of styrene and methyl methacrylate in the presence of organosilicon surfactants of various structures with terminal amino and glycidoxy groups (α , ω -bis (trimethylsiloxy-oligodimethylmethyl (3-aminopropyl) siloxane (PMADMS₁) and α , ω -bis [3-glycidoxypropyl] poly-dimethylsiloxane (PDMS (CHOCH₂)). Polymerization was carried out in different temperature conditions. The dependence of the polymerization rate and particle diameter on the synthesis temperature was revealed. With increasing temperature, the rate increases, and the particle diameter decreases (from 1.1 μm to 0.4 μm). It was shown that the activation energy of styrene polymerization in the presence of organosilicon surfactants of various structures is 25.4 and 33.4 J/mol, which is close to the values usually observed during radical heterophase polymerization. A decrease in the polymerization temperature leads to an increase in the induction period on the conversion/time kinetic curves. A detailed study of the initial stage of polymerization of methyl methacrylate at different temperatures showed that the particle diameter is determined at the initial stage of polymerization and depends significantly on the temperature of the process. In the case of the synthesis of polymer suspensions at a constant temperature throughout the entire polymerization process, the temperature value does not significantly affect the aggregate stability of the obtained polymer particles. In this case, the aggregate stability of polymer suspensions is influenced by the rate of an interfacial adsorption layer formation from molecules of an organosilicon surfactant and polymer, which is formed at the initial stage of the polymerization process.

Key words: heterophase polymerization, polymer particles, surfactants, polydimethylsiloxane

Для цитирования:

Ежова А.А., Грицкова И.А., Артамонова Н.Е., Ястремский Е.В., Камышинский Р.А., Чвалун С.Н. Полимеризация стирола и метилметакрилата при формировании частиц полимерных суспензий, стабилизированных олигодиметилсилоксанами, в различных температурных режимах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 2. С. 60–67

For citation:

Ezhova A.A., Gritskova I.A., Artamonova N.E., Kamyshinsky R.A., Yastremsky E.V., Chvalun S.N. Polymerization of styrene and methyl methacrylate during the formation of particles of polymer suspensions stabilized by oligodimethylsiloxanes in various temperature conditions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 2. P. 60–67

ВВЕДЕНИЕ

Функциональные полимерные суспензии, полученные методом гетерофазной полимеризации в присутствии нерастворимых в воде ПАВ, обладают уникальными характеристиками: высокой агрегативной устойчивостью, узким распределением частиц по размерам и диаметрами в широком интервале значений – возможностью одностадийным методом синтезировать полимерные суспензии с большим диаметром частиц (до 2,0 мкм) [1-3].

Подробное изучение кинетических закономерностей полимеризации виниловых мономеров в присутствии кремнийорганических ПАВ линейного строения показало, что отличительной особенностью этих процессов является увеличение диаметра частиц с повышением содержания мономера и ПАВ в исходной эмульсии и наличие индукционного периода на кривых конверсия-время, характеризующего стадию формирования частиц [4-7].

Все эти исследования проводили при постоянной температуре, равной 80 °С. В то же время известно, что температура существенно влияет на стадию формирования частиц. Можно думать, что температура является еще одним из параметров, изменение которого позволит получать полимерные суспензии с диаметрами частиц в широком интервале значений.

В данной работе исследована полимеризация виниловых мономеров при температуре 50-90 °С и оценена дисперсность образующейся полимерной суспензии и ее устойчивость.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве ПАВ были использованы нерастворимые в воде кремнийорганические олигомеры димерного и гребнеобразного строения с концевыми амино- и глицидокси-группами, приведенные в табл. 1. Синтез и свойства полидиметилсилоксанов приведены в [6, 8-11].

Таблица 1

Характеристики исходных кремнийорганических веществ
Table 1. Characteristics of the starting organosilicon substances

Название	Структура	M _w , г/моль	ρ, г/см ³	n _d ²⁰
α,ω-бис[3-глицидоксипропил]полидиметилсилоксан ПДМС(СНОСН ₂), n = 30		2 600	0,98	1,411
α,ω-бис(триметилсилокси-олигодиметилметил(3-аминопропил)силоксан ПМАДМС ₁ (n = 82, m = 1)		6 199	0,96	1,406

В качестве мономера использовали стирол и метилметакрилат фирмы “Aldrich” с содержанием основного вещества ≥ 99%, в качестве инициатора – персульфат калия (ПСК) фирмы “Sigma-Aldrich” с содержанием основного вещества 99,9%. Стирол и метилметакрилат очищали от стабилизатора перегонкой в вакууме, а инициатор применяли без дополнительной очистки.

Синтез полимерных суспензий проводили по рецептуре, описанной ранее в работах [1-2]. Исследование кинетики гетерофазной полимеризации стирола проводили dilatометрическим методом [12]. Объемное соотношение стирол/вода изменяли в широком интервале значений. Концентрация инициатора составляла 1,0 масс.% в расчете на мономер, концентрация ПАВ – для ПДМС(СНОСН₂) составляла 1,0 масс.% в расчете на мономер, для ПМАДМС₁ 0,25 и 0,15 масс.% в расчете на мономер.

Температуру процесса полимеризации изменяли в интервале от 50 до 90 °С. Синтез проводили при постоянном перемешивании (300 об/мин).

Средний диаметр частиц полимерной суспензии определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) с помощью анализатора размера частиц Zetasizer Nano-ZS фирмы Malvern (Великобритания), снабженного гелий-неоновым лазером с длиной волны 633 нм и мощностью источника света 5 мВт. Диапазон измерения частиц 0,6-6000 нм. Угол детектирования рассеяния света 173°. Полученные дисперсии предварительно разбавляли водой до слабой опалесценции. Измерения проводили при комнатной температуре по методике, рекомендованной производителем, в автоматическом режиме.

Измерения ξ-потенциала частиц проводили на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания) по стандартной методике [13].

Морфология частиц определялась при помощи метода растровой электронной микроскопии (РЭМ). 10 мкл суспензии наносили на кремниевую подложку тонким слоем и оставляли на воздухе до высыхания. Получение изображений осуществлялось с помощью РЭМ Versa 3D DualBeam (ThermoFisher Scientific, USA) при ускоряющем напряжении 10 кВ и токе пучка электронов 93 пА в режиме вторичных электронов с использованием детектора Эверхарта-Торнли (ETD).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования были начаты с изучения влияния температуры на протекание полимеризации стирола. Кривые конверсия-время при полимеризации стирола в интервале температур 60-90 °С в присутствии ПДМС(СНОСН₂) и ПМАДМС₁ приведены на рис. 1 и 2. Объемное соотношение стирол/вода составило 1:9, соответственно.

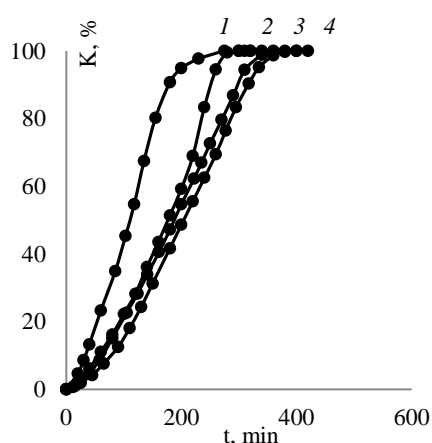


Рис. 1. Кривые конверсия–время, полученные при полимеризации стирола в присутствии ПДМС(СНОСН₂) при температуре 90°С (1), 80°С (2), 70°С (3), 60°С (4)

Fig. 1. Curves of conversion – time obtained during polymerization of styrene in the presence of PDMS (СНОСН₂) at a temperature of 90 °С (1), 80 °С (2), 70 °С (3), 60 °С (4)

Кинетические кривые имеют характерный для гетерофазной полимеризации стирола вид [14-18]: при низких конверсиях мономера можно наблюдать наличие индукционного периода (участок кривой до конверсии мономера 10%), участок постоянной скорости (с 10 до 90-95% конверсии мономера) с последующим снижением скорости полимеризации за счет исчерпания мономера в объеме полимерно-мономерных частиц (ПМЧ).

Уменьшение температуры полимеризации с 90 до 60 °С приводит к увеличению времени нестационарного периода на кинетических кривых

(от 20 до 60 мин), снижению общей скорости процесса полимеризации и увеличению среднего диаметра частиц (от 0,4 до 1,0 мкм, табл. 2). Энергия активации процесса полимеризации стирола в присутствии кремнийорганических ПАВ ПДМС(СНОСН₂) и ПМАДМС₁ составляла 25,4 и 33,4 Дж/моль, соответственно, что близко к значениям, обычно наблюдаемым при радикальной гетерофазной полимеризации [19].

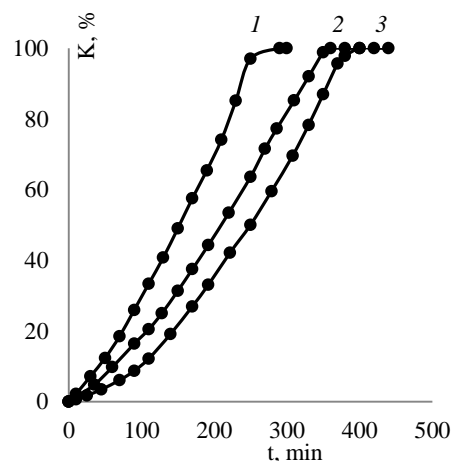


Рис. 2. Кривые конверсия–время, полученные при полимеризации стирола в присутствии ПМАДМС₁ при температуре 80°С (1), 70°С (2), 60°С (3)

Fig. 2. Curves of conversion – time obtained during polymerization of styrene in the presence of PMADMS₁ at a temperature of 80 °С (1), 70 °С (2), 60 °С (3)

Следует также отметить, что полученные полистирольные суспензии характеризуются узким распределением частиц по размерам вне зависимости от температуры и строения, используемого ПАВ (рис. 3).

Влияние температуры на начальную стадию полимеризации, характеризующую процесс образования частиц, изучали следующим образом. Проводили полимеризацию мономера до конверсии порядка 10% при 50 и 70 °С, а затем соответственно поднимали температуру до 70 °С или снижали до 50 °С. Эти исследования проводили в условиях, при которых ранее были получены агрегативно устойчивые полимерные суспензии, описанные в [12]. Исследования проводили при объемном соотношении фаз ММА/вода равном 1:4, соответственно, концентрации ПАВ(ПМАДМС₁) и ПСК 0,15 и 1,0 масс.% в расчете на мономер, соответственно.

Характеристики полимерных суспензий, полученных при различных температурах при низких значениях конверсии мономера представлены

в табл. 3 и на рис. 4. Следует отметить, что полимерные суспензии уже на ранних стадиях полимеризации характеризовались агрегативной устойчивостью.

Видно, что при температуре 70 °С образуются полимерные суспензии с бимодальным распределением частиц по размерам и диаметрами 0,30 и 1,10 мкм (табл. 3 рис. 4). При температуре 50 °С образуются частицы с большим диаметром и мономодальным распределением частиц по размерам –

0,50 мкм (табл. 3, рис. 4). Таким образом, очевидно существенное влияние температуры полимеризации на диаметр частиц полимерных суспензий на начальном этапе полимеризации.

Можно думать, что образование бимодального распределения частиц по размерам на начальном этапе полимеризации при температуре 70 °С связано с тем, что из-за быстрого формирования полимерных частиц Освальдово созревание не завершилось [20-21].

Таблица 2

Характеристики полистирольных суспензий, полученных при разной температуре полимеризации
Table 2. Characteristics of polystyrene suspensions obtained at different polymerization temperatures

Температура	Скорость полимеризации, моль/л·с	Средний диаметр частиц, мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	ζ -потенциал, mV	E_a , Дж/моль
ПДМС(СНОСН₂)					
90 °С	$1,40 \cdot 10^{-6}$	0,40	1,07	-	25,4
80 °С	$3,47 \cdot 10^{-7}$	0,50	1,05	-35,0	
70 °С	$2,87 \cdot 10^{-7}$	0,60	1,06	-29,5	
60 °С	$2,11 \cdot 10^{-7}$	0,80	1,06	-18,0	
ПМАДМС₁					
90 °С	-	0,40	1,05	-18,1	33,4
80 °С	$4,07 \cdot 10^{-7}$	0,70	1,03	-13,0	
70 °С	$2,26 \cdot 10^{-7}$	0,80	1,10	-20,6	
60 °С	$1,66 \cdot 10^{-7}$	1,10	1,02	-15,5	

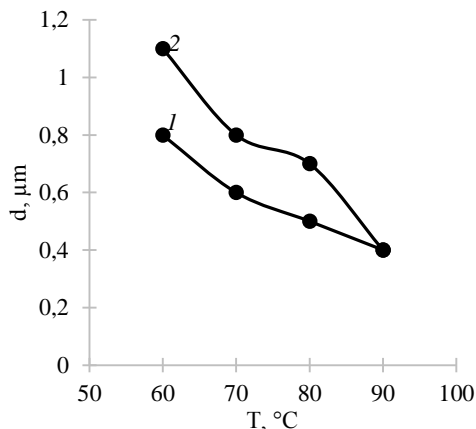


Рис. 3. Зависимость диаметра частиц полимерных суспензий от температуры полимеризации, при использовании в качестве стабилизатора ПДМС(СНОСН₂) (1) и ПМАДМС₁(2)
Fig. 3. Dependence of the particle diameter of polymer suspensions on the polymerization temperature, when PDMS (СНОСН₂) (1) and PMADMS₁(2) are used as stabilizers

По окончании стадии формирования частиц полимеризацию проводили соответственно при температуре 50 и 70 °С и анализировали характеристики полиметилметакрилатной суспензии, полученной практически при полной конверсии мономера. Полученные результаты приведены в табл. 3 и на рис. 4. Видно, что при проведении

начальной стадии полимеризации при 70 °С, а затем при 50 °С наблюдается увеличение диаметра частиц примерно в 2 раза (с 0,31 и 1,08 мкм до 0,63 мкм). Во втором случае, при изменении температуры с 50 до 70 °С размер частиц изменяется с 0,54 до 1,15 мкм. Следует отметить, что в том случае, когда процесс полимеризации продолжили при температуре 70 °С, полимерная суспензия характеризовалась наличием небольшого количества коагулюма (10,8%). В то время как при проведении начальной стадии полимеризации при температуре 70 °С, а затем при 50 °С реакционная система остается устойчивой.

Таблица 3

Характеристики полиметилметакрилатных суспензий
Table 3. Characteristics of polymethyl methacrylate suspensions

T, °C	Конверсия мономера, %	d, мкм	PDI	Коагулюм, %
70	10,5	0,30 и 1,10	-	-
50	100	0,60	0,8	-
50	6,0	0,50	0,4	-
70	100	1,20	0,7	10,8

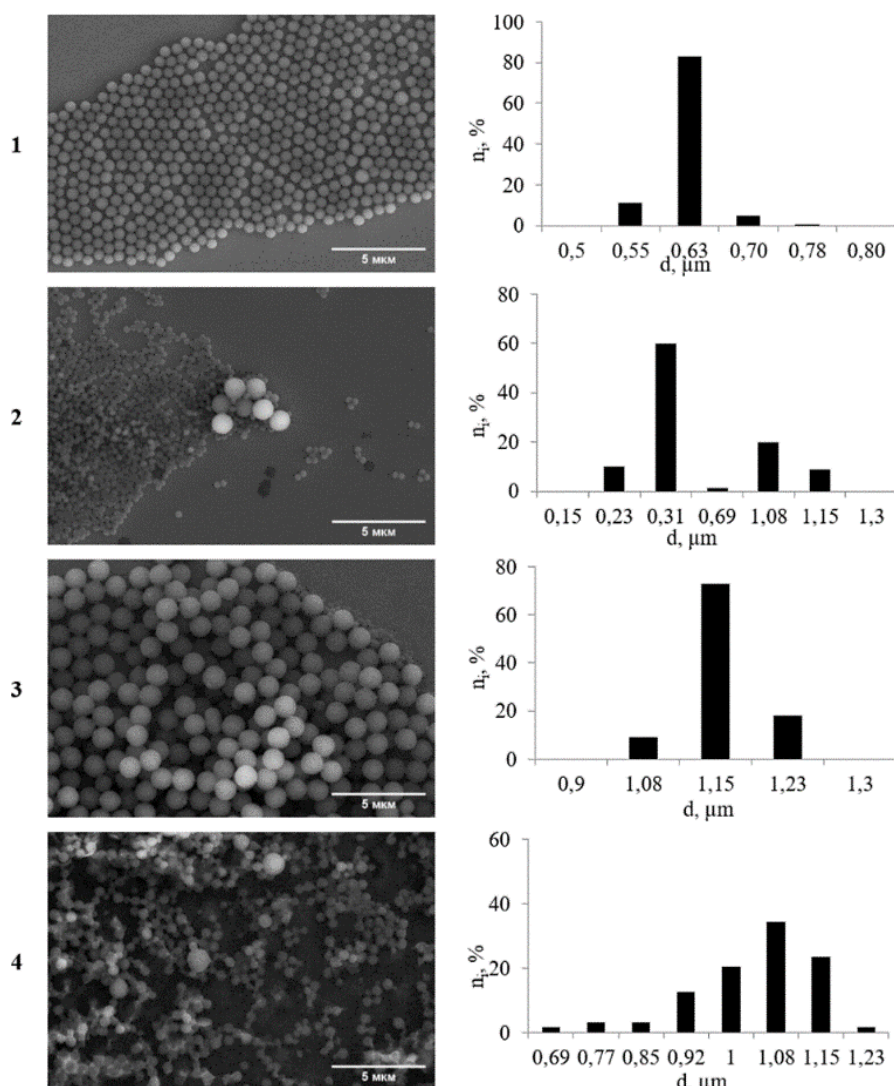


Рис. 4. РЭМ изображения частиц ПММА и гистограммы распределения частиц по размерам: 1 – 100% конверсия мономера при температуре 70-50 °С; 2 – 10,5% конверсия мономера при 70 °С; 3 – 100% конверсия мономера при температуре 50-70 °С; 4 – 10,0% конверсия мономера при 50 °С. Гистограммы распределения частиц по размерам получены при анализе РЭМ изображений.

Fig. 4. SEM images of PMMA particles and histograms of particle size distribution: 1 - 100% monomer conversion at a temperature of 70-50 °C; 2 - 10.5% monomer conversion at 70 °C; 3 - 100% monomer conversion at 50-70 °C; 4 - 10.0% monomer conversion at 50 °C. Particle size distribution histograms were obtained by analyzing SEM images

Полученные результаты, видимо, связаны с тем, что условия формирования ПМЧ и адсорбционного слоя на их поверхности при проведении полимеризации при температурах 70 и 50 °С отличается. При 70 °С скорость полимеризации в 3,5 раза выше, чем при 50 °С, следовательно, концентрация полимера в объеме ПМЧ в этом случае выше. Принудительное вытеснение полимером кремнийорганического ПАВ в межфазные адсорбционные слои

из-за их несовместимости приводит к увеличению его концентрации в межфазных слоях и их упрочнению, что приводит к получению агрегативно устойчивых полимерных суспензий.

Следует отметить, что при проведении полимеризации мономера при 50 °С в дальнейшем при увеличении температуры до 70 °С, видимо, происходит дополнительное диспергирование капель мономера с образованием новых ПМЧ из-за уменьшения межфазного натяжения. Во вновь образованных ПМЧ формирование межфазного адсорбционного слоя протекает во времени, и даже к моменту завершения процесса полимеризации не достигается необходимой ей прочности, что является причиной образования коагулюма.

ВЫВОДЫ

Показано, что формирование частиц и межфазного адсорбционного слоя на их поверхности происходит на начальной стадии полимеризации: их диаметр и прочность межфазного слоя

определяются температурой полимеризации. Для получения устойчивых полимерных суспензий необходимы условия для быстрого формирования прочного межфазного адсорбционного слоя на поверхности полимерно-мономерных частиц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60053.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of scientific project No. 19-33-60053.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Gritskova, I.A., Ezhova, A.A., Chalykh, A.E., Lobanova N.A., Muzafarov A.M., Chvalun S.N., Gusev S.A., Levachev S.M.** Synthesis of polymer microspheres of different diameters in the presence of carbofunctional organosilicon surfactants. *Colloid Polym Sci.* 2021. V. 299. P. 823–833. DOI: 10.1007/s00396-020-04805-2.
2. **Ежова А.А., Грицкова И.А., Гусев С.А., Миленин С.А., Городов В.В., Музафаров А.М., Лазов М.А., Чвалун С.Н.** Кремнийорганические пав гребнеобразного строения для синтеза полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам. *ВМС. Сер. Б.* 2021. Т. 63. № 3. С. 174–182.
3. **Павловская М.В., Гришин Д.Ф.** Полимеризация метилметакрилата в присутствии иницирующих систем на основе комплексов железа различного строения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 3. С. 30–36.
4. **Истратов В.В., Васнев В.А., Милушкова Е.В., Грицкова И.А., Левачев С.М., Гусев С.А.** Гетерофазная полимеризация стирола в присутствии биоразлагаемых ПАВ. *ВМС. Сер. Б.* 2015. Т. 57. № 6. С. 404.
5. **Грицкова И.А., Шрагин Д.И., Левачев С.М., Ежова А.А., Милушкова Е.В., Копылов В.М., Гусев С.А., Прокопов Н.И., Лобанова Н.А.** Функциональные кремнийорганические вещества – стабилизаторы полимерных суспензий. *Тонкие хим. технологии.* 2016. Т. 11. № 2. С. 5–16.
6. **Gritskova I.A., Kopylov V.V., Milushkova E.V., Zlydneva L.A., Shragin D.I., Levachev S.M.** Novel approach to synthesis of monodisperse polymeric microspheres: heterophase polymerization of styrene and methyl methacrylate in presence of water-insoluble functional PDMSS. *Silicon.* 2015. V. 7. N 2. P. 217–227. DOI: 10.1007/s12633-014-9265-4.
7. **Грицкова И.А., Чадаев П.Н., Шрагин Д.И., Левшенко Е.Н., Злыднева Л.А., Волкова Е.В., Рассоха Н.В.** Полимеризация метилметакрилата в присутствии кремнийорганических ПАВ. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 70–73.
8. **Gritskova I.A., Adebayo G.B., Krashenninnikova I.G., Kaminsky V.A.** The synthesis of polymer suspension with narrow particle size distribution for immunochemical investigations. *Colloid. Polym. Sci.* 1998. V. 276. P. 1068–1077. DOI: 10.1007/s003960050348.
9. **Грицкова И.А., Лахтин В.Г., Шрагин Д.И., Ежова А.А., Сокольская И.Б., Крижановский И.Н., Сторозhenko П.А., Музафаров А.М.** Синтез олигосилоксанов с 3-аминопропильными группами и испытание их в качестве пав при получении полимерных микросфер. *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. Т. 67. № 10. С. 1908–1914).
10. **Gorodov V.V., Milenin S.A., Demchenko N.V., Muzafarov A.M.** Carboxyl-Containing Polydimethylsiloxanes: Synthesis and Properties. *INEOS open.* 2020. V. 3. N 2. P. 43–54. DOI: 10.32931/io2011r.
11. **Городов В.В., Демченко Н.В., Бузин М.И., Васильев В.Г., Шрагин Д.И., Папков В.С., Музафаров А.М.** Синтез, термические и реологические свойства карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов. *Изв. АН. Сер. хим.* 2017. Т. 66. № 7. С. 1290–1299.

REFERENCES

1. **Gritskova, I.A., Ezhova, A.A., Chalykh, A.E., Lobanova N.A., Muzafarov A.M., Chvalun S.N., Gusev S.A., Levachev S.M.** Synthesis of polymer microspheres of different diameters in the presence of carbofunctional organosilicon surfactants. *Colloid Polym Sci.* 2021. V. 299. P. 823–833. DOI: 10.1007/s00396-020-04805-2.
2. **Ezhova, A.A., Gritskova, I.A., Gusev S.A., Milenin S.A., Gorodov V.V., Muzafarov A.M., Lazov M.A., Chvalun S.N.** Organosilicon Comb-Shaped Surfactants for the Synthesis of Polymer Suspensions with a Narrow Particle Size Distribution. *Polym. Sci. Ser. B.* 2021. V. 63. N 3. P. 209–217. DOI: 10.1134/S1560090421030052.
3. **Pavlovskaya M.V., Grishin D.F.** Polymerization of methyl methacrylate in presence of initiating systems based on iron complexes of various structures. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2020. V. 63. N 3. P. 30–36 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6039.
4. **Istratov V.V., Vasnev V.A., Milushkova E.V., Gritskova I.A., Levachev S.M., Gusev S.A.** Heterophase polymerization of styrene in the presence of biodegradable surfactants. *Polym. Science. Ser. B.* 2015. V. 57. N 6. P. 567–575. DOI: 10.1134/S1560090415060068.
5. **Gritskova I.A., Shragin D.I., Levachev S.M., Ezhova A.A., Milushkova E.V., Kopylov V.M., Gusev S.A., Prokopov N.I., Lobanova N.A.** Functional organosilicon substances as stabilizers of polymeric suspensions. *Tonkie Khim. Tekhnol.* 2016. V. 11. N 2. P. 5–16 (in Russian). DOI: 10.32362/2410-6593-2016-11-2-5-16.
6. **Gritskova I.A., Kopylov V.V., Milushkova E.V., Zlydneva L.A., Shragin D.I., Levachev S.M.** Novel approach to synthesis of monodisperse polymeric microspheres: heterophase polymerization of styrene and methyl methacrylate in presence of water-insoluble functional PDMSS. *Silicon.* 2015. V. 7. N 2. P. 217–227. DOI: 10.1007/s12633-014-9265-4.
7. **Gritskova I.A., Chadaev P.N., Shragin D.I., Levshenko E.N., Zlydneva L.A., Volkova E.V., Rassokha N.V.** Polymerization of methyl methacrylate in the presence of organosilicon surfactants. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2011. V. 54. N 9. P. 70–73 (in Russian).
8. **Gritskova I.A., Adebayo G.B., Krashenninnikova I.G., Kaminsky V.A.** The synthesis of polymer suspension with narrow particle size distribution for immunochemical investigations. *Colloid. Polym. Sci.* 1998. V. 276. P. 1068–1077. DOI: 10.1007/s003960050348.
9. **Gritskova I.A., Ezhova A.A., Lakhtin V.G., Sokolskaya I.B., Krizhanovsky I.N., Storozhenko P.A., Shragin D.I., Muzafarov A.M.** Synthesis of oligosiloxanes with 3-aminopropyl groups and their testing as surfactants in the preparation of polymer microspheres. *Izv. AN. Ser. Khim.* 2018. V. 67. N 10. P. 1908–1914 (in Russian). DOI: 10.1007/s11172-018-2306-1.
10. **Gorodov V.V., Milenin S.A., Demchenko N.V., Muzafarov A.M.** Carboxyl-Containing Polydimethylsiloxanes: Synthesis and Properties. *INEOS open.* 2020. V. 3. N 2. P. 43–54. DOI: 10.32931/io2011r.

12. **Ghavami-Lahiji M., Hooshmand T.** Analytical methods for the measurement of polymerization kinetics and stresses of dental resin-based composites: A review. *Dent. Res. J. (Isfahan)*. 2017. V. 14. N 4. P. 225-240. DOI: 10.4103/1735-3327.211628.
13. **Clogston J.D., Patri A.K.** Zeta Potential Measurement. In: *Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery. Methods in Molecular Biology (Methods and Protocols)*. Ed. by S. McNeil. Humana Press. 2011. V. 697. DOI: 10.1007/978-1-60327-198-1_6.
14. **Vent D.P., Savel'yanov V.P., Lopatin A.G., Safin M.A.** Applied kinetics of styrene suspension polymerization. *Theor. Found. of Chem. Eng.* 2014. V. 48. N 3. P. 332-336. DOI: 10.7868/S0040357114030191.
15. **Sarov Y., Capek I.** Kinetic events of (micro)emulsion polymerization of styrene. *Polym. Bull.* 2020. V. 77. P. 4851-4865. DOI: 10.1007/s00289-019-02976-9.
16. **López-Aguilar J.E., Vargas R.O., Escobar-Toledo C.E., Mendizábal E., Puig J.E., López-Serrano F.** Main events occurring in styrene microemulsion polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132. N 13. P. 41720. DOI: 10.1002/app.41720.
17. **Sheibat-Othman N., Vale H.M., Pohn J.M., Mckenna T.F.L.** Is Modeling the PSD in Emulsion Polymerization a Finished Problem? An Overview. *Macromol. React. Eng.* 2017. V. 11. P. 1600059. DOI: 10.1002/mren.201600059.
18. **Grickova I., Shaikhutdinov E., Yeligbayeva G., Milushkova E., Gusev S., Adikanova D.** Emulsion polymerization of styrene in the presence of emulsifiers named "Laprol". *Chem. Bull. Kazakh Nat. Univ.* 2013. V. 70. N 2. P. 34-40. DOI: 10.15328/chemb_2013_234-40.
19. **Lovell P.A., Joseph F.** Schork Fundamentals of Emulsion Polymerization. *Biomacromolecules*. 2020. V. 21. N 11. P. 4396-4441. DOI: 10.1021/acs.biomac.0c00769.
20. **Yamashita Y., Miyahara R., Sakamoto K.** Emulsion and Emulsification Technology. Chapter 28 *Cosmetic Science and Technology*. Elsevier. 2017. P. 489-506. DOI: 10.1016/B978-0-12-802005-0.00028-8.
21. **Королева М.Ю., Юртов Е.В.** Оствальдово созревание в макро- и наноэмульсиях. *Усп. химии*. 2021. Т. 90. № 3. С. 293-323.
11. **Gorodov V.V., Demchenko N.V., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Shragin D.I., Papkov V.S., Muzafarov A.M.** Synthesis and thermal and rheological properties of carboxyl-containing polydimethylsiloxanes. *Izv. AN. Ser. Khim.* 2017. V. 66. N 7. P. 1290-1299 (in Russian). DOI: 10.1007/s11172-017-1887-4.
12. **Ghavami-Lahiji M., Hooshmand T.** Analytical methods for the measurement of polymerization kinetics and stresses of dental resin-based composites: A review. *Dent. Res. J. (Isfahan)*. 2017. V. 14. N 4. P. 225-240. DOI: 10.4103/1735-3327.211628.
13. **Clogston J.D., Patri A.K.** Zeta Potential Measurement. In: *Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery. Methods in Molecular Biology (Methods and Protocols)*. Ed. by S. McNeil. Humana Press. 2011. V. 697. DOI: 10.1007/978-1-60327-198-1_6.
14. **Vent D.P., Savel'yanov V.P., Lopatin A.G., Safin M.A.** Applied kinetics of styrene suspension polymerization. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48. N 3. P. 332-336. DOI: 10.7868/S0040357114030191.
15. **Sarov Y., Capek I.** Kinetic events of (micro)emulsion polymerization of styrene. *Polym. Bull.* 2020. V. 77. P. 4851-4865. DOI: 10.1007/s00289-019-02976-9.
16. **López-Aguilar J.E., Vargas R.O., Escobar-Toledo C.E., Mendizábal E., Puig J.E., López-Serrano F.** Main events occurring in styrene microemulsion polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132. N 13. P. 41720. DOI: 10.1002/app.41720.
17. **Sheibat-Othman N., Vale H.M., Pohn J.M., Mckenna T.F.L.** Is Modeling the PSD in Emulsion Polymerization a Finished Problem? An Overview. *Macromol. React. Eng.* 2017. V. 11. P. 1600059. DOI: 10.1002/mren.201600059.
18. **Grickova I., Shaikhutdinov E., Yeligbayeva G., Milushkova E., Gusev S., Adikanova D.** Emulsion polymerization of styrene in the presence of emulsifiers named "Laprol". *Chem. Bull. Kazakh Nat. Univ.* 2013. V. 70. N 2. P. 34-40. DOI: 10.15328/chemb_2013_234-40.
19. **Lovell P.A., Joseph F.** Schork Fundamentals of Emulsion Polymerization. *Biomacromolecules*. 2020. V. 21. N 11. P. 4396-4441. DOI: 10.1021/acs.biomac.0c00769.
20. **Yamashita Y., Miyahara R., Sakamoto K.** Emulsion and Emulsification Technology. Chapter 28 *Cosmetic Science and Technology*. Elsevier. 2017. P. 489-506. DOI: 10.1016/B978-0-12-802005-0.00028-8.
21. **Koroleva M.Yu., Yurtov E.V.** Ostwald ripening in macro- and nanoemulsions. *Usp. Khim.* 2021. V. 90. N 3. P. 293-323 (in Russian). DOI: 10.1070/RCR4962.

Поступила в редакцию 25.08.2021
Принята к опубликованию 13.12.2021

Received 25.08.2021
Accepted 13.12.2021