

Синтез устойчивых поливинилацетатных суспензий в присутствии оксиэтилированных нерастворимых в воде поверхностно-активных веществ различной природы

Synthesis of stable polyvinyl acetate suspensions in the presence of oxyethylated water-insoluble surfactants of various natures

A.B. ШКОЛЬНИКОВ¹, И.А. ГРИЦКОВА¹, В.П. ЗУБОВ¹, В.Г. ЛАХТИН²,

A.M. ШУЛЬГИН¹, Е.С. КЛЮЖИН³, Д.Ю. БОРИСЕНКО¹, С.А. ГУСЕВ⁴, С.Н. ЧВАЛУН^{1,5,6}

A.V. SHKOLNIKOV¹, I.A. GRITSKOVA¹, V.P. ZUBOV¹, V.G. LAKHTIN²,

A.M. SHULGIN¹, E.S. KLYUZHIN³, D.Y. BORISENKO¹, S.A. GUSEV⁴, S.N. CHVALUN^{1,5,6}

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

² Государственный Орден Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений (АО «ГНИИХТЭОС»), Москва, Россия

³ Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ), Москва, Россия

⁴ Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины имени академика Ю. М. Лопухина Федерального Медико-биологического Агентства» (ФГБУ ФНКЦ ФХМ им. Ю.М. Лопухина ФМБА России), Москва, Россия

⁵ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия

⁶ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

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

² State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds (JSC “GNIITEOS”), Moscow, Russia

³ All-Russian Research Institute of Aviation Materials of the National Research Center “Kurchatov Institute” (NRC “Kurchatov Institute” – VIAM), Moscow, Russia

⁴ Lopukhin Federal Research and Clinical Center of Physical-Chemical Medicine of Federal Medical Biological Agency (Lopukhin FRCC PCM), Moscow, Russia

⁵ Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials Russian Academy of Sciences (ISPM RAS), Moscow, Russia

⁶ Kurchatov Institute National Research Center, Moscow, Russia

Sashka513@mail.ru

В работе впервые получены данные по изучению одностадийного синтеза поливинилацетатных (ПВА) суспензий в присутствии оксиэтилированных нерастворимых в воде кремнийорганических и углеводородных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Показано, что в присутствии таких ПАВ получают устойчивые поливинилацетатные дисперсии с коэффициентами дисперсии D_w/D_n от 1,01 до 1,15 и диаметрами частиц от 0,25 до 0,85 мкм.

Ключевые слова: поливинилацетат, поливинилацетатные дисперсии, гетерофазная полимеризация, поверхностно-активные вещества, полимерные дисперсии, кремнийорганические ПАВ, углеводородные ПАВ, оксиэтилированные ПАВ

For the first time, data have been obtained on a single-stage synthesis of polyvinyl acetate (PVA) suspensions in the presence of oxyethylated water-insoluble organosilicon and hydrocarbon surfactants. It has been shown that in the presence of such surfactants, stable polyvinyl acetate dispersions with dispersion coefficients D_w/D_n from 0.01 to 1.15 and particle diameters from 0.25 to 0.85 microns are obtained.

Keywords: polyvinyl acetate, polyvinyl acetate dispersions, heterophase polymerization, surfactants, polymer dispersions, organosilicon surfactants, hydrocarbon surfactants, oxyethylated surfactants

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-01-17-22

Введение

Винилацетат широко используется для синтеза полимерных суспензий различного целевого назначения. Он отличается от других виниловых мономеров высокой реакционной способностью образуемого им радикала, константой скорости передачи цепи на мономер, много большей, чем у стирола и метилметакрилата, и образованием в конце полимеризации разветвленного полимера. Винилацетат характеризуется высокой растворимостью в воде, примерно 2,5% (больше, чем у стирола – около 0,03%, и метилметакрилата – около 1,5%), возможностью гидролиза до уксусной кислоты и поливинилового спирта. Температура стеклования составляет

около 40°C у ПВА, у полистирола и полиметилметакрилата она равна примерно 100°C и 110°C соответственно [1].

В промышленности поливинилацетатные суспензии обычно получают методом эмульсионной полимеризации винилацетата с использованием персульфата калия в качестве инициатора. При этом возникают проблемы, связанные с необходимостью отвода тепла, неустойчивостью реакционной системы в процессе синтеза и гелевым эффектом, проявляющимся уже при низких конверсиях мономера. Не удается получить ПВА линейного строения с высокой молекулярной массой из-за существенных скоростей побочных реакций передачи цепи на полимер и мономер [2, 3].

Большое значение константы передачи цепи на мономер при полимеризации винилацетата объясняют участием в реакции передачи ацетоксильной группы. В результате отрыва атома водорода от ацетоксильной группы образуется новый радикал, который характеризуется меньшей реакционной способностью [4]. В этом случае скорость полимеризации снижается, а передача цепи на мономер приводит к преждевременному обрыву цепи. Поэтому поливинилацетат обычно имеет меньшую молекулярную массу, чем полиметилметакрилат и полистирол при тех же условиях [5, 6].

Решать возникающие проблемы пытались использованием ПАВ и инициаторов различной природы, с помощью радиационной полимеризации, позволяющей понизить температуру процесса до минус 40°C [7]. Тем не менее, разработать на этой основе удобный и технологичный процесс синтеза высокомолекулярного ПВА линейного строения до последнего времени не удавалось.

В серии работ [8–11], выполненных в области гетерофазной полимеризации стирола и метилметакрилата, было установлено, что одностадийный синтез полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам и с диаметрами в широком интервале значений можно осуществить в присутствии нерастворимых в воде ПАВ. При этом отмечено, что высокая устойчивость полимерных суспензий сохраняется с ранних степеней конверсии, что обусловлено образованием на поверхности полимерных частиц толстого межфазного адсорбционного слоя из полимера и ПАВ. Мож-

но предположить, что при проведении полимеризации винилацетата в аналогичных условиях можно одностадийным способом синтезировать и устойчивые поливинилацетатные суспензии с узким распределением частиц по размерам. С учетом ранее сформулированных отличий винилацетата от других виниловых мономеров, казалось целесообразным использовать ПАВ, которые применяли для синтеза устойчивых полистирольных и полиметилметакрилатных суспензий.

Цель работы состояла в получении устойчивых поливинилацетатных дисперсий с узким распределением частиц по размерам в присутствии нерастворимых в воде кремнийорганических и углеводородных оксиэтилированных ПАВ линейного и разветвленно-го строения.

Экспериментальная часть.

В качестве ПАВ были использованы нерастворимые в воде оксиэтилированные кремнийорганические и углеводородные ПАВ различного строения, приведенные в таблице 1.

Кремнийорганические ПАВ ПДМС-ПЭО и П-483 были произведены ООО «Пента-91», Лапрол 6003 является продуктом фирмы ПАО «Нижнекамскнефтехим», ОЭКМ и РРЕ 3110 – продукты фирмы Sigma Aldrich (США). В качестве мономера использовали винилацетат фирмы Aldrich с содержанием основного вещества ≥ 99%, в качестве инициатора – персульфат калия (ПСК) фирмы Sigma-Aldrich с содержанием основного вещества 99,9%. Винилацетат

Таблица 1. Характеристики веществ, используемых в качестве стабилизаторов.

№	Название	Структура	Молекулярная масса, г/моль
1	α,ω-бис[гидрокси-9-этоксипропил] олигодиметилсилоксан (ПДМС-ПЭО)		1560
2	Полиоксиалкиленорганосилоксановый блоксополимер (П-483)		16082
3	Блок-сополимер окиси этилена с окисью пропилена (плюроник РРЕ 3110)		3500
4	Оксиэтилированное касторовое масло (ОЭКМ)		1300
5	Смесь оксиэтилированного касторового масла и изопропилового спирта, взятых при их объемном соотношении 1 : 1 (ОЭКМ+ИС)		1550
6	Продукт алкоголятной полимеризации окиси пропилена с глицерином и последующей блоксополимеризации с окисью этилена (Лапрол 6003), n = 72–87, m = 24–27		6000

очищали от стабилизатора перегонкой в вакууме, а инициатор заменяли без дополнительной очистки.

Измерение межфазного натяжения на границе толуольный раствор ПАВ/вода проводили методом отрыва кольца (Дю-Нуи) на тензостримере К-9 марки KRUSS (Германия).

Совместимость полимера с ПАВ оценивали оптическим методом по внешнему виду пленок, полученных из общих растворов компонентов. Растворы ПАВ и полимера готовили в общем растворителе (хлороформ или ацетон) с общей концентрацией 5 масс.%. Полученные растворы отливали на предметные стекла, предварительно очищенные в изопропанол в ультразвуковой ванне. После нанесения образцы выдерживали в закрытой чашке Петри для медленного испарения растворителя. По завершении испарения растворителя проводили визуальную оценку полученных покрытий. Пары «ПАВ–полимер» считали совместимыми, если образованная пленка была прозрачной и не проявляла опалесценции. Признаками несовместимости считали появление опалесценции, мутности или матовости пленки.

Кинетические закономерности гетерофазной полимеризации винилацетата изучали dilatометрическим методом [12]. Гетерофазную полимеризацию винилацетата проводили при разных объемных соотношениях мономерного раствора ПАВ и водной фазы (от 1:9 до 1:2 соответственно).

Концентрацию ПАВ варьировали в интервале от 0,5 до 3,0 масс.% в расчёте на мономер. Температура полимеризации составляла $60 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

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

Размер и морфологию поверхности полимерных микросфер исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе S-570 (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Результаты и их обсуждение

Исследования были начаты с изучения коллоидно-химических свойств оксигетилированных кремнийорганических и углеводородных ПАВ. На рис. 1 представлены изотермы межфазного натяжения для каждого ПАВ, а их коллоидно-химические свойства приведены в табл. 2.

Таблица 2. Коллоидно-химические характеристики исследуемых ПАВ.

№	ПАВ	$\sigma_{1,2}$, мН/м	$\Gamma_{\text{макс}} \cdot 10^6$, моль/м ²	G , мН·м ² /моль	S_0 , Å ²	δ , нм
1	ПДМС-ПЭО	0,3	7,3	4,4	22,7	11,3
2	П-483	11,6	2,62	6,5	63,4	48,2
3	RPE 3110	14,1	4,44	2,5	36,4	15,6
4	ОЭКМ	18,3	1,61	6,8	103,2	4,2
5	ОЭКМ+ИС	8,6	2,22	9,3	74,8	4,2
6	Лапрол 6003	13,0	2,74	9,4	60,6	18,9

Видно, что все ПАВ снижают межфазное натяжение до низких значений и характеризуются высокой поверхностной активностью. Минимальное межфазное натяжение ($\sigma_{1,2}$), равное 0,3 мН/м, достигается при использовании α, ω -бис[гидрокси-9-этоксипропил]олигодиметилсилоксана (ПДМС-ПЭО). Этот ПАВ харак-

Таблица 3. Характеристики полимерных суспензий полученных в присутствии нерастворимых в воде ПАВ.

№	ПАВ	Концентрация ПАВ	Скорость полимеризации, $W \cdot 10^6$, моль/л·с	Средний диаметр частиц, мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	Коагулом
1	ПДМС-ПЭО	1	7,8	0,40	1,02	отсутствует
2	П-483	1	7,5	0,65	1,10	отсутствует
3	RPE3110	1	7,8	0,55	1,07	отсутствует
4	ОЭКМ	1	–	–	–	есть
5	ОЭКМ + ИС	1	7,6	0,35	1,01	отсутствует
6	Лапрол 6003	3	7,5	0,35	1,04	отсутствует

теризуется высокой адсорбцией ($\Gamma_{\text{макс}}$) $7,3 \cdot 10^6$ моль/м² и наименьшим значением площади (S_0), равной 22,7 Å², что свидетельствует о высокой плотности упаковки ПАВ в межфазном слое. Полиоксисиланорганикисилановый блоксополимер (П-483) имеет наибольшую толщину межфазного слоя (δ), которая составляет 48,2 нм. Среди углеводородных ПАВ минимальное межфазное натяжение характерно для смеси оксигетилированного касторового масла с изопропиловым спиртом (ОЭКМ+ИС) – 8,6 мН/м. При отсутствии изопропилового спирта оксигетилированное касторовое масло имеет намного большее значение $\sigma_{1,2}$ и обладает заметно меньшей поверхностной активностью. Лапрол 6003 и ОЭКМ+ИС характеризуются высокими значениями поверхностной активности (G), равными 9,3 и 9,4 мН·м²/моль соответственно.

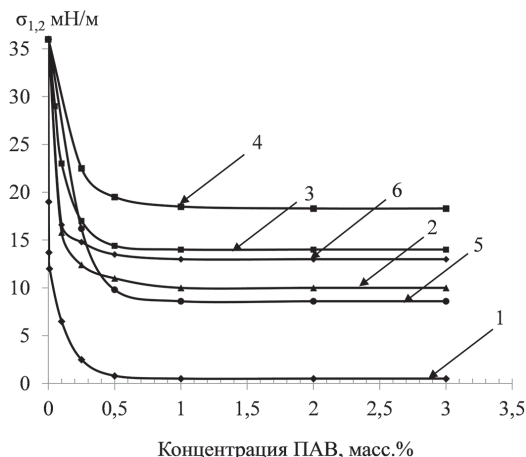


Рис. 1. Изотермы межфазного натяжения на границе толуольный раствор ПАВ/вода: 1 – ПДМС-ПЭО, 2 – П-483, 3 – RPE3110, 4 – ОЭКМ, 5 – ОЭКМ + ИС, 6 – Лапрол 6003.

Кинетические кривые конверсия–время приведены на рис. 2. Видно, что они имеют типичный для гетерофазной полимеризации вид, характеризуются практически одинаковой стационарной скоростью полимеризации и различаются только значениями индукционного периода.

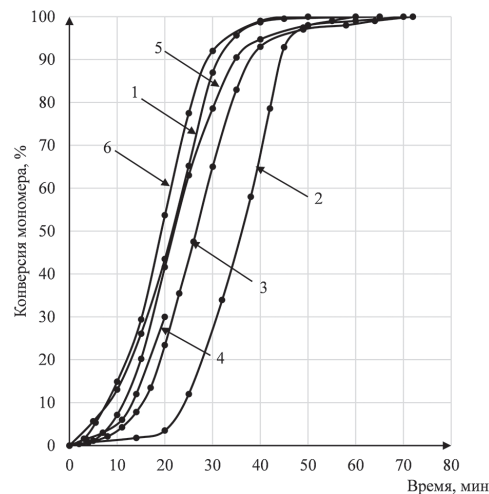


Рис. 2. Кинетические кривые конверсия–время, полученные при полимеризации винилацетата в присутствии оксигетилированных ПАВ: 1 – ПДМС-ПЭО, 2 – П-483, 3 – RPE3110, 4 – ОЭКМ (образуется коагулом), 5 – ОЭКМ+ИС, 6 – Лапрол 6003. Температура полимеризации 60°C , концентрация инициатора персульфата калия (ПСК) – 1 масс.% в расчёте на мономер, объёмное соотношение мономерного раствора ПАВ и водной фазы 1:9.

Увеличение индукционного периода наблюдается при полимеризации винилацетата в присутствии П-483, что, по-видимому, объясняется необходимостью диффузии радикала для взаимодействия с мономером через толстый адсорбционный слой ПАВ.

Все синтезированные поливинилацетатные суспензии, полученные в присутствии ПДМС-ПЭО, П-483, РРЕЗ110, ОЭКМ+ИС и лапрола 6003, были агрегативно устойчивы и характеризовались узким распределением частиц по размерам с коэффициентом полидисперсности D_w/D_n около 1,05 (табл. 3). Диаметры частиц составляли от 0,25 до 0,65 мкм и были значительно выше наблюдаемых в присутствии растворимых в воде ПАВ при прочих равных условиях [13]. В присутствии оксэтилированного углеводородного ПАВ (Лапрол 6003) поливинилацетатная устойчивая реакционная система была получена при концентрации ПАВ, равной 3 масс.%. в расчете на мономер. Поливинилацетатная суспензия, полученная в присутствии ОЭКМ без изопропилового спирта, была неустойчива и содержала коагулюм.

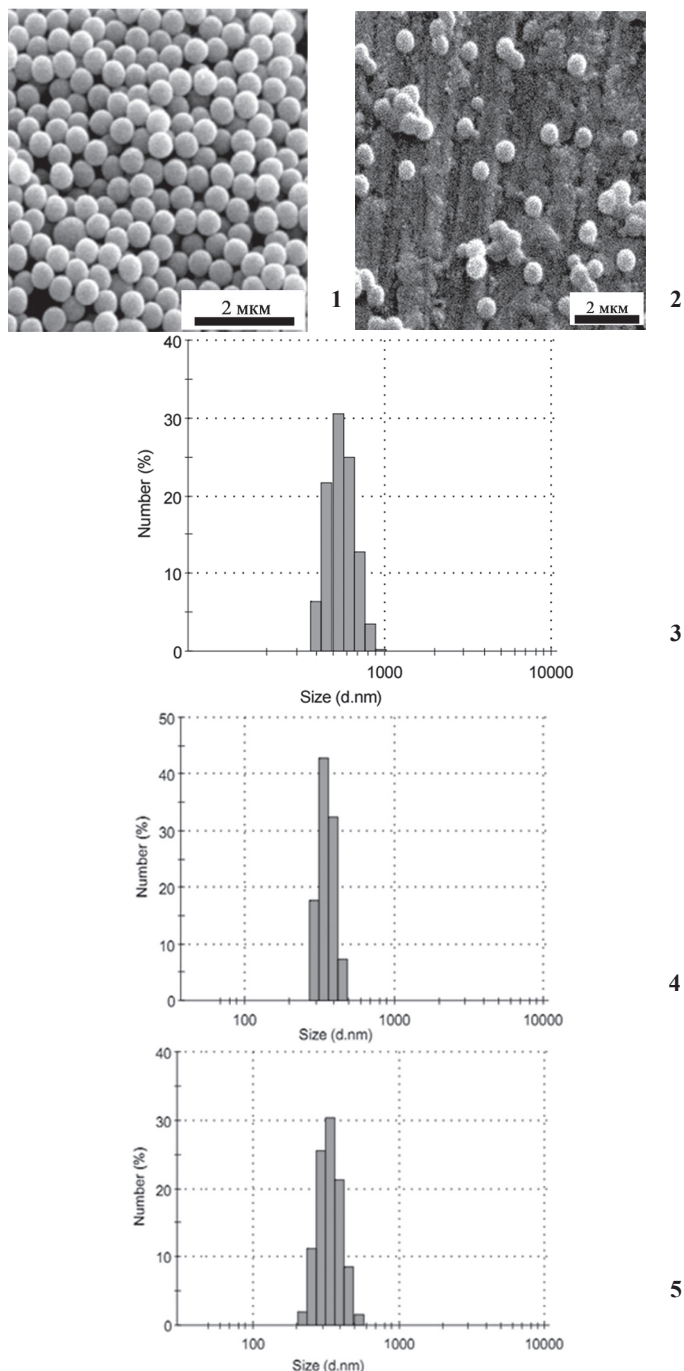


Рис. 3. Гистограммы распределения частиц по размерам и микрофотографии полимерных суспензий, полученных при полимеризации винилацетата в присутствии ПАВ: 1 – ПДМС-ПЭО, 2 – П-483, 3 – РРЕЗ110, 4 – ОЭКМ+ИС, 5 – Лапрол 6003. Температура полимеризации 60°C, концентрация инициатора (ПСК) – 1 масс.% в расчёте на мономер, объёмное соотношение мономерного раствора ПАВ и водной фазы 1:9.

Полученные данные позволили предположить, что совместимость ПАВ и полимера влияет на устойчивость поливинилацетатных суспензий, и это влияние проявляется уже на стадии формирования межфазного адсорбционного слоя (МАС). При хорошей совместимости полимера и ПАВ можно ожидать образования смешанного адсорбционного слоя, тогда как при несовместимости – формирование доменной или послойной структуры, в которой чередуются области, обогащённые ПАВ или полимером. Характер формирования МАС, в свою очередь, определяет его способность обеспечивать прочность и эластичность слоя, необходимого для стабильности полимерных частиц и капель мономера. Таким образом, наряду с поверхностной активностью, совместимость ПАВ и полимера также можно рассматривать как один из ключевых факторов, влияющих на устойчивость и формирование частиц полимерных суспензий.

Для прогнозирования совместимости и растворимости веществ используют параметры растворимости Хансена [14]. Данный метод основан на более общей концепции параметра растворимости Гильдебранда, который связывает способность веществ к взаимному растворению с их общей энергией когезии – энергией, необходимой для испарения вещества и преодоления межмолекулярных взаимодействий в конденсированной фазе.

Хансен развил этот подход, предложив разделить общую энергию когезии на три независимых составляющих, отражающих вклад различных типов межмолекулярных сил. Дисперсионная компонента δ_D количественно характеризует вклад сил дисперсионного (лондоновского) взаимодействия, обусловленного флуктуациями электронных облаков. Данный тип взаимодействия является универсальным и проявляется между любыми атомами и молекулами. Полярная компонента δ_p отражает вклад полярных (ориентационных и индукционных) взаимодействий, обусловленных наличием у молекул постоянных и/или индуцируемых дипольных моментов. Величина этой компоненты, как правило, возрастает с увеличением полярности вещества. Компонента водородных связей δ_H оценивает вклад в общую энергию когезии, связанный с образованием донорно-акцепторных водородных связей.

Таким образом, тройка чисел $\delta_D, \delta_p, \delta_H$ задает расположение атомов и молекул вещества в трехмерном пространстве параметров растворимости, что позволяет количественно оценивать его способность к взаимодействию с другими веществами.

В табл. 4 представлены параметры растворимости для ПВА [15], полиэтиленоксидных (ПЭО) [16], полипропиленоксидных (ППО) [17] и полидиметилсилоксановых (ПДМС) [18] фрагментов, входящих в состав ПАВ. Анализ этих данных позволяет прогнозировать их совместимость с растворителями, пластификаторами и другими полимерами.

Таблица 4. Параметры растворимости ПВА, ПЭО, ППО, ПДМС.

Полимер	δ_D	δ_p	δ_H
ПВА	20,9	11,3	9,6
ПЭО	17,0	10,7	8,9
ППО	16,3	4,7	7,4
ПДМС	15,9	0,1	4,7

Сравнительный анализ значений параметров растворимости, приведенных в табл. 4, наглядно демонстрирует их взаимосвязь с химической структурой полимера.

Параметр растворимости поливинилацетата (ПВА) обладает наиболее высокими значениями всех трёх компонент, что отражает наличие в структуре ПВА как полярных ацетатных групп, так и способности к образованию водородных связей. Это указывает на его совместимость с высокополярными растворителями.

Полиэтиленоксид и полипропиленоксид, как фрагменты ПАВ, демонстрируют сходные значения компоненты водородных связей (δ_H) параметра растворимости, однако ППО имеет более низкое значение полярной компоненты (δ_p). Наличие метильной группы в ППО несколько снижает значения дисперсионной и полярной компонент по сравнению с ПЭО.

Особенностью ПДМС, в отличие от других описанных фрагментов ПАВ, является то, что значение полярной компоненты (δ_p) его параметра растворимости близко к нулю. Это характерно для непо-

лярных соединений, а низкие значения δ_D и δ_H подчеркивают его выраженную гидрофобность и химическую инертность.

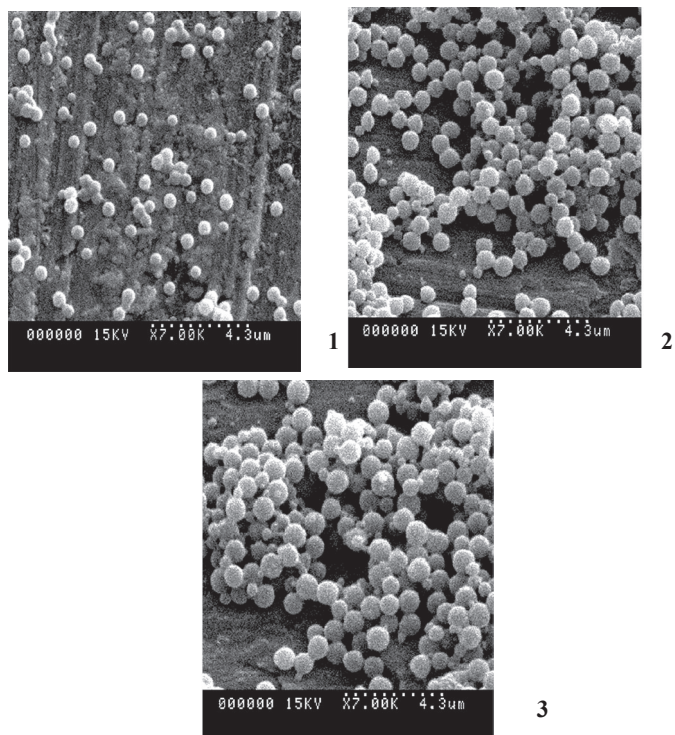


Рис. 4. Микрофотографии частиц, полученных при полимеризации винилацетата в присутствии П-483. Температура полимеризации 60°C, концентрация инициатора (ПСК) и ПАВ 1 масс.%. в расчёте на мономер, объёмное соотношение мономерный раствор ПАВ / водная фаза: 1 – 1:9; 2 – 1:6; 3 – 1:4.

Это объясняет его несовместимость с водой и многими полярными органическими веществами.

Основным преимуществом метода Хансена является возможность не только описать, но и предсказать поведение полимерных систем. На основе данных, представленных в табл. 4, можно сделать ряд выводов о совместимости рассматриваемых полимеров.

Значительное различие в параметрах растворимости Хансена между поливинилацетатом (ПВА) и полидиметилсилоксаном (ПДМС) наблюдается, прежде всего, в значениях полярной составляющей, и в меньшей степени в других. Следовательно, можно с высокой долей уверенности прогнозировать полную несовместимость этих полимеров в расплаве или в общем растворителе.

В то же время значения компонентов параметра растворимости ПАВ находятся в значительно большей близости к значениям параметров полиэтиленоксида (ПЭО) и полипропиленоксида (ППО), особенно по полярной компоненте. Это указывает на их потенциальную совместимость и возможность образования гомогенных смесей при определенных условиях.

Для проверки прогнозируемых результатов было проведено исследование совместимости оптическим методом.

Оценка совместимости ПАВ и полимера по оптическим свойствам показала, что плёнки, полученные из смесей поливинилацетата с Лапролом 6003 и ОЭКМ, во всём диапазоне составов оставались прозрачными и однородными. Это указывает на хорошую совместимость данных ПАВ с полимером. Вероятно, их совместимость связана с высоким сродством полиэтиленоксидных и ацетатных групп полимера и возможностью образования водородных связей между ПАВ и поливинилацетатом. В случае кремнийорганических ПАВ, таких как П-483 и ПДМС-ПЭО, несмотря на наличие полиэтиленоксидных блоков, близких по полярности к поливинилацетату, во всех композициях формировались матовые и непрозрачные плёнки, что свидетельствует о несовместимости ПАВ

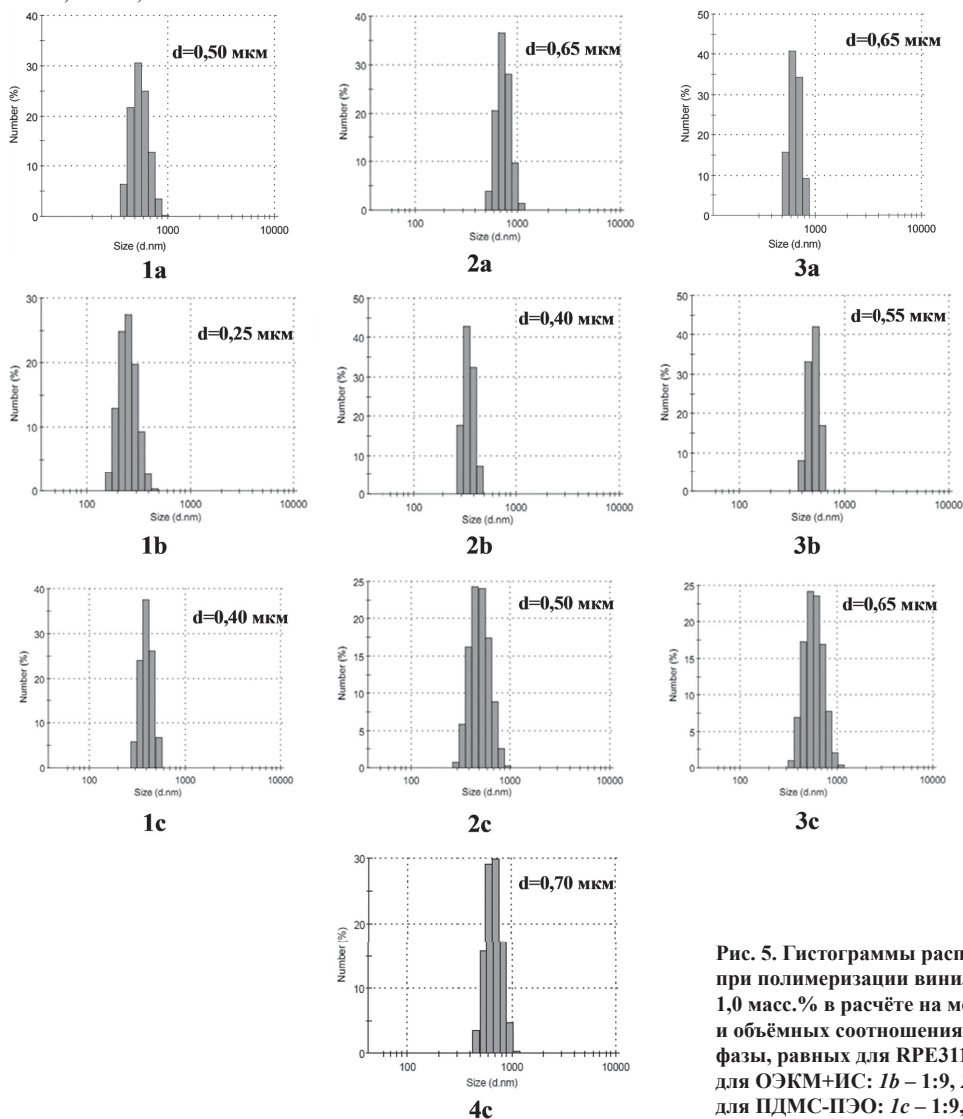


Рис. 5. Гистограммы распределения частиц по размерам, полученные при полимеризации винилацетата при концентрации ПСК, равной 1,0 масс.% в расчёте на мономер, температуре полимеризации 60°C и объёмных соотношениях мономерного раствора ПАВ и водной фазы, равных для РРЕ3110: 1а – 1:9, 2а – 1:6, 3а – 1:4; для ОЭКМ+ИС: 1b – 1:9, 2b – 1:6, 3b – 1:4; для ПДМС-ПЭО: 1c – 1:9, 2c – 1:6, 3c – 1:4, 4c – 1:2.

с полимером. Таким образом, среди рассмотренных систем несовместимость наблюдается преимущественно для смесей, содержащих кремнийорганические ПАВ.

Чтобы исключить влияние растворителя на морфологию плёнок, использовали два растворителя с различной полярностью — ацетон и хлороформ. Независимо от выбранного растворителя, морфология и оптические свойства полученных плёнок оставались неизменными. Это подтверждает сделанный вывод о том, что наблюдаемые различия в прозрачности и гомогенности систем обусловлены взаимодействием ПАВ и полимера, а не влиянием растворителя.

Влияние объемного соотношения мономерный раствор ПАВ / водная фаза и концентрации ПАВ на скорость полимеризации и свойства полимерных суспензий представлены на рис. 4 и 5 и в табл. 5.

Все суспензии характеризовались узким распределением частиц по размерам. С увеличением содержания мономера возрастает средний диаметр поливинилацетатных частиц. Наибольший размер 0,85 мкм был получен в присутствии ПАВ разветвлённого строения П-483. Устойчивые поливинилацетатные суспензии при концентрации ПАВ, равной 0,5 масс.% в расчете на мономер, были получены в присутствии ОЭКМ+ИС. В присутствии оксиэтилированных кремнийорганических ПАВ удалось получить агрегативно устойчивые поливинилацетатные суспензии с содержанием полимера около 33% (объёмное соотношение мономерного раствора ПАВ и водной фазы равно 1 к 2).

Таблица 5. Характеристики поливинилацетатных суспензий, полученных в присутствии нерастворимых в воде ПАВ.

Объемное соотношение фаз мономерный раствор ПАВ/водная фаза	Концентрация ПАВ	Средний диаметр частиц, мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n
ПДМС-ПЭО			
1:9	1	0,40	1,02
1:6	1	0,50	1,06
1:4	1	0,65	1,10
1:2	1,5	0,70	1,07
П-483			
1:9	1	0,65	1,10
1:6	1	0,75	1,09
1:4	1	0,85	1,15
RPE 3110			
1:9	1	0,55	1,07
1:6	1	0,65	1,05
1:4	1	0,65	1,02
ОЭКМ+ИС			
1:9	0,5	0,25	1,06
1:6	0,5	0,40	1,08
1:4	0,5	0,55	1,10

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в присутствии оксиэтилированных кремнийорганических и углеводородных нерастворимых в воде ПАВ могут быть получены агрегативно устойчивые поливинилацетатные суспензии с узким распределением частиц диаметром до 0,85 мкм по размерам.

Такие ПАВ обладают высокой поверхностной активностью, несовместимы с образующимся полимером и формируют на поверхности его частиц прочный межфазный адсорбционный слой. Эти результаты подтверждают гипотезу о том, что устойчивость поливинилацетатных суспензий во многом определяется влиянием совместимости ПАВ и полимера и также может рассматриваться как один из ключевых факторов, влияющих на формирование полимерных частиц.

Литература

- Линдеман М. Полимеризация виниловых мономеров. Пер. с англ. М.: Химическая энциклопедия. 1973. С. 24–38.
- Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата. Л.: Химия, 1983. С. 47–62.
- Прокопчук Н.Р., Крутько Э.Т. Химическая технология полимеров и композитов: учебное пособие. Минск: БГТУ. 2013. С. 169–199. ISBN 978-985-530-276-7.
- Moad G., Solomon D. H. The Chemistry of Radical Polymerization. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier. 2006. 632 p. ISBN 978-0-08-044288-4.
- Odian G. Principles of Polymerization. 4th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2004. 812 p. ISBN 978-0-471-27400-1.
- Hutchinson R. A., Gilbert R. G. Emulsion polymerization kinetics // Progress in Polymer Science. 1995. Vol. 20, N4. P. 699–739. DOI: 10.1016/0079-6700(94)00002-1.
- Stannett V.T., Challa R.R., Drew J.H., Stahel E.P. The Radiation Induced Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate // Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate / ed. by M.S. El Aasser, J.W. Vanderhoff. Dordrecht: Springer. 1981. P. 173–189. ISBN 978-94-009-8116-4. DOI: 10.1007/978-94-009-8114-0_9.
- Gritskova I.A., Ezhova A.A., Chalykh A.E. [et al.] Synthesis of polymer microspheres of different diameters in the presence of carbofunctional organosilicon surfactants // Colloid and Polymer Sci. 2021. Vol. 299. P. 823–833. DOI: 10.1007/s00396-020-04805-2.
- Gostenin V. B., Shulgin A.M., Shikhovtseva I.S. [et al.] Effect of Molecular Architecture of Surface-Active Organosilicon Macromers on Their Colloidal Properties in Relation to Heterophasic Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate // Physchem. 2024. Vol. 4, N1. P. 78–90. DOI: 10.3390/physchem4010006.
- Gritskova I. A., Prokopov N.I., Ezhova A.A. [et al.] New Approaches to the Synthesis and Stabilization of Polymer Microspheres with a Narrow Size Distribution // Polymers. 2023. Vol. 15, №11. P. 2464–2482. DOI: 10.3390/polym15112464.
- Gritskova I.A., Malakhova Yu.N., Kopylov V.M. [et al.] Organosilicon Surfactants: Effects of Structure on the Kinetics of Heterophase Polymerization of Methyl Methacrylate and Behavior in Langmuir Films on the Surface of Water // Polymer Science. Series B. 2015. Vol. 57, N6. P. 560–566. DOI: 10.1134/S1560090415060068.
- Зубов В.П., Прокопов Н.И., Черкасов В.Р. [и др.] Лабораторный практикум по курсу «Основы физики и химии полимеров». М.: МИТХТ. 2001. 51 с.
- French D.M. Mechanism of vinyl acetate emulsion polymerization // Journal of Polymer Science. 1958. Vol. 32, N125. P. 395–411.
- Hansen C.M. Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press Taylor Francis Group. 2007. 544 p.
- Lindvig T., Michelsen M.L., Kontogeorgis G.M. A Flory–Huggins model based on the Hansen solubility parameters // Fluid Phase Equilibria. 2002. Vol. 203, N1–2. P. 247–260.
- Özdemir C., Güner A. Solubility profiles of poly(ethylene glycol)/solvent systems. I: Qualitative comparison of solubility parameter approaches // European Polymer Journal. 2007. Vol. 43, N7. P. 3068–3093. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2007.02.022.
- Bentz K.C., Walley S.E., Savin D.A. Solvent effects on modulus of poly(propylene oxide)-based organogels as measured by cavitation rheology // Soft Matter. 2016. Vol. 12. DOI: 10.1039/c6sm00431h.
- Perarnau Ollé E., Casals-Terré J. Hansen Solubility Parameters (HSPs): A Reliable Tool for Assessing the Selectivity of Pristine and Hybrid Polymer Nanocomposites in the Presence of Volatile Organic Compounds (VOCs) Mixtures // Macromolecular Materials and Engineering. 2022. Vol. 307, N11. DOI: 10.1002/mame.202200511.