

УДК 541.64:547.245

## КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПАВ ГРЕБНЕОБРАЗНОГО СТРОЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРНЫХ СУСПЕНЗИЙ С УЗКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ

© 2021 г. А. А. Ежова<sup>a,\*</sup>, И. А. Грицкова<sup>a</sup>, С. А. Гусев<sup>b</sup>, С. А. Миленин<sup>c</sup>,  
В. В. Городов<sup>c</sup>, А. М. Музафаров<sup>c</sup>, М. А. Лазов<sup>a</sup>, С. Н. Чвалун<sup>a,d</sup>

<sup>a</sup> МИРЭА – Российский технологический университет  
119571 Москва, пр. Вернадского, 78, Россия

<sup>b</sup> Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины  
Федерального медико-биологического агентства 119435 Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1А, Россия

<sup>c</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук  
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

<sup>d</sup> Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”  
123182 Москва, пл. Академика Курчатова, 1, Россия

\*e-mail: ezhova.anna.a@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.08.2020 г.

После доработки 13.01.2021 г.

Принята к публикации 27.01.2021 г.

Исследованы закономерности полимеризации стирола в присутствии кремнийорганического поверхностно-активного вещества гребнеобразного строения –  $\alpha,\omega$ -бис-(триметилсилокси-олигодиметилметил-(10-карбоксидецил)силоксана). В результате реакции образуются агрегативно устойчивые полистирольные суспензии с содержанием полимера до 50% и высокой концентрацией карбоксильных групп на поверхности с диаметром частиц до 2.2 мкм. Проведен сравнительный анализ кинетических закономерностей полимеризации и свойств полимерных суспензий в присутствии поверхностно-активного вещества гребнеобразного, димерного и линейного строения.

DOI: 10.31857/S2308113921030050

Использование нерастворимых в воде ПАВ в качестве стабилизаторов полимерных суспензий позволяет проводить синтез при значениях концентрации много меньших, чем в присутствии водорастворимых углеводородных ПАВ (1–2 и 4–5 мас. % в расчете на мономер соответственно) [1–3]. Перспективными нерастворимыми в воде ПАВ оказались кремнийорганические соединения. Так, в присутствии ПАВ линейного и димерного строения [4–8] были получены агрегативно устойчивые полимерные суспензии с диаметрами частиц до 1.0 мкм. Такие суспензии с узким распределением по размерам не удавалось получить в присутствии водорастворимых ПАВ. Было также обнаружено, что строение кремнийорганического ПАВ и его концентрация влияет на диаметр частиц полистирольных суспензий. Видимо, этим и объясняется то, что размеры частиц полистирольных суспензий, синтезируемых в их присутствии, много больше размеров частиц, выделенных в присутствии водорастворимых ПАВ [1–3].

Эти результаты позволяют думать, что использование кремнийорганических ПАВ гребнеоб-

разного строения, характеризующихся более высокими поверхностно-активными свойствами, чем ПАВ димерного и линейного строения [9–14], позволит получить полистирольные суспензии с большим диаметром частиц непосредственно в процессе полимеризации [15].

В данной работе приводятся результаты исследования кинетических закономерностей полимеризации стирола в присутствии ПАВ гребнеобразного строения, содержащего 46 силоксановых звеньев и 14 карбоксидецильных спейсеров –  $\alpha,\omega$ -бис-(триметилсилокси-олигодиметилметил-(10-карбоксидецил)силоксана (ОДКС)). Представленные результаты сопоставляются с данными по полимеризации стирола в аналогичных условиях, но в присутствии ПАВ димерного (с двумя карбоксильными концевыми группами) и линейного (с одной карбоксильной группой) строения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве ПАВ использовали нерастворимые в воде карбоксифункциональные кремнийорганические соединения.

Таблица 1. Молекулярные характеристики кремнийорганических ПАВ

ПАВ	Структура	$M_w$ , г/моль	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$n_d^{20}$
ПДМС, $n = 8$	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{O}-\left[ \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{O} \right]_n-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{CH}_3$	812	1.0	1.410
ПДМС(СООН), $n = 30$	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{O}-\left[ \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{O} \right]_n-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	2750	0.97	1.411
ОДКС, $m = 14, n = 32$	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{O}-\left[ \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{O} \right]_m-\left[ \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{O} \right]_n-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{CH}_3$ $\text{COOH}$	4750	0.98	1.431

нические олигомеры, разного строения (табл. 1). Они различаются длиной диметилсилоксановой цепи и концентрацией функциональных групп. Синтез и свойства полидиметилсилоксанов приведены в работах [6, 8, 16, 17].

Значение ММ кремнийорганических соединений определяли методом ГПХ, откалиброванной по полистиролу. Плотность веществ измеряли пикнометрически [18], а показатель преломления – рефрактометрически на рефрактометре “Аббе Аtago NAR-2Т” (Япония) [19] при температуре 20°C.

В качестве мономера применяли стирол (“Aldrich”) с содержанием основного вещества  $\geq 99\%$ , в качестве инициатора – персульфат калия (ПСК) (“Sigma-Aldrich”) с содержанием основного вещества 99.9%. Стирол очищали от стабилизатора перегонкой в вакууме, а инициатор использовали без дополнительной очистки.

Измерение межфазного натяжения проводили методом отрыва кольца Дю-Нуи на границе раствор ПАВ в толуоле–вода с помощью тензиометра К-9 марки “KRUSS” (Германия).

Синтез полимерных суспензий и исследование кинетики гетерофазной полимеризации стирола изучали dilatометрическим методом [20]. Полимеризацию стирола осуществляли при 80°C и разных объемных соотношениях стирол : вода (от 1 : 9 до 1 : 1). Концентрацию инициатора варьировали в интервале от 0.5 до 2.0 мас. %, концентрацию ПАВ – в интервале от 0.25 до 3.0 мас. % (в расчете на мономер). Синтез проводили при постоянном перемешивании при 300 об/мин.

Средний диаметр частиц полимерной суспензии определяли методом динамического рассеяния света с помощью анализатора размера частиц “Zetasizer Nano-ZS” фирмы “Malvern” (Велико-

британия), 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 выполняли при комнатной температуре по методике, рекомендованной производителем, в автоматическом режиме.

Для определения размеров частиц применяли также световой микроскоп “Motic B Series”, оснащенный цветной оптической камерой KY-F32. Образец суспензии (0.1%) наносили на предметное стекло и фотографировали световым микроскопом. Диаметр частиц определяли по полученным микрофотографиям, используя программу “Image-Pro Plus 6.0” (“Vtdia Cybernetics Inc.”).

Измерения  $\xi$ -потенциала частиц осуществляли на приборе “Zetasizer Nano ZS” (“Malvern”, Великобритания) по стандартной методике [21].

Средневязкостную ММ полимеров [22] рассчитывали по уравнению Марка–Куна–Хаувинка. Константы  $K$  и  $\alpha$  для полистирола в толуоле при температуре 25°C составляют:  $K = 7.5 \times 10^3$ ,  $\alpha = 0.75$ .

Концентрацию функциональных групп на поверхности полимерных частиц определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Фотоэлектронные спектры образцов измеряли на электронном спектрометре “ESCALAB MK-2” (“VG Scientific”, Великобритания). В качестве источника использовали немонахроматизированное излучение анода  $MgK\alpha$  с энергией фотона 1253.6 эВ. Образцы полимерных суспензий в виде водного раствора наносили на кремниевую подложку, высушивали в камере ввода спектрометра (давление до  $4 \times 10^{-2}$  мбар  $\sim 4$  Па), камере подго-

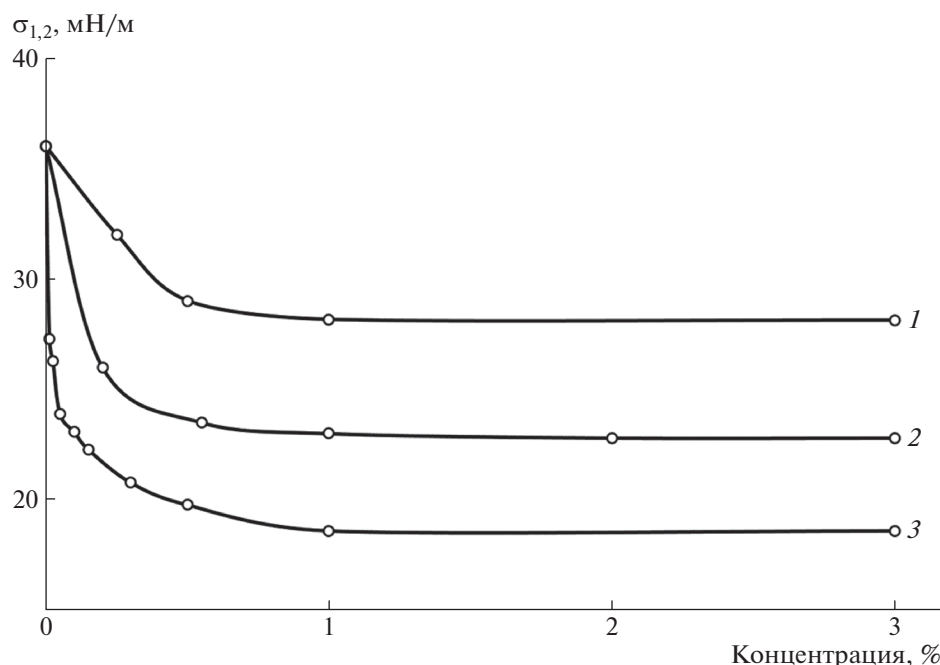


Рис. 1. Изотермы межфазного натяжения на границе толуольный раствор ПАВ–вода: 1 – ПДМС(СООН), 2 – ПДС, 3 – ОДКС.

товки спектрометра и камере анализа, после чего измеряли при давлении до  $5 \times 10^{-9}$  мбар ( $5 \times 10^{-7}$  Па).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Коллоидно-химические свойства ПАВ в значительной степени влияют на механизм формирования частиц и образ на их поверхности межфазных адсорбционных слоев, определяющие устойчивость суспензии. На рис. 1 и в табл. 2 представлены зависимость межфазного натяжения от концентрации ОДКС и рассчитанные по ней коллоидно-химические характеристики ОДКС по данным работы [9]. Для сравнения приведены данные для ПАВ димерного ( $\alpha, \omega$ -бис-(10-карбокситецил)олиго-диметилсилоксана – ПДМС(СООН)) и линейного строения (2-(карбоксиитил)- $\omega$ -(триметилсилокси)полидиметилсилоксана – ПДС).

Из табл. 2 видно, что кремнийорганическое ПАВ гребнеобразного строения характеризуется большей поверхностной активностью ( $G = 4.9$  Мн м<sup>2</sup>/моль), образует межфазные слои большей толщины ( $\delta = 18.4$  нм), чем ПАВ димерного и линейного строения, а также снижает межфазное натяжение на границе толуольный раствор ПАВ–вода до 18.5 мДж/м<sup>2</sup> ( $\sigma_{1,2}$ ). Площадь, занимаемая молекулой ОДКС, составляет 0.44 нм<sup>2</sup> ( $S_0$ ), а максимальная Гиббсовская адсорбция ( $\Gamma_{\text{макс}}$ )  $3.8 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>.

На рис. 2 приведены кинетические кривые в координатах “конверсия–время” в присутствии ПАВ гребнеобразного строения при различном объемном соотношении мономер : вода. Видно, что эта зависимость имеет типичную для гетерофазной полимеризации форму [23–25]. В зависимости от содержания мономера в эмульсии величина нестационарного участка составляет от 10 до

Таблица 2. Коллоидно-химические характеристики кремнийорганических ПАВ [9]

ПАВ	$\sigma^{1,2}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\Gamma_{\text{макс}} \times 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	$G$ , мН м <sup>2</sup> /моль	$S_0$ , нм <sup>2</sup>	$\delta \times 10^9$ , м
ПДМС(СООН)	28.1	3.3	5.6	0.72	9.5
ПДС	25.2	5.9	3.6	1.55	4.6
ОДКС	18.5	3.8	4.9	0.44	18.4

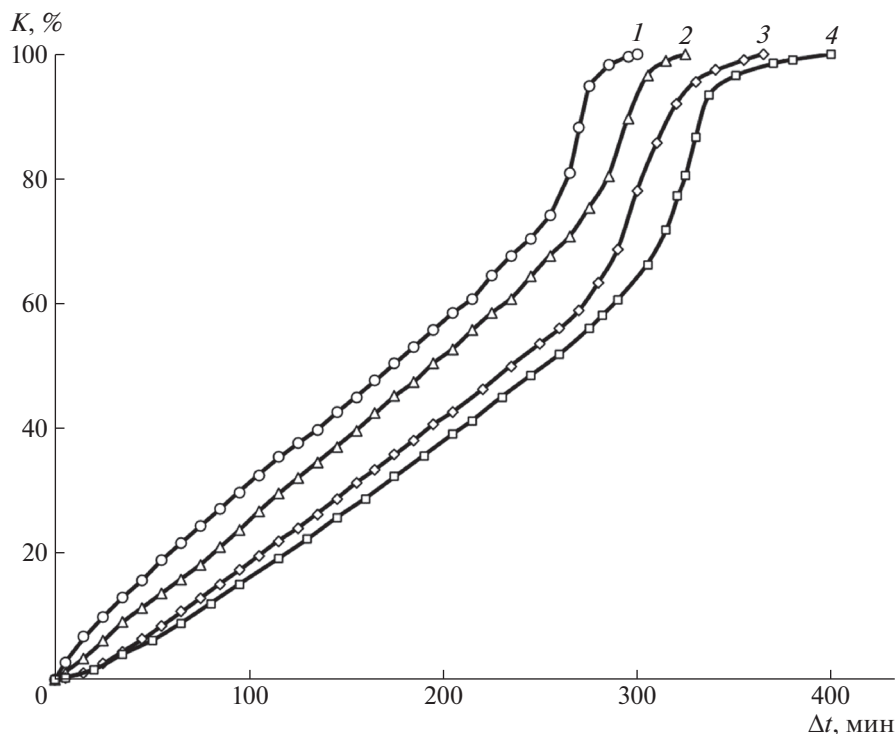


Рис. 2. Кривые конверсия—время при 80°C в присутствии ОДКС при концентрации ПСК и ПАВ 1 мас. %, объемном соотношении раствор ПАВ : вода = 1 : 9 (1), 1 : 6 (2), 1 : 4 (3) и 1 : 2 (4).

25 мин, участка постоянной скорости от 60 до 80% превращения, полная конверсия стирола до-

Таблица 3. Характеристики полистирольных суспензий, стабилизированных кремнийорганическими ПАВ при различном объемном соотношении фаз

Соотношение фаз	[ПАВ], %	$d$ , мкм	$\zeta$ , мВ	$M_{\eta} \times 10^{-5}$
ОДКС				
1 : 9	1.0	0.70	-22.0	5.6
1 : 6	1.0	0.70	-21.1	4.5
1 : 4	1.8	1.70	-27.6	2.8
1 : 2	2.0	1.99	-29.3	2.1
1 : 1	3.0	2.20	-30.2	—
ПДМС(СООН)				
1 : 9	1.0	0.55	-36.7	4.20
1 : 6	1.0	0.73	-33.5	3.26
1 : 4	1.0	0.80	-31.9	2.49
1 : 2*	1.0	—	—	—
ПДМС				
1 : 9	1.0	0.43	-21.5	2.4
1 : 6	1.0	0.55	-22.0	2.9
1 : 4	1.0	0.60	-25.3	3.7
1 : 2**	1.0	0.70	-26.2	2.4

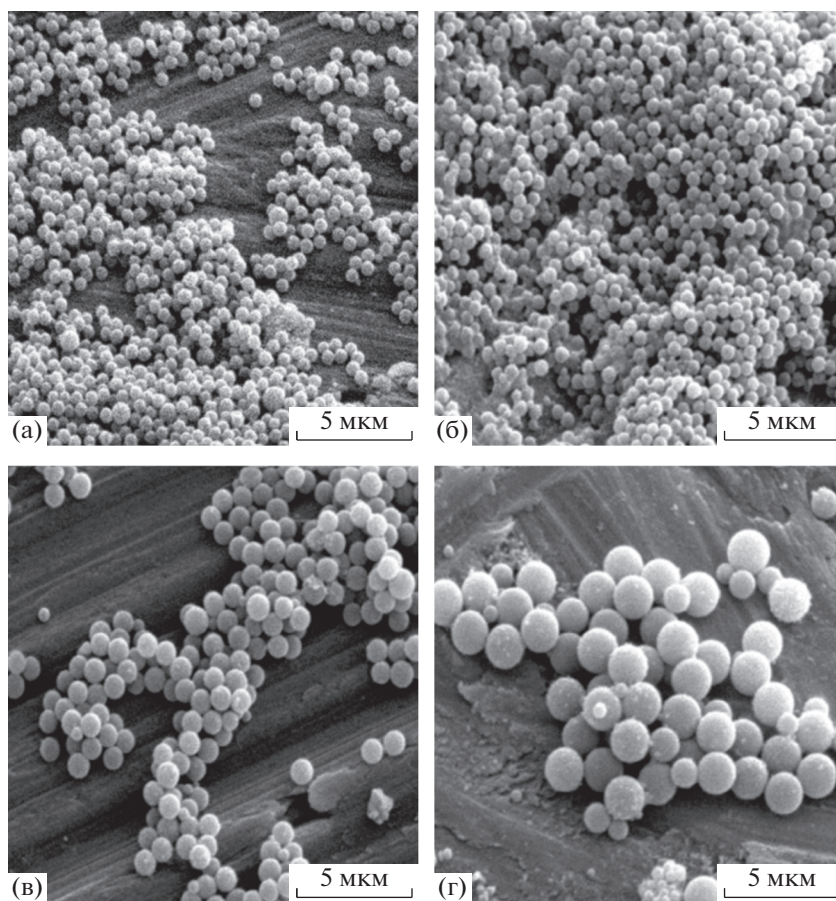
\*Содержание коагулюма 33%; \*\*коагулюма 3%.

стигается за 5.0–6.5 ч. Характеристики полистирольных суспензий, стабилизированных кремнийорганическими ПАВ, приведены в табл. 3.

Так, в выбранных условиях в присутствии ОДКС реакционная система устойчива в процессе синтеза и содержит полимерные частицы с узким распределением по размерам со средним диаметром от 0.7 до 2.2 мкм в зависимости от объемного соотношения мономер : вода. Молекулярная масса полимера зависит от объемного соотношения фаз и изменяется в интервале от  $2.1 \times 10^5$  и до  $5.6 \times 10^5$ .

Обращает на себя внимание то, что устойчивость реакционной системы в процессе полимеризации сохраняется до объемного соотношения мономер : водная фаза = 1 : 4 соответственно. Это значит, что ПАВ гребнеобразного строения при концентрации 1 мас. % не обеспечивает устойчивости реакционной системы при объемном соотношении мономер : вода выше 1 : 4, так же как это имело место в присутствии кремнийорганических ПАВ линейного и димерного строения.

Однако в отличие от этих ПАВ, устойчивость полимерной суспензии удалось повысить путем увеличения концентрации ОДКС до 3 мас. %. В данном случае были синтезированы полимерные суспензии с диаметром частиц 2.2 мкм и содержанием полимера 50%. Эти результаты уникальны, поскольку методом гетерофазной полимеризации суспензии с таким размером частиц получить



**Рис. 3.** Микрофотографии полимерных частиц, полученных при объемном соотношении фаз мономер : вода = 1 : 9 (а), 1 : 6 (б), 1 : 4 (в) и 1 : 2 (г). Концентрация ОДКС и ПСК 1 мас. %,  $T = 80^{\circ}\text{C}$ .

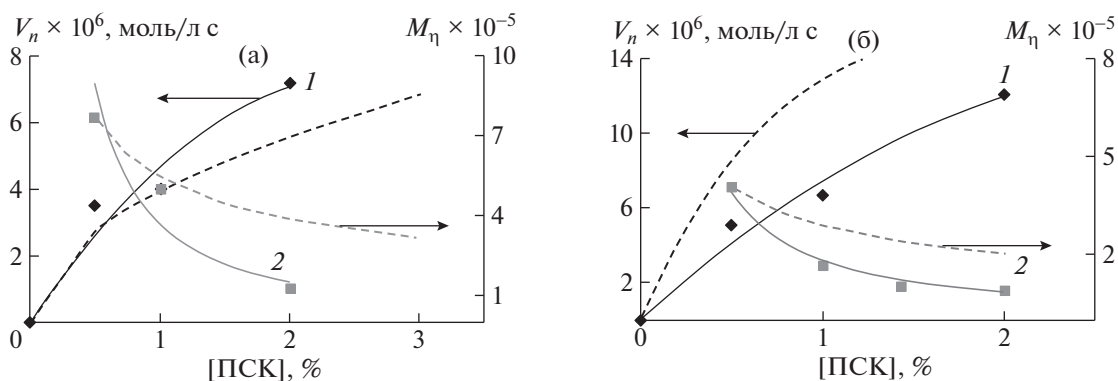
невозможно, для этого используют либо затравочную полимеризацию, либо дисперсионную полимеризацию мономеров в неводных средах [26–29].

Сравнительный анализ характеристик полистирольных суспензий, синтезированных в присутствии кремнийорганических ПАВ различного строения, показан в табл. 2. В присутствии ПАВ линейного строения были получены суспензии с диаметром частиц от 0.43 до 0.70 мкм, в присутствии ПАВ димерного строения – от 0.55 до 0.80 мкм, а в присутствии ПАВ гребнеобразного строения – от 0.7 до 2.2 мкм. Наглядно прослеживается влияние строения кремнийорганических ПАВ на диаметр полимерных частиц. Молекулярная масса полимеров уменьшается с ростом диаметра полимерных частиц, данная зависимость наблюдается для ПАВ различного строения. Значения  $\xi$ -потенциала не зависят от строения ПАВ и располагаются в интервале значений от  $-21.5$  до  $-36.7$  мВ.

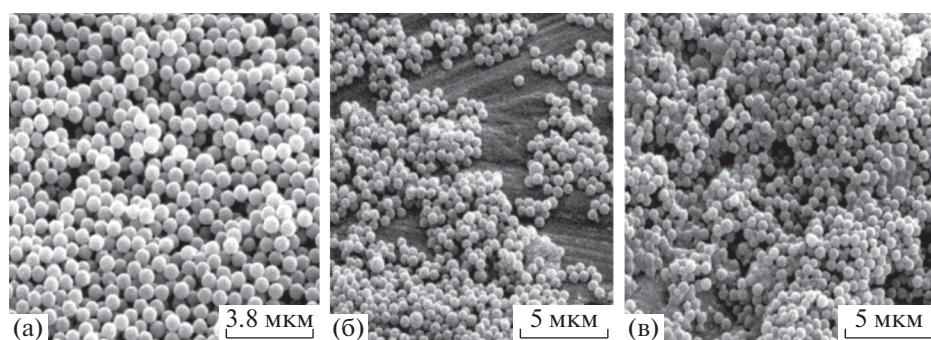
На рис. 3 представлены микрофотографии полистирольных суспензий, полученных в присутствии ОДКС.

Зависимости скорости полимеризации и ММ полимера от концентрации инициатора показаны на рис. 4. Видно, что при увеличении концентрации персульфата калия скорость полимеризации увеличивается (в степени 0.5), ММ уменьшаются обратно пропорционально степени 0.5. По мере роста концентрации инициатора происходит незначительное увеличение диаметра полимерных частиц суспензий как в присутствии димерного, так и гребнеобразного ПАВ (от 0.7 до 0.8 мкм для ОДКС и от 0.4 до 0.5 мкм для ПДМС(СООН)) (рис. 5, 6). Микрофотографии полистирольных частиц показывают, что при всех значениях концентрации инициатора сохраняется узкое распределение частиц по размерам.

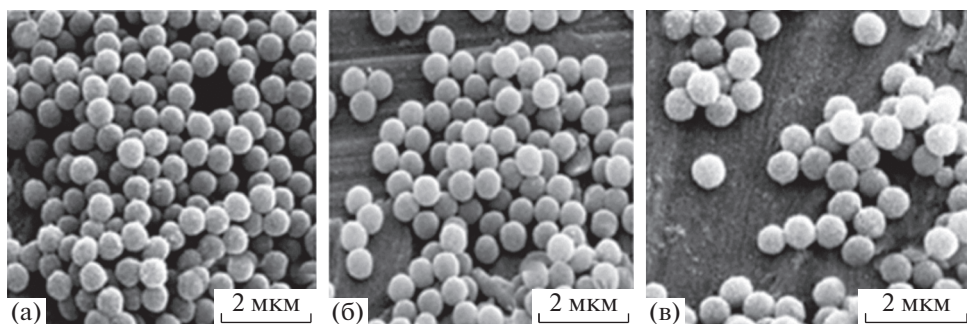
Влияние концентрации кремнийорганического ПАВ гребнеобразного строения на кинетические закономерности полимеризации были изучены при объемном соотношении стирол : водная фаза 1 : 9, концентрация ПСК 1.0 мас. % в расчете на мономер, температуре  $80^{\circ}\text{C}$ . Концентрация ПАВ была изменена от 0.25 до 3.0 мас. % в расчете на мономер (табл. 4; рис. 7 и 8). В табл. 4 для срав-



**Рис. 4.** Зависимости скорости полимеризации стирола (1) и ММ полимера (2) от концентрации ПСК: а – ОДКС, б – ПДМС(СООН) при объемном соотношении фаз мономер : вода = 1 : 9; штриховые линии – теоретические зависимости скорости полимеризации и ММ в степени 0.5 [24]. Концентрация ПАВ 1 мас. %,  $T = 80^{\circ}\text{C}$ .



**Рис. 5.** Микрофотографии, полученные при объемном соотношении мономер : вода = 1 : 9 и концентрациях ПСК 0.5 (а), 1.0 (б), 2.0% (в). Концентрация ОДКС 1 мас. %,  $T = 80^{\circ}\text{C}$ .



**Рис. 6.** Микрофотографии, полученные при объемном соотношении мономер : вода = 1 : 9 и концентрациях ПСК 1 (а), 2 (б), 5% (в). Концентрация ПДМС(СООН) 1 мас. %,  $T = 80^{\circ}\text{C}$ .

нения приведены данные, полученные в присутствии димерного ПАВ в аналогичных условиях.

С изменением концентрации ПАВ (ОДКС и ПДМС(СООН)) сохраняется узкое распределение частиц по размерам. Диаметр частиц практически не зависит от концентрации олигодиметилсилоксанов, что отличается от результатов, наблюдаемых при использовании водорастворимых ПАВ, в присутствии которых с увеличением кон-

центрации ПАВ размеры частиц уменьшаются [3]. Молекулярная масса полимера растет с увеличением концентрации ПАВ и составляет от  $5.3 \times 10^5$  до  $6.5 \times 10^5$  для ОДКС и от  $3.1 \times 10^5$  до  $5.6 \times 10^5$  для ПДМС(СООН). Можно думать, что образование полимера с высокой ММ при полимеризации в присутствии кремнийорганических ПАВ связано с повышенной вязкостью реакционной среды, содержащей растворенное в моно-

**Таблица 4.** Характеристики полистирольных суспензий при разных концентрациях ПАВ

[ПАВ], %	<i>d</i> , мкм	<i>D</i>	$V_n \times 10^7$ , моль/л с	$M_n \times 10^{-5}$
ОДКС				
0.25	0.58	1.02	22.0	—
0.5	0.56	1.06	5.2	5.3
1.0	0.68	1.01	4.0	5.7
3.0	0.53	1.02	3.7	6.5
ПДМС(СООН)				
1.0	0.50	1.03	5.2	3.1
2.0	0.50	1.01	3.9	4.2
5.0	0.55	1.11	3.3	5.6

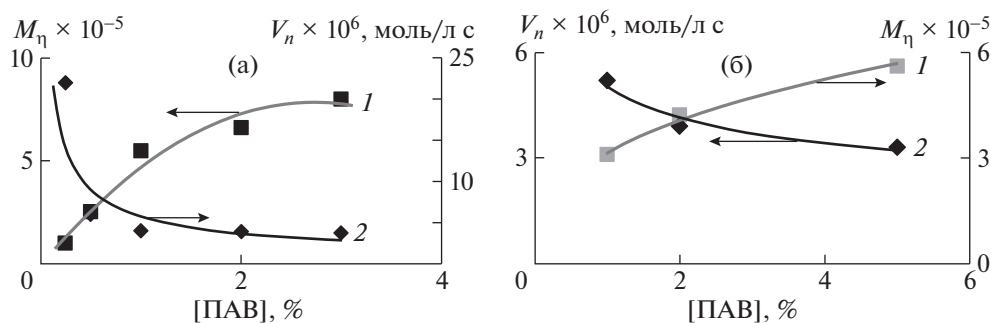
мере ПАВ, и уменьшением роли реакции обрыва цепи.

Особенностью полимеризации мономеров в присутствии нерастворимых в воде ПАВ является то, что на формирование полимерно-мономерных частиц влияет эффективность диспергирования, процесс Освальдова созревания и иницирование полимеризации, которые протекают одновременно. Дисперсность мономера определяется скоростью перемешивания эмульсии и возрастает при ускорении иницирования полимеризации [20]. Освальдово созревание протекает только до определенной степени конверсии мономера [30, 31]. Влияние этих процессов на диаметр частиц и их распределение по размерам подробно исследовано при объемном соотношении стирол : водная фаза = 1 : 2 соответственно и концентрации ПАВ 2.0 мас. % (рис. 9; табл. 5). Приведенные данные наглядно иллюстрируют изменение диаметра частиц на начальной стадии полимеризации (до 30% конверсии) и сужение распределения частиц по размерам. Эти результаты свидетельствуют о том, что процесс Освальдова созревания протекает во времени вплоть до

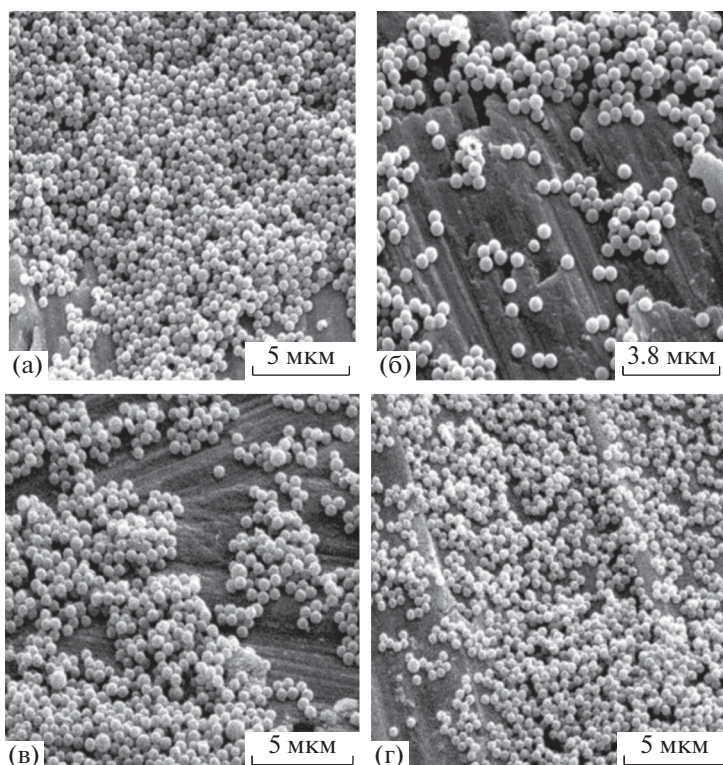
20% конверсии, после которой полимерные суспензии характеризуются узким распределением частиц по размерам до конца полимеризации. Следует отметить высокую агрегативную устойчивость полистирольных суспензий, начиная с ранних степеней конверсии (с 6% конверсии), о чем указывает отсутствие коагулюма.

Полученные результаты доказывают то, что полимерные суспензии, полученные в присутствии ПАВ гребнеобразного строения, характеризуются высокой агрегативной устойчивостью, начиная с малых значений конверсии мономера и при невысоких значениях концентрации ПАВ (меньше 1 мас. %). Это может быть только при условии формирования прочного межфазного адсорбционного слоя на поверхности полимерно-мономерных частиц уже на начальных стадиях полимеризации. Механизм формирования межфазного адсорбционного слоя был предложен в статье [32]. Он предполагает совместное участие полимера, образуемого при иницировании полимеризации, и ПАВ, адсорбируемого из мономерной фазы в формировании прочного межфазного слоя. Важную роль в его формировании играет несовместимость полимера и олигодиметилсилоксанов, которая в процессе полимеризации приводит к принудительному вытеснению молекул ПАВ на границу раздела фаз [33, 34]. В этом случае на поверхности полимерно-мономерных частиц молекулы ПАВ образуют оболочку, ориентируясь функциональными группами в водную фазу. Такое строение полимерных частиц открывает возможность их использования для биотехнологии, например для замены бионосителей полимерными частицами при получении диагностических тест-систем.

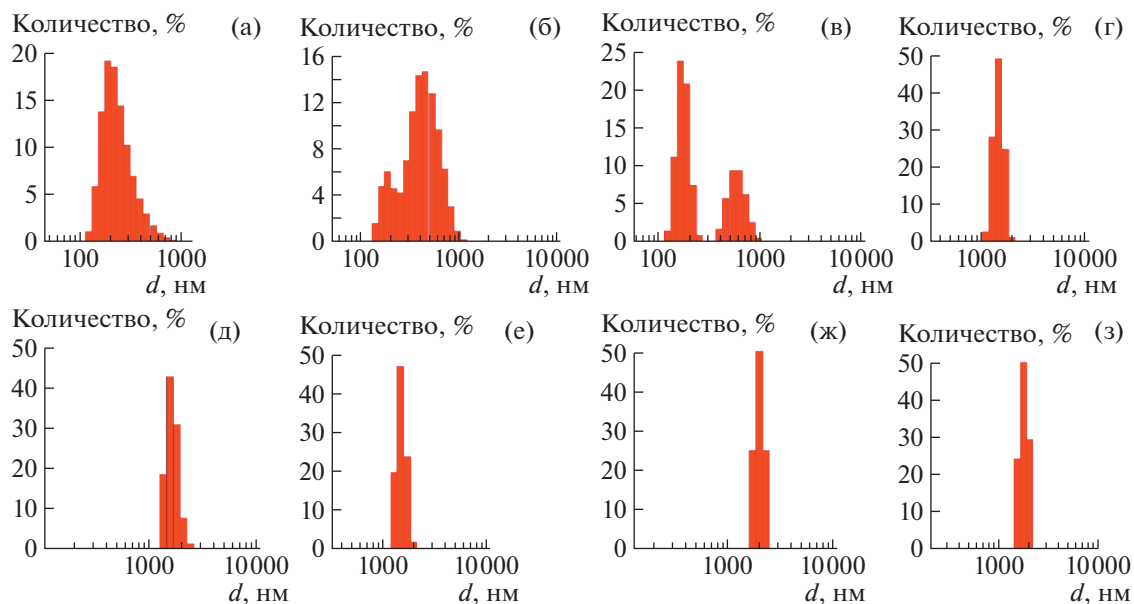
С помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии была определена концентрация карбоксильных групп на поверхности полистирольных частиц, синтезированных в присутствии карбоксилсодержащего ОДКС при его концентрации 2 мас. % и объемном соотношении



**Рис. 7.** Зависимости ММ полимера при 100% конверсии мономера (1) и скорости полимеризации стирола при конверсии мономера от 10 до 50% (2) от концентрации ОДКС (а) и ПДМС(СООН) (б), полученных при объемном соотношении мономер : вода = 1 : 9, концентрации ПАВ и ПСК 1 мас. % в расчете на мономер.



**Рис. 8.** Микрофотографии, полученные при объемном соотношении мономер : вода = 1 : 9 и концентрации ОДКС 0.25 (а), 0.5 (б), 1.0 (в), 3.0% (г). Концентрация ПСК 1 мас. %,  $T = 80^{\circ}\text{C}$ .



**Рис. 9.** Гистограммы распределения частиц по размерам, на стадиях конверсии 6 (а), 9 (б), 13 (в), 21 (г), 33 (д), 63 (е), 83 (ж) и 100% (з) при объемном соотношении фаз мономер : вода = 1 : 2. Концентрация ОДКС 2 мас. % и ПСК 1 мас. %,  $T = 80^{\circ}\text{C}$ .

мономер : вода = 1 : 2 соответственно. Согласно результатам, на поверхности полистирольных частиц содержится 16.4 атм. % кислорода, 16.7 атм. % кремния и 66.9 атм. % углерода, из которых

72 атм. % углерода приходится на карбоксильные группы, 24 атм. % на алифатический углерод и 4 атм. % на углерод в эфирной группе. Появление эфирных групп может быть связано с остатками



**Таблица 5.** Характеристики полистирольных суспензий, стабилизированных ОДКС на разных стадиях конверсии

Конверсия, %	<i>d</i> , мкм	$\xi$ , мВ	<i>D</i>
6	0.35	-20.9	1.42
9	0.54	-23.6	1.14
13	0.61, 0.18	-15.0	бимодальное
21	1.10	-24.8	1.01
33	1.64	-16.2	1.07
63	1.71	-16.7	1.06
83	1.99	-9.9	1.01
100	1.99	-6.9	1.01

триметилсилильных защитных групп, используемых в синтезе кремнийорганических ПАВ. Отсутствие сигналов сульфогрупп инициатора, вероятно, обусловлено тем, что их концентрация находится на пределе точности прибора (~0.5–1.0 атм. %). Отсутствие гидрофильных сульфогрупп на поверхности можно отнести к их ориентации в сторону подложки или к “случайной” ориентации внутрь полимерной частицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-33-60053 и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на оборудовании Центра коллективного пользования “Центр исследований полимеров” Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ronco L.I., Minari R.J., Gugliotta L.M. // Braz. J. Chem. Eng. 2015. V. 32. № 1. P. 191.
- Yildiz U., Capek I. // Polymer. 2003. V. 44. № 8. P. 2193.
- Men'shikova A.Yu., Evseeva T.G., Shabsel's B.M., Balanina I.V., Sirotkin A.K., Ivanchev S.S. // Russ. J. Appl. Chem. 2005. V. 78. № 6. P. 1008.
- Kadantseva A.I. // Plastics. 2012. V. 8. P. 26.
- Gritskova I.A., Papkov V.S., Krashennnikova I.G., Evtushenko A.M. // Polymer Science A. 2007. V. 49. № 3. P. 235.
- 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. // Fine Chem. Technol. 2016. V. 11. № 2. P. 5.
- Левшенко Е.Н. // Биотехнология. Т. 29. № 6. С. 54.
- Shragin D.I. // Silicon. 2015. V. 7. № 2. P. 217.
- Gritskova I.A., Ezhova A.A., Chalykh A.E., Levachev S.M., Chvalun S.N. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 1. P. 132.
- Ezhova A.A., Gritskova I.A., Chalykh A.E., Levachev S.M., Shragin D.I., Chvalun S.N., Malakhova Yu.N., Muzafarov A.M. // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 2. P. 149.
- Mehta S.C., Somasundaran P., Maldarelli C., Kulkarni R. // Langmuir. 2006. V. 22. P. 9566.
- Malakhova Yu.N. // Surface. 2018. V. 4. P. 51.
- Kim C., Gurau M.C., Cremer P.S., Yu H. // Langmuir. 2008. V. 24. P. 10155.
- Esker A.R. // Silicone Surf. Sci. Netherlands: Springer, 2012. P. 195. Ch. 7.
- Грицкова И.А. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2018. № 10. С. 1908.
- Gorodov V.V., Milenin S.A., Demchenko N.V., Muzafarov A.M. // INEOS OPEN. 2020. <https://doi.org/10.32931/io2011r>
- Gorodov B.B. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2017. № 7. С. 1290.
- State Standard 53654.1-2009. Paint Materials. Method for Determination of Density. Moscow: Standartinform Publ., 2010, 22. Pt 1 (in Russian).
- Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974.
- Ежова А.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РТУ-МИРЭА, 2019.
- State Standard 18249-72. Plastics. Method for Viscosity Determination of Diluted Polymer Solution. Moscow: Standartinform Publ., 2000, 11 (in Russian).
- Braun D., Cherdron H., Rehahn M., Ritter H., Voit B. // Polymer Synthesis: Theory and Practice. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2013.
- Chern C.S. // Prog. Polym. Sci. 2006. V. 31. P. 443.
- Harkins W.D. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 381.
- Macková H., Horák D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. № 2. P. 968.
- Hwang H.S., Gal Y.-S., Johnston K.P., Lim K.T. // Macromol. Rapid Commun. 2006. V. 27. № 2. P. 121.
- Xu Z.-S., Deng Z.-W., Hu X.-X., Li L., Yi C.-F. // J. Polym. Sci. 2005. V. 43. № 11. P. 2368.
- Шевченко Н.Н., Евсеева Т.Г., Шевалдышева Д.И., Панкова Г.А., Шабсельс Б.М., Меньшикова А.Ю. // Коллоидный журн. 2013. Т. 75. № 4. С. 511.
- Wang D., Dimonie V.L., Sudol E.D., El-Aasser M.S. // Appl. Polym. 2002. V. 84. № 14. P. 2710.
- Кабальнов А.С. // Коллоидный журн. 1985. Т. 47. № 6. С. 1048.
- Кабальнов А.С. // Коллоидный журнал. 1984. Т. 46. № 6. С. 1108.
- Chalykh A.E. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2019. V. 68. № 9. P. 1735.
- Потеряев А.А., Чалых А.Е., Стоянов О.В., Суровяткина Е.В. // Вестн. технол. ун-та. 2015. Т. 18. № 8. С. 62.
- Чалых А.Е., Герасимов В.К., Стоянов О.В. // Вестн. технол. ун-та. 2018. Т. 21. № 7. С. 25.