

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ВИНИЛАЦЕТАТА

Р.В. Родионова

Раиса Васильевна Родионова

Кафедра химической технологии органических веществ и полимерных материалов, Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, ул. Дружбы, 8, Российская Федерация, 301664

E-mail: RVBalaschova@nirhtu.ru

*Разработан способ получения нанодисперсных систем, стабилизированных по сольватному механизму, заключающийся в проведении процесса эмульсионной полимеризации с поверхностно-активными мономерами - алкилэтоксималеинатами. Исследовано влияние температуры, соотношения мономеров, длины углеводородного радикала и количества этокси групп на скорость процесса получения нанодисперсий. Изучение свойств синтезированных нанодисперсных систем и агрегативной устойчивости при хранении показало, что все показатели находятся в пределах определенных ГОСТ. Спектрофотометрический анализ нанодисперсий показал, что во всех случаях происходила эмульсионная полимеризация. Изучена кинетика разложения инициатора в водных растворах в присутствии поверхностно-активного мономера, установлено, что алкилэтоксималеинаты активируют стадию инициирования получения нанодисперсных систем. Показано, что алкилэтоксималеинаты более эффективны по сравнению с широко используемым в эмульсионной полимеризации эмульгатором ОП-10. Установлено, что нанодисперсные системы устойчивы при хранении. Использование нанодисперсных систем, модифицированных поверхностно-активными мономерами, дает возможность исключить стадию пластификации низкомолекулярными соединениями, которые ухудшают электротехнические свойства продукта. Это приводит к сокращению материальных и энергетических затрат, увеличению срока службы изделия, так как в этом случае не происходит выпотевание пластификатора, ухудшающее качество изделия и вызывающее загрязнение окружающей среды. Установлено, что основную роль в устойчивости нанодисперсных систем, модифицированных поверхностно-активными мономерами, играет гидратация частиц. Разработана технология производства модифицированных нанодисперсных систем на основе винилацетата и поверхностно-активного мономера. Скомпонована технологическая схема получения модифицированных нанодисперсных систем, сделана обвязка основного аппарата. Рациональное использование сырья позволит получить более высокий выход продукта. Нанодисперсные системы, модифицированные поверхностно-активными мономерами, могут применяться во всех тех областях, в которых используются системы с обычными эмульгаторами.*

**Ключевые слова:** поверхностно-активные мономеры, модифицированные нанодисперсные системы, алкил-этоксималеинаты, агрегативная устойчивость

## SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PROPERTIES OF NANODISPERSED SYSTEMS BASED ON VINYL ACETATE

R.V. Rodionova

Raisa V. Rodionova

Department of Chemical Technology of Organic Substances and Polymeric Materials, Novomoskovsk Institute of Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Novomoskovsk, Druzhby st., 8, 301664, Russia

E-mail: RVBalaschova@nirhtu.ru

*A method of producing nanodispersed systems, stabilized by the solvation mechanism, which consists of carrying out the emulsion polymerization with surface-active monomers – alkyletoksimaleinata, is developed. The influence of temperature, the ratio of monomers, the hydrocarbon radical length and number of ethoxy functional groups on the rate of the process of obtaining nanodispersions is analyzed. The study of the properties of synthesized nanodispersed systems and aggregate storage stability showed that all indicators are within certain State Standards. The spectrophotometric analysis of nanodispersions showed that emulsion polymerization occurred in all cases. Kinetics of decomposition of the initiator in aqueous solutions in the presence of surface-active monomer showed that alkyletoksimaleinata activates the stage of initiation of obtaining nanodispersed systems. Alkyletoksimaleinata proved to be more effective than widely used in emulsion polymerization the emulsifier OP-10. It is established that nanodispersed systems are stable during storage. The use of nanodispersed systems, modified by surface-active monomers, makes it possible to exclude the stage of plasticization by low-molecular compounds that degrade the electrical properties of the product. This leads to a reduction in the material and energy costs, to an increase in the life of the product, since in this case there is no exudation of the plasticizer, which worsens the quality of the product and causes environmental pollution. It is established that the main role in the stability of nanodispersed systems, modified by surface-active monomers, plays the hydration of particles. The technology of production of modified nanodispersed systems based on vinyl acetate and surface-active monomer is developed. The technological scheme of production of modified nanodispersed systems is arranged, the binding of the main apparatus is made. Rational use of raw materials will allow to obtain a higher yield of the product. The nanodispersed systems, modified by surface-active monomers, can be used in all areas where systems with conventional emulsifiers are used.*

**Key words:** surface-active monomers, modified nanodispersed systems, alkyletoksimaleinata, the aggregate stability

**Для цитирования:**

Родионова Р.В. Синтез и исследование свойств нанодисперсных систем на основе винилацетата. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 9. С. 56–62

**For citation:**

Rodionova R.V. Synthesis and investigation of properties of nanodispersed systems based on vinyl acetate. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 9. P. 56–62

**ВВЕДЕНИЕ**

В различных областях промышленности наибольшее применение получили поливинилацетатные дисперсии низкой и средней вязкости, содержащие 50% полимера в воде и сополимеры винилацетата с этиленом, дибутилмалеинатом и другими мономерами [1-5]. Однако в некоторых случаях присутствующие в полимере после коагуляции низкомолекулярные соединения – эмульгатор и стабилизатор ухудшают эксплуатационные свойства высокомолекулярных соединений. Синтез нанодисперсных систем на основе мономеров, которые обладали бы и эмульгирующими свойствами – актуальная задача в области эмульсионной полимеризации.

В мире постоянно растет интерес к полимерным наночастицам и нанокомпозитам. Многие из программ ориентированы на разработку полимерных материалов со специфическими свойствами для нужд медицины, военных целей, транспорта и т.д. [6-8].

Перспективно использование полимеризующихся ПАВ [9] и неионогенных поверхностно-активных мономеров (ПАМ) для получения нанодисперсных систем методом эмульсионной полимеризации [10, 11]. Использование нанодисперсных систем, модифицированных ПАМ, дает возможность исключить стадию пластификации низкомолекулярными соединениями, которые ухудшают электротехнические свойства продукта. Это приводит к сокращению материальных и энергетических затрат, увеличению срока службы изделия, так как в этом случае не происходит выпотевание пластификатора, ухудшающее качество изделия и вызывающее загрязнение окружающей среды.

Применение поверхностно-активных мономеров позволит сохранить высокую устойчивость нанодисперсных систем к коагулирующим воздействиям, а также улучшить их свойства, изменить проблему очистки сточных вод, т.е. решить экологические задачи, которые особенно

актуальны в настоящее время. Сточные воды, образующиеся после выделения нанодисперсных систем, не содержат органические примеси, которые препятствуют повторному использованию этих вод после очистки.

Данная работа посвящена синтезу нанодисперсных систем на основе винилацетата и исследованию их свойств.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В лабораторных условиях синтез нанодисперсных систем, модифицированных поверхностно-активными мономерами, осуществляли следующим образом: в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром загружали 100 г 4%-ого раствора поливинилового спирта (количество его зависит от сухого остатка приготовленного раствора поливинилового спирта). Загруженный раствор поливинилового спирта нагревали до  $68 \pm 0,2$  °С, затем добавляли химически чистую соду (0, 25 г), перемешивали 2-3 мин и вводили персульфат калия (0,5 г). После перемешивания из капельной воронки дозировали смесь винилацетата и поверхностно-активного мономера (ПАМ). Процесс получения нанодисперсной системы контролировали по бромному числу. Реакция считалась законченной при содержании мономера менее 1%.

Исследование свойств нанодисперсных систем, модифицированных поверхностно-активными мономерами, осуществляли по стандартным методикам, описанным в работах [10-12]. Изучение эмульгирующей способности, т. е. способности к снижению межфазного поверхностного натяжения, в результате чего уменьшается затрата энергии на эмульгирование, является основным критерием при выборе ПАМ для использования их в эмульсионной полимеризации. Было проведено качественное исследование эмульгирующей способности алкилэтоксималеинатов, которая определялась по времени от момента приготовления до разрушения эмульсии винилацетата в присутствии ПАМ. Установлено, что ПАМ, используемые для модификации нанодисперсных систем, могут быть с успехом использованы в качестве эмульгаторов для получения эмульсии прямого типа, а, следовательно, и в эмульсионной полимеризации винильных мономеров.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были синтезированы нанодисперсные системы, различающиеся соотношением мономеров, длиной углеводородного радикала и количеством этоксигрупп в алкилэтоксималеинатах и исследованы их свойства (табл. 1).

Таблица 1

Свойства нанодисперсных систем  
Table 1. Properties of nanodispersed systems

Состав нанодисперсии	Соотношение мономеров, %	Остаточное содержание мономеров, %	С.о., %	pH	$\eta$ , сек
ВА	100	0,33	45,27	5,6	78,0
ВА:R <sub>8</sub> MЭ <sub>2</sub> ОН	95:5	0,50	43,80	4,5	150,3
ВА:R <sub>8</sub> MЭ <sub>2</sub> ОН	90:10	0,48	45,14	4,3	165,3
ВА:R <sub>8</sub> MЭ <sub>2</sub> ОН	85:15	0,36	46,92	4,2	182,7
ВА:R <sub>8</sub> MЭ <sub>3</sub> ОН	95:5	0,39	46,23	4,8	154,6
ВА:R <sub>8</sub> MЭ <sub>3</sub> ОН	90:10	0,29	47,12	4,5	160,3
ВА:R <sub>8</sub> MЭ <sub>3</sub> ОН	85:15	0,43	48,29	4,0	180,4
ВА:R <sub>12</sub> MЭ <sub>3</sub> ОН	95:5	0,42	45,67	5,1	145,4
ВА:R <sub>12</sub> MЭ <sub>3</sub> ОН	90:10	0,52	46,16	4,8	150,3
ВА:R <sub>12</sub> MЭ <sub>3</sub> ОН	85:15	0,47	48,19	4,7	174,2
ВА:R <sub>12</sub> MЭ <sub>2</sub> ОН	95:5	0,42	46,76	5,0	150,4
ВА:R <sub>12</sub> MЭ <sub>2</sub> ОН	90:10	0,52	49,13	4,7	155,3
ВА:R <sub>12</sub> MЭ <sub>2</sub> ОН	85:15	0,47	51,53	4,5	156,2

Примечания: Обозначения: ВА – винилацетат; R- алкильный радикал; М - остаток малеинового ангидрида; Э - этоксигруппа; С.о.- сухой остаток;  $\eta$  - вязкость  
Notes: Designations: ВА - vinyl acetate; R is an alkyl radical; M is the residue of maleic anhydride; Э is an ethoxy group; С.о.- dry residue;  $\eta$  - viscosity

При исследовании эмульсионной полимеризации винилацетата авторами [13, 14] было установлено, что доминирующее влияние на скорость полимеризации оказывает концентрация инициатора. Изучение влияния оксиэтилированного алкилфенола ОП-10 и алкилэтоксималеинатов показало, что при одинаковой массовой концентрации константа скорости распада  $K_2S_2O_8$  в водных растворах этих веществ в несколько раз выше, чем в растворе ОП-10 [15]. Изменение энергии активации также более значительно, чем в растворах ОП-10. По-видимому, здесь сказывается наличие непередельной связи  $-C=C-$ , которая может играть роль «ловушки» активных радикалов, образующихся при распаде, что уменьшает вероятность рекомбинации этих радикалов.

Введение неионогенного ПАМ приводит к повышению скорости сополимеризации. Вероятно, это объясняется тем, что молекула неионогенного ПАМ – алкилэтоксималеината располагается на границе раздела фаз таким образом, что углеводородные радикалы направлены в неполярную фазу (воздух или винилацетат), оксиэтиленовая цепочка ориентирована в водную среду, а остаток малеинового ангидрида располагается параллельно поверхности раздела фаз [12]. В этом случае двойная связь несколько раскрывается, уменьшается влияние стерического эффекта, что и дает возможность легче вступить в сополимеризацию

непредельному ПАМ с винилацетатом. Происходит перестройка малеинатной формы в фумаратную. А по данным авторов [16] в процессе сополимеризации принимает участие в основном фумаратная связь, которая в 20-60 раз активнее малеинатной.

Показано (рис.1), что с ростом количества этоксигрупп в ПАМе увеличивается скорость сополимеризации его с винилацетатом.

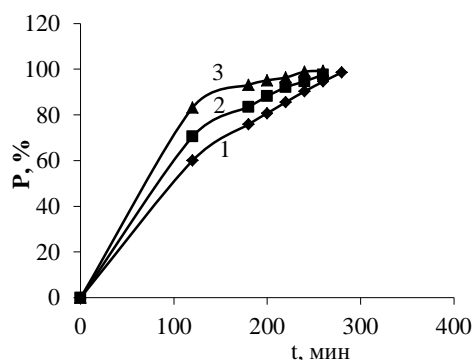


Рис. 1. Влияние количества этоксигрупп в ПАМе на процесс получения нанодисперсных систем. Соотношение ВА:ПАМ- 90:10 (масс. доли, %) 1 – ВА (100%); 2 – ВА:R<sub>12</sub>MЭ<sub>2</sub>OH; 3 – ВА:R<sub>12</sub>MЭ<sub>3</sub>OH

Fig. 1. The effect of the number of ethoxy groups in PAM on the process of obtaining nanodispersed systems. VA: PAM ratio - 90:10 (mass fraction, %) 1 – VA (100%); 2 – VA:R<sub>12</sub>MЭ<sub>2</sub>OH; 3 – VA:R<sub>12</sub>MЭ<sub>3</sub>OH

Это объясняется тем, что с увеличением этоксигрупп их форма изменяется от зигзагообразной до гусеничной. При изучении структуры цепей полиоксиэтиленов авторами [17] было установлено, что молекула полиоксиэтилена имеет зигзагообразную форму. В дальнейшем было установлено, что длина звена составляет всего 2/3 от  $3,5 \cdot 10^{-10}$  м. Это можно объяснить, приняв, что полиоксиэтиленовая цепь имеет извилистую форму (форму гусеницы). Причиной извилистой формы полиоксиэтиленовой цепи принято считать взаимное притяжение друг к другу имеющихся в цепи атомов кислорода. Под действием сил притяжения цепь стремится сократиться. При малой степени окисэтилирования эти силы недостаточно велики, чтобы привести к сокращению цепи, и цепь сокращает зигзагообразную форму. При увеличении степени окисэтилирования происходит уплотнение цепи. Атомы кислорода притягиваются соседними атомами групп  $-\text{CH}_2-$ . Из-за этого возникают напряжения, возрастающие с увеличением длины зигзагообразной цепи. Происходит изменение структуры молекулы и переход от зигзагообразной формы к извилистой. Следствием изменения структуры является уплотнение окси-

этиленовой цепи, что, вероятно, приведет к уменьшению площади проекции молекулы ПАМ на поверхность жидкости и ускорению процесса сополимеризации его с винилацетатом.

Полученные нанодисперсные системы – вязкие сметанообразные массы белого цвета. Спектрофотометрический анализ дисперсий показал, что во всех случаях происходила эмульсионная полимеризация, так как размер частиц не превышает 130 нм. Исследование нанодисперсных систем показало, что с увеличением количества вводимого ПАМ происходит уменьшение вязкости систем, повышение сухого остатка. Сухой остаток находится в пределах, определенных ГОСТ.

Таблица 2

Изменение размера наночастиц при хранении  
Table 2. Change in the size of nanoparticles at storage

Состав мономеров	Соотношение мономеров	R <sub>0</sub> , нм	R <sub>1</sub> , нм	R <sub>2</sub> , нм	R <sub>3</sub> , нм
ВА:R <sub>8</sub> MЭ <sub>2</sub> OH	95:5	102	102	102	102
	90:10	103	103	103	103
	85:15	104	104	104	101
ВА:R <sub>8</sub> MЭ <sub>3</sub> OH	95:5	118	117	118	116
	90:10	108	108	107	108
	85:15	109	109	109	109
ВА:R <sub>12</sub> MЭ <sub>2</sub> OH	95:5	110	110	113	111
	90:10	110	111	110	112
	85:15	108	108	108	109
ВА:R <sub>12</sub> MЭ <sub>3</sub> OH	95:5	105	105	103	105
	90:10	107	106	106	106
	85:15	103	104	104	105

Примечания: Обозначение: R<sub>0</sub> – сразу после синтеза; R<sub>1</sub> – спустя 1 мес; R<sub>2</sub> – спустя 3 месяца; R<sub>3</sub> – спустя 1 год  
Notes: Designation: R<sub>0</sub> - immediately after synthesis; R<sub>1</sub> - after 1 month; R<sub>2</sub> - after 3 months; R<sub>3</sub> - after 1 year

Изучение самопроизвольной коагуляции, т.е. возникновение агрегатов частиц при хранении, определение дисперсности нанодисперсных частиц осуществляли оптическим методом Геллера. Средний размер частиц в нанодисперсных системах определяли непосредственно после их получения, а также через 1-12 месяцев. Установлено, что средний размер нанодисперсных частиц для всех синтезированных образцов остается практически неизменным. Это свидетельствует об отсутствии самопроизвольной агрегации частиц при хранении нанодисперсных систем, модифицированных ПАМ, при комнатной температуре.

Устойчивость нанодисперсных систем с закрепленными на поверхности частиц ионогенными группами можно описать известной теорией устойчивости и коагуляции коллоидных систем ДЛФО; константы Гамакера, характеризующие

энергию притяжения дисперсных частиц, не изменяются существенно при использовании неионогенных ПАМ [17].

На рис. 2 показана схема строения адсорбционного слоя неионогенного эмульгатора и полярных групп, закрепленного на поверхности ПАМ. Степень защищенности поверхности полярными группами «пришитого» ПАМ можно задавать соотношением мономеров в реакционной системе.

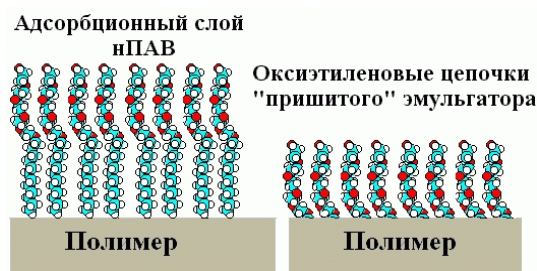


Рис. 2. Схема адсорбционного слоя неионогенного ПАВ и химически закрепленного эмульгатора - ПАМ  
Fig. 2. The scheme of adsorption layer of nonionic surfactants and chemically fixed emulsifying agent – PAM

На поверхности полимерных частиц, полученных при использовании персульфата и неионогенных эмульгаторов или ПАМ, присутствуют как ионные группы – остатки инициатора, реакции  $\text{SO}_4^{2-}$ , так и оксиэтиленовые цепочки неионогенных ПАМ. Поэтому стабилизация таких нанодисперсных систем может происходить как вследствие формирования двойного ионного слоя, так и в результате гидратации стабилизирующих молекул ПАМ.

Механизм пленкообразования из нанодисперсных систем изучен довольно детально [18]. Алкилэтоксипалималинат, вступая в химическое взаимодействие с винилацетатом, вследствие своей дифильной структуры, располагается на по-

верхности нанодисперсных частиц таким образом, что углеводородный радикал направлен во внутрь частицы, а оксиэтиленовая цепь ориентирована в водную (полярную) среду, поэтому происходит более жесткое сцепление нанодисперсных частиц при пленкообразовании, чем у чистого поливинилацетата, стабилизированного ПВС. Этим можно объяснить улучшение таких свойств пленок, как прочность при изгибе, ударе.

Использование поверхностно-активных мономеров для модификации нанодисперсных систем дает возможность исключить стадию пластификации низкомолекулярными веществами. Это приводит к сокращению материальных и энергетических затрат, увеличению срока службы изделия, так как в этом случае не происходит выпотевание пластификатора, ухудшающее качество изделия и вызывающее загрязнение окружающей среды [19, 20].

Нанодисперсные системы, модифицированные поверхностно-активными мономерами, могут применяться во всех тех областях, в которых используются системы с обычными эмульгаторами [21, 22].

## ВЫВОДЫ

Разработана методика получения нанодисперсных систем на основе винилацетата и поверхностно-активных мономеров. Установлено, что скорость процесса зависит от количества вводимого ПАМ и его природы: величины углеводородного радикала и количества этоксигрупп. Изучение свойств модифицированных нанодисперсий показало, что введение алкилэтоксипалималинатов улучшают эластичные свойства покрытий и способствует увеличению сроков эксплуатации покрытий.

*Работа поддержана грантом правительства Тульской области в сфере науки и техники.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Egret H., Dimonie V.L., Sudol E.D., Klein A., El-Aasser M.S. Emulsive grafted polymerisations of vinyl acetate with poly(vinyl alcohol) use in the capacity of the stabilizer. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. N 7. P. 1739-1747. DOI: 10.1002/app.2015.
2. Booten Karl, Levecke Bart. Surfactants Inutec and vinyl acetate emulsion polymerisation. *Spec. Chem. Mag.* 2005. N 9. P. 43-44.
3. Nomura M., Sasaki S., Xue W., Fujita K. Continuous emulsion polymerisation of vinyl acetate. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. N 11. P. 2748-2754. DOI: 10.1002/app.11255.
4. Cesteros L.C., Herrera J.R., Puig J.E., Mendizabal E., Peralta R.D., Lopez R.G. Vinyl acetate polymerisation in a microemulsion stabilised by anionic surfactant. *J. Polymer.* 2003. N 6. P. 1795-1802.

## REFERENCES

1. Egret H., Dimonie V.L., Sudol E.D., Klein A., El-Aasser M.S. Emulsive grafted polymerisations of vinyl acetate with poly(vinyl alcohol) use in the capacity of the stabilizer. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. N 7. P. 1739-1747. DOI: 10.1002/app.2015.
2. Booten Karl, Levecke Bart. Surfactants Inutec and vinyl acetate emulsion polymerisation. *Spec. Chem. Mag.* 2005. N 9. P. 43-44.
3. Nomura M., Sasaki S., Xue W., Fujita K. Continuous emulsion polymerisation of vinyl acetate. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. N 11. P. 2748-2754. DOI: 10.1002/app.11255.
4. Cesteros L.C., Herrera J.R., Puig J.E., Mendizabal E., Peralta R.D., Lopez R.G. Vinyl acetate polymerisation in a microemulsion stabilised by anionic surfactant. *J. Polymer.* 2003. N 6. P. 1795-1802.

5. **Copelli S., Derudi M., Sempere J., Serra E., Lunghi A., Pasturezzi C., Rota R.** Vinyl acetate emulsion polymerisation: optimisation of safety operating conditions of a harmful difficult process. *J. Hazardous Mater.* 2011. N 1. P. 8-17.
6. **Абрамян А.А., Балабанов В.И., Беклемышев В.И.** Основы прикладной нанотехнологии. М.: МАГИСТР-ПРЕСС, 2007. 208 с.
7. **Алоев В.З., Жирикова З.М., Тарчокова М.А.** Эффективность использования нанонаполнителей разных ти-пов в полимерных композитах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 4. С. 81-85. DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6158.
8. **Бойцова Е.Л., Леонова Л.А., Пустовалова А.А.** Допинированные азотом нанопленки диоксида титана для медицинского применения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 3. С. 54-59. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6087.
9. **Tavakalyan N.B., Farmazyan Z.M.** Free from an emulsifying agent polimeriza-tsija vinyl acetate in an aqueous medium. 38th Macromolecular IUPAC Symposium. Warsaw 2000: Book Abstr. V. 3. Warsaw. 2000. P. 1262.
10. **Родионова Р.В.** Нанодисперсные системы, модифицированные ПАМ. Сб. Известия ТулГУ. Естественные науки. Тула: Изд-во ТулГУ. 2014. Вып. 1. Ч. 2. С. 241-248.
11. **Родионова Р.В., Балашов В.А.** Синтез нанодисперсных систем на основе стирола и непредельных ПАВ. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2009. Т. 52. Вып. 6. С. 92-95.
12. **Глотова О.С., Родионова Р.В.** Нанодисперсные системы. Получение, свойства, применение. Сб. науч. трудов «Успехи в химии и химической технологии». 2016. Т. XXX. № 10 (179). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. С. 20-21. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.04.046.
13. **Писаренко Е. И., Царькова М. С., Грицкова И. А., Левитин И. Я., Сиган А.Л.** Эмульсионная полимеризация винилацетата в присутствии хелатов органомокобальта с тридентатным основанием Шиффа. *Высокомолекул. соед.* 2004. № 1. С. 24-29.
14. **Cesteros L.C., Herrera J.R., Puig J.E., Mendizabal E., Peralta R.D., Lopez R.G.** Vinyl acetate polymerisation in a microemulsion stabilised by anionic surfactant. *J. Polymer.* 2003. N 6. P. 1795-1802.
15. **Глотова О.С., Родионова Р.В.** Изучение роли поверхностно-активных мономеров на стадии инициирования в процессе получения нанодисперсных систем. Сб. науч. трудов «Успехи в химии и химической технологии». 2017. Т. XXXI. № 11 (192). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. С. 32-34.
16. **Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г., Кочнова З.А.** Химия и технология пленкообразующих веществ. М.: Химия. 1981. 448 с.
17. **Родионова Р.В., Волков В.А.** Влияние электролитов на гидратацию и устойчивость латексных частиц, модифицированных непредельными НПВ. *Коллоид. журн.* 1992. Т. 54. № 6. С. 57- 63.
18. **Родионова Р.В., Балашов В.А.** Нанодисперсные системы и их использование в производстве искусственной кожи. Сб. материалов VI Всеросс. конф. «Физико-хим. процессы в конденсационных средах и на межфазных границах». Воронеж: Изд.-полиграф. центр «Научная книга». 2012. С. 447-450.
19. **Родионова Р.В., Балашов В.А.** Нанодисперсные системы, модифицированные ПАМ и их экологичное
5. **Copelli S., Derudi M., Sempere J., Serra E., Lunghi A., Pasturezzi C., Rota R.** Vinyl acetate emulsion polymerisation: optimisation of safety operating conditions of a harmful difficult process. *J. Hazardous Mater.* 2011. N 1. P. 8-17.
6. **Abramjan A.A., Balabanov V.I, Beklemyshev V.I.** Bases applied nanotechnology. М.: MASTER-PRESS. 2007. 208 p. (in Russian).
7. **Aloyev V.Z., Zhirikova Z.M., Tarchokova M.A.** Effectiveness of use of nano fillers of different types in polymeric composites. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2020. V. 63. N 4. P. 81-85 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6158.
8. **Boytsova E.L., Leonova L.A., Pustovalova A.A.** Nitrogen-doped titanium dioxide nanofilms for medical application. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2020. V. 63. N 3. P. 54-59 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6087.
9. **Tavakalyan N.B., Farmazyan Z.M.** Free from an emulsifying agent polimeriza-tsija vinyl acetate in an aqueous medium. 38th Macromolecular IUPAC Symposium. Warsaw 2000: Book Abstr. V. 3. Warsaw. 2000. P. 1262.
10. **Rodionova R.V.** Nanodispersnyye the systems modified with PAM. Sb. *Izv. TulGU. Estestvenye Nauki.* Tula: Izd. TulGU. 2014. N 1. Pt. 2. P. 241-248 (in Russian).
11. **Rodionova R.V., Balashov V.A.** Synthesis of nanodisperse systems on the basis of styrene and nonlimiting PAV. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V. 52. N 6. P. 92-95 (in Russian).
12. **Glotova O. S., Rodionova R.V.** Nanodispersnyye of system. Reception, properties, application. Coll. of materials «Successes in chemistry and engineering chemistry». 2016. V. XXX. N 10 (179). М.: RHTU of D.I.Mendeleeva. P. 20-21 (in Russian). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.04.046.
13. **Pisarenko E.I., Tsarkova M.S., Gritskova I.A., Levitin I.Ya., Sigan A.L.** Emulsionnaja polymerisation of vinyl acetate in the presence of chelates organic cobalt with threedentatnim Schiff base. *Vysokomol. Soed.* 2004. N 1. P. 24-29 (in Russian).
14. **Cesteros L.C., Herrera J.R., Puig J.E., Mendizabal E., Peralta R.D., Lopez R.G.** Vinyl acetate polymerisation in a microemulsion stabilised by anionic surfactant. *J. Polymer.* 2003. N 6. P. 1795-1802.
15. **Glotova O.S., Rodionova R.V.** Izuchenie of a role of surface-active monomers at a stage of initiation in the course of reception nanodisperse systems. Coll.of materials «Successes in chemistry and engineering chemistry». 2017. V. XXXI. N 11 (192). М.: RHTU im. D.I. Mendeleeva. P. 32-34 (in Russian).
16. **Sorokin M.F., Shode L.G., Kochnova Z.A.** Chemistry and technology of filmogens. М.: Khimiya. 1981. 448 p. (in Russian).
17. **Rodionova R.V., Volkov V.A.** Influence of electrolytes on hydration and stability of latex particles modified by unsaturated surfactants. *Kolloid. Zhurn.* 1992. V. 54. N 6. P. 57- 63 (in Russian).
18. **Rodionova R.V., Balashov V.A.** Nanodispersnyye systems and their use in imitation leather production. Coll. of materials of VI All-Russia conf. «Fiziko - chemical processes in condensation environments and on interfaces». Voronezh: Izd.-poligraf. tsentr «Nauchnaya kniga». 2012. P. 447-450 (in Russian).
19. **Rodionova R.V, Balashov V.A.** The nanodispersnyye systems inoculated ПАМ and their harmless production. Coll. Proceedings on mat. of Internat. sci.-pract. conf. Ministry

- производство. Сб. науч. трудов по мат-лам Междунар. науч.-практ. конф. Мин. образования и науки Рос. Федерации. Тамбов: Изд-во ТРОО «Бизнес-Наука-Общество». 2013. Ч. 1. С. 111-112.
20. **Родионова Р.В., Балашов В.А.** Экологичное производство нанодисперсных систем, модифицированных ПАМ. Тульский экологический бюллетень. Тула: Гриф и К. 2012. С. 74-78.
  21. **Родионова Р.В.** Использование нанодисперсных систем в некоторых областях деятельности человека. Сб. матер. X Междунар. научно-практ. конф. «Нанотехнологии – производству 2014». 2014. С.36.
  22. **Родионова Р.В., Волков В.А., Балашов В.А.** Нанодисперсные системы, модифицированные ПАМ, в качестве аппретирующих добавок. Сб. тез. докл. Междунар. науч.-технич. конф. «Нано-, Био, информационные технологии в текстильной и легкой промышленности». Иваново: ИГХТУ. 2011. С. 98.
- of science and education of Russian Federations. Tambov: Izdvo TROO “Biznes-Nauka-Obshchestvo”. 2013. Pt. 1. P. 111-112 (in Russian).
20. **Rodionova R.V., Balashov V.A.** Harmless production of nanodisperse systems modified with PAM. Tula Ecological Bulletin. Tula.: Grif i K. 2012. P. 74-78 (in Russian).
  21. **Rodionova R.V.** The use of nanodispersed systems in some areas of human activity. Coll. of materials of X International sci.-pract. conf. «Nanotechnologies - to production 2014». 2014. P. 36 (in Russian).
  22. **Rodionova R.V., Volkov V.A., Balashov V.A.** The nanodispersnye systems modified with PAM, as finishing agents. Coll. of presentations. International scientific and technical conf. «Nano - Bio, an information technology in textile and light industry». Ivanovo: ISUCT. 2011. P. 98 (in Russian).

*Поступила в редакцию 03.06.2019  
Принята к опубликованию 10.06.2020*

*Received 03.06.2019  
Accepted 10.06.2020*