

УДК 54-126 : 54-148 : 678.0

О современной классификации и способах получения полимерных пен. Полимеризованные высококонцентрированные эмульсии

А. Файнлейб¹, О. Пурикова¹, О. Григорьева¹, Л. Бардаш¹, А. Bismarck²

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²Department of Chemical Engineering, Polymer & Composite Engineering (PaCE) Group
Imperial College London, South Kensington Campus, London SW7 2AZ, UK

Рассмотрена современная классификация полимерных пен, а также обобщены и систематизированы литературные данные последних лет, направленные на создание нового перспективного класса полимерных пен с сообщающейся пористой структурой, получаемых методом эмульсионного темплатного синтеза из высококонцентрированных обратных эмульсий. Приведены известные типы этого класса пен, называемых polymerized High Internal Phase Emulsions (polyHIPEs), в предложенном русском переводе – полимеризованные высококонцентрированные эмульсии (полиВКЭ), описаны основные подходы и особенности их синтеза. Установлено, что в отечественной и русскоязычной научной литературе информация о синтезе и исследовании подобных полимерных пен отсутствует.

Ключевые слова: полимерные пены, классификация, эмульсионный темплатный синтез, полимеризованные высококонцентрированные эмульсии (polyHIPEs).

1. Введение.

Известно [1–6], что полимерные пены – это гетерогенные полимерные материалы, содержащие дисперсную или частично непрерывную газообразную фазу. Полимерные пены также называют газонаполненными полимерами (ГНП), поскольку в этих полимерных материалах газ фактически выступает в роли наполнителя. В настоящее время получено и исследовано значительное количество различных по структуре и свойствам полимерных пен, среди которых пенопласты, поропласты или сотопласты, а также открыто-ячеистые или закрыто-ячеистые пены, термопластичные или терморезистивные пены и т. д. [2, 7]. Полимерные пены, полученные на основе таких полимеров как полистирол, полиуретан, карбамид, поливинилхлорид и др., широко используются в промышленности в качестве конструкционных строительных материалов, фильтров, шумо- или теплоизоляторов, сорбентов и пр.

Среди широкого круга полимерных пен особый интерес представляет относительно новый класс пеноматериалов, так называемые polymerized High Internal Phase Emulsions (polyHIPEs), в предлагаемом русском переводе полимеризованные высококонцентрированные эмульсии (полиВКЭ) [8–10]. PolyHIPEs отличаются от традиционных пен более сложной организацией и упорядоченности пористой структуры

с высокой степенью взаимосвязанности пор, их пористость может достигать 99 % , а плотность (ρ) не превышает 0,1–0,3 г/см³.

Полимерные пены типа polyHIPEs получают по технологии эмульсионного темплатного синтеза из высококонцентрированных эмульсий (High Internal Phase Emulsions, HIPEs), которые играют роль темплата для образующегося пористого каркаса polyHIPEs [9, 11–13]. Высококонцентрированные эмульсии формируются при смешении двух термодинамически несовместимых жидкостей в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) таким образом, что содержание внутренней (дисперсной) фазы более 74 % об. Синтез polyHIPEs происходит за счет полимеризации мономера или смеси мономеров во внешней фазе таких эмульсий, т. е. синтез полимера происходит практически на поверхности капель внутренней фазы (темплатный шаблон). При этом под воздействием капиллярных сил, действующих в системе тонких мономерных пленок, капли внутренней фазы высококонцентрированных эмульсий деформируются и на их поверхности образуются многочисленные отверстия (поры сообщенности). Затем внутренняя фаза удаляется через эти отверстия, образованные в стенках полимерного каркаса, приводя к формированию полимерной пены типа polyHIPEs. Гидрофобные polyHIPEs синтезируются из обратных

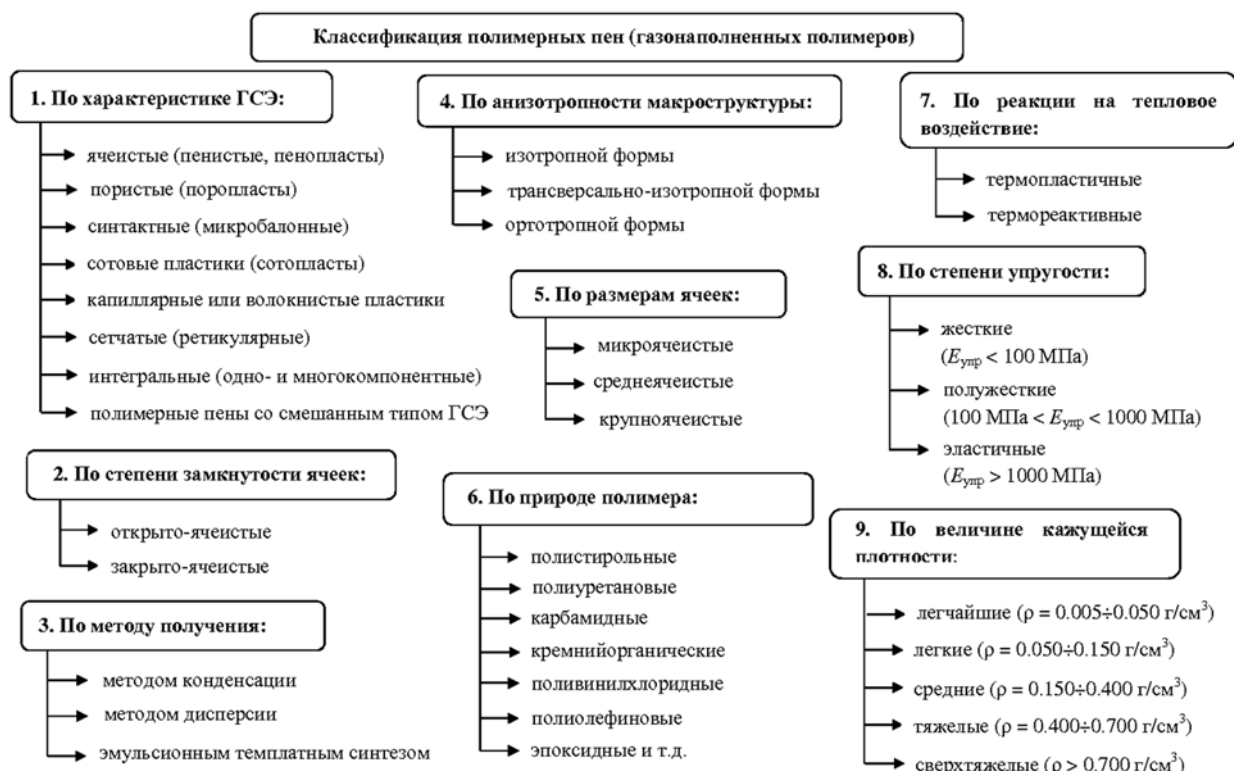


Рис. 1. Современная классификация полимерных пен [25–27, 48, 57, 69]

(вода-в-масле, в/м) высококонцентрированных эмульсий, а гидрофильные polyHIPEs получают из прямых (масло-в-воде, м/в) высококонцентрированных эмульсий [9, 11–13].

Определение polyHIPEs впервые ввел Lissant в 1973 году [8]. Поиск литературных данных в поисковой системе Science Finder показал, что в период с 1973 до 2000 года было опубликовано всего 33 работы, в которых изучались различные polyHIPEs, одним из недостатков которых была избыточная хрупкость, обусловленная их высокой пористостью. Однако с 2000 года опубликовано уже более 230 научных публикаций по этой тематике, что свидетельствует о значительном повышении интереса к исследованию полимерных пен типа polyHIPEs, особенно направленно модифицированных для их упрочнения или придания специфических свойств. Такие крупные промышленные компании, как Unilever, Procter & Gamble и др., активно финансируют работы в области получения и изучения свойств polyHIPEs, а также возможности их применения в различных отраслях промышленности, результаты работ, как правило, патентуются [14–24]. Высокая степень взаимосвязанности пор и пористость, достигающая 99 %, делают polyHIPEs незаменимыми материалами для фильтрации или разделения различных жидкостей, их используют в качестве сорбентов, в хроматографическом анализе, в твердофазном органическом синтезе, в качестве катализаторов или инертных матриц для роста клеток и ферментов и пр. [14,

25–30].

В настоящее время в Украине и России отсутствуют работы, в которых синтез полимерных пен осуществлялся бы по технологии эмульсионного темплатного синтеза из высококонцентрированных прямых или обратных эмульсий, поэтому в обзоре, в основном, использована оригинальная английская аббревиатура для обозначения этих систем (polyHIPEs).

Целью данной работы было обобщить и проанализировать литературные данные последних лет, касающиеся основных подходов к получению полимерных пен, в том числе типа polyHIPEs, получаемых с использованием технологии эмульсионного темплатного синтеза, определить место polyHIPEs в современной классификации полимерных пен.

2. Современная классификация полимерных пен.

Основная классификация полимерных пен основывается на такой морфологической характеристике как газоструктурный элемент (ГСЭ), который представляет собой первичную пространственную структуру, состоящую из ячейки, ее стенок и ребер (тяжей), а также из определенного объема газа, заполняющего эту ячейку [31]. Это тот элементарный объем газовой и твердой фаз, который повторяется с определенной периодичностью и высокой степенью упорядоченности во всем материале и формирует макроструктуру полимерной пены в целом [2, 4]. Поскольку полимерные пены характеризуются гетерогенной пористостью, то при классификации их по структуре чаще всего используют такие параметры, как форма

и размер газоструктурного элемента, вид его упаковки, а также изменение распределения ГСЭ в объеме полимерной пены.

На рис. 1 схематически представлена современная обобщенная классификация полимерных пен [2, 3, 7]. Основываясь на характеристике ГСЭ, полимерные пены подразделяют на такие основные виды: ячеистые или пенистые (*пенопласты*, содержат изолированные ГСЭ) [32–34]; пористые (*поропласты*, содержат сообщающиеся ГСЭ) [35, 96]; *синтактные* (микробаллонные, их ГСЭ состоит из заключенной в сферическую полимерную оболочку газовой фазы и межсферического пространства, заполненного полимером) [36, 37]; *сотовые* (сотопласты, ГСЭ которых состоит из заключенной в объем правильных полимерных многогранников газовой фазы; твердая фаза представлена гранями из двух материалов, как правило, бумаги и полимерного связующего) [38–40]; *капиллярные* (волоконистые, их ГСЭ состоит из газовой фазы, заключенной в объем полимерного связующего анизометрической формы) [41, 42]; *сетчатые* (*ретикюлярные*, предельный случай поропластов, в которых отсутствуют стенки ячеек и вся полимерная фаза сосредоточена в ребрах (тяжах) ячеек) [43]; *интегральные* (полимерные пены, состоящие из легкой пористой сердцевины, собственно пенопласта, постепенно переходящей в полимерную поверхностную оболочку) [44–47]; полимерные пены со смешанным типом ГСЭ. На рис. 2 представлена структура некоторых

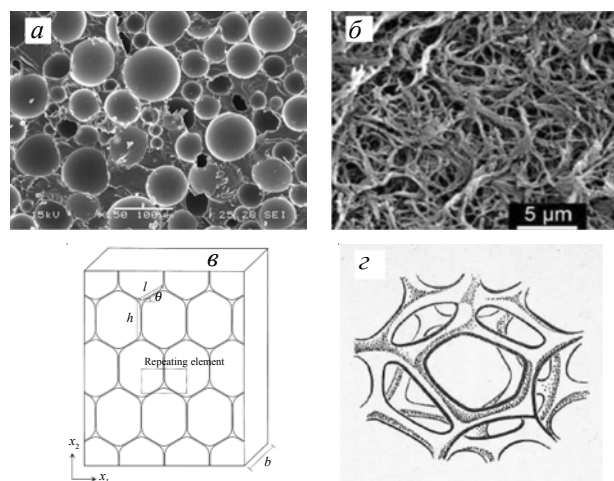


Рис. 2. СЕМ микрофотографии (а, б) и схематическое изображение (в, г) некоторых типов ГСЭ в полимерных пенах: а – синтактная пена (получена на основе сополимера соевого масла с диглицидиловым эфиром и метилтетрагидрофталиевым ангидридом, как сшивающего агента, наполненная стеклянными микробаллонами) [49]; б – нановолокнистая пена поли(L-молочной кислоты) [41]; в – сотопласт с гексагональными ГСЭ [40] и г – ГСЭ ретикулярного пенопласта [3]

полимерных пен с разным типом ГСЭ.

Одной из важнейших характеристик полимерных пен является степень замкнутости их ячеек, поэтому полимерные пены подразделяют на открыто-ячеистые (так называемые поропласты, в них ячейки сообщаются между собой отверстиями) и закрыто-ячеистые (пенопласты, в которых соседние пузырьки воздуха разделены непрерывной полимерной фазой) [2, 7, 35, 48]. Однако следует отметить, что практически невозможно получить пеноматериал только с открытыми или с закрытыми ячейками, поэтому свойства пеноматериалов определяются соотношением открытых и закрытых ячеек. Вследствие непрерывности газовой фазы поропласты характеризуются значительно большей проницаемостью и поглощающей способностью (газо-, водо- или паропроницаемостью) по сравнению с пенопластами [3].

Следует отметить, что в настоящее время существуют также иные классификации полимерных пен (рис. 1) [2]. Так, например, по реакции на тепловое воздействие существуют два основных класса полимерных пен: термопластичные (эти пеноматериалы могут быть повторно переработаны и использованы [50]) и терморезистивные (не поддаются повторной переработке из-за густой сшивки макромолекул [50, 51]). По химической природе полимера пены подразделяются на полиуретановые [52, 53], полистирольные [54–56], поливинилхлоридные [57, 58], полиолефиновые [34, 59–61], карбамидные [62], а также эпоксидные [36, 63], кремнийорганические [64–66] и др.

Классификации пористых материалов, предложенные IUPAC [67] и новым международным стандартом ASTM E 2456-06 [68], позволяют определить место полимерных пен среди других пористых материалов, а именно полимерные пены – это макропористые системы, поскольку, как правило, средний диаметр ячеек-пор у них значительно больше 100 нм. При этом по размерам ячеек полимерные пены подразделяются также на *микро-, средне- и крупноячеистые*.

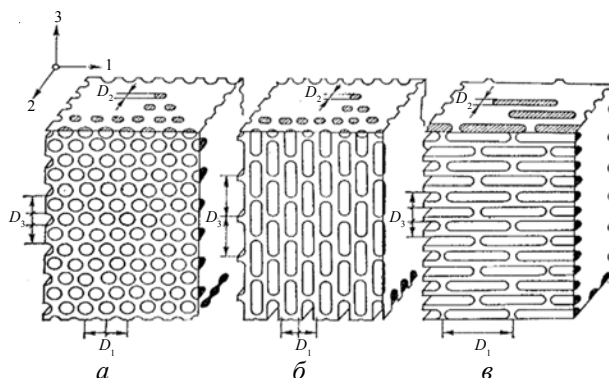


Рис. 3. Идеализированные макроструктуры полимерных пен [70]: изотропная (а); трансверсально-изотропная (б) и ортотропная (в)

Существует также классификация полимерных пен, основанная на модельных представлениях об *анизотропности их макроструктуры*. На рис. 3 схематически представлены модели полимерных пен, отличающиеся по типу *анизотропности макроструктур* [69]. Первая модель соответствует макроструктуре *изотропной среды с ячейками сферической формы*, вторая – макроструктуре *трансверсально-изотропной среды* и третья – макроструктуре *орто-изотропной среды*, в которой направление ориентации ячеек перпендикулярно направлению вспенивания. Данная классификация полимерных пен, очевидно, наиболее условная, поскольку в реальных пеноматериалах могут присутствовать все виды отмеченных выше макроструктур.

3. Основные способы получения полимерных пен.

Как было отмечено выше, полимерные пены по способу получения подразделяют на пены, полученные *методом конденсации, методом дисперсии или эмульсионным темплатным синтезом* [10, 12, 70–74]. Первые два метода известны давно [75, 76] и пены, получаемые этими способами, широко применяются в промышленности (например, пенополиуретаны, пенополистиролы и др.). Метод же *эмульсионного темплатного синтеза* начал активно развиваться только в последние годы, при этом, как отмечалось выше, данные работы до сих пор проводились только за рубежом.

Следует отметить, что образование газовой фазы при получении полимерных пен происходит при помощи пенообразователя. Существует два типа пенообразователей: химические и физические. Первый тип представляет собой химические соединения, которые выделяют газы в процессе синтеза на их основе полимерного каркаса пен. Так, например, в процессе синтеза эластичных пенополиуретанов, образующихся реакцией полиприсоединения гидроксилсодержащих простых или сложных эфиров к органическим ди- и/или полиизоцианатам, пенообразователем может служить вода, которая реагирует с NCO-группами изоцианата с выделением CO_2 [51, 77].

К физическим пенообразователям относятся такие газы как азот, диоксид углерода, летучие углеводороды пропан, бутан, пентан, а также низкокипящие хлорофторулеводороды (например, CH_2ClF , CH_3F , CH_3Cl).

При получении полимерных пен *методом конденсации* используются химические пенообразователи, в то время как при получении полимерных пен методами *дисперсии* и *эмульсионным темплатным синтезом* используются физические пенообразователи [74, 78, 79].

Метод конденсации. Известно, что при получении полимерных пен по *методу конденсации* непосредственно в объеме композиции происходят процессы, при которых образуется газовая фаза. К таким

процессам относятся испарение, вымывание или термическое разложение пороменов, реакции поликонденсации, которые сопровождаются выделением низкомолекулярных и низкокипящих веществ, различные микробиологические процессы и пр. [35, 80–82]. При этом выделяющийся газ постепенно формирует новую фазу в виде индивидуальных пузырьков, распределенных в полимерном каркасе. Основное условие осуществления этого метода заключается в использовании достаточного количества поромена, чтобы образующиеся отдельные поры могли соприкасаться друг с другом, т. е. в конечной полимерной пене должна образовываться связанная пористая структура. Наиболее используемыми соединениями являются азосоединения (например, азодикарбонамиды, иногда модифицированные), гидразины (например, бензолсульфогидразид) и бикарбонат натрия с лимонной кислотой. Так, с 1929 года известен способ получения пенополистирола с использованием бикарбоната аммония в качестве поромена [75]. При изготовлении эластичных пенополиуретанов порообразователем служит, как правило, вода, которая реагирует с NCO-группами с выделением CO_2 [83].

Метод дисперсии. При получении полимерных пен с использованием *метода дисперсии* порообразователь (газовая фаза, например, азот, аммиак, углекислый газ, воздух и др.) извне вводится в жидкую органическую фазу, формирующую впоследствии полимерную матрицу [59–61, 79, 84–86] и диспергируется в ней различными технологическими способами. В результате чего жидкая органическая фаза пересыщается газом, который вспенивает ее при последующем понижении давления или при повышении температуры. Например, эластичный полимер насыщают летучим пенообразователем под высоким давлением, при последующем расплавлении полимера и снятии давления происходит зарождение ячеек, наполненных газом, которые фиксируются при охлаждении системы [87]. При получении жестких пенополиуретанов используют физические пенообразователи, такие как пентан, циклопентан, CH_2Cl_2 и пр. [88, 89].

Как правило, для насыщения расплава полимера при высоком давлении применяют сверхкритическую жидкость (СКЖ), которая при последующем постепенном снижении давления быстро расширяется, образуя ячейки в полимерной матрице. Застекловывание ячеек пены происходит при снижении температуры расплава ниже температуры стеклования ($T_{\text{ст}}$) полимера. Таким методом получают пенополистирол (рис. 1б). S. Doroudiani с соавторами в работе [87] получили микроячейстые пены из полиэтилена, полипропилена, полибутилена и полиэтилентерефталата с использованием в качестве пенообразователя сверхкритического CO_2 .

Эмульсионный темплатный синтез. В полимерном синтезе эмульсии могут использоваться как

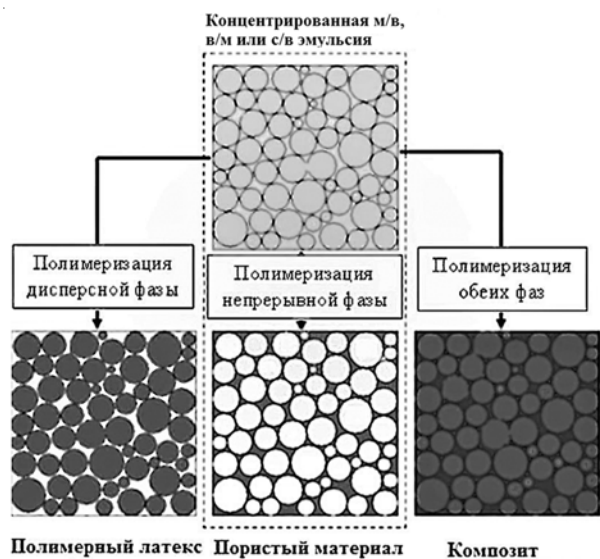


Рис. 4. Схематическое изображение получения коллоидных, пористых и композиционных полимерных материалов из концентрированных эмульсий [13]

темплаты для формирования коллоидных растворов полимеров, пористых полимеров и композиционных материалов. Схематично это представлено на рис. 4 [13]. Такой вид полимеризации объединяет достоинства эмульсионной полимеризации и полимеризации в массе, исключая их недостатки: улучшается теплообмен реакции полимеризации в водной среде и исключаются локальные перегревы реакционной смеси.

Как отмечалось выше, Lissant [8] использовал метод эмульсионного темплатного синтеза для получения полимерных пен типа polyHIPEs на основе индивидуальных винилхлорида, винилацетата, стирола или метилметакрилата, а также их смесей при высоком содержании внутренней фазы (более 50 %) мономеров в водных эмульсиях. Таким образом, в работе [8] прямые эмульсии играли роль темплата для формирования пенополимерного материала. В дальнейшем,

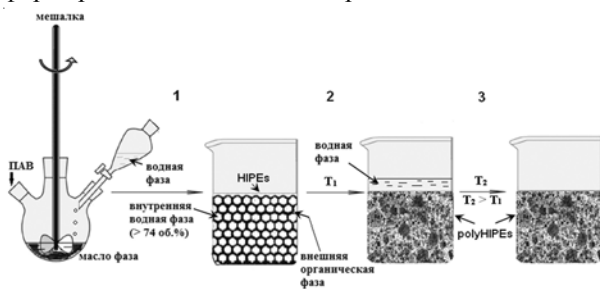


Рис. 5. Схематическое изображение основных стадий получения полимерных пен типа polyHIPEs из высококонцентрированных обратных эмульсий: 1 – диспергирование компонентов и образование стабильной эмульсии типа HIPEs; 2 – эмульсионный темплатный синтез с образованием polyHIPEs и 3 – удаление водной фазы из polyHIPEs

применяя оксиалкилированные поверхностно-активные вещества (ПАВ), Lissant для получения polyHIPEs использовал в качестве темплатов *обратные эмульсии* (или инвертные эмульсии, или эмульсии второго рода) [90, 91], в этих работах он также изложил основы теории образования таких *обратных эмульсий*.

Ранее отмечалось, что метод эмульсионного темплатного синтеза полимерных пен состоит, как правило, из трех основных стадий [9, 11, 92]. На рис. 5 схематически представлен этот процесс для получения полимерных пен типа polyHIPEs из высококонцентрированных обратных эмульсий. На первой стадии получают обратную высококонцентрированную эмульсию (HIPEs). Для этого водную фазу (водный раствор электролита) диспергируют (используют высокоскоростные мешалки) в органическом мономере со сшивающим агентом. В результате водная фаза в виде капель микронных размеров равномерно распределяется в органической так называемой масло-фазе. Важно отметить, что в HIPEs каждая капля водной фазы с внешней стороны находится в оболочке из молекул мономера, т.е. капли воды разделены тонкой органической пленкой. Таким образом, водная фаза становится внутренней фазой, а органическая составляющая эмульсии – внешней фазой. Теоретические расчеты, проведенные Lissant [90], показали, что для того, чтобы получить polyHIPEs из обратных высококонцентрированных эмульсий, содержание внутренней фазы в эмульсии должно быть более 74 % об. (расчеты были сделаны из предположения максимальной плотной упаковки монодисперсных сфер) [1–6].

На второй стадии проводят полимеризацию полученной эмульсии в условиях, при которых реакция протекает во внешней органической фазе, а капли воды из внутренней фазы HIPEs играют роль так называемого порогенного шаблона (или темплата), на которых формируется полимерный каркас polyHIPEs. В процессе синтеза под воздействием капиллярных сил, действующих в системе тонких мономерных пленок, а также за счет контракции (усадки), которая имеет место при синтезе полимеров, водные капли несколько деформируются и принимают форму многогранников, а в полимерной пленке на поверхности водных капель образуются многочисленные разновеликие отверстия, так называемые поры общенности.

На третьей стадии (по окончании реакции) воду испаряют при температуре выше 100 °С, в результате в каркасе polyHIPE пены образуются поры, сообщающиеся друг с другом большим количеством более мелких отверстий (поры общенности). Ниже будет показано, что при синтезе полимерных пен типа polyHIPEs возможно присутствие других вспомогательных стадий, связанных с их модификацией или направленных на придание этим материалам специфических свойств.

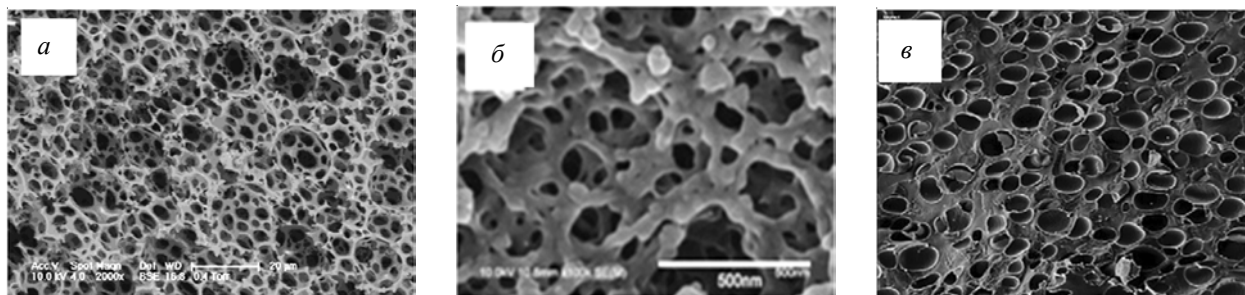


Рис. 6. СЭМ микрофотографии образцов полимерных пен: *a* – polyHIPE на основе сополимера стирола, дивинилбензола и полиглутаральдегида, получена методом эмульсионного темплатинга [95]; *б* – пена поли(бутилметакрилат-*co*-глицидилметакрилата), получена методом конденсации с использованием порогена додеканола (75 % об.) [96] и *в* – пена получена методом дисперсии путем насыщения расплава полистирола в автоклаве сверхкритической жидкостью CO₂ (увеличение x100) [97]

Исходя из представленной выше классификации, полимерные пены со структурой polyHIPEs можно отнести к поропластам, поскольку они содержат газоструктурный элемент сообщающегося типа (рис. 6). В polyHIPEs поры имеют четко выраженную форму деформированных сфер (средний диаметр пор 5 – 100 мкм [12]), сообщающихся между собой порами сообщенности со средним диаметром 0,5–10,0 мкм [11, 12, 93, 94]. Как видно из рис. 6*a*, пористая структура polyHIPEs существенно отличается от традиционных полимерных пен, полученных методами конденсации или дисперсии (рис. 6*б*, *в*).

Уникальность получения полимерных пен типа polyHIPEs по методу эмульсионного темплатного синтеза заключается в том, что фактически меняя тип или концентрацию, можно целенаправленно регулировать размеры, форму и состав их газоструктурного элемента, а, следовательно, и их конечные физико-химические характеристики.

4. Классификация полимерных пен, полученных методом эмульсионного темплатного синтеза.

Поскольку в литературе до сих пор отсутствует единая классификация полимерных пен, полученных методом эмульсионного темплатного синтеза, на рис. 7 предложена классификация, основанная на терминах, которые используются в современной научной литературе, к сожалению, пока только зарубежной [98–102].

Основываясь на классификации традиционных эмульсий [103, 104], получаемые эмульсионным темплатингом полимерные пены можно разделить на полученные:

- из низкоконцентрированных эмульсий, в которых объем внутренней (дисперсной) фазы в исходной эмульсии менее 30 % об. [98]. В литературе их называют polymerized Low Internal Phase Emulsions (polyLIPes), т. е. полимеризованные низкоконцентрированные эмульсии (предлагаемая русская аббревиатура – карбоHIPEs).

Современная классификация полимерных пен, полученных эмульсионным темплатингом

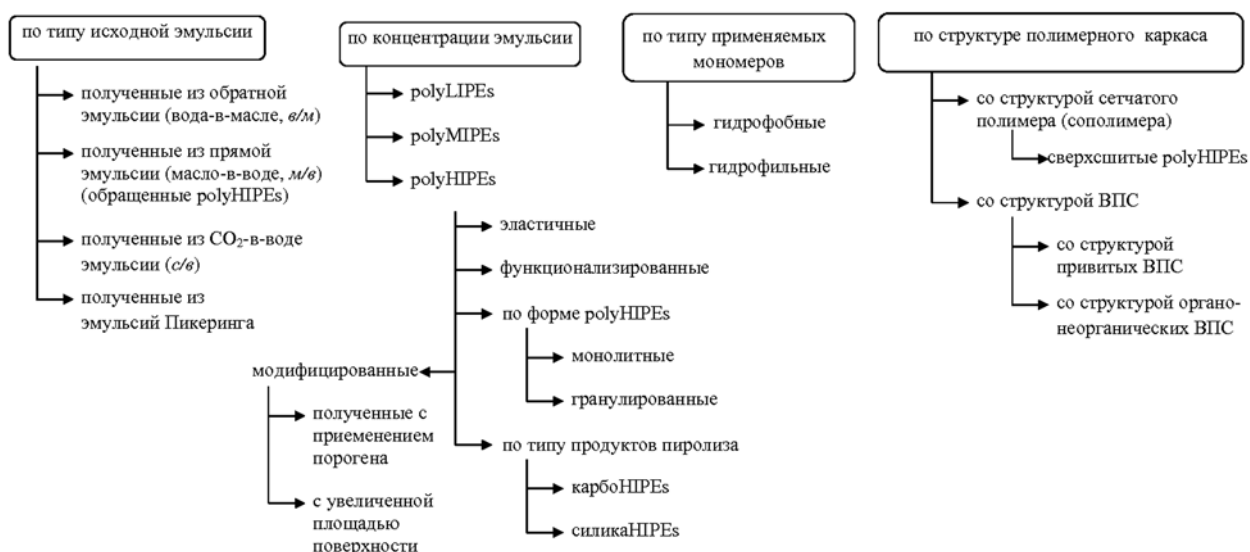


Рис. 7. Классификация полимерных пен, полученных эмульсионным темплатным синтезом

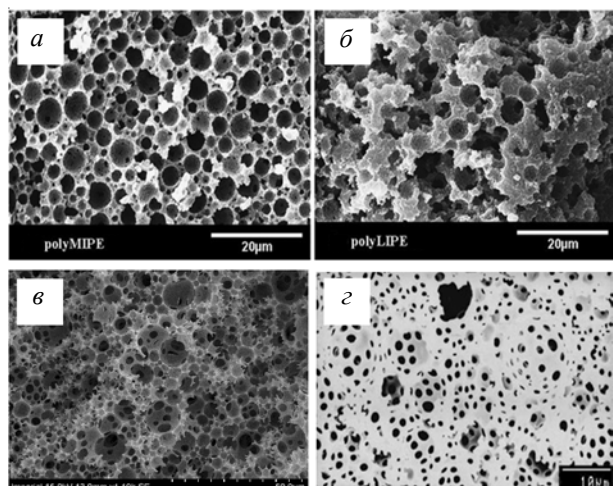


Рис. 8. СЕМ микрофотографии: polyMIPe (а) и polyLIPE, полученные на основе стирола и дивинилбензола [105] (б); polyHIPE, полученные на основе стирола и диметакрилаттриэтиленгликоля [109, 110] (в) и «reversed» polyHIPE, полученные на основе акриловой кислоты и N, N'-метилена бисакриламида [101] (г)

тура полиНКЭ) [105, 106];

- из среднеконцентрированных эмульсий, в которых объем внутренней фазы в эмульсии находится в диапазоне от 30 до 74 % об., в литературе их обозначают как polymerized Medium Internal Phase Emulsions (polyMIPes) [12, 98], т. е. полимеризованные среднеконцентрированные эмульсии (предлагаемая русская аббревиатура полиСКЭ);

- из высококонцентрированных эмульсий, в которых объем внутренней фазы в эмульсии более 74 % об., как отмечалось выше, их называют polyHIPEs [9, 107], т. е. полимеризованные высококонцентрированные эмульсии (полиВКЭ).

Принципиальное отличие перечисленных выше эмульсий заключается в том, что при концентрации внутренней фазы 30–74 % об. диспергированные капли темплата имеют вид плотно упакованных сфер. Поэтому полимерные пены типа polyMIPes, как правило, имеют поры сферической формы, при этом поры сообщенности могут отсутствовать из-за более толстых стенок между самими порами (рис. 7а). Однако, Menner с соавторами в работе [100] установили, что иногда сообщенность ГСЭ в polyMIPes имеет место при концентрации внутренней фазы всего 60 % об., при этом пористость polyMIPes, полученных на основе метакрилоксипропилтриметоксисилана и ДВБ, составила 70 % об., средний диаметр пор был в диапазоне 2–5 мкм, а средний диаметр пор сообщенности 1–2 мкм.

Таким образом, при синтезе полимерных пен методом эмульсионного темплатного синтеза именно концентрация внутренней фазы определяет в конечном итоге пористость и плотность пены, а также

задает форму и размеры пор.

На рис. 8 представлены СЕМ микрофотографии типичных образцов polyMIPe, polyLIPE, polyHIPE и, так называемых, «reversed» polyHIPE (последние получают из прямых м/в эмульсий). Концентрация внутренней фазы эмульсии для приведенных пен составляла 34 (а), 25 (б) и 80 % об. (в, г) соответственно.

По типу исходной эмульсии, все полимерные пены можно подразделить на пены, полученные из обратных эмульсий (вода-в-масле), прямых (масло-в-воде) и CO₂-в-воде (с/в) [13, 105]. Полимерные пены, полученные из высококонцентрированных прямых эмульсий (м/в), называют «reversed» polyHIPEs [101, 108], (предлагаемая русская аббревиатура полиВКПЭ). В таких эмульсиях водная фаза состоит из водного раствора полярного мономера, органическую масло-фазу формирует неполярный растворитель. При правильно выбранном ПАВ структура полученных «reversed» polyHIPEs похожа на структуру традиционных polyHIPEs, полученных из обратных эмульсий. Например, Peter Krajnc с соавторами синтезировали и исследовали полимерные пены типа «reversed» polyHIPEs [101], при этом в исходной эмульсии неполярную внутреннюю масло-фазу образовывал толуол, а внешняя полярная водная фаза состояла из водного раствора акриловой кислоты (АК) и N, N'-метилена бисакриламида (МБАА). Стабильную эмульсию получали медленным добавлением (по каплям) толуола (~ 80 % об.) в полярную водную фазу при постоянном перемешивании со скоростью 400 об/мин и продолжительностью смешения 30 мин, для стабилизации эмульсии был использован ПАВ марки Triton X 405, его гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ), который характеризует соотношение гидрофильных и гидрофобных групп в молекуле ПАВ, был равен 17,9.

Следует отметить, что существенным недостатком данного метода получения «reversed» polyHIPEs является необходимость использования большого объема органического растворителя, который способствует образованию пористости в polyHIPEs.

Во избежание расходования больших количеств органических растворителей R. Butler с соавторами [111, 112] предложили использовать сверхкритическую жидкость (скСО₂) в качестве внутренней фазы. В работе [111] скСО₂ был эмульгирован в водном растворе акриламида (АА) и N, N'-метилена бисакриламида (МБАА) с применением эмульгатора перфторполиэфиркарбоксилата аммония (ПЭФКА) и со-эмульгатора поливинилового спирта (ПВС), соотношение скСО₂ и водной фазы, содержащей АА, МБАА, ПЭФКА и ПВС, было равно 80/20 % об. Были получены высококонцентрированные прямые эмульсии, и при полимеризации непрерывной водной фазы, содержащей перечисленные выше органические реакционноспособные вещества, были синтезированы

высокопористые полиакриламидные polyHIPEs, синтез вели при температуре 60 °С и давлении 300 бар.

Использование эмульсии типа *m/v* для синтеза polyHIPEs требует выбора гидрофильных мономеров для полимеризации в непрерывной полярной фазе. Поэтому, polyHIPEs на основе *m/v* эмульсий еще относят к гидрофильным полимерным пенам polyHIPEs, а полученные из *v/m* эмульсий – к гидрофобным polyHIPEs.

Следует отметить, что до сих пор в научной литературе отсутствует единая терминология и авторы используют различные обозначения структурных элементов полимерных пен типа polyHIPEs. Так, поры в polyHIPEs называют также ячейками (*cell*) [12, 113–115] или полостями (*cage, hollow, void*) [10, 116]. Как отмечалось выше, в polyHIPEs поры соединены между собой более мелкими отверстиями, которые ряд авторов называет «порами сообщенности» (*interconnected pore*) [12, 113], «окошками» (*window*) [116, 117], «горлами пор» (*pore throat*) [12, 94, 100], «дырками» (*hole*) [115, 118] или просто порами (*pore*) [114, 119].

В данном обзоре приведена, в основном, общая классификация полимерных пен со структурой polyHIPEs и некоторые примеры, которые на сегодняшний день есть в литературе, однако более детально особенности синтеза, структуры и свойств пеноматериалов, полученных эмульсионным темплатингом, будут рассмотрены в следующем обзоре.

5. PolyHIPEs с полимерным каркасом типа ВПС.

Используя принцип формирования взаимопроникающих полимерных сеток при синтезе полимерного каркаса polyHIPEs можно достичь существенного улучшения комплекса физико-химических и механических свойств таких пеноматериалов. Известно, что ВПС представляют собой монолитную систему, состоящую из двух или более сетчатых полимеров, в которой индивидуальные сетки химически не связаны друг с другом, но неразделимы из-за механического переплетения цепей, определяемого условиями их синтеза [120].

В случае формирования полимерного каркаса polyHIPEs по принципу ВПС, возможны два синтетических подхода. Первый предполагает проведение синтеза полимерного каркаса polyHIPEs используя принцип формирования последовательных ВПС, при этом вначале методом эмульсионного темплатного синтеза получают полимерную пену I из мономера I. Затем проводят набухание полученной полимерной пены I в мономере II с последующей его традиционной полимеризацией в сетчатый полимер II. Таким образом, второй полимер (сетка II) формируется в готовой структуре полимерной пены I и, в конечном итоге, полимерный каркас polyHIPEs представляет собой классическую ВПС, в которой индивидуальные сетки химически не связаны друг с другом.

Второй подход предполагает проведение синтеза polyHIPEs по принципу *in situ* последовательных ВПС. Для этого эмульсионный темплатный синтез полимерной пены I осуществляют в присутствии в реакционной смеси мономера II. После окончания темплатного синтеза проводят традиционную полимеризацию и сшивание мономера II, как и в первом случае, реакция протекает в структуре полимерной пены I.

Очевидно, что при получении polyHIPEs также возможно проведение синтеза их полимерного каркаса по принципу формирования одновременных ВПС, т. е. во время эмульсионного темплатного синтеза пористый полимерный каркас polyHIPEs формируется одновременно из мономера I и мономера II. При этом возможно 2 варианта: мономеры I и II полимеризуются независимо друг от друга (используются различные механизмы их отверждения); мономеры I и II химически взаимодействуют друг с другом. Во втором варианте химическое связывание двух полимерных сеток ВПС может сыграть и положительную роль, поскольку позволяет уменьшить степень микрофазового разделения компонентов ВПС и, следовательно, упрочнить полимерный каркас получаемых polyHIPEs, т. е. это дает возможность контролируемо регулировать их конечные свойства [121].

Одними из первых polyHIPEs с полимерным каркасом со структурой ВПС получили и исследовали Silverstein с соавторами. Так в работе [122] были синтезированы polyHIPEs, полимерный каркас которых был получен по принципу последовательных ВПС, при этом сетка I была синтезирована из смеси мономеров стирола и этилгексилакрилата (ЭГА) (40/60 % мас.), как сшивающий агент был использован дивинилбензол (ДВБ) (15 % мас.), полимеризацию проводили в масло-фазе HIPE. Сетку II получали полимеризацией стирола с ДВБ, или ЭГА с ДВБ, содержание сетки II варьировали от 25 до 50 % мас. При массовом соотношении сеток I и II 50/50 плотность образца polyHIPE составила 0,2 г/см³, в то время как плотность polyHIPE состава поли(Ст-со-ЭГА) была равна 0,11 г/см³. Было установлено также, что формирование полимерного каркаса polyHIPE по принципу ВПС позволяет существенно повысить $T_{ст}$ таких систем.

Основываясь на различиях в полярности и в параметрах растворимости ПУ (полярная природа) и ПС (неполярная природа), О. Lerine с соавторами [123] получили polyHIPEs, полимерный каркас которых был сформирован из взаимопроникающих сеток ПС и ПУ. Однако образование областей фазового разделения между двумя сетками ухудшало механические свойства получаемых материалов. Для устранения этой проблемы авторы использовали межсетчатый сшивающий агент – гидроксипентил метакрилат (ГБМА). Это привело к формированию polyHIPEs, полимерный каркас которых состоял из химически взаимосвязанных

ПУ/ПС ВПС. Полимерный каркас таких polyHIPEs имел поры среднего диаметра ≤ 3 мкм и поры сообщенности со средним диаметром $\sim 0,2$ мкм.

Недавно впервые в Украине синтезированы и исследованы polyHIPEs со структурой ВПС [109, 110, 124–126], работы выполнены авторами данной статьи в рамках двухстороннего международного сотрудничества между НАН Украины и Royal Society (Великобритания).

Образцы polyHIPEs были получены методом эмульсионного темплатинга из высококонцентрированных обратных эмульсий (в/м) используя принцип формирования *in situ* последовательных ВПС. Полимерные пены polyHIPEs были получены на основе сетчатого полистирола (ПС) и термостойкой полициануратной сетки (ПЦС). В качестве сшивающего агента для ПС был использован диметакрилат триэтиленгликоля (ДМАТЭГ), в качестве инициатора полимеризации стирола был использован 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (0,05 М). ПЦС получали путем полициклотримеризации дицианового эфира бисфенола Е (ДЦБЕ), в качестве катализатора полициклотримеризации ДЦБЕ использовали ацетилацетонат Co(II) (0,2 phr) и, как сокатализатор, нонилфенол (10 phr). Для стабилизации водной (водный раствор электролита с 0,5 % мас. CaCl_2) эмульсии на основе индивидуального стирола и ДМАТЭГ использовали ПАВ (сурфактант) марки Nupermer 2296 (фирма Croda, Wirral, UK) с гидрофильно-липофильным балансом ГЛБ $\approx 4,9$. Для стабилизации эмульсии состава вода/стирол/ДМАТЭГ/ДЦБЕ была использована смесь поверхностно-активных веществ: ПАВ₁ марки Nupermer 2296 и ПАВ₂ марки Nupermer b246sf (фирма Croda, Wirral, UK), соотношение ПАВ₁/ПАВ₂ $\sim 91/9$ % мас., значение ГЛБ_{1,2} $\approx 5,0$. Соотношение ПАВ₁ и ПАВ₂ подбиралось таким образом, чтобы значение ГЛБ было в пределах 4–6, как известно [127], ПАВ с таким значением ГЛБ есть наилучшими эмульгаторами эмульсий типа в/м.

Для всех образцов соотношение масло-фазы и водной-фазы в эмульсии было постоянным и равным 20/80 % об., соотношение стирол/ДМАТЭГ было также постоянным и равным 45/55 % мас. Скорость перемешивания компонентов эмульсии была 1300 об/мин,

продолжительность смешения компонентов эмульсии (τ_d) ~ 10 мин.

Полимерный каркас образцов polyHIPEs формировался методом эмульсионного темплатинга (рис. 5), т. е. в процессе радикальной сополимеризации стирола и ДМАТЭГ на поверхности капель воды данная реакция проходила в присутствии в масло-фазе ДЦБЕ (*in situ* синтез), синтез проводили в специальных ампулах при температуре около 75 °С, время реакции (τ_p) около 24 ч. По окончании реакции воду из образцов удаляли путем их нагревания до температуры 150 °С.

На второй стадии проводили высокотемпературный синтез полициануратной составляющей polyHIPEs, для этого образцы нагревали при ступенчатом подъеме температуры в интервале около 150–250 °С в течение ~ 10 ч. В результате реакции полициклотримеризации ДЦБЕ в полимерном каркасе образцов polyHIPEs была образована вторая полимерная ПЦС, т. е. была сформирована структура ВПС. Содержание ПЦС в синтезированных polyHIPEs варьировали от 5 до 16 % мас. Отметим, что повышение содержания ДЦБЕ в эмульсии больше, чем 20 % мас. приводило к дестабилизации эмульсии.

Морфология образцов была изучена методом СЭМ с использованием электронного микроскопа Jeol JSM 5610 LV, Jeol Ltd., UK. Термические характеристики образцов были получены методом ТГА с использованием TGA Q 500. Теплофизические свойства были изучены методом ДСК с использованием DSC Q 2000. Плотность полимерной матрицы образцов определяли, используя Helium Pycnometer (AccuPyc 1330, Micrometrics Ltd., UK). Плотность образцов полимерных пен и их пористость определили, используя специальный анализатор плотности (GeoPyc 1360, Micrometrics Ltd., UK).

Было установлено, что в образце polyHIPE состава ПС-ДМАТЭГ поры имеют относительно узкое распределение по размерам (1,4–16,0 мкм), а поры сообщенности в стенках пор имеют диаметр 1,4–6,3 мкм, также были обнаружены единичные поры большего диаметра (22,0–35,0 мкм) (рис. 9). Все исследованные образцы polyHIPEs со структурой ВПС

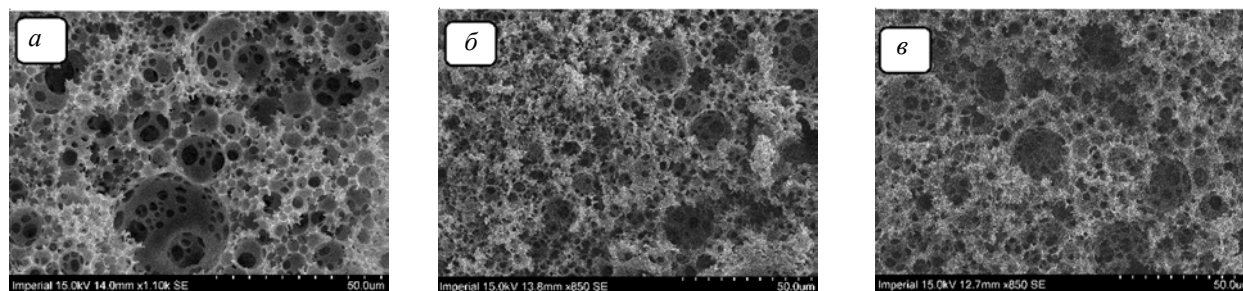


Рис. 9. СЭМ микрофотографии образцов индивидуальной ПС-ДМАТЭГ (а) polyHIPE и polyHIPEs, полученных с использованием принципа формирования *in situ* последовательных ВПС, с соотношением компонентов ПС-ДМАТЭГ/ПЦС: 95/5 (б) и 84/16 % мас. (в)

Таблица 1. Устойчивость к термоокислительной деструкции (данные ТГА) и теплофизические характеристики (данные ДСК) индивидуальных ПС-ДМАТЭГ polyHIPE и ПЦС (пленка), а также образцов polyHIPEs состава ПС-ДМАТЭГ/ПЦС, полученных с использованием принципа формирования *in situ* последовательных ВПС

Состав образцов polyHIPEs (ПС-ДМАТЭГ/ПЦС), % мас.	$T_{d(\text{onset})}^*$, °C	$T_{d(\text{max})1}^{**}$, °C	$T_{d(\text{max})2}$, °C	$T_{d(\text{max})3}$, °C	T_{cm} , °C	ΔT_{cm} , °C
100 / 0	313	328	-	-	127	12,1
95 / 5	315	342	427	-	141	20,8
90 / 10	317	348	458	-	130	20,5
84 / 16	319	347	473	-	119	17,7
0 / 100	433	-	445	642	225	18,9

* $T_{d(\text{onset})}$ – температура начала деструкции образца;

** $T_{d(\text{max})i}$ – температура максимальной скорости *i*-той стадии деструкции.

имели комплексную морфологию и сообщающуюся пористую структуру, характерную для полимерных пен типа polyHIPEs: $d_{\text{пор}} \sim 5,8\text{--}38,1$ мкм и $d_{\text{пор-сообщ}} \sim 2,4\text{--}6,0$ мкм. Для этих образцов зафиксировано также появление единичных так называемых каверн с $d \sim 127\text{--}462$ мкм. Для образца, содержащего 16 % мас. ПЦС, наблюдался рост количества крупных каверн с $d \sim 167\text{--}410$ мкм, сообщенных между собой порами общности с $d_{\text{пор-сообщ}} \sim 5,9\text{--}7,2$ мкм, в пространстве между стенками каверн было обнаружено скопление пор со средними размерами $d_{\text{пор}} \sim 45,2\text{--}98,5$ мкм.

Методом ТГА (табл. 1) изучена устойчивость к термоокислительной деструкции синтезированных образцов polyHIPEs и установлено, что присутствие в структуре полимерного каркаса образцов второй ПЦС способствует, как и ожидалось, повышению термических характеристик исследованных образцов.

Методом ДСК изучены теплофизические свойства данных образцов (табл. 1) и установлено, что величины T_{cm} и ΔT_{cm} изменяются немонотонно с повышением в структуре polyHIPEs второй ПЦС. Очевидно, что присутствие ДЦБЕ в масло-фазе во время синтеза ПС-ДМАТЭГ сетки существенно влияет на формирование ее фазовой структуры, что выражается в изменении T_{ct} (в сравнении с T_{ct} индивидуальных компонентов) и расширении температурного интервала процесса стеклования образцов. Повышение значений T_{ct} , наблюдаемое для образцов polyHIPEs, содержащих до 10 % мас. ПЦС, можно объяснить взаимопроникновением полимерных сеток ПС-ДМАТЭГ и

ПЦС, что ограничивает подвижность их кинетических сегментов. При дальнейшем повышении содержания ПЦС до 16 % мас., очевидно, усиливаются процессы микрофазового разделения компонентов системы, что приводит к уменьшению взаимопроникновения полимерных сеток, снижению величины T_{ct} и уменьшению ΔT_{cm} .

Были определены также некоторые характеристики пористости для данных образцов (табл. 2) и установлено, что плотность пен несколько повышается в образцах polyHIPEs со структурой ВПС (в сравнении с индивидуальной ПС-ДМАТЭГ пеной), однако в целом плотность всех образцов весьма низкая ($\rho_{\text{пены}} = 0,1745\text{--}0,2137$ г/см³). Было зафиксировано незначительное (около 3 %) снижение пористости в образцах polyHIPEs со структурой ВПС и уменьшение общего объема пор, что связано с формированием дополнительной ПЦС в полимерном каркасе polyHIPEs, однако указанные изменения незначительны и не ухудшают в целом характеристики пористости данных образцов.

6. Выводы.

Таким образом, в данном обзоре проанализированы работы последних лет по синтезу и исследованию структуры и свойств нового перспективного класса полимерных пен с сообщающейся пористой структурой, получаемых методом эмульсионного темплатного синтеза из высококонцентрированных эмульсий. Такие полимерные пены называют polymerized High Internal Phase Emulsions (polyHIPEs). Ввиду отсутствия в отечественной и русскоязычной научной литературе аналогичной терминологии, нами предложен русский перевод – полимеризованные высококонцентрированные эмульсии (полиВКЭ). В данной работе впервые приведена современная классификация полимерных пен, полученных эмульсионным темплатингом, основанная на анализе всей существующей на сегодняшний день научной литературы по polyHIPEs. Приведены известные типы этого класса полимерных пен, описаны основные подходы и особенности их синтеза. Показано, что используя

Таблица 2. Характеристики пористости синтезированных образцов polyHIPEs

Состав образцов polyHIPEs (ПС-ДМАТЭГ/ПЦС), % мас.	$\rho_{\text{пены}}$, г/см ³	Пористость, %	Общий объем пор, см ³ /г
100 / 0	0,1745	86,56	4,99
90 / 10	0,2137	83,39	3,90
84 / 16	0,2076	83,55	4,11

принцип формирования взаимопроникающих полимерных сеток при синтезе полимерного каркаса polyHIPEs, можно достичь существенного улучшения комплекса физико-химических и механических свойств таких пеноматериалов.

Авторы искренне благодарны Национальной Академии наук Украины и Royal Society (Великобритания) за частичную финансовую поддержку данной работы.

Литература

1. Чухланов В.Ю., Панов Ю.Т., Синявин А.В., Ермолаева Е.В. Практикум по газонаполненным пластмассам; уч. пособие // Владим. Гос. Ун-т. – Владимир: Ред. Издат.комплекс ВлГУ, 2006. – 130 с.
2. Klemptner D., Sendjarevic V. Polymeric foams and foam technology / 2nd edition. – Hanser Verlag Munich, 2004. – 587 p.
3. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров. – Москва: Наука, 1980. – 540 с.
4. Kolbeck A.G., Fujimoto H., Uhlmann D.R., Calvert P.D. // J. of Appl. Polym. Sci. – 1973 – **17**, N 8 – P. 2395 – 2405.
5. Lozinsky V.I., Damshkaln L.G., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I. // Colloid J. – 2005. – **67**, N 5. – P. 589 – 601.
6. Weber H., Isidoor De Grave, Reohrl E. Foamed Plastics, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH. 7th ed., 2007.
7. Ashida K., Iwasaki K. Handbook of Plastic Foams — Types, Properties, Manufacture and Applications. – Noyes Publications. Published by Elsevier Inc. – 1995. – P. 11–220
8. Pat.3988508 USA. High internal phase ratio emulsion polymers / K.J. Lissant. – Publ. 26.10.1976.
9. Sergienko A.Y., Tai H., Narkis M., Silverstein M.S. // J. Appl Polym Sci. – 2002. – **84**, N 11. – P. 2018 – 2027.
10. Cameron N.R. // Polymer. – 2005. – **46**, N 5. – P. 1439 – 1449.
11. Cameron N.R., Sherrington D.C. // Adv. Polym. Sci. – 1996. – **126**. – P. 163 – 214.
12. Silverstein M.S., Tai H., Sergienko A., Lumelsky Yu., Pavlovsky S. // Polymer. – 2005. – **46**, N 12. – P. 6682 – 6694.
13. Zhang H., Cooper A.I. // Soft Matter. – 2005. – **1**, N 2 – P. 107 – 113.
14. Ep Patent 60138. Barby D and Haq Z., – 1982.
15. Ep Patent 105634. Haq Z., – 1984.
16. Ep Patent 156541. Jones K., Lothian B.R., Martin A, Taylor G. and Haq Z., – 1985.
17. Pat.6083211 USA. High suction polymeric foam materials / Th.A. DesMarais. – Publ. 04.07.2000.
18. Pat.6160028 USA High suction polymeric foam materials / J.C. Dyer. – Publ. 12.12.2000.
19. Pat.5856366 USA. Process for making heterogeneous foam materials / T.M Shiveley., T.A. DesMarais, J.C. Dyer, K.J. Stone. – Publ. 05.01.1999.
20. Pat.5817704 USA. Heterogeneous foam materials / T.M. Shiveley, T.A. DesMarais, J.C. Dyer, K.J. Stone – Publ. 06.10.1996.
21. Pat.5653922 USA. Polymeric microbeads and method of preparation / N.-H. Li, J.R. Benson, N. Kitagawa.; – Publ. 05.08.1997.
22. Pat.6207724B1 USA. Foam materials and high internal phase emulsions made using oxidatively stable emulsifiers / B. Hird., E.J. Urankar, B.B. Filippini, R.M. Lange, B.A. Grisso. – Publ. 27.03.2001.
23. Pat.6362243B1 USA. Method for production of porous cross-linked polymer / M. Sasabe, K. Sakamoto, H. Yamazaki, K. Yonemura, K. Kadonaga, A. Matsushashi, K. Takahashi, K. Nogi, K. Minami. – Publ. 26.03.2002.
24. Pat.6444716B1 USA. Foam materials and high internal phase emulsions made using oxidatively stable emulsifiers / B. Hird., E.J. Urankar, B.B. Filippini, R.M. Lange, B.A. Grisso, Y. Zhao. – Publ. 03.09.2002.
25. Wakeman R.J., Bhungara Z.G., Akay G. // Chem. Eng. J. – 1998. – **70**, N 2. – P. 133 – 141.
26. Akay G., Bhungara Z., Wakeman R.J. // Chem. Eng. Res. Des. – 1995. – **73**, N 7. – P. 782 - 797.
27. Benicewicz B.C., Jarvinen G.D., Kathios D.J., Jorgensen B.S. // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 1998. – **31**, N 1. – P. 235 – 257.
28. Williams J.M. // Langmuir. – 1988. – **4**, N 1. – P. 44 – 49.
29. Small P.W., Sherrington D.C. // J. Chem Soc, Chem Commun. – 1989. – **21**, N – P. 1589 – 1590.
30. Even Jr. W.R., Gregory D.P. // MRS Bul. – 1994. – **19**, N 4. – P. 29 – 33.
31. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров. - Москва: Наука, 1980. – 540 с.
32. Rodriguez-Perez M.A., Hidalgo F., Solorzano E., de Saja J.A. // Polymer Testing. – 2009. – **28**, N 2. – P. 188 – 195.
33. Akermo M., Astrom B.T. // Composites Part A: Appl. Sci. and Manufacturing. – 1998. – **29**, N 5 – 6. – P. 485 – 494.
34. Li S., Xiao M., Guan Y., Wei D., Xiao H., Zheng A. // European Polymer J. – 2012. – **48**, N 2. – P. 362 – 371.
35. Usmania A.M., Salyer I.O. // Polymer-Plastics Techn. and Eng. – 1979. – **12**, N 1. – P.61 – 88.
36. Asif A., Lakshmana R. V., Ninan K. N. // Materials Sci. Eng: A. – 2010. – **527**, N 23. – P. 6184 – 6192.
37. Altuna F.I., Espysito L., Ruseckaite R.A., Stefani P.M.

- // Composites: Part A. – 2010. – **41**, N 9. – P. 1238 – 1244.
38. *Burlayenko V.N., Sadowski T.* // Composite Structures. – 2010. – **92**, N 12. – P. 2890 – 2900.
39. *Niknejad A., Liaghat G.H., Moslemi N.H., Behraves A.H.* // Mater. Design. – 2011. – **32**, N 1. – P. 69 – 75.
40. *Chuang C.-H., Huang J.-S.* // Int. J. Mech. Sci. – 2002. – **44**, N 9. – P. 1827 – 1844.
41. *Chena V.J., Ma P. X.* // Biomaterials. – 2006. – **27**, N 20. – P. 3708 – 3715.
42. *Shen H., Lavoie A.J., Nutt S.R.* // Composites: Part A. – 2003. – **34**, N 10. – P. 941 – 948.
43. *Yang Y., Tada C., Tsukahara K., Sawayama S.* // Mater. Sci. Eng: C. – 2004. – **24**, N 6-8. – P. 803 – 813.
44. *Shutov F.A.* Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia. – 2011. – **2**, N 11. – P. 113 – 123.
45. *Shutov F.A.* Integral/structural polymer foams-technology, properties and applications. – Berlin: G. Henrici-Olivt and S. Olive. – Springer-Verlag, 1986. – 295 p.
46. *Raquel V., Werner P., Sandler J., Altstadt V., Shaffer M.S.P.* // J. Mater. Sci. – 2009. – **44**, N 6. – P. 1427 – 1434.
47. *Koerner C.* Integral Foam Molding of Light Metals. Technology, Foam Physics and Foam Simulation. – Berlin: Springer-Verlag, 2008. – 224 p.
48. *Mills N.J., Stampfli R., Marone F., Bruhwiler P.A.* // Int. J. Solids and Structures. – 2009. – **46**, N 3-4. – P. 677 – 697.
49. *Altuna F.I., Esposito L., Ruseckaite R.A., Stefani P.M.* // Composites: Part A: Appl. Sci. Manufact. – 2010. – **41**, N 9. – P. 1238–1244.
50. *Marshall A. C.* Core composite and sandwich structures. In: Lee SM, editor. International encyclopedia of composites. – VCH Publishers Inc.; 1990. – 488 p.
51. *Thomas O., Priester R.D., JR., Hinze K.J., Latham D.D.* // J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. – 1994. – **32**, N 13 – P. 2155 – 2169.
52. *Ligoure C., Cloitre M., Chatelier C. L., Monti F., Leibler L.* // Polymer. – 2005. – **46**, N 17. – P. 6402 – 6410.
53. *Luda M.P., Costa L., Bracco P., Levchik S.V.* // Polym. Degrad. Stab. – 2004. – **86**, – N 1. – P. 43 – 50.
54. *Aubert J.H., Clough R.L.* // Polymer. – 1985. – **26**, N 13. – P. 2047 – 2054.
55. *Reverchon E., Cardea S.* // J. Supercritical Fluids. – 2007. – **40**, N 1 – P. 144 – 152.
56. *Bao J.-B., Liu T., Zhao L., Hu G.-H.* // J. Supercritical Fluids. – 2011. – **55**, N 3. – P. 1104 – 1114.
57. *Fuller M.F.* // Ind. Eng. Chem. – 1957. – **49**, N 4 – P. 730 – 736.
58. *Gielen A.W.J.* // Int. J. Solids and Struct. – 2008. – **45**, N 7-8. – P. 1896 – 1917.
59. *Zhai W., Wang H., Yu J., Dong J.-Y., He J.* // Polymer – 2008. – **49**, N 13 – 14. – P. 3146 – 3156.
60. *Xin C., He Y., Li Q., Huang Y., Yan B., Wang X.* // J. Appl. Polym. Sci. – 2011. – **119**, N 3. – P. 1275 – 1286.
61. *Zhai W., Kuboki T., Wang L., Park C.B.* // Ind. Eng. Chem. Res. – 2010. – **49**, N 20. – P. 9834 – 9845.
62. *Schuura M., Heideb E., Feijena J., Gaymans R.J.* // Polymer. – 2004. – **45**, N 8. – P. 2721 – 2727.
63. *Alonso M.V., Auad M.L., Nutt S.R.* // Composites Sci. and Techn. – 2006. – **66**, N 13. – P. 2126 – 2134.
64. *Takahashi T., Mьnstedt H., Modesti M., Colombo P.* // J. Eur. Ceramic Soc. – 2001. – **21**, N 16. – P. 2821 – 2828.
65. *Shirtcliffe N.J., McHale G., Newton M.I., Perry C.C.* // Langmuir. – 2003. – **19**, N 14. – P. 5626 – 5631.
66. *Scholz S., Lercher J.A.* // Chem. Mater. – 2011. – **23**, N 8. – P. 2091–2099.
67. *Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T.* // Pure Appl. Chem. – 1985. – **57**, N 4. – P. 603–619.
68. Standard terminology relating to nanotechnology: ASTM E2456 – 06 : 2006. – [Чинний від 2006-02-01].
69. *Лунатов Ю.С.* Коллоидная химия полимеров. – Киев: Наук. думка, 1984. – 344 с.
70. *Sergienko A.Y., Tai H., Narkis M., Silverstein M.S.* // J. Appl. Polym. Sci. – 2004. – **94**, N 5. – P. 2233 – 2239.
71. *Normatov J., Silverstein M.S.* // Polymer. – 2009. – **48**, N 22. – P. 6648 – 6655.
72. *Pulko I., Wall J., Krajnc P., Cameron N.R.* // Chem. Eur. J. – 2010. – **16**, N 8. – P. 2350 – 2354.
73. *Zhu Y., Zhang S., Chen J., Hu C.P.* // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2010. – **48**, N 19. – P. 4356 – 4360.
74. *Тухомиров В.К.* Пены. Теория и практика их получения и разрушения. – М.: Химия, 1983. – 264 с.
75. Патент Французской Республики № 668142 от 1929 года.
76. *Lober F.* // Angew. Chemie. – 1952. – **64**, N2. – P. 65 – 92.
77. *Saunders J.H., Frisch K.C.* Polyurethanes Chemistry and Technology. Part I. Chemistry // New York: Interscience Pub, 1962. – 368 p.
78. *Hofer R., Jost F., Schwuger M.J., Scharf R., Geke J., Kresse J., Lingmann H., Veitenhansl R., Erwied W.* Foams and Foam Control, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7th ed., 2007 Wiley-VCH.
79. Handbook of polymer foams / Editor: David Eaves / Rapra Technology. – 2004. – 290 p.
80. *Merlet S., Marestin C., Schiets F., Romeyer O., Mercier R.* // Macromol. – 2007. – **40**, N 6. – P. 2070 – 2078.
81. *Sharma V., Kundu P.P.* // Prog. Polym. Sci. – 2008. – **33**, N 12. – P. 1199 – 1215.
82. *Nam Y.S., Park T. G.* // Biomaterials. – **20**, N. 19. – P. 1783 – 1790.
83. *Zatorski W., Brzozowski Z.K., Kolbrecki A.* // Polym. Degrad. Stab. – 2008. – **93**, N. 11. – P. 2071 – 2076.
84. *Sauceau M., Fages J., Common A., Nikitine C., Rodier E.* // Prog. Polym. Sci. – 2011. – **36**, N 6 – P. 749 – 766.

85. Nalawade S.P., Picchioni F., Janssen L.P.B.M. // Prog. Polym. Sci. – 2006. – **31**, N 1 – P. 19 – 43.
86. Kiran E. // The J. of Supercritical Fluids. – 2010. – **54**, N. 3 – P. 296 – 307.
87. Doroudiani S., Park C.B., Kortschot M.T. // Polymer Engin. and Sci. – 1996. – **36**, N 21. – P. 2645 – 2662.
88. Tang Z., Maroto-Valer M.M., Andüsen J.M., Miller J.W., Listemann M.L., McDaniel P.L., Morita D.K., Furlan W.R. // Polymer. – 2002. – **43**, N 24. – P. 6471 – 6479.
89. Prociak A., Pielichowski J., Sterzynski T. // Polymer Testing. – 2000. – **19**, N 6. – P. 705 – 712.
90. Lissant J. Emulsion and Emulsions Technology. Part 1 // Surfactant Sci. Series. – Vol. 6. N.Y. – 1974. – 440 p.
91. Lissant K.J., Peace B.W., Wu S.H., Mayhan K.G. // J. of Colloid and Interface Sci. – 1974. – **47**, N 2. – P. 416 – 423.
92. Menner A., Haibach K., Powell R., Bismarck A. // Polymer. – 2006. – **47**, N 22. – P. 7628 – 7635.
93. Cameron N.R., Barbetta A. // J. Mater. Chem. – 2000. – **10**, N 11. – P. 2466 – 2471.
94. Haibach K., Menner A., Powell R., Bismarck A. // Polymer. – 2006. – **47**, N 13. – P. 4513 – 4519.
95. Dizge N., Keskinler B., Tanriseven A. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2008. – **66**, N 1. – P. 34 – 38.
96. Xin P., Qi L., Zhang R., Yao C., Wei X., Yang G., Chen Y. // Polymer. – 2010. – **51**, N 15. – P. 3410 – 3415.
97. NGO T.T.V., Duchet-Rumeau J., Whittaker A.K., Gerard J.-F. // Polymer. – 2010. – **51**, N 15. – P. 3436 – 3444.
98. K.J. Lissant // J. of the Society of Cosmetic Chemists. – 1970. – **21**, N 3 – P. 141 – 154.
99. Blaker J.J., Lee K.-Y., Menner A., Bismarck A. // Green Chem. – 2009. – **11**, N 9. – P. 1321 – 1326.
100. Menner A., Powell R., Bismarck A. // Macromolecules. – 2006. – **39**, N 6. – P. 2034 – 2035.
101. Krajnc P., Stefanec D., Pulko I. // Macromol. Rapid Commun. – 2005. – **26**, N 16. – P. 1289 – 1293.
102. Akartuna I., Tervoort E., Wong J.C.H., Studart A.R., Gauckle L.J. // Polymer. – 2009. – **50**, N 15 – P. 3645 – 3651.
103. Ваюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – Москва: Химия, 1975. – 512 с.
104. Lissant K.J. // Journal of colloid and Interface Science. – 1966. – **22**, N 5. – P. 462 – 468.
105. Manley S.S., Graeber N., Grof Z., Menner A., Hewitt G.F., Stepanek F., Bismarck A. // Soft Matter. – 2009. – **5**, N 23. – P. 4780 – 4787.
106. Ikem V., Menner A., Bismarck A. // Angew. Chem. – 2008. – **120**, N 43. – P. 8401 – 8403.
107. Cameron N.R., Barbetta A. // J. Mater. Chem. – 2000. – **10**, N 11. – P. 2466 – 2471.
108. Benmachou K., Deleuze H., Heroguez V. // React. Func. Polymers. – 2003. – **55**, N 2. – P. 211 – 217.
109. Пат. u200906921 UKR, МПК⁷ C08G101/00. Спосіб приготування полістирольної піни / Файнлейб О.М., Григор'єва О.П., Гусакова К.Г., Даниленко І.Ю., Бісмарк О., Меннер А. – Опубл. 25.12.2009. – Бюл. № 24.
110. Fainleib A., Grigoryeva O., Bardash L., Menner A., Bismarck A. Thermostable porous polystyrene/polycyanurate IPNs via polymerization of high internal phase emulsions. 10th European Symposium on Polymer Blends, March 7 to 10, 2010, Dresden, Germany. Book of abstracts. – P. 40.
111. Butler R., Davies C.M., Cooper A.I. // Adv. Mater. – 2001. – **13**, N. 19. – P. 1456 – 1463.
112. Butler R., Hopkinson I., Cooper A.I. // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – **125**, N 47. – P. 14473 – 14481.
113. Tai H., Sergienko A., Silverstein M.S. // Polymer. – 2001. – **42**, N 10. – P. 4473-4482.
114. Zhang S., Chen J. // Polymer. – 2007. – **48**, N 11. – P. 3021 – 3025.
115. Moine L., Deleuze H., Maillard B. // Tetrahedron Letters. – 2003. – **44**, N 42. – P. 7813 – 7816.
116. Schwab M.G., Senkovsk I., Rose M., Koch M., Pahnke J., Jonschker G., Kaskel S. // Adv. Eng. Materials. – 2008. – **10**, N 12. – P. 1151 – 1155.
117. Wang D, Smith N.L., Budd P.M. // Polym International. – 2005. – **54**, N 2– P. 297–303.
118. Pat. 5426006 USA. Structural micro-porous carbon anode for rechargeable lithium-ion batteries / F.M. Delnick, W.R. Even, A.P. Sylwester, J.C.F. Wang, Th. Zifer. – Publ. 20.06.1995.
119. Pat. 4522953 USA. Low density porous cross – linked polymeric materials and their preparation and use as carriers for included liquids / D. Barby, Z. Haq. – Publ. 11.06.1985.
120. Лунатов Ю.С., Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки. – Киев: Наук. думка, 1979. – 160 с.
121. Fainleib A. // Thermostable polycyanurates. Synthesis, modification, structure and properties. – New York: Nova Science Publishers, 2010. – 362 p.
122. Tai H., Sergienko A., Silverstein M.S. // Polym. Eng. and Sci. – 2001. – **1**, N. 9. – P. 1540–1552.
123. Lepine O., Birot M., Deleuze H. // Polymer. – 2005. – **46**, N 23. – P. 9653 – 9663.
124. Fainleib A., Gusakova K., Bardash L., Purikova O., Menner A., Bismarck A. Novel thermostable foams synthesized by polymerization of high internal phase emulsions. – XII Ukrainian Conference on Macromolecules, October, 18-21, 2010. Book of abstracts. – P. 128.
125. Fainleib A., Grigoryeva O., Menner A., Bismarck A. High Temperature/High Performance polyHIPEs Based on Polystyrene/Polycyanurate IPNs. – 6th International Symposium on Polyimides and Other High Temperature / High Performance Polymers. Synthesis, Characterization, and Application, November, 9-11, 2009,

Melbourne, FL, USA. Abstracts.

126. Fainleib A., Grigoryeva O., Menner A., Bismarck A. Thermostable porous polystyrene/polycyanurate IPNs via polymerization of high internal phase emulsions. – 2nd International Symposium on Thermosets, November, 22-25, 2009, Antalya, Turkey. Abstracts.

127. Griffin W.C. // J. of the Society of Cosmetic Chemists. – 1949.– 1, N. 5. – P. 311 – 326.

Поступила в редакцію 23 апреля 2012 г.

Про сучасну класифікацію та способи отримання полімерних пін. Полімеризовані висококонцентровані емульсії

О. Файнлейб¹, О. Пурикова¹, О. Григор'єва¹, Л. Бардаш¹, О. Bismark²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

²Department of Chemical Engineering, Polymer & Composite Engineering (PaCE) Group Imperial College London, South Kensington Campus, London SW7 2AZ, UK

Розглянуто сучасну класифікацію полімерних пін, а також узагальнено та систематизовано літературні дані останніх років, спрямовані на створення нового перспективного класу полімерних пін зі сполученою пористою структурою, що отримують методом емульсійного темплатного синтезу з висококонцентрованих зворотних емульсій. Наведено відомі типи цього класу пін, так званих polymerized High Internal Phase Emulsions (polyHIPEs), у запропонованому перекладі – полімеризовані висококонцентровані емульсії (поліВКЕ), описано основні підходи та особливості їх синтезу. Встановлено, що у вітчизняній та російськомовній науковій літературі інформація про синтез та дослідження подібних полімерних пін відсутня.

Ключові слова: полімерні піни, класифікація, емульсійний темплатний синтез, полімеризовані висококонцентровані емульсії (polyHIPEs).

About modern classification and generation methods of polymer foams. Polymerised high internal phase emulsions

A. Fainleib¹, O. Purikova¹, O. Grigoryeva¹, L. Bardash¹, O. Bismark²

¹Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine

48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

²Department of Chemical Engineering, Polymer & Composite Engineering (PaCE) Group Imperial College London, South Kensington Campus, London SW7 2AZ, UK

Modern classification of polymer foams has been considered. Literature data over the past few years directed to generation of the new promising class of polymer foams with interconnected pore structure obtaining via emulsion template synthesis from high concentrated reversed emulsions have been summarized and systematized. Known types of the polymerized High Internal Phase Emulsions (polyHIPEs) have been reported, fundamental approaches and synthesis features have been described. It was determined that data about synthesis and investigation of these polymer foams are absent in the native and Russian-language literature.

Key words: polymer foam, classification, emulsion template synthesis, polymerized highconcentrated emulsions (polyHIPEs).