

Nano Letters, American Chemical Society. – 2002. – V.2. – №12. – P.1403–1407. 4. Self assembly- Ed. Brian H. Robinson. – Amsterdam:IOS Press. – 2002. – 197 p. 5. Voronov A. Kohut S. Vasylyev W. Peukert. Mechanism of silver ion reduction in concentrated solutions of amphiphilic invertible polyesters in non-polar solvent at room temperature // Langmuir. – 2008. – Vol. 24(21). – P 12587–12594. 6. Кудіна О.О., Будішевська О.Г., Воронов А.С., Козут А.М., Воронов С.А. Амфифільні гребінчаті кополімери малеїнового ангідриду як нанореактори для синтезу наночастинок срібла // Доповіді НАН України. – 2010. – № 7. – С.120–125. 7. Органические растворители / Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддис Д. и др. – М.: Иностранная литература. – 1976. – 541 с. 8. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1978. – 416 с. 9. Н.Б. Перевоицкова, Ю.А. Азиатцева Количественное определение поверхностно-активных веществ различной природы в водных растворах // Вестник Удмуртского университета. Физика. Химия. – 2010. – Вып. 2. – С. 54–65. 10. Ганеев А., Ряснянский А.И., Камалов Ш.Р., Кодиров М.К., Усманов Т. Нелинейно-оптические параметры коллоидного серебра на различных этапах его агрегации // Журнал технической физики. – 2002. – Т.72. – Вып.7. – С. 95–99. 11. Карпов С.В. Оптические и нелинейно-оптические свойства ансамблей металлических наночастиц и органических молекул с делокализованными электронами: дис. ...д-р физ.-мат. наук: 01.04.05. – Красноярск, 2003. – 286 с. 12. Морис Ф., Мени Л., Тиксье Р. Микроанализ и растровая электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1985. – 408 с.

УДК 544.23.057; 544.25.057; 544.77.051; 678.6/7

А.І. Попадюк, Н.Ю.Соломко, С.М. Варваренко, А.С. Воронов, О.Г. Будішевська, С.А. Воронов
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

КОВАЛЕНТНО ЗШИТІ КОЛОЇДОСОМИ ТА ПІКЕРІНГ-ЕМУЛЬСІЇ НА ОСНОВІ ПЕРОКСИДОВАНИХ ПІКЕРІНГ-СТАБІЛІЗАТОРІВ

© Попадюк А.І., Соломко Н.Ю., Варваренко С.М., Воронов А.С., Будішевська О.Г.,
Воронов С.А., 2012

Пероксидовані полістирольні латексні частинки, які містять ковалентно прищеплений шар емульгатора-ініціатора солі полі(5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ін-альт-малеїнової кислоти), використано як пікерінг-стабілізатори для одержання пероксидованих пікерінг-емульсій олія-вода, на основі яких радикальною кополімеризацією сформовано ковалентнозшиті колоїдосоми. Досліджено залежності стабільності пікерінг-емульсії від рН дисперсійного водного середовища та структури колоїдосом від умов синтезу.

Ключові слова: пероксидовані пікерінг-стабілізатори, пероксидовані пікерінг-емульсії, колоїдосоми.

Peroxidized polystyrene latex, that exhibit covalently grafted surface layer of poly(5-tert-butylperoxy-5-methyl-1-hexane-3-in-alt-maleic acid) inicator-surfactant, was employed as Pickering-stabilizer to form oil-in-water peroxidized Pickering-emulsions. On the latter basis, covalently-grafted colloidosomes were obtained by the means of free-radical copolymerization. Stability of formed Pickering-emulsions was determined as a function of pH. Colloidosome structure studies were carried for different initial synthesis compositions.

Key words: peroxidized Pickering-stabilizers, peroxidized Pickering-emulsions, colloidosomes.

Вступ

Постановка проблеми та аналіз останніх публікацій. Розвиток методів одержання різноманітних колоїдних систем особливо важливий для створення сучасних матеріалів та техно-

логії, зокрема у медицині, сільському господарстві, харчовій промисловості тощо. Існує велика кількість методів одержання суспензій з частинками різного розміру, структури та властивостей. Зокрема, особливий інтерес викликають колоїдосомні структури, які можна використати для інкапсуляції, транспортування та контрольованої доставки ліків, ароматизаторів, пестицидів та застосувати для створення багатьох нових видів композитних матеріалів тощо [1]. Такі колоїдосоми утворюються унаслідок самовпорядкування субмікронних колоїдних частинок полімерної або мінеральної природи на межі розділу фаз олія-вода, утворюючи мікрокапсули – колоїдосоми [2]. Вперше результати досліджень поведінки дрібнодисперсних твердих частинок на межі розділу фаз олія-вода описав Піккерінг та Рамсден [3, 4]. Велев запропонував механізм самовпорядкування колоїдних частинок на міжфазі олія-вода з утворенням емульсій [5, 6]. які отримали назву “пікерінг-емульсії”.

Метою роботи є створення і розвиток нового підходу до формування ковалентнозшитих колоїдосом, який полягає у: і) створенні пероксидованих пікерінг-емульсій, стабілізованих за допомогою пероксидованих латексних частинок, як реакційноздатних блоків, що локалізуються на міжфазній поверхні і стабілізують пероксидовану пікерінг-емульсію типу олія-вода; ii) формуванні ковалентнозшитих колоїдосом за рахунок кополімеризації з участю пероксидних груп стабілізуючих латексних частинок на міжфазній поверхні.

Експериментальна частина

Матеріали. Стирол (Ст) (Aldrich), бутилакрилат (БА) (Aldrich) перед використанням очищали вакуумною перегонкою. Дивінілбензол (ДВБ) (Aldrich), динітрил-азо-біс-ізомасляну кислоту (ДАК) (Aldrich), гексадекан (Aldrich) використовували без очищення. Кополімер полі(5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ін-альт-малеїновий ангідрид) (ВЕП-МА) синтезували методикою [7] з такими характеристиками: ВЕП/МА=[54,9/45,1]; $[O_{\text{акт}}]=4,3\%$; $MM_n=5,20 \cdot 10^3$ г/моль; $MM_w=5,56 \cdot 10^3$ г/моль. Поліініціатор-емульгатор сіль полі(5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ін-альт-малеїнова кислота) (ВЕП-МК-Na) одержували гідролізом ВЕП-МА у водному середовищі з рН 9-10.

Синтез пероксидованих латексних частинок здійснювали емульсійною полімеризацією Ст у присутності поліініціатора-емульгатора ВЕП-МК-Na з концентрацією 0,67; 0,89 та 1,11 мас. %, із співвідношенням водної і олеофаз 9:1 без використання інших коемульгаторів та ініціаторів при рН 10 [8,9]. Водну та олеофазу завантажували у реактор, барботували аргон протягом 10 хв та термостатували за температури 353 К, інтенсивно перемішуючи (700 об/хв). Полімеризацію проводили до конверсії мономера 97–99 %. Конверсію мономера контролювали гравіметрично. Середній діаметр латексних частинок визначали на приладі NICOMP 380 DLS zetasizer. Одержані пероксидовані латекси використовували для стабілізації пікерінг-емульсій.

Вимірювання ζ -потенціалу полістирольних латексних частинок та дослідження залежності ζ -потенціалу від значення рН середовища проводили за допомогою приладу Malvern Zetasizer Nano-Z у кюветах при 25°C. Зразки для досліджень готували розведенням латексу розчином калій хлориду (до 2 мл 10^{-3} М розчину КСІ додавали 2,5 мкл полістирольного латексу) та доводили значення рН 0,1 н розчином хлоридної кислоти до 7,0; 6,2; 5,5; 4,5; 4,0; 3,0.

Очищення латексного полістиролу. Пероксидовані полістирольні латекси руйнували багаторазовим заморожуванням-відтаюванням за температури 255К. Неприщеплений поліініціатор-емульгатор ВЕП-МК видаляли екстрагуванням водою.

Вміст ВЕП у складі кополімеру ВЕП-МА, ВЕП-МК та пероксидованому латексному полістиролі (пСт-ВЕП-МК-Na) визначали термогравіметричним методом та газорідинною хроматографією.

Термогравіметричний метод. Вміст ланок ВЕП у ланцюгах ВЕП-МА, прищеплених до латексного полістиролу, оцінювали за кривою ТГ [10].

Газорідинна хроматографія (ГРХ). Вміст ланок ВЕП у складі кополімерів ВЕП-МА та полімері пСт-ВЕП-МК-На встановлювали за кількістю продуктів повного розкладу ланок ВЕП методом ГР хроматографії [11,12].

Формування пероксидованої пікерінг-емульсії. Водну та олеофази перемішували на диспергаторі «Аггоу 6000» при 6000 об/хв у пульсуючому режимі (1 хв перемішування + 30 с пауза) протягом 8,5 хв. Як олеофазу (дисперсну фазу) використовували розчин Ст та/чи БА (мономери), ДВБ (зшивач) у гексадекані (розчинник) за різних співвідношень мономер/зшивач/розчинник. Концентрація ініціатора ДАК в олеофазі становила 1,0÷3,0 %. Співвідношення водної та олеофаз 9:1. Як водне дисперсійне середовище використовували розведений полістирольний латекс з пероксидованою поверхнею частинок, із сухим залишком 0,36 мас. % та рН 4,0 ÷ 5,0.

Формування колоїдосом. Отриману пероксидовану пікерінг-емульсію переносили у реактор, барботувал аргон протягом 10 хв та термостатували за 353К 1,5–4 год, залежно від складу олеофазу.

Стабільність пікерінг-емульсії оцінювали як частку об'єму (%) дисперсної олеофазу від загального об'єму олеофазу, який не розшарувався за кімнатної температури протягом 15 хв після завершення перемішування.

Сканувальна електронна мікроскопія латексних частинок та колоїдосом. СЕМ дослідження латексних частинок та колоїдосом проводили на приладі РЕМ 106И Selmi з камерою високого вакууму. Зразки колоїдосом багаторазово промивали ацетоном від залишків гексадекану, поміщали на відновлені алюмінієві підкладки, висушували за кімнатної температури та покривали тонким шаром міді у вакуумі. Латекс розводили водою у 10^3 разів, поміщали на відновлені алюмінієві підкладки, висушували за кімнатної температури та покривали тонким шаром міді у вакуумі.

Результати та обговорення

Радикальною емульсійною полімеризацією Ст у присутності поліініціатора-емульгатора ВЕП-МК одержано пероксидований полістирольний латекс, частинки якого використано надалі для стабілізації пікерінг-емульсії.

Поліініціатор-емульгатор альтернатний кополімер ВЕП-МК-На утворюється в результаті лужного гідролізу ланок МА у макромолекулах ВЕП-МА (рис.1). Унаслідок гідролізу макромолекула ВЕП-МК-На набуває властивостей аніонактивного поліелектроліту через утворення карбоксилатних груп (COO^-).

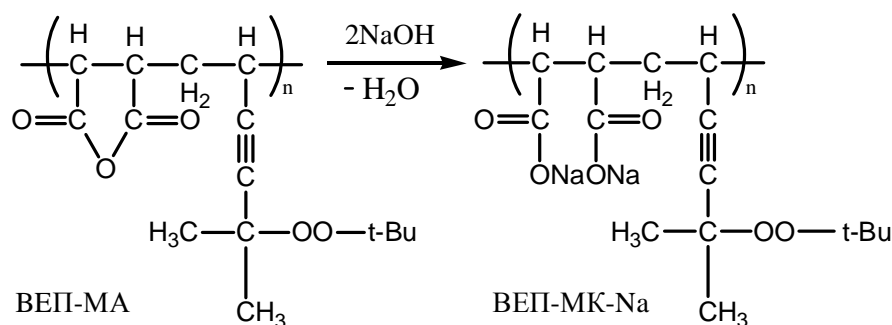


Рис. 1. Утворення водорозчинного поліініціатора-емульгатора солі ВЕП-МК через гідроліз альтернатного кополімеру ВЕП-МА

Біфільна структура макромолекул ВЕП-МК-На, а саме присутність гідрофільних ланок солі МК та гідрофобних ланок ВЕП, забезпечує електростатичну та стеричну стабілізацію полімерно-мономерних частинок під час емульсійної полімеризації стиролу [9, 13, 14]. Разом з тим, в результаті термолізу пероксидних фрагментів ВЕП утворюються макро- і низькомолекулярні радикали, які ініціюють радикальні реакції полімеризації [15–17]. Унаслідок рекомбінації макрорадикалів ВЕП-МК-На та полістирольних макрорадикалів відбувається «прищеплення до» поверхні ПМЧ ланцюгів солі ВЕП-МК і формується ковалентно прищеплений до поверхні

полістирольної частинки пероксидовмісний стабілізуючий шар ВЕП-МК-На [13]. У результаті емульсійної полімеризації одержано латексні полістирольні частинки з пероксидованою поверхнею, з вузьким розподілом за розмірами (рис. 2, табл. 1).

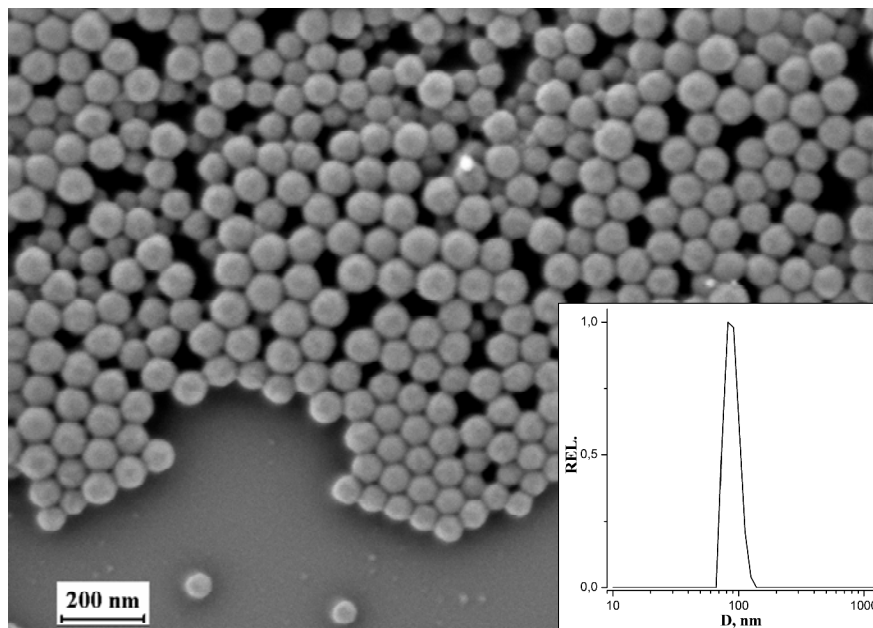


Рис.2. Сканувальна електронна мікроскопія та результати динамічного світлорозсіювання зразка полістирольного латексу пСт-ВЕП-МК-На-1

Хроматографічним та термогравіметричним аналізом встановлено, що латексний полістирол пСт-ВЕП-МК-На містить пероксидні групи фрагментів ВЕП у складі ланцюгів солі ВЕП-МК, які прищеплюються ковалентно до поверхні латексних частинок під час емульсійної полімеризації Ст.

Таблиця 1

Умови синтезу латексу та характеристика пероксидованих латексних частинок пСт-ВЕП-МК-На

Зразок латексу	Умови синтезу			Властивості латексних частинок	
	ВЕП-МК-На, мас.% від Ст	T, °C	Конверсія, %	D, нм (±%)	Вміст ВЕП у пСт-ВЕП-МК-На, мас.%
пСт-ВЕП-МК-На-1	10	80	99	89,6 (14)	1,7
пСт-ВЕП-МК-На-2	8	80	98	92,8 (13)	2,8
пСт-ВЕП-МК-На-3	6	80	99	94,1 (14)	2,6

Одержаний латекс з пероксидованими наночастинками пСт-ВЕП-МК-На-1 використано для створення пероксидованої пікерінг-емульсії типу о/в. Під час формування пікерінг-емульсії латексні частинки пСт-ВЕП-МК-На, як пікерінг-стабілізатор, адсорбуються на міжфазній поверхні гетерогенної системи олія-вода та понижують міжфазну енергію і, отже, капсулюють краплинки дисперсної олеофази у водному середовищі, створюючи щільний шар латексних пероксидованих частинок на поверхні краплинок олеофази.

Наявність на поверхні латексних частинок карбоксильних груп пікерінг-стабілізатора зумовлює залежність їх електростеричної стабільності від рН водного середовища. Отже, з одного боку, очевидно, що збільшення рН середовища супроводжується зростанням ступеня дисоціації та іонізації COO^- груп у ланцюгах прищепленого ВЕП-МК-На. Разом з тим, зростає ζ -потенціал частинок, гідратація прищеплених ланцюгів ВЕП-МК та взаємне відштовхування однойменно заряджених фрагментів і, як наслідок, – електростерична стабільність пікерінг-стабілізатора у дисперсійному водному середовищі і його сумісність з ним (рис. 3).

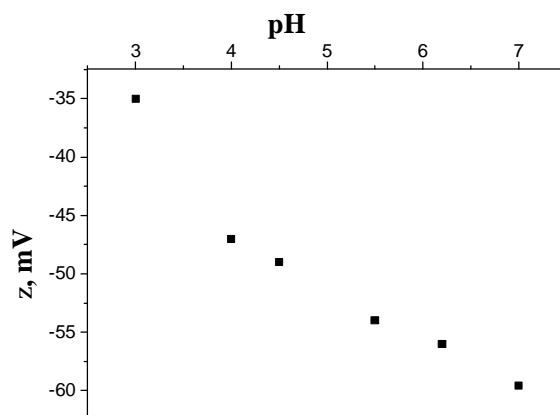


Рис.3. Залежність ζ -потенціалу пероксидованих полістирольних латексних частинок пСт-ВЕП-МК-На-1 від рН середовища

З іншого боку, зменшення рН водного середовища сприяє, відповідно, зменшенню іонізації карбоксилатних груп на поверхні латексних частинок та зменшенню їх ζ -потенціалу. Зростає гідрофобність поверхні частинок – пікерінг-стабілізатора та його сумісність з олеофазою під час формування пікерінг-емульсії типу о/в. Це зумовлює краще адсорбування латексних частинок пікерінг-стабілізатора на міжфазній поверхні олія-вода та їх занурення в олеофазу.

Отже, величина рН визначає співвідношення гідрофобність/гідрофільність поверхні латексних частинок пСт-ВЕП-МК-На як пікерінг-стабілізатора, і, як наслідок, його ефективність при формуванні пікерінг-емульсії типу о/в, її стабільність до коалесценції, щільність адсорбування пікерінг-стабілізатора. З цих міркувань слід очікувати екстремальної залежності стабільності пікерінг-емульсії типу о/в від рН з оптимальними значеннями рН дисперсійного водного середовища для певних умов одержання пікерінг-емульсії.

Пероксидовані пікерінг-емульсії формували з використанням полістирольних латексів за рН 7; 5,5; 4,5; 4,0; 3,0 (рис. 3) та досліджували залежність агрегативної стабільності пероксидованої пікерінг-емульсії від рН водної фази.

Встановлено, що стабільна пероксидована пікерінг-емульсія утворюється у разі використання латексу пСт-ВЕП-МК-На-1 як пікерінг-стабілізатора при рН в межах від 5,0 до 4,0 (рис. 4). В цих випадках не відбувалось відшарування дисперсної фази, а пікерінг-емульсія була стійка до коалесценції.

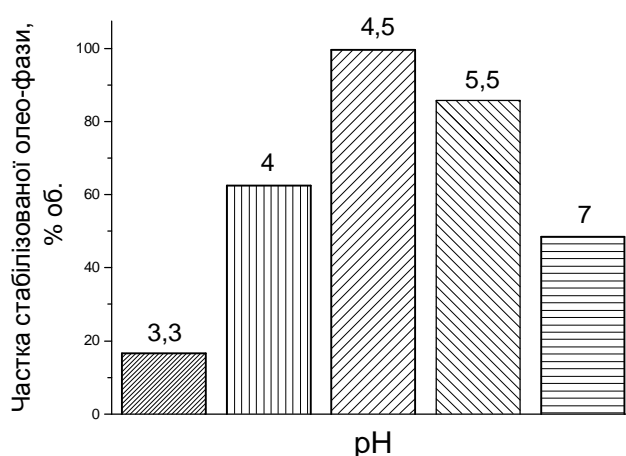


Рис.4. Агрегативна стабільність пероксидованої пікерінг-емульсії залежно від рН дисперсійного середовища

Особливістю запропонованого в цій роботі підходу до формування колоїдосом є використання пікерінг-стабілізатора з пероксидованою поверхнею. Присутність пероксидних груп на

поверхні латексних частинок пСт-ВЕР-МК-На дає їм змогу брати участь в ініціюванні радикальних реакцій полімеризації і формуванні полімерних стінок колоїдосом, ковалентно закріплюючись в ній. Як «темплат» використовували олеофазу з різним співвідношенням Ст та/або БА і ДВБ у гексадекані (табл. 2), вміст гексадекану варіювали в межах 34÷56 мас. % від «темплату», концентрація ДАК 8 мол. % від мономера. Концентрація латексних частинок пСт-ВЕР-МК-1 у водному середовищі постійна в усіх дослідах. Формування колоїдосом здійснювали кополімеризацією Ст та/або БА зі зшивачем ДВБ з одночасним ініціюванням як в об'ємі «темплату», так і від поверхні латексних частинок. Полімеризація в об'ємі «темплату» була ініційована ДАК. Утворені кополімери нерозчинні у гексадекані, і унаслідок цього макромолекули кополімеру локалізуються на межі розділу фаз та беруть участь у формуванні полімерної стінки колоїдосом.

Таблиця 2

Склад олеофазу при формуванні колоїдосом та їх характеристика

Маркування зразка	Концентрація комономерів, $C_{\text{мон-ру}}$, моль/л			Загальна концентрація комономерів, $\Sigma C_{\text{мон-рів}}$, моль/л	$C_{\text{гексадекану}}$, моль/л	$D_{\text{колоїдосом}}$, мкм
	$C_{\text{Ст}}$	$C_{\text{БА}}$	$C_{\text{ДВБ}}$			
п(Ст-БА)-1	1,30	0,70	2,00	4,0	1,66	4÷20
пБА-2	-	2,00	2,00	4,0	1,47	5÷30
пБА-3	-	1,50	1,50	3,0	1,96	10÷35
пСт-4	3,00	-	1,00	4,0	1,76	1,7÷6
пСт-5	2,00	-	2,00	4,0	1,67	6÷18
пСт-6	2,25	-	0,75	3,0	2,18	1÷3

Своєю чергою, пероксидні групи, локалізовані на поверхні полімерних частинок пікерінг-стабілізатора, під час термолізу генерують вільні радикали. Низькомолекулярні радикали та макро-радикали, прищеплені до поверхні пікерінг-стабілізатора, беруть участь у реакціях ініціювання, передачі ланцюга та рекомбінації, в результаті яких полімерні наночастинки пСт-ВЕР-МК-На-1 ковалентно закріплюються у стінках колоїдосом.

Діаметр синтезованих колоїдосом, визначений дослідженнями СЕМ, варіює від 1,3 мкм до 35 мкм залежно від складу реакційного середовища (олеофазу). На рис. 5, а наведено СЕМ зображення зразка колоїдосом п(Ст-БА)-1 (табл. 2). Очевидно, що полідисперсний характер розміру колоїдосом (рис. 5, а) залежить від процесу диспергування під час формування пікерінг-емульсії, що також зазначили автори [18].

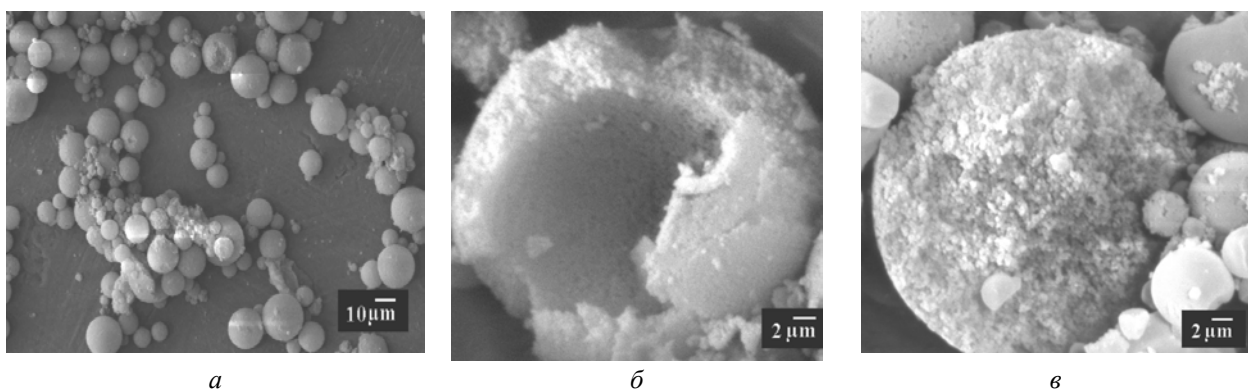


Рис. 5. СЕМ зображення колоїдосом, синтезованих з використанням пероксидованих латексних частинок: а, б – зразок полі(Ст)-4; в – полі(Ст-БА)-1

Видно, що синтезовані колоїдосоми мають порожнину (рис. 5, б). Результати експериментів свідчать, що товщина стінки колоїдосом залежить від умов синтезу, а саме від співвідношення мономера та зшивального агента, причому зі зростанням вмісту ДВБ спостерігається збільшення

товщини стінки. Використання зшивача ДВБ призводить до утворення тривимірного ковалентно-зшитого кополімеру губчастої природи. При зростанні вмісту БА і ДВБ у мономерній суміші спостерігалось заповнення губчастим кополімером усієї порожнини колоїдосоми (рис. 5, в). Також помічено, що зі зменшенням вмісту мономерів у «темплаті» спостерігається наявність зламаних (або не до кінця сформованих) колоїдосом і утворення недостатньо міцної або структурованої стінки.

Висновки

З використанням пероксидованих полістирольних латексів як пікерінг-стабілізаторів, одержаних емульсійною полімеризацією стиролу в присутності солі полініціатора-емульгатора полі(5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ін-альт-ко-малеїнова кислоти), вперше отримано стабільні пероксидовані пікерінг-емульсії типу олія-вода. На їх основі сформовані порожнисті та губчасті полі(стирол-ко-бутилакрилат-ко-дивінілбензолні) колоїдосоми з ковалентно закріпленими полімерними частинками пікерінг-стабілізатора у товщі стінок. Встановлено, що залежність стабільності пікерінг-емульсій від рН дисперсійного водного середовища має екстремальний характер і максимальна при рН 4,5, а структура синтезованих колоїдосом залежить від співвідношення комономерів та зшивача дивінілбензолу.

1. Rossier-Miranda F.J., Schroen C.G.P.H., Boom R.M. *Colloidosomes: Versatile microcapsules in perspective // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects.* – № 343. – 2009. – P.43–49. 2. Dinsmore A.D., Hsu M.F., Nikolaidis M.G., Marquez M., Bausch A.R., Weitz D.A. *Colloidosomes: selectively permeable capsules composed of colloidal particles // Science.* – 2002. – № 298. – P. 1006–1009. 3. Pickering S.U. *Emulsions // J. Chem. Soc., Trans.* – 1907. – № 91. – P. 2001–2021. 4. Ramsden W., *Proc. R. Soc. London,* – 1903. – 72. – P.156–164. 5. Velev O.D., Furusawa K., Nagayama K. *Assembly of Latex Particles by Using Emulsion Droplets as Templates. 1. Microstructured Hollow Spheres // Langmuir* – 1996. – № 12, – P. 2374–2384. 6. Velev O.D., Furusawa K., Nagayama K. *Assembly of latex particles by using emulsion droplets as templates. 2. Ball-like and composite aggregates // Langmuir.* – 1996. – № 12. – P. 2385–2391. 7. А.с. 454217 СССР, МКИ С08 f23/00. *Способ получения сополимеров / С.А. Воронов, В.А.Пучин, В.С. Токарев, Ю.А. Ластухин (СССР).* – № 1960773/23-5; Заявл. 18.09.73; Опубл. 25.12.74, Бюл. № 47. – 4 с. 8. Voronov S., Tokarev V., Datsyuk V., Kozar M. *Peroxidation of the interface of colloidal systems as new possibilities for design of compounds // Progr.Colloid. Polym. Sci.* – 1996. – V.101: P. 189–193. 9. Adler H.-J., Pich A., Henke A., Puschke C., Voronov S. *New Core-Shell Dispersions with Reactive Groups // Polymer Colloids. Science and Technology of Latex Systems.* – ACS. – 2002.– V.801.– P.276–292. 10. Соломко Н.Ю., Будішевська О.Г., Воронов С.А. *Пероксидовмісні полімерні модифікатори латексних частинок на основі хітозану // Вопросы химии и химической технологии.* – 2008. – № 5. – С.48–53. 11. Васильев В.П. *Идентификация продуктов термического распада пероксидного мономера ВЕП / В. П. Васильев, Н.Ю. Кузьмина, Т.А. Ткачук // Весн. Львов. политехн. ин-та. Химия, технология веществ и их применение.* – Львов, 1987. – С. 39–40. 12. Микуша О. *Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам.* – М.: Мир, 1982. – 381 с. 13. Дацюк В., Токарев В., Воронов С., Троценко С., Піх А. *Електростатична стабілізація полімерних дисперсій поліпероксидними емульгаторами // ДАН України.* – 1998. – № 6. – С. 145–149. 14. Курганский В.С., Пучин В.А., Воронов С.А., Токарев В.С. *Коллоидно-химические свойства водорастворимых полипероксидов на основе малеинового ангидрида // Коллоид. ж.* – 1983. – Т. 45. – № 4. – С. 773–776. 15. Voronov S., Tokarev V., Datsyuk V., Kozar M. *Peroxidation of the interface of colloidal systems as new possibilities for design of compounds // Progr.Colloid. Polym. Sci.* – 1996. – V.101. – P.189–193. 16. Tokarev V.S., Voronov S.A., Adler H., Datsyuk V.V., Pich A.Z., Shevchuk O.M. *Application of peroxide macroinitiators in core-shell technology for the coating improvement // Macromol. Symp.* – 2002. – V. 187. – P. 155–164. 17. Voronov S., Tokarev V., Datsyuk V. *Peroxidierung der Grenzflächen Kolloidaler Systeme – neue Möglichkeiten zu Darstellung von Polymeremulsionen // Thesis of Hauptversammlung der Kolloid – Gesellschaft, Dresden.* – 1995. – P.47. 18. Chen T., Colver P.J., Bon S.A.F., *Organic-Inorganic Hybrid Hollow Spheres Prepared from TiO₂-Stabilized Pickering Emulsion Polymerization // Adv. Mater.* – 2007. – № 19. – P. 2286–2289.