

УДК 541.64.539.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕЖФАЗНОГО АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ ЛЕНГМЮРА

© 2001 г. С. Б. Марченко*, А. А. Жданов***, И. А. Грицкова*,
С. Ю. Зайцев**

*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

**Московская академия ветеринарной медицины и биотехнологии
109472 Москва, ул. Ак. Скрябина, 23

***Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 21.12.1999 г.
Принята в печать 06.09.2000 г.

Исследованы смешанные монослои, состоящие из α -(карбоксиэтил)- ω -(триметилсилокси)полидиметилсилоксана (ПДС), стирола, полистирола, алкилсульфоната натрия (Е-30) в различных комбинациях, моделирующих межфазный адсорбционный слой латексных частиц. Изменение состава монослоев сопровождается изменениями в их качественных и количественных характеристиках (увеличение и уменьшение площадей приходящихся на молекулу ПДС, отсутствие плато перехода между жидкостянутым и жидкоконденсированным состояниями монослоя). Полученные результаты позволили объяснить наблюдаемую экстремальную зависимость скорости полимеризации от соотношения компонентов ПАВ и показать, что только при определенном соотношении ПДС и Е-30 реализуется их совместный вклад в обеспечение устойчивости межфазного адсорбционного слоя полимерно-мономерных частиц.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема синтеза функциональных полимерных суспензий с разным диаметром частиц и узким распределением по размерам продолжает быть актуальной, поскольку они находят широкое применение в биотехнологии [1–3].

Одним из способов их получения является гетерофазная полимеризация стирола, инициированная персульфатом калия, в присутствии кремнийорганического ПАВ – α -(карбоксиэтил)- ω -(триметилсилокси)полидиметилсилоксана (ПДС) [4, 5]. Полимерные суспензии характеризуются узким распределением частиц по размерам, устойчивостью при синтезе, хранении и при иммобилизации биолигандов путем ковалентного связывания их функциональных групп с карбоксильными группами ПДС, ориентированных на поверхности полимерных

частиц [6]. Средние диаметры частиц составляли 0.4–1.0 мкм.

Полистирольные суспензии с меньшим диаметром частиц и узким распределением по размерам были получены при полимеризации стирола в тех же условиях, но в присутствии смеси ПДС с анионактивным ПАВ – алкилсульфонатом натрия Е-30. При этом было показано существенное влияние массового соотношения между этими ПАВ на диаметр частиц, их распределение по размерам и устойчивость суспензии.

Было высказано предположение, что обнаруженная зависимость связана с особенностями формирования межфазного адсорбционного слоя частиц, который определяет их стабильность в процессе полимеризации, а именно, с различными способами ориентации молекул стабилизаторов на межфазной границе. Особенностью смеси ПАВ, используемой в указанном случае, является то,

E-mail: swmarch@hotmail.com (Марченко Светлана Борисовна).

что один из компонентов смеси (ПДС) не растворим в воде и не совместим с образующимся ПС, а другой (Е-30) является типичным водорастворимым ПАВ, широко используемым при эмульсионной полимеризации. Таким образом, на межфазной границе они ориентируются из разных фаз эмульсии. Изучение взаимного влияния указанных ПАВ при формировании адсорбционных слоев проводили в модельных условиях на границе раздела вода–воздух методом Ленгмюра, который широко используют для изучения кремний-органических полимеров различного строения, образующих устойчивые монослои на этой же границе [7, 8].

Модельные условия, выбранные для исследований, должны быть близкими к наблюдаемым при формировании межфазных адсорбционных слоев на поверхности полимерно-мономерных частиц, образующихся при инициировании полимеризации мономеров в эмульсии.

Цель настоящей работы состояла в изучении взаимного влияния компонентов полимеризационной смеси (ПДС, стирол, ПС, Е-30) и особенностей ориентации молекул стабилизаторов при формировании межфазных адсорбционных слоев на границе раздела вода–воздух.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол – технический продукт, очищали от стабилизатора 5%-ным водным раствором едкого натра, промывали водой до нейтральной реакции, сушили прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме. Использовали фракцию, кипящую при 41°C (1.33 кПа), $d_4^{20} = 0.906 \text{ г}/\text{см}^3$.

Условия синтеза ПС: безэмульгаторная полимеризация, соотношение фаз мономер : вода – 1 : 9, температура 80°C; в качестве инициатора использовали персульфат калия, концентрация 3.36×10^{-2} моль/л (1 мас. % в расчете на стирол).

Алкилсульфонат натрия (торговая марка Е-30) синтезировали на фирме “Luena-Werke” (Германия). Он является смесью линейных алкансульфонатов общей формулы RSO_3Na , где R соответствует остатку углеводорода средней длины цепи примерно C_{15} (C_{12} – C_{18}). Средняя молекулярная масса равна ~310.

ПДС общей формулы $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{[O-Si}(\text{CH}_3)_2-\text{]}_n-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ($n = 8$) синтезирован в ИНЭОС РАН [9], имеет $n_d^{20} = 1.1405$ и вязкость $\eta_d^{25} = 35 \text{ сП}$.

Исследование монослоев проводили на плечевых весах фирмы NIMA-NFT (ФРГ – Англия), оборудованных устройством для измерения поверхностного давления, столом для гашения вибрации регулятором уровня воды.

Условия формирования смешанных монослоев во всех случаях были одинаковые. Растворы наносили на максимально возможную для установки NIMA-NFT площадь поверхности субфазы при нулевом начальном давлении. Температуру и pH субфазы также не меняли. Для обнаружения влияния различных компонентов на поведение молекулы ПДС на границе раздела фаз вода–воздух шкалу площади задавали для всех смесей как для молекулы чистого ПДС. В качестве рабочей подложки использовали дистиллированную воду. При измерении кинетики деформации пленок скорость сжатия барьера была постоянна и равна 70 см/мин. До начала измерения поверхность с монослоем выдерживали в течение 15 мин для испарения растворителя.

Монослои формировали следующим образом.

Система 1

Нанесение на водную поверхность раствора ПДС и стирола в хлороформе. Определенное количество ПДС, соответствующее концентрациям 1–10 мас. % в расчете на стирол, растворяли в растворе стирола в хлороформе (концентрация стирола 7 мг/мл). После выстаивания в течение 30 мин раствор наносили при помощи микрошипца объемом 250 мкл на поверхность воды.

Система 2

Нанесение на водную поверхность раствора ПДС и ПС в хлороформе. 1 мл раствора ПДС в хлороформе (концентрация от 1 до 6 мас. % в расчете на хлороформ) соединяли с 1 мл раствора ПС в хлороформе (концентрация 1.6 мг/мл). Нанесение раствора на поверхность воды осуществляли при помощи микрошипца объемом 5 мкл.

Система 3

Нанесение на водную поверхность двухкомпонентных растворов ПС и Е-30 (3-1), стирола и Е-30 (3-2) и ПДС и Е-30 (3-3).

3-1. 1 мл раствора ПС в хлороформе (концентрация 1.6 мг/мл) соединяли с 1 мл 1%-ного раствора Е-30 в CCl_4 .

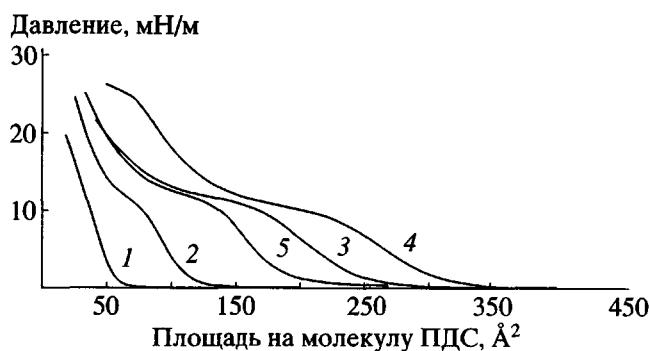


Рис. 1. Изотермы сжатия смешанных монослоев состава ПДС-стирол при концентрации ПДС в хлороформе в расчете на стирол: 1 (1), 4 (2), 6 (3) и 10 мас. % (4); 5 – индивидуальный ПДС.

3-2. 1 мл раствора стирола в хлороформе (концентрация 7 мг/мл) соединяли 1 мл 1%-ного раствора Е-30 в CCl_4 .

3-3. 1 мл раствора ПДС в хлороформе (концентрация 1 мас. % в расчете на хлороформ) соединяли с 1 мл 1%-ного раствора Е-30 в CCl_4 . Растворы на поверхность воды наносили при помощи микрошприца объемом 50 мкл.

Система 4

Нанесение на водную поверхность трехкомпонентного раствора, включающего ПДС, стирол и Е-30 (концентрация 1 мас. % в расчете на CCl_4). 1 мл раствора ПДС, описанного в системе 1 соединяли с 1 мл 1%-ного раствора Е-30 в метаноле.

Система 5

Нанесение четырехкомпонентного раствора, включающего ПДС, стирол, ПС, Е-30 (1 мас. % в расчете на CCl_4).

5-1. Определенное количество ПДС, соответствующее концентрациям 1–10 мас. % в расчете на стирол, растворяли в растворе следующего состава: 0.0391 г стирола и 0.1829 г полистирола, растворенные в 25 мл хлороформа.

5-2. Готовили 1%-ный раствор Е-30 в четыреххлористом углероде и обрабатывали ультразвуком до полного растворения алкилсульфоната.

5.3. Соединяли по 1 мл растворов 5-1 и 5-2 и полученные смеси наносили на водную поверхность с помощью микрошприца объемом 50 мкл.

Система 6

Состав аналогичен системе 5, но концентрация Е-30 уменьшена в 10 раз (0.1 мас. % в расчете на CCl_4). Последовательность действий идентична системе 5, с учетом уменьшения концентрации Е-30.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Исследования были начаты с изучения зависимости поверхностное давление–площадь для растворов ПДС различной концентрации в хлороформе и ксиоле.

Кривая 3 на рис. 1 дает качественное представление о виде этих изотерм. Все кривые сжатия пленки характеризуются однотипным поведением, т.е. обладают двумя областями увеличения поверхностного давления и имеют одинаковые количественные характеристики, такие как площади, приходящиеся на молекулу ПДС во всех состояниях монослоя, положение плато перехода между ними и т.д.

Первое повышение давления начинается при сжатии монослоя до площади на молекулу ПДС, равной $180 \text{ } \text{\AA}^2$, и стремится к плато при $\pi = 12\text{--}13 \text{ мН/м}$. Вторая ступень начинается при $110 \text{ } \text{\AA}^2$ и заканчивается коллапсом монослоя, давление коллапса 26 мН/м. Эти данные хорошо согласуются с результатами работы [7], где исследован кремнийорганический полимер близкого строения. Природа растворителя и концентрация ПДС в растворе, не влияют на характер указанной зависимости. Это свидетельствует о том, что молекулы ПДС способны на истинное растекание [10].

Двухкомпонентные системы (ПДС-стирол, ПДС-ПС) моделируют ситуацию на поверхности ПМЧ в начальной и конечной точках полимеризации, т.е. отражают строение межфазного адсорбционного слоя капли мономера и образующихся ПМЧ. Показано, что не только ПДС, но и его смеси со стиролом и ПС способны образовывать монослои на границе раздела фаз, в то время как стирол и ПС их не образуют [11]. Как видно из рис. 1, характер π/A -изотерм существенно зависит от мольного соотношения ПДС-стирол: значения площадей составляют 47 и $270 \text{ } \text{\AA}^2$ при 1 и 10 мас. % ПДС соответственно (при $\pi = 5 \text{ мН/м}$). Таким образом, стирол оказывает сильное влияние на поведение ПДС на поверхности воды и на структуру образующейся пленки.

Поскольку стирол не содержит гидрофильных групп, он не способен к образованию монослоя на границе раздела фаз вода–воздух. ПДС хорошо растворим в стироле и практически не растворим в воде, поэтому в данной системе при низких концент-

рациях он будет находиться в стирольной фазе. При этом полимерные цепи ориентируются вертикально относительно границы раздела фаз [11]. Когда концентрация ПДС в стироле увеличивается, возрастает степень взаимодействия субфазы с полярными группами полимера, и молекулы приобретают более растянутую конформацию. При содержании ПДС 10 мас. % его молекулы находятся в максимально растянутом состоянии, когда все гидрофильные группы контактируют с поверхностью воды. Это подтверждается появлением пласта перехода и увеличением площади, приходящейся на молекулу ПДС в монослое.

При замене стирола на ПС наблюдаются лишь небольшие количественные изменения π/A -изотерм [11].

Добавление в систему ПАВ должно существенно влиять на ориентацию всех компонентов в межфазном адсорбционном слое. Проведенные измерения показали, что из растворов смешанного состава (ПС – Е-30 и стирол – Е-30) устойчивые монослои не образуются. Для монослоя состава ПДС – Е-30 также четко воспроизводимых результатов получить не удалось. Иными словами, Е-30 является дестабилизирующим фактором для монослоя чистого ПДС из-за его значительно более высоких поверхностно-активных свойств.

Изучение трехкомпонентных систем (ПДС–стирол–Е-30, ПДС–ПС–Е-30) позволяет оценить взаимное влияние молекул Е-30 и ПДС на поведение мономера и полимера, т.е. моделировать начальную и конечную точки формирования межфазного слоя на поверхности капель мономера и ПМЧ соответственно.

Полученные π/A -изотермы для системы ПДС–стирол–Е-30 представлены на рис. 2. Во всем диапазоне исследованных концентраций они имеют одинаковую форму, характерную для жидкокрасгнутого состояния монослоя. Давление при определенной степени сжатия начинает плавно нелинейно возрастать вплоть до коллапса монослоя. Площади, приходящиеся на молекулу ПДС, постепенно увеличиваются, начиная с 70 \AA^2 для 1% до 200 \AA^2 при концентрации ПДС 10%. Судя по характеру полученных изотерм и величинам площадей, приходящихся на молекулу ПДС, можно заключить, что алкилсульфонат натрия препятствует адсорбции молекул ПДС на границе раздела фаз.

Как показано ранее [11], площадь, приходящаяся на молекулу ПДС на поверхности воды, составляет 160 \AA^2 (при 5 mN/m). В этой трехкомпонентной системе эффективные площади находятся в интервале $70\text{--}200 \text{ \AA}^2$ на молекулу ПДС, что

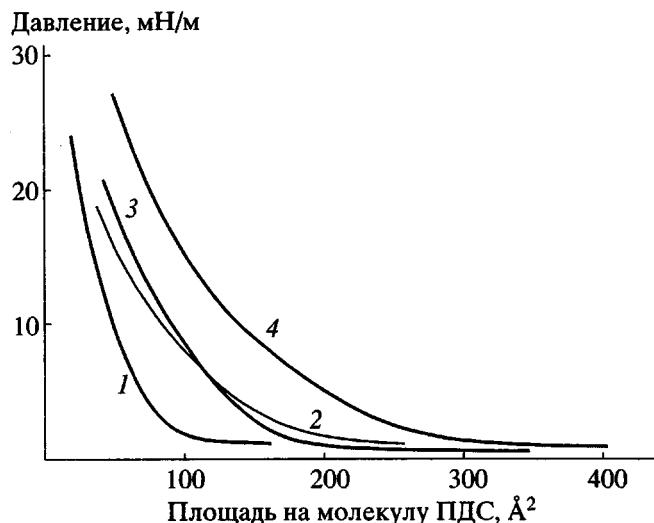


Рис. 2. Изотермы сжатия смешанных монослоев состава ПДС-стирол-Е-30 при концентрации ПДС в хлороформе в расчете на стирол 1 (1), 2 (2), 5 (3) и 10 мас. % (4).

как больше, так и меньше исходного значения площади, приходящейся на молекулу ПДС, при разных его концентрациях. Поскольку результаты исследований двойной системы ПДС-Е-30 показали, что пленки такого состава нестабильны, основным фактором, обеспечивающим возможность образования пленки в указанной системе, является присутствие стирола.

При увеличении концентрации ПДС в растворе до 2 мас.%, значение площади, приходящейся на его молекулу, возрастает до 110 \AA^2 , возможно, из-за влияния алкилсульфоната на ориентацию молекул в пленке.

При дальнейшем повышении концентрации кремнийорганического стабилизатора в растворе рост площади на его молекулу продолжается, достигая при 10%-ной концентрации максимально-го значения 200 \AA^2 . Силоксановые группы, видимо, не контактируют с водой, поскольку на изотермах отсутствуют характеризующие это переходы [7].

Результаты, полученные для трехкомпонентной системы ПДС-ПС-Е-30, подтверждают обнаруженное ранее взаимное влияние молекул ПДС и Е-30.

Исследование монослоев, в состав которых входят все компоненты полимеризационной среды, позволяет определить влияние соотношений ПАВ на структуру межфазного адсорбционного слоя ПМЧ.

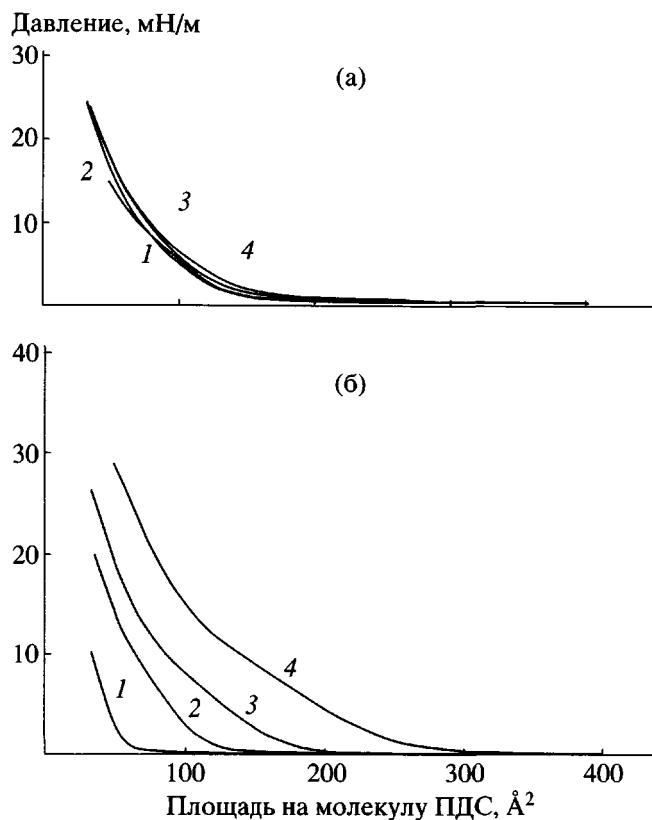


Рис. 3. Изотермы сжатия смешанных монослоев состава ПДС–стирол–Е-30–ПС при концентрации ПДС в хлороформе в расчете на стирол: 1(1), 3 (2), 6 (3) и 10 мас. % (4). [Е-30] = 1 (а) и 0.1% (б).

Во всем диапазоне концентраций ПДС (от 1 до 10 мас. % в расчете на мономер) пленки состава ПДС–стирол–Е-30 (1%) и ПДС–стирол–ПС–Е-30 (0.1%) находятся в жидкокрастворенном состоянии (рис. 3). Такой характер π/A -изотерм обусловлен присутствием большого количества молекул Е-30 в расчете на 1 молекулу ПДС, которые из-за высоких поверхностно-активных свойств вытесняют ПДС из межфазного слоя, тем самым препятствуя контакту полярных силоксановых групп с поверхностью воды. Следует отметить отсутствие для этой системы зависимости площадей, приходящихся на молекулу ПДС в монослое, от его концентрации. Это свидетельствует о том, что изменение соотношения ПС:ПДС не ведет к изменениям в структуре монослоя. Следовательно, можно провести аналогию с ситуацией, происходящей в ПМЧ, а именно, увеличивающиеся в ходе полимеризации количество ПС не влечет изменений в структуре адсорбционного слоя; следовательно, сформировавшиеся на ранних стадиях процесса, он устойчив до высоких конверсий мономера.

Поскольку было важно определить, как влияет соотношение стабилизаторов на структуру межфазного слоя, концентрация алкилсульфоната натрия была уменьшена в 10 раз, в остальном система осталась неизменной.

Как видно из рис. 3б, для системы ПДС–стирол–ПС–Е-30 (0.1%) все наблюдаемые эффекты исчезают. Появляется зависимость площадей, приходящихся на 1 молекулу ПДС, от его концентрации, а, начиная с содержания ПДС 6% (кривая 3) обозначается переходное состояние; оно не такое явное, как для системы с большим содержанием Е-30, но перегиб расположен в той же области поверхностных давлений от 10 до 13 мН/м.

Такое поведение пленок при сжатии можно объяснить прежде всего ослаблением влияния Е-30 на ориентацию кремнийорганического ПАВ в монослое. При этом появившееся переходное состояние свидетельствует о контакте кислородного атома силоксановых групп ПДС с водой, чего не наблюдалось при высоком содержании Е-30.

Проведенные исследования в монослоях позволяют перейти к обсуждению процессов, происходящих в объеме ПМЧ и на ее поверхности в ходе полимеризационного процесса, а также предположить возможный механизм стабилизации.

На начальной стадии полимеризации на поверхности капли мономера адсорбируется анионактивный ПАВ (Е-30), который формирует электростатический фактор стабилизации. В ходе процесса за счет несовместимости с образующимся полимером ПДС вытесняется по направлению к границе раздела, где вступает в конкуренцию с молекулами Е-30 за место на межфазной границе. Экспериментальные результаты, описанные для исследованных систем, позволяют предположить, что в поверхностном слое ПМЧ формируется стабилизирующий слой из молекул ПДС, Е-30 и ПС, обеспечивающий электростатическую и структурно-механическую стабильность межфазной границы.

Сравнение результатов в системах ПДС–стирол–ПС–Е-30 (1%) и ПДС–стирол–ПС–Е-30 (0.1%) позволяет думать, что этот эффект реализуется только при концентрации Е-30 выше 0.1 мас. % в расчете на мономер. При концентрации Е-30, равной 0.1 мас.%, поверхностный слой ПМЧ имеет рыхлую структуру, влияние Е-30 на ориентацию кремнийорганического ПАВ ослабляется. Встраиваясь в граничный слой и непосредственно контактируя с водной средой, молекулы кремнийорганического ПАВ разрыхляют его. Это является основной причиной уменьшения стабильности межфазного адсорбционного слоя частиц.

Таблица 1. Характеристики ПС-супензий (соотношение фаз мономер : вода = 1 : 1)

Концентрация ПДС, мас. % в расчете на стирол	Концентрация Е-30, мас. % в расчете		Скорость полимеризации, %/мин	Средний диаметр частиц, $D_{ср}$, мкм	Коагулюм, мас. %
	на стирол	на воду			
1	0.1	0.11	0.4	—	40
	1	1.1	3.6	0.08	2
2	0.1	0.11	0.2	—	50
	1	1.1	5.2	0.07	3

Таким образом, полученные результаты дают возможность провести аналогию между характеристиками монослоев, полученных в модельных условиях, и процессами, происходящими при формировании межфазного слоя ПМЧ (табл. 1 и 2). Эти данные указывают на полное соответствие между изменениями в структуре межфазного слоя ПМЧ и монослоя аналогичного состава. В зависимости от содержания ионогенного эмульгатора Е-30 (1 и 0.1 мас. % в расчете на стирол) характеристики полученных ПС-частиц сильно различаются (табл. 1). При низком содержании Е-30 (0.1 мас. %), полимерная дисперсия не устойчива в процессе синтеза, о чем свидетельствует высокое содержание коагулюма (40%), а также процесс характеризуется низкой скоростью полимеризации. Обратная ситуация наблюдается при концентрации Е-30, равной 1 мас. %: полимерная дисперсия имеет высокую устойчивость, отсутствует коагулюм, а полимеризация протекает с очень высокими скоростями. При рассмотрении количественных характеристик монослоев также наблюдается зависимость строения монослоя от концентрации Е-30.

Таблица 2. Количественные характеристики монослоев (поверхностное давление $\pi = 5$ мН/м)

Концентрация Е-30, мас. % в расчете на стирол	Концентрация ПДС, мас. % в расчете на стирол	Площадь A, приходящаяся на молекулу ПДС, \AA^2
0.1	1	110
	6	
	10	
	1	47
	6	
	10	

Таким образом, в работе показано взаимное влияние компонентов полимеризационной смеси в ходе формирования межфазного адсорбционного слоя ПМЧ, определена ориентация молекул стабилизаторов на границе раздела фаз. В модельных условиях установлено, что только при определенном соотношении ПДС и Е-30 реализуется их совместный вклад в обеспечение устойчивости межфазного адсорбционного слоя ПМЧ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Черкасов В.Р., Чалых А.Е. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 2. С. 178.
- Bangs L.B. // Pure and Appl. Chem. 1996. V. 68. № 10. P. 1873.
- Зубов В.П., Иванов А.Е., Жигис Л.С., Рапорт Е.А., Маркевичева Е.А., Лукин Ю.В., Зайцев С.Ю. // Биоорган. химия. 1999. № 11. С. 368.
- Грицкова И.А., Седакова Л.А., Мурадян Д.С., Праведников А.Н. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 3. № 1. С. 607.
- Грицкова И.А., Жданов А.А., Чиркова О.В., Хачатуров И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 7. С. 1205.
- Грицкова И.А., Жданов А.А., Чиркова О.В., Щеголихина О.И. // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 1. С. 30.
- Белоусов С.И., Sautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1532.
- Белоусов С.И., Бузин Ю.К., Годовский Ю.К. // Рос. хим. журн. 1998. Т. 42. № 4. С. 59.
- Грицкова И.А., Жданов А.А., Чиркова О.В., Щеголихина О.И. // Докл. АН СССР. 1994. Т. 334. № 1. С. 57.
- Арсланов В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 1. С. 3.
- Marchenko S.B., Gritskova I.A., Zautsev S. Yu. // Macromol. Symp. 1999. V. 146. P. 179.

Modeling of the Interfacial Absorption Layer of Polystyrene Particles by the Langmuir Technique

S. B. Marchenko*, A. A. Zhdanov***, I. A. Gritskova*, and S. Yu. Zaitsev**

*Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

**Moscow Academy of Veterinary Medicine and Biotechnology,
ul. akademika Skryabina 23, Moscow, 109472 Russia

***Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—Mixed monolayers composed of α -(carboxyethyl)- ω -(trimethylsiloxy)polydimethylsiloxane (PDS), styrene, polystyrene, sodium alkylsulfonate (E-30) in various combinations modeling the interfacial absorption layer of latex particles were studied. A change in the composition of monolayers is accompanied by changes in their qualitative and quantitative characteristics (an increase or decrease in the area per molecule of PDS and the absence of the transition plateau between the liquid-expanded and liquid-condensed monolayer states). The obtained results made it possible to explain the observed nonmonotonic dependence of the polymerization rate on the ratio of surfactant components and to show that their mutual contribution to the maintenance of the stability of the interfacial absorption layer of polymer–monomer particles is realized only at a certain ratio between PDS and E-30.