



ТПП РФ



Издатель:



Межотраслевой экспертно-аналитический центр

## СТАТЬИ И КОММЕНТАРИИ.

Тематическое приложение

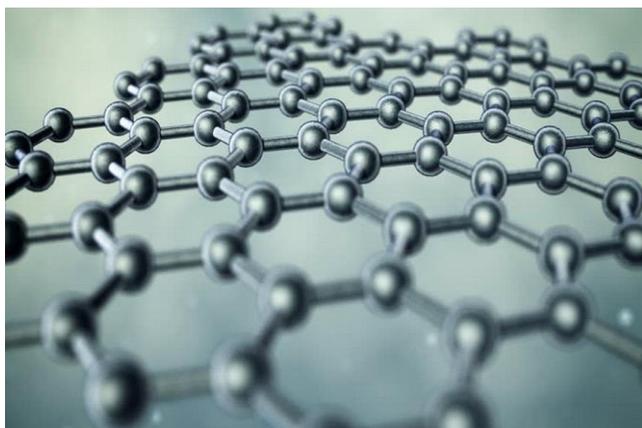
октябрь 2022

*Перед Вами очередной выпуск тематического приложения к Бюллетеню Экспертно-аналитического центра Союза Нефтегазопромышленников России.*

*Текущий выпуск представляет из себя научную статью, посвящённую исследованию процесса полимеризации. Статья написана членами Межотраслевого экспертно-аналитического центра Союза нефтегазопромышленников России совместно с коллегами из ИНХС РАН.*

Материал опубликован в журнале «Neftegaz.ru» №10, 2022г.

### ПРИМЕНЕНИЕ УМНЫХ КОНТЕЙНЕРОВ В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ. ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИИ



**Максимов А.Л.**, Член-корр. РАН, д.х.н., директор ИНХС РАН им. Топчиева

**С.В. Антонов**, к.х.н., ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук», [antonov@ips.ac.ru](mailto:antonov@ips.ac.ru)

**А.В. Замрий**, Межотраслевой экспертно-аналитический центр Союза нефтегазопромышленников России (Москва, Россия), [zav@sngpr.ru.com](mailto:zav@sngpr.ru.com)

**Н.В. Викторова**, Межотраслевой экспертно-аналитический центр Союза нефтегазопромышленников России,

**Л.А. Алиева**, Межотраслевой экспертно-аналитический центр Союза нефтегазопромышленников России,

**Н. П. Безруков**, младший научный сотрудник «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук» (Москва, Россия),

**И.С. Кострубова**, Межотраслевой экспертно-аналитический центр Союза нефтегазопромышленников России,

**Е.Д. Котикова**, Межотраслевой экспертно-аналитический центр Союза нефтегазопромышленников России,



### **Аннотация**

Для интенсификации протекания химических реакций и преодоления барьеров активации реакций часто используют дополнительные источники энергии, а именно: тепло, свет и давление. Выбор определенного стимула реакции зависит от среды протекания, а точнее от ее способности к передаче энергии выбранным способом (например, проникновение света для фотохимии, теплопередача для термически активируемых реакций и т.д.). К менее изученным способам активации химических реакций можно отнести использование ультразвука (УЗИ), микроволнового излучения (СВЧ), механической силы и электрической энергии (например, электрохимии). Каждый из методов предлагает относительно уникальный механизм активации или передачи энергии. Использование ультразвука в качестве фактора внешнего воздействия для стимуляции реакций полимеризации в последние годы привлекает все большее внимание. В представленной статье, продолжающей начатый авторами цикл публикаций<sup>1</sup>, описаны фундаментальные процессы, которые могут привести или к гомолитическому расщеплению полимерных цепей, или к сонолизу малых молекул растворителя (или других) под действием ультразвука. Эти реакции способствуют образованию реакционноспособных радикалов, которые могут быть использованы в радикальной полимеризации с ростом цепи при правильных условиях. В дополнение к химическому воздействию механические эффекты также играют важную роль в полимеризации, индуцированной ультразвуком, поскольку они могут вызывать разрыв молекул образованных полимеров. В статье дается краткий исторический обзор развития радикальной полимеризации с помощью ультразвука, особое внимание уделяется недавно описанным системам, которые управляются методами поэтапного высвобождения компонентов (принцип умных контейнеров).

### **Ключевые слова**

*Ультразвук, микроволновое излучение, полимеризация, ингибитор, высокомолекулярное соединение.*

<sup>1</sup> Максимов А.Л., Сухоруков Г.Б., Замрий А.В. и др. Применение умных микроконтейнеров в процессах полимеризации. Часть I // Нефтегазовая вертикаль. 2021. № 11-12. С. 27-31



## Введение

Процесс внедрения УЗИ в химию полимеров имеет долгую историю. Первоначально его использование ограничивалось альтернативным методом инициирования радикальной полимеризации через разложение растворителей с образованием радикалов или деструкцией полимеров, приводящей к образованию макрорадикалов. В последнее время основное направление воздействия УЗИ было сосредоточено на разрыве «слабых» связей в полимерных цепях, что позволяет получать макрорадикалы определенного строения. В химических реакциях обычно используются различные источники энергии для преодоления активационных барьеров и диссоциации инициаторов. Инициатор может диссоциировать путем термической, фотохимической или окислительно-восстановительной реакции, в результате чего образуются активные свободные радикалы [1]. Вышеупомянутые процессы инициирования имеют недостатки, например, для термического разрушения химического инициатора требуется повышенная температура, фотохимический разрыв генерирует только радикал и только в приповерхностном слое, а для радиолитического используется источник излучения, что, в свою очередь, требует особых мер безопасности. В последние годы растет интерес к использованию альтернативных методов активации реакций полимеризации, особенно в аспекте развития возможностей для точного контроля длины цепи и/или молекулярно-массового распределения (ММР) [2].

## УЗИ

Среди этих методов одним из наиболее перспективных является ультразвуковое кавитационное воздействие [3]. Ультразвуковая кавитация – образование газовых или паровых пузырьков (полостей) в среде, на которую воздействует УЗИ, а также эффекты, возникающие при их взаимодействии со средой и с акустическим полем. Часть эффектов (разрушение и диспергирование твердых тел, эмульгирование жидкостей) связаны с ударами при захлопывании полостей и микропотоками вблизи пузырьков, другие эффекты (ускорение химических реакций) – с образованием промежуточных частиц (ионов и радикалов) при образовании полостей [6]. Ультразвуковые волны дают возможность генерировать чрезвычайно большие локальные области повышенного давления (> 100 МПа) и температуры (> 10 000 К) [6, 7], создавать высокие плотности энергии [4] практически в любой жидкой среде, которая может переносить звуковые волны. Сдвиговые усилия, возникающие при воздействии УЗИ, достаточно сильны, чтобы разорвать ковалентные связи



(даже связи С-С в основной цепи полимера) [2]. При возникновении таких условий происходит разложение воды, поверхностно-активного вещества, мономеров и олигомеров, вызывая образование радикалов, которые участвуют в иницировании и распространении полимеризации [2, 7-11]. Разрыв макромолекул дает возможность получения различных блок- и привитых сополимеров [3], а также иницирования полимеризации соединений с двойной связью (или других веществ, способных реагировать с радикалами с образованием макрорадикалов возрастающей длины) [12]. Ультразвук может обеспечить протекание реакций, которые неосуществимы даже в присутствии катализаторов [8], за счет диспергирования частиц катализатора, при этом, однако, также возможно и слипание частиц под действием сил Бьеркнеса [13].

Химические явления, возникающие в результате воздействия ультразвука, могут быть разделены на первичную (химические процессы в газовой фазе, происходящие внутри схлопывающегося пузыря), вторичную (химические процессы в фазе раствора, происходящие вне пузыря) и физическую (химические явления, происходящие в результате действия сильных поперечных сил, возникающих при схлопывании пузыря) сонохимию [14].

На эффективность УЗИ влияют несколько параметров: вязкость раствора, применяемая частота и интенсивность («мощность»), давление пара любого растворенного вещества, однородность/неоднородность раствора, наличие растворенных газов, температура раствора [15]. Основными преимуществами использования УЗИ являются: проведение реакции при более низкой температуре, с более высокой скоростью и с более высоким выходом продуктов [16, 17]. Ультразвуковое воздействие характеризуется многими чертами, присущими «зеленой химии»: использование менее опасных химикатов и растворителей, снижение энергопотребления и повышенная селективность по продукту [17, 18].

### **Использование УЗИ в полимеризации в массе**

Влияние ультразвука на протекание эмульсионной полимеризации рассматривалось во многих литературных источниках. При этом в большинстве случаев основное внимание уделялось протеканию в реакционных системах деструктивных процессов - образования иницирующих радикалов в результате деполимеризации, разложения мономера или диссоциации воды, а также уменьшению размера капель эмульсии.



В ранних источниках сообщалось, что в мономерах, не содержащих воды или растворенного полимера, полимеризация под действием УЗИ не происходила [19, 20, 21]. Однако в последующем возможность инициирования полимеризации действием УЗИ была неоднократно подтверждена. Так, авторами статей [22, 23] было показано, что кавитация во многих безводных органических жидкостях приводит к появлению свободных радикалов, которые могут инициировать полимеризацию. Тщательное изучение инициирования полимеризации с помощью ультразвука в чистом метилметакрилате, проведенное в работе [24], позволило найти доказательства такого инициирования и выявить некоторые возможности и ограничения этой технологии. В данной работе особое внимание уделялось рассмотрению способности акрилатных мономеров полимеризоваться под действием УЗИ.

Первым и наиболее изученным членом гомологического ряда акрилатов является метилметакрилат, полимеризация которого под действием УЗИ может проходить как при добавлении инициаторов, так и без них. Полимер, получаемый в отсутствие инициатора, не содержит в составе своих молекул функциональных групп химического инициатора, что повышает степень чистоты образующегося продукта [25].

Интенсивность ультразвукового излучения и его частота являются важными факторами, влияющими на процесс полимеризации, иницируемой ультразвуком. В работе [26] исследовалось воздействие ультразвуковых волн низкой интенсивности ( $0,25 \text{ Вт/см}^2$ ) на объемную полимеризацию метилметакрилата. По результатам экспериментов с обработкой реакционной системы ультразвуковым излучением разных частот (20, 30, 40, 50 кГц) при разном времени обработки (1, 2, 3 часа) было установлено, что скорость реакции полимеризации увеличивалась с уменьшением частоты ультразвука. Однако, когда время обработки увеличили до 3 часов, скорость реакции перестала зависеть от частоты ультразвука, и главным фактором влияния стало время реакции. В других исследованиях было показано, что для данной системы требуется подведение менее интенсивных ультразвуковых волн [26]. Также было показано, что скорость реакции полимеризации при превышении пороговой интенсивности пропорциональна квадратному корню от акустической интенсивности [27, 28]. Численно определенная энергия активации процесса блочной полимеризации метилметакрилата составляет  $19,3 \pm 0,8 \text{ кДж / моль}$ . При интенсивности ультразвука  $15,4 \pm 0,5 \text{ Вт/см}^2$  и температуре  $25^\circ\text{C}$  спустя 6 часов достигается конверсия мономера 12%. Однако далее процесс характеризуется прекращением кавитации из-за возрастания вязкости и замедлением полимеризации мономера [29].



Ультразвуковое излучение облегчает формирование свободных радикалов, необходимых для процесса полимеризации в массе мономера метилметакрилата, а также, является ключевым фактором начала полимеризации в такого рода реакциях. Без применения ультразвука реакция полимеризации метилметакрилата может начаться, если предварительно ввести в массу азобисизобутиронитрил, температура процесса при этом должна поддерживаться на уровне 70°C. В отсутствие инициатора таких же скоростей инициирования полимеризации метилметакрилата можно добиться при температуре 25°C с использованием ультразвука [29].

### Экспериментальная часть

Экспериментальная часть, описываемая в текущей статье, посвящена изучению принципиального влияния УЗИ на процессы полимеризации смесей на основе акрилатных мономеров с использованием промышленного инициатора азобисизобутиронитрила, который проявляет свои инициирующие свойства при температуре 70-80 °C. Во всех проводимых экспериментах концентрация инициатора составляла 1 % от массы мономера. Первая рабочая установка представляла собой ультразвуковую ванну УЗДН-А (Россия) с баней для поддержания нужной температуры реакции. Рабочая частота генератора и излучателя составила 22 кГц, а максимальная выходная электрическая мощность блока питания на эквиваленте нагрузки - 130 Вт.

Поскольку в дальнейшем предполагалось использовать реакционные составы в парадигме умных микроконтейнеров, управляемых внешними воздействиями, в часть реакционных смесей добавлялся парамагнитный железистоокисный наполнитель.

Определение размера частиц производили с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), используя специальные программные обеспечения с 40X увеличением. На рисунке 1 показаны частицы ферромагнетика под ПЭМ. За статистическую длину хорды (размер частиц) брали наибольшую длину хорды в заданном направлении.

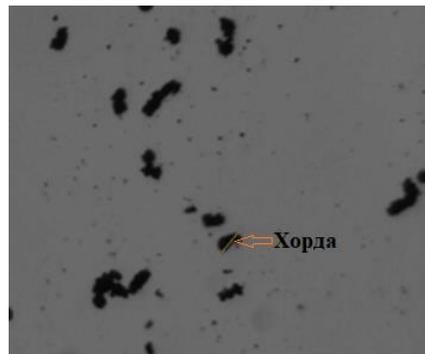


Рисунок 1 – Частицы ферромагнетика под ПЭМ



Ниже приведены результаты расчета распределения частиц по размерам (Табл. 1)

Таблица 1. Результаты расчета дифференциальной кривой численного распределения частиц по размерам

$d_i$ , мкм	Число частиц в данной фракции, $n_i$	$\Delta Q_n = \frac{n_i}{\sum n_i} \times 100\%$	Содержание частиц с $d \geq d_i$ , $Q_n$ , %	$\Delta Q_n / \Delta d$ , %/мкм
1,923	12	12	100	16,30435
2,595	16	16	88	21,73913
3,238	27	27	72	36,68478
4,039	18	18	45	24,45652
4,744	8	8	27	10,86957
5,48	9	9	19	12,22826
6,16	3	3	10	4,076087
6,786	5	5	7	6,793478
7,79	1	1	2	1,358696
8,84	1	1	1	1,358696
	$\sum n_i = 100$			

По графику на рисунке 2 можно сделать вывод, что наивероятнейший диаметр частицы ферромагнетика равен  $\approx 3,2$  мкм.

Для оценки температурного фактора и фактора воздействия УЗИ проводили серию экспериментов с постепенным повышением температуры. Составы используемых для текущего исследования смесей в массовом соотношении представлены в таблице 2. Результаты полимеризации, проводимой на установке УЗДН-А, приведены в табл. 3.

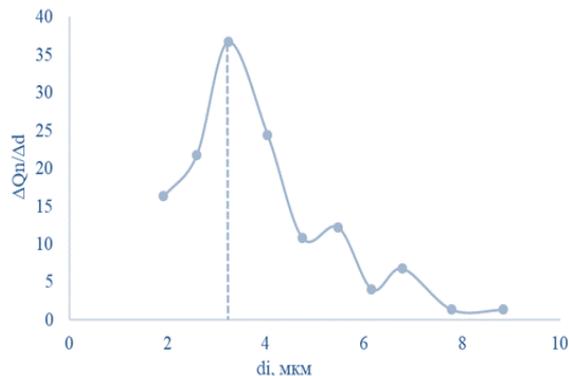


Рис. 2. График дифференциальной кривой численного распределения частиц по размерам

Таблица 2. Составы используемых смесей на основе бутилакрилата (БА), %масс

Код смеси	Состав
БА	БА чистый
БА-3	БА + ПМ 3%
БА1	БА 98,5% + AIBN 1% + ПЭТА 0,5%
БА1-3	БА 95,5% + AIBN 1% + ПЭТА 0,5% + ПМ 3%



Таблица 3. Результаты полимеризации при воздействии УЗДН-А

Смесь	T, °C	ПМ	t, мин	Результат
БА1	25	+	100	Полимеризация не идет
	35	+	87	Полимеризация не идет
	50	+	60	Полимеризация не идет
БА1	55	-	33	Образовывалась вязкая текучая система.
БА1-3	55	+	20	
БА1	60	-	7	
БА1-3	60	+	5	
БА1	65	-	5	
БА1-3	65	+	3	
БА1	70	-	5	
БА1-3	70	+	3	

Примечание. T – температура реакционной системы, °C; ПМ – парамагнетик (железоокисный пигмент); t – время полимеризации, мин.

Из полученных наблюдений можно заключить, что помимо повышения температуры, наличие в смеси железоокисного пигмента также повышает интенсивность процесса и снижает время гелеобразования, что видно из графика (Рис. 3) ниже:

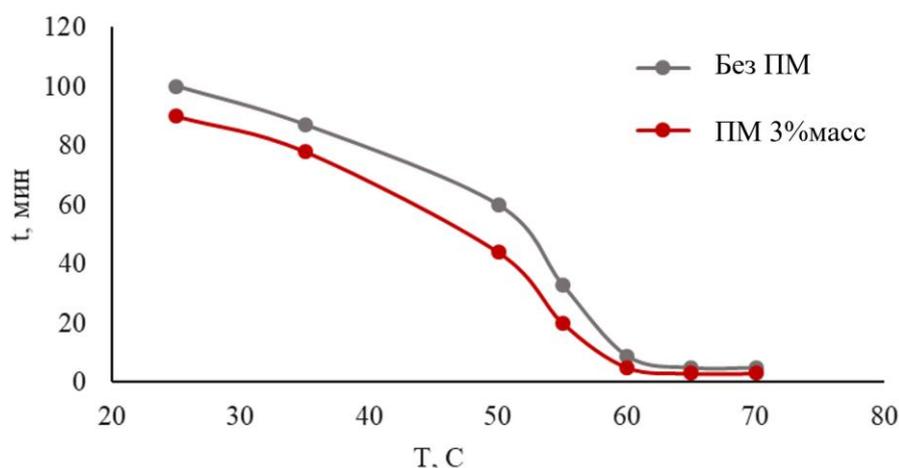


Рис. 3. Графики зависимости времени гелеобразования от температуры смесей БА с ПМ и без

Для оценки применимости УЗИ в мягких условиях температуру фиксировали на уровне 40 °C, что обеспечивалось путем использования водяной охлаждающей бани, многократно превышающей размером реакционную систему. В данной серии

экспериментов оценивали влияние концентрации инициатора на время гелеобразования в системах без ПМ и с ПМ (значения последних указаны в скобках) в отношении чистого БА и смеси БА-3. Результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты полимеризации при воздействии УЗДН-А при температуре 40 °С и рабочей частоте генератора и излучателя 22 кГц на БА и (БА-3)

№	t, мин	AIBN, %	Примечание
1	-	0	Отсутствие полимеризации
2	56 (45)	0,1	Образование пузырьков, увеличение вязкости
3	34 (25)	0,3	Образование вязкой структуры
4	(27) 20	0,5	Образование желеобразной структуры
5	(24) 18	1	Образование желеобразной структуры
6	(21) 15	1,5	Образование желеобразной структуры
7	(19) 11	2	Образование более плотной желеобразной структуры

Примечание. AIBN – азобисизобутиронитрил, t – время гелеобразования, мин

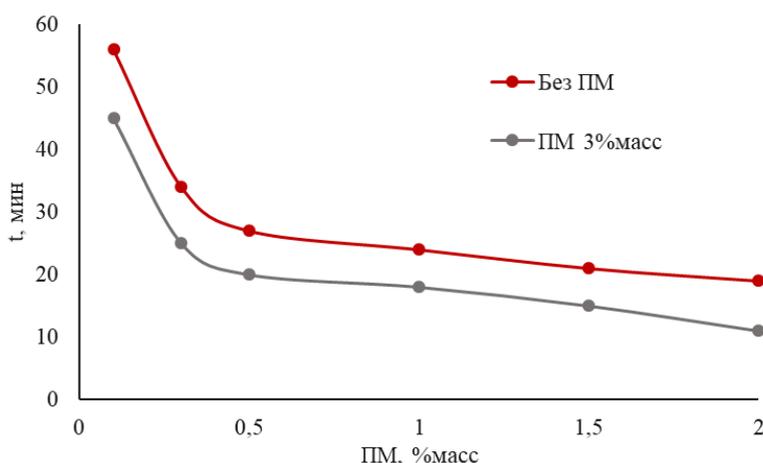


Рис.4. Графики зависимости влияния концентрации инициатора на время гелеобразования БА и БА-3

Как можно наблюдать из зависимости, представленной на рисунке 4, добавление ПМ оказывает стабильное положительное влияние на процесс, предположительно за счет взаимодействия УЗИ с частицами ПМ и их последующего нагрева, вносящего вклад в инициирование полимеризации. Получаемый полимер во всех случаях имел схожую желеобразную упругую структуру (Рис. 5).



Рис. 5. Вид полимера БА1

Поведение тех же составов изучали на ультразвуковом гомогенизаторе JY98-IIIDN производства компании Chongqing Drawell Instrument Co., Ltd (Рис. 6 (А)), который в свою очередь позволяет воздействовать на пробу более точно, повышая тем самым удельную производительность установки и степень воздействия излучения.

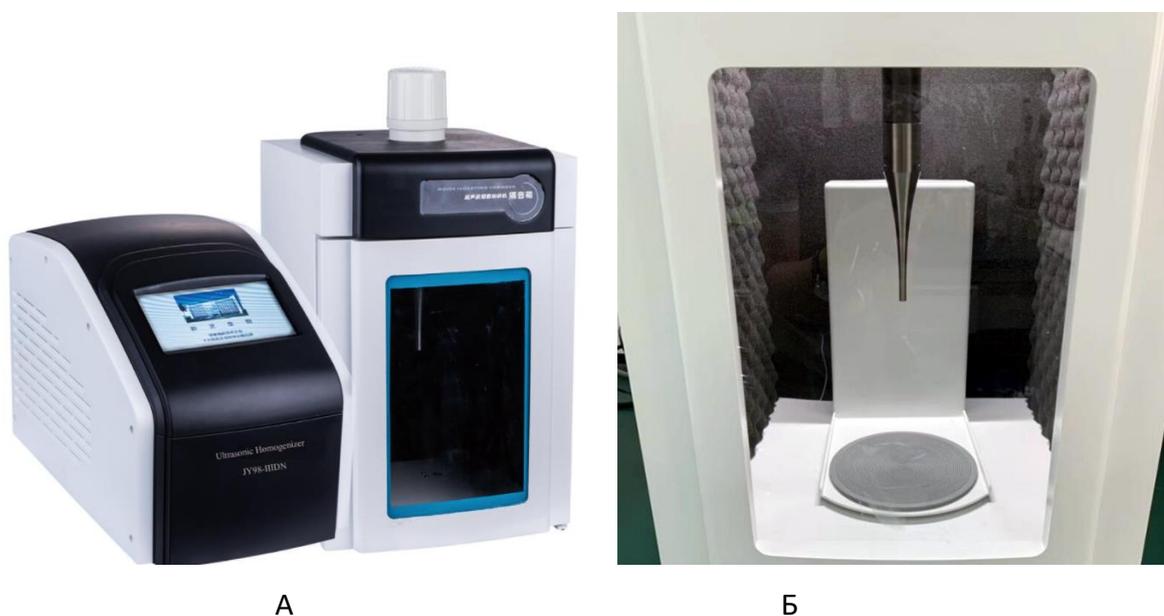


Рис. 6. Ультразвуковой гомогенизатор JY98-IIIDN для 50-1200 мл (А) и преобразователь (трансформатор) амплитуды с радиусом 7 мм (Б)



Источником ультразвука выступал преобразователь, в частности трансформатор амплитуды с радиусом 7 мм (Рис. 6 (Б)).

Все реакции проводили при одинаковых условиях (частота 20 кГц) в целях изучения влияния концентрации инициатора и агента сшивки на скорость процесса и визуального качества получаемого полимера. Необходимо обратить внимание, что мощность описываемого устройства была использована на 90 % и составляла 1080 Вт, а температура начала процесса была на уровне 20 °С.

Эксперименты проводили в виалах объемом 2 мл, в качестве имитации предполагаемой эксплуатационной среды использовали обычный лабораторный стакан с водой, в которую помещали виалу с исследуемым веществом.

Так как кислород является мощным ингибитором полимеризации БА, предварительно пробы проходили вакуумную систему дегазации при комнатной температуре (20°C). Результаты полимеризации представлены в табл. 5.

Таблица 5. Результаты полимеризации смеси БА при мощности 1080 Вт и частоте 20 кГц

№	AIBN, %	t, мин	T <sub>кон</sub> , °С	Комментарии
1	0,1	14,5	68	Получаемый полимер имел высокую адгезию и представлял собой очень липкую гелевую структуру (рис. 7)
2	0,3	11,2	73	Визуально полимер выглядел аналогично. Структура стала более рыхлой и снизилась адгезия по отношению к металлическим щипцам
3	0,5	10,2	75	Аналогичное снижение адгезии. Последний образец демонстрировал рыхлую желеобразную структуру
4	1	9,28	76	
5	1,5	8,4	78	

Примечание. t – время гелеобразования, мин; T<sub>кон</sub> – конечная температура эксплуатационной среды (воды)



Рис. 7. Образец смеси БА, полученный при добавлении 0,1 масс. % инициатора при мощности 1080 Вт и частоте 20 кГц

В пределах текущего исследования проводили также сополимеризацию двух акриловых мономеров ММА (метилметакрилата) и БА с диаметрально разными свойствами, варьируя их соотношения (в аналогичных условиях и без использования сшивающего агента). Целью данного опыта также является ознакомление с принципиальным откликом или его отсутствием в системах, представляющих дальнейший интерес в рамках исследования управляемой полимеризации. В табл. 6 представлены результаты сополимеризации мономеров под воздействием УЗИ.

Таблица 6. Результаты полимеризации БА и ММА при мощности 1080 Вт, частоте 20 кГц и концентрации инициатора 1 масс. %

№	БА, мл	ММА, мл	t, мин	T <sub>кон</sub> , °С	Комментарии
БМ1	1,7	0,3	9,03	70	Высокая адгезия, мягкая структура
БМ2	1,5	0,5	9,45		Снижение адгезии, увеличение прочности
БМ3	1	1	10,57		Снижение адгезии, увеличение прочности
БМ4	0,5	1,5	10,54		Ярко выраженные прочностные свойства (рис. 8)

Примечание. t – время гелеобразования, мин; T<sub>кон</sub> – конечная температура эксплуатационной среды (воды)



Рис. 8. Вид смеси БМ4 после полимеризации

Общее время полимеризации не превышало 10 мин при начальной температуре мономеров 20 °С.

Также проводили аналогичную серию опытов с добавлением ПМ в количестве 3 масс. %. Результаты представлены в табл. 7.

*Таблица 7. Результаты полимеризации БА и ММА с добавлением ПН 3 масс. % при мощности 1080 Вт, частоте 20 кГц и концентрации инициатора 1 масс. %*

№	БА, мл	ММА, мл	t, мин	T <sub>кон</sub> , °С	Комментарии
БМ1-3	1,71	0,3	7,21	70	Высокая адгезия, мягкая структура
БМ2-3	1,5	0,54	7,56		Снижение адгезии, увеличение прочности
БМ3-3	1,05	1	9,05		Снижение адгезии, увеличение прочности
БМ4-3	0,5	1,54	9,10		Ярко выраженные прочностные свойства

Примечание. t – время гелеобразования, мин; T<sub>кон</sub> – конечная температура эксплуатационной среды (воды)

Исходя из полученных результатов можно подчеркнуть, что наличие ПМ в смеси действительно ускоряет время запуска полимеризации, что подтверждает принципиальный вклад ПМ в иницирование процесса. Предположительно при колебании твердого тела относительно жидкости возможно возникновение вибрационной кавитации, которая в свою



очередь возникает из-за воздействия ультразвуковых колебаний, что в совокупности влияет на энтропию движения молекул в целом и последующее инициирование реакции за счет локального нагрева. Помимо этого, нельзя не отметить вклад параллельного ультразвукового диспергирования, которое позволяет частицам распределяться равномерно по всему объему пробы.

### **Вывод**

Таким образом, проведены исследования влияния ультразвукового воздействия на эфиры акриловой кислоты (БА и ММА). В ходе выполнения экспериментов установлено, что воздействие УЗИ оказывает положительное влияние на полимеризацию систем БА, БА-3, БА1, БА1-3, БМ1-3 – БМ4-3. Полученные результаты представляют собой крепкий фундамент для дальнейшего более глубокого изучения причинно-следственных связей (аргументации текущих результатов) и развития новых направлений. Помимо воздействия УЗИ, следующими этапами является изучение влияние СВЧ и магнитной индукции на скорость полимеризации в рамках акрилатных эфиров и ароматических мономеров. Более подробное описание экспериментов будет представлено в последующих статьях.



### Литература

1. McKenzie, Dr. Thomas G.; Karimi, Fatemeh; Ashokkumar, Muthupandian; Qiao, Greg G., «Ultrasound and Sonochemistry for Radical Polymerization: SoundSynthesis», ChemPubSoc Eur., № 25, pp. 1 – 18, 2019.
2. McKenzie, Dr. Thomas G.; Karimi, Fatemeh; Ashokkumar, Muthupandian; Qiao, Greg G., «Ultrasound and Sonochemistry for Radical Polymerization: Sound Synthesis», Chemistry – A European Journal, т. 25, № 21, pp. 5372 – 5388, 2019.
3. М.А. Маргулис. Звукохимические реакции и сонолюминесценция, Химия, 1986.
4. А. Шибашов и Е.Ю. Сокерина. Влияние низкочастотного ультразвукового воздействия на процесс полимеризации мочевино-формальдегидной смолы, Актуальные вопросы естествознания, 2019.
5. X. Xu, Z. Zhang, X. Ge, M. Zhang. «Effect of dose rate on emulsion and microemulsion polymerization of styrene», Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, т. 36, № 2, pp. 257 – 262, 1998.
6. Е. Прищеп, Т. Ракула. «Исследование процессов полимеризации в условиях акустической кавитации» / Сборник научных трудов Ангарского государственного университета, т. 1, № 1, pp. 37 – 43, 2017.
7. B.A. Bhanvase, D.V. Pinjari, S.H. Sonawane, P.R. Gogate, A.B. Pandit. «Analysis of semibatch emulsion polymerization: Role of ultrasound and initiator», Ultrasonics Sonochemistry, т. 19, № 1, pp. 97 – 103, 2012.
8. В.З. Мингалеев, В.П. Захаров, И.А. Ионова, А.В. Захарова, Ю.Б. Монаков. «Полимеризация бутадиена и изопрена в присутствии титановой каталитической системы при ультразвуковом облучении», Высокомолекулярные соединения, т. 53, № 7, pp. 1102 – 1112, 2011.
9. G.J. Price, «Recent developments in sonochemical polymerisation», Ultrasonics. B.M. Teo, S.W. Prescott, M. Ashokkumar и F. Grieser, «Ultrasound initiated miniemulsion polymerization of methacrylate monomers», Ultrasonics Sonochemistry, т. 15, № 1, pp. 89 – 94, 2008.
11. R.Wang и H.M. Cheung, «Ultrasound assisted polymerization of MMA and styrene in near critical CO<sub>2</sub>», The Journal of Supercritical Fluids, т. 15, № 1, pp. 89 – 94, 2005.
12. А. Шибашов и А.С. Смирнова, «Исследование влияния ультразвукового воздействия различной мощности на вязкость растворов предконденсатов термореактивных



смол» АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ, pp. 32 – 35, 2018.

13. М.А. Маргулис. Основы звукохимии. Москва: Высшая школа, 1984.

14. H. Xu, B.W. Zeigera и K.S. Suslick, «Sonochemical synthesis of nanomaterials», Chemical Society Reviews, т. 42, № 7, pp. 2555 – 2567, 2013.

15. R.J. Wood, J. Lee и M.J. Bussemaker, «A parametric review of sonochemistry: Control and augmentation of sonochemical activity in aqueous solutions», Ultrasonics Sonochemistry, т. 38, pp. 351 – 370, 2017.

16. S.K. Ooi и S. Biggs, «Ultrasonic initiation of polystyrene latex synthesis», Ultrasonics Sonochemistry, т. 7, № 3, pp. 125 – 133, 2000.

17. N. Yin, K. Chen и W. Kang, «Preparation of BA/ST/AM nano particles by ultrasonic emulsifier-free emulsion polymerization», Ultrasonics sonochemistry, т. 13, № 4, pp. 345 – 351, 2006. 18. G. Cravotto и P. Cintas, «Power ultrasound in organic synthesis: moving cavitation chemistry from academia to innovative and large-scale applications», Chemical Society Reviews, т. 35, № 2, pp. 180 – 196, 2006.

19. K.F. O'Driscoll и A.U. Sridhari, «In Polymerization and Polycondensation Processes: Symposium Held During the 169th National Meeting of the American Chemical Society», J. Appl. Polym., т. 26, p. 135, 1975.

20. H. Fujiwara, K. Kimura, H. Mori и K. Goto, «Mechanochemical Reaction of Polymers by Ultrasonic Irradiation. V. Mechanochemical Copolymerization in Mixtures of Poly(vinyl chloride), Styrene, and Solvents», Polymer Journal, т. 13, pp. 927 – 933, 1981.

21. A.A. Berlin, «The main lines of research on the chemical reactions of macromolecules», Russian Chemical Reviews, т. 29, № 10, pp. 541 – 560, 1960.

22. M. Anbar; I. Pecht, Phys. Chem, № 40, p. 608, 1964.

23. G.K. Diedrich; L.M. Kruus, Rachlis Chem, № 50, p. 1743, 1972.

24. P. Kruus и T. J. Patraboy, «Initiation of polymerization with ultrasound in methyl methacrylate», The Journal of Physical Chemistry, т. 89, № 15, pp. 3379 – 3384, 1985.

25. S. Ma, L. Zhong, P. Wang, C. Xu и X. Li, «A Fast Way to Fabricate Polymethyl Methacrylate for Graded-Index Polymer Optical Fibers», Technology and Engineering, т. 45, № 3, pp. 373 – 378, 2006.

26. C.-b. Gu, D.-j. Wang, X.-q. Wang, Y.-. Huang, Z. Zhen и X.-h. Liu, «Bulk polymerization of methyl methacrylate initiated by high intensity ultrasonic irradiation and ESR study», Journal of applied polymer science, т. 86, № 7, pp. 1731 – 1735, 2002.



27. V.A. Henglein, «Die Auslösung und der Verlauf der Polymerisation des Acrylamids unter dem Einfluß von Ultraschallwellen», Die Makromolekulare Chemie, т. 14, № 15, 1954.

28. G.C. Eastmond, «Comprehensive Chemical Kinetics», Free Radical Polymerization' (Eds CH Bamford and CFH Tipper) Elsevier, Amsterdam, 1976.

29. G.G.J. Price, D.J. Norris и P.J. West, «Polymerization of methyl methacrylate initiated by ultrasound», Macromolecules, т. 25, № 21, pp. 6447 – 6454, 1992.