

УДК 544.23 : 54-182 : 678.01

О структуре и свойствах полимерных пен типа polyHIPEs, полученных методом эмульсионного темплатного синтеза

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

Обобщены и систематизированы литературные данные последних лет, касающиеся синтеза и исследования структуры и свойств нового перспективного класса полимерных пен с сообщающейся пористой структурой, называемых polymerized High Internal Phase Emulsions (polyHIPEs), т.е. полимеризованные высококонцентрированные эмульсии (полиВКЭ), полученных методом эмульсионного темплатного синтеза. Приведены известные на сегодняшний день разновидности данного типа полимерных пен, определены основные подходы и особенности формирования в них сообщающейся пористой структуры, проанализированы методы модификации polyHIPEs для улучшения комплекса их физико-химических свойств, а также отмечены области их применения.

Ключевые слова: эмульсионный темплатный синтез, полимеризованные высококонцентрированные эмульсии, сообщенная пористая структура, polyHIPEs со структурой ВПС, функционализация.

1. Введение.

PolyHIPEs – polymerized High Internal Phase Emulsions, т.е. полимеризованные высококонцентрированные эмульсии (полиВКЭ), это новый перспективный класс полимерных пен с уникальной по упорядоченности пористой структурой. Для них характерна высокая степень взаимосвязанности пор (средний диаметр пор (D_p) 5–100 мкм) за счет того, что поры сообщаются между собой большим количеством более мелких отверстий круглой или овальной формы (так называемые поры сообщенности, средний диаметр (D_{n-c}) 0,5–10,0 мкм, рис. 1), пористость polyHIPEs может достигать 99 %, а плотность (ρ) находится в пределах 0,1–0,3 г/см³ [1–9].

PolyHIPEs получают по технологии эмульсионного темплатного синтеза, чаще всего из высококонцен-

трированных обратных эмульсий (т.е. эмульсий типа вода-масло, в/м), в которых водная фаза в виде капель равномерно распределена в органической, так называемой, масло-фазе, т.е. водная фаза является внутренней (дисперсной) фазой, а органическая фаза, содержащая мономер (или смесь мономеров), является внешней непрерывной фазой [6, 7, 10]. Отметим, что жидкости в таких эмульсиях термодинамически не смешиваются. Процесс полимеризации мономера (или смеси мономеров) происходит всегда во внешней фазе, т.е. в обратных эмульсиях - на каплях воды, которые играют роль темплатного шаблона, при этом под воздействием капиллярных сил, действующих в системе тонких мономерных пленок, водные капли эмульсии деформируются и на их поверхности образуются многочисленные отверстия (поры сообщенности).

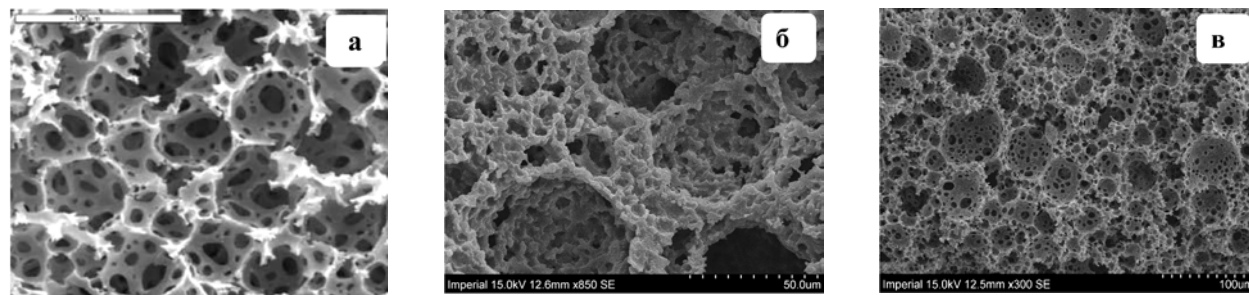


Рис. 1. СЭМ микрофотографии polyHIPEs, полученных на основе: сополимера стирола и дивинилбензола [10] (а), *in situ* последовательных ВПС (б) и последовательных ВПС (в). Соотношение компонентов ПС-ДМАТЭГ/ПЭС: 70/30 (б); 61/39 % мас. [14, 15] (в)

После завершения синтеза и удаления (испарения) воды получается полимерный высокопористый каркас, в котором поры сообщаются друг с другом большим количеством более мелких пор сообщенности. Таким образом, высококонцентрированная обратная эмульсия (эмульсия HIPE) выступает *темплатом* для формирующейся пористой структуры polyHIPE, именно поэтому данный метод синтеза было предложено называть *эмульсионным темплатингом* (*emulsion templating*). Из обратных (в/м) высококонцентрированных эмульсий получают гидрофобные polyHIPEs.

Следует отметить, что polyHIPEs получают также из высококонцентрированных прямых (т.е. м/в) эмульсий, в которых внутренней дисперсной фазой является масло-фаза. Ее капли равномерно распределены в водной фазе, содержащей органический водорастворимый мономер (или смесь мономеров), т.е. здесь водная фаза является внешней непрерывной фазой, где происходит синтез полимерного каркаса polyHIPEs [11]. Из прямых (м/в) высококонцентрированных эмульсий получают гидрофильные polyHIPEs [11–13].

Поскольку при проведении поиска в украинско- и русскоязычной научной литературе нам не удалось обнаружить работ, в которых бы синтез полимерных пен осуществлялся по технологии темплатного синтеза, то в данном обзоре мы оставили, в основном, английскую аббревиатуру polyHIPEs.

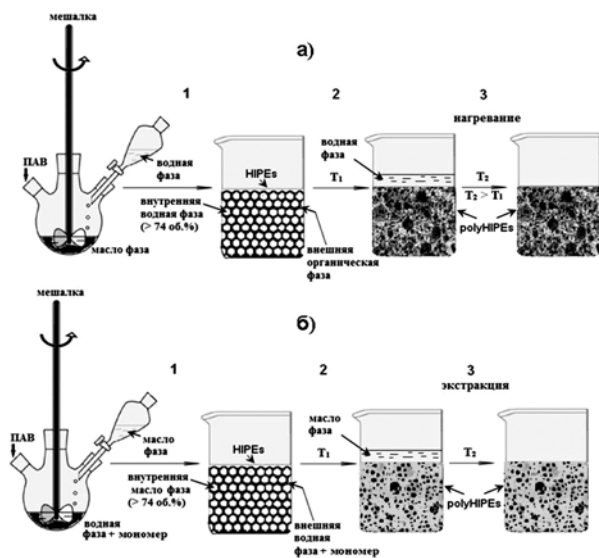


Рис. 2. Схематическое изображение получения полимерных пен типа polyHIPEs методом эмульсионного темплатинга из (а) обратных (в/м) и (б) прямых (м/в) высококонцентрированных эмульсий: 1 – диспергирование компонентов и образование стабильной эмульсии типа HIPEs; 2 – эмульсионный темплатный синтез с образованием polyHIPEs; 3 – удаление дисперсной внутренней фазы из polyHIPEs

Целью данной работы было обобщить и проанализировать существующие научные данные по синтезу и исследованию структуры и свойств полимерных пен типа polyHIPEs, получаемых с использованием технологии эмульсионного темплатного синтеза, а также представить собственные результаты по синтезу и изучению свойств polyHIPEs, полимерный каркас которых получен с использованием принципа формирования последовательных ВПС.

2. Особенности синтеза polyHIPEs методом эмульсионного темплатинга.

Полимеризация внешней непрерывной фазы эмульсии является основной стадией эмульсионного темплатного синтеза, которым, как было отмечено выше, получают пористые материалы типа polyHIPEs [2, 4, 7]. Этот метод состоит из трех основных стадий. На рис. 2 схематически представлен этот процесс для получения полимерных пен типа polyHIPEs из обратных типа вода-в-масле (в/м) или прямых масло-в-воде (м/в) высококонцентрированных эмульсий.

Наиболее распространенный тип эмульсии для получения HIPEs – это обратная эмульсия типа в/м, реже используют прямую эмульсию типа м/в. На первой стадии получения обратной высококонцентрированной эмульсии, водную фазу (водный раствор электролита) диспергируют в так называемой масло-фазе, содержащей органический мономер (или смесь мономеров), сшивающий агент, инициатор полимеризации и пр., используя высокоскоростные мешалки. В результате водная фаза в виде капель микронных размеров равномерно распределяется в органической масло-фазе, при этом водная фаза становится внутренней фазой, а органическая – внешней. Важно отметить, что каждая капля водной фазы с внешней стороны находится в оболочке из молекул мономера, т.е. капли воды разделены тонкой органической пленкой. При получении HIPEs из прямых эмульсий масло-фазу диспергируют аналогичным способом – в водной фазе, содержащей реакционноспособный мономер (или смесь мономеров), сшивающий агент, водорастворимый инициатор и пр. При этом капли масло-фазы с внешней стороны находятся в оболочке из молекул воды и растворенного в ней мономера. Теоретические расчеты, проведенные Lissant [16], показали, что для получения polyHIPEs из обратных высококонцентрированных эмульсий содержание в них внутренней фазы должно быть не менее 74 % об. Это нижнее значение объема внутренней фазы соответствует максимально плотно упакованным монодисперсным сферам [1 – 6].

На второй стадии проводят полимеризацию мономеров во внешней фазе полученной эмульсии, а капли внутренней дисперсной фазы (водной-фазы в случае в/м эмульсии, или масло-фазы в случае м/в эмульсий) HIPEs, на которых формируется полимерный каркас polyHIPEs, играют роль так называемого

порогенного шаблона (или темплата). В процессе синтеза под воздействием капиллярных сил, действующих в системе тонких мономерных пленок, капли дисперсной фазы деформируются и принимают форму многогранников, а в полимерной пленке, формирующейся на поверхности этих капель, образуются многочисленные разновеликие отверстия (поры общенности).

На третьей стадии (по окончании реакции) из сформированного пористого полимерного каркаса polyHIPE удаляют дисперсную фазу (испарением или экстракцией). Ниже будет показано, что при синтезе полимерных пен типа polyHIPEs возможно наличие других вспомогательных стадий, связанных с их модификацией или направленных на придание этим материалам специфических свойств.

Таблица 1. Состав типичных эмульсий типа HIPEs, использованных авторами цитируемых работ для синтеза различных polyHIPEs

| Состав внешней органической фазы | | Состав внутренней (дисперсной) фазы/пороген | ПАВ (гидрофильно-липофильный баланс, ГЛБ) | Условия синтеза | Ссылки |
|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------|--------|
| Тип мономера | Инициатор полимеризации | | | | |
| Гидрофобные polyHIPEs | | | | | |
| Ст/ДВБ (ДВБ–сшивающий агент) | Na ₂ S ₂ O ₈ ; (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ | Водный раствор Al ₂ SO ₄ , CaCl ₂ | Span 80 (ГЛБ = 4,3) | T = 60 °C, τ = 17 ч | 59 |
| Ст/ДВБ | (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ | Водный раствор (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ | цетил-триметил-аммоний-бромид | T = 70 °C, τ = 12 ч | 19 |
| Ст/ДВБ/ВБХ | K ₂ S ₂ O ₈ | Водный раствор K ₂ SO ₄ | Span 80 | T = 60 °C, τ = 18 ч | 52 |
| ДВБ | K ₂ S ₂ O ₈ | Водный раствор NaCl | Span 80 | T = 60 °C, τ = 10 ч | 44 |
| Гидрофильные polyHIPEs | | | | | |
| АК/МБАА (водный раствор с NaOH) (МБАА–сшивающий агент) | K ₂ S ₂ O ₈ ; (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ ; АИБН | Толуол | Triton X405 (ГЛБ = 17,9) | T = 50 °C, τ = 20 ч | 11 |
| АА/МБАА | K ₂ S ₂ O ₈ | скСО ₂ | ПФПЭ/ПВС | T = 60 °C, p = 275 бар, τ = 24 ч | 12 |
| ЭГА/МБАА; ЭГМА/МБАА | K ₂ S ₂ O ₈ /ТМЭДА | скСО ₂ | Tween 40 (ГЛБ=16,7) | T = 20 °C, p = 65 бар, t = 24 ч | 13 |
| Эластомерные polyHIPEs | | | | | |
| Ст/ДВБ; Ст/ДВБ/ЭГМА; ЭГА/ДВБ; ЭГМА/ДВБ/ПФОЭМА; | K ₂ S ₂ O ₈ | Водный раствор K ₂ SO ₄ и CaCl ₂ ·2H ₂ O | Span 80/Span 20 (ГЛБ = 8,6) | T = 65 °C, τ = 18 ч | 2 |
| Ст/ДВБ/ЭГА | K ₂ S ₂ O ₈ | Водный раствор CaCl ₂ ·2H ₂ O | Span 80 | T = 60 °C, τ = 48 ч | 35 |
| PolyHIPEs с дополнительным пороеном | | | | | |
| Ст/ДВБ; ЭГА/ДВБ | K ₂ S ₂ O ₈ | Водный раствор CaCl ₂ / толуол (пороген) | Span 80/Span 20 | T = 65 °C, τ = 18 ч | 24 |
| Ст/ДВБ | K ₂ S ₂ O ₈ | Водный раствор CaCl ₂ / толуол или петролейный эфир (порогены) | Span 80 | T = 60 °C, τ = 48 ч | 53 |

Большое внимание при изготовлении стабильной эмульсии уделяется выбору подходящего стабилизатора – поверхностно-активного вещества (ПАВ). Как известно, для получения эмульсии типа в/м необходим ПАВ со значением гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), равным 4–6 [17]. Как правило, используемые ПАВ имеют неионогенную природу, то есть, не диссоциируют в воде. Также, по своей структуре, ПАВ должно отвечать правилу Банкрофта: жидкость, в которой ПАВ больше растворяется, формирует внешнюю непрерывную фазу [18]. Однако, S. Zhang с коллегами в своих работах [19, 20] показали, что возможно получение стабильной высококонцентрированной эмульсии типа в/м при использовании катионного ПАВ на примере цетилтриметил аммоний бромида (ЦТАБ), более растворимого в водной фазе. А это

Продолжение табл. 1

| | | | | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| ДВБ | $K_2S_2O_8$ | Водный раствор $CaCl_2$ / толуол, ХБ, ХЭБ или ХФП (порогены) | Span 80 | $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 48\text{ ч}$ | 6 |
| ГМА/ДВБ | АИБН | Водный раствор $CaCl_2$ / толуол, ХБ или ксилол (порогены) | Span 80/PGE 080/ D | $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 24\text{ ч}$ | 54 |
| Pickering polyNIPeS | | | | | |
| Ст/ДВБ | АИБН | Водный раствор ПУМ с NaCl | Наночастицы ПУМ (из ПНПА и ИФДИ) | $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 24\text{ ч}$ | 55 |
| (внешняя фаза – алканы: гексан, октан или декан) | – | дист. H_2O | Коллоидные частицы ПВДФ, ПТФЭ, ПЭЭК | Спекание частиц: $T = 177\text{--}360\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 4\text{--}7\text{ ч}$ | 56 |
| Ст/ДВБ | $(NH_4)_2S_2O_8$; АИБН | Водный раствор NaCl | Частицы поли(Ст-ММА- АК) | $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 12\text{ ч}$ | 57 |
| Ст/ ДМАПЭГ (ДМАПЭГ–сшивающий агент) | АИБН | Водный раствор $CaCl_2$ | УНГ | $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 24\text{ ч}$ | 58 |
| PolyNIPeS со структурой ВПС | | | | | |
| Ст-ЭГА-ДВБ/ЭГА-ДВБ; Ст-ЭГА-ДВБ/Ст-ДВБ (последовательные ВПС) | $K_2S_2O_8$ | Водный раствор $CaCl_2$ | Span 80 (ГЛБ=4,3); Span 20 (ГЛБ=8,6) | $T_1 = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_1 = 12\text{ ч}$; $T_2 = 70\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_2 = 24\text{ ч}$ | 23 |
| Ст-ДВБ/БГМДИЦ-диол (одновременные ВПС); Ст-ДВБ/ БГМДИЦ-диол, ГБМА (привитые одновременные ВПС) | $K_2S_2O_8$ | Водный раствор NaCl | PGPR90 (ГЛБ=1,0) | $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 24\text{ ч}$ | 41 |
| Ст-ДВБ/МПС (одновременные ВПС) | $K_2S_2O_8$ | Водный раствор $CaCl_2$ | Span 80/цикло- гексан | $T = 65\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 24\text{ ч}$ | 22 |
| Ст-ЭГА/ТЭОС (одновременные ВПС) | $K_2S_2O_8$ | Водный раствор K_2SO_4 | Span 80 | $T = 65\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 24\text{ ч}$ | 8 |
| Ст/ ДМАПЭГ/МПС (одновременные ВПС) | АИБН | Водный раствор $CaCl_2$ | Hypermer B246sf (ГЛБ=6,0) | $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 24\text{ ч}$ | 4 |
| Ст/ДВБ/МПС/ SiO_2 (одновременные ВПС) | АИБН | Водный раствор $CaCl_2$ | Hypermer 1070 (ГЛБ=6,7) | $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 24\text{ ч}$ | 27, 28 |
| Ст/ДМАТЭГ/ДЦБЕ (<i>in situ</i> последовательные ВПС) | АИБН | Водный раствор $CaCl_2$ | Hypermer 2296/ Hypermer B246sf | $T_1 = 75\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_1 = 24\text{ ч}$; $T_2 = 150\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_2 = 10,5\text{ ч}$ | 45, 47, 70 |

противоречит правилу Банкрофта. Авторы объясняют это инверсией фаз при продолжительном перемешивании эмульсии в течение 5 ч после полного добавления водной фазы. В течение этого времени происходит частичная полимеризация смеси стирола с дивинилбензолом (ДВБ). Образующийся сополимер повышает вязкость системы, что укрепляет структуру органической матрицы эмульсии и препятствует коалесценции (слиянию) водных капель и явлению Оствальдовского созревания (переконденсации, диффузионного переноса от малых капель к более крупным)

[21]. Предотвращение либо ограничение Оствальдовского созревания приводит к формированию более стабильных эмульсий с меньшим средним диаметром капель.

Полимерные пены со структурой polyNIPeS можно отнести к поропластам, поскольку они содержат газоструктурный элемент (ГСЭ) сообщаемого типа. Уникальность получения полимерных пен типа polyNIPeS по методу эмульсионного темплатного синтеза заключается в том, что меняя тип или концентрацию темплата внутренней фазы можно целенаправленно

регулировать размеры, форму и состав их ГСЭ, а, следовательно, и их конечные физико-химические характеристики.

Первые polyHIPEs были получены Lissant в 1973 году [1]. В настоящее время активно занимаются вопросами исследования polyHIPEs различной структуры 4 основных научных группы под руководством таких ученых, как M. S. Silverstein из Technion-Israel Institute of Technology (Израиль) [2, 5, 8, 22–26], A. Bismarck из Imperial College London (Великобритания) [4, 9, 27–33], N. R. Cameron из Durham University (Великобритания) [6, 7, 34–39], H. Deleuze [40–44] из Universite Bordeaux (Франция). Недавно работы по синтезу и исследованию polyHIPEs начаты в Украине в Институте химии высокомолекулярных соединений НАН Украины под руководством проф. А. Файнлейба [45–47].

В данном обзоре мы рассмотрим подробно синтез, структуру и свойства наиболее типичных и изученных до настоящего времени polyHIPEs. В табл. 1 суммирована информация о составе эмульсий типа HIPEs, полученных авторами цитируемых работ, на основе которых были синтезированы polyHIPEs различного типа.

3. Полистирольные polyHIPEs.

Наиболее изученными являются polyHIPEs, полученные на основе стирола (Ст) и дивинилбензола (ДВБ), их можно считать классическим примером для данного класса полимерных пен, начиная с 1982 года [48] особенности их синтеза всесторонне изучаются. Так, Varbu и Naq [48] получали высококонцентрированные эмульсии типа HIPEs диспергированием водной фазы в смеси Ст и ДВБ с применением неионного ПАВ. В качестве инициатора реакции использовали как водорастворимый (персульфат калия), так и маслорастворимый (АИБН), синтез вели при $T = 50^\circ\text{C}$. Авторы обнаружили, что оптимальное значение ГЛБ у ПАВ для образования качественной в/м эмульсии должно лежать в пределах 2–6, а наиболее подходящим ПАВ оказался сорбитан моноолеат (Span 80, ГЛБ = 4,3). Синтез данных полимерных пен отвечал всем требованиям эмульсионного темплатного синтеза, а полученные материалы обладали типичной для polyHIPEs структурой.

В работах [49–51] Williams с соавторами продолжили изучение ПС/ДВБ polyHIPEs и показали влияние

соотношения ПАВ/масло фаза, а также влияние природы инициатора, наличия соли в водной фазе и степени сшивания на сообщенность пор в данных образцах. Так, используя Span 40 в качестве ПАВ для стабилизации высококонцентрированной эмульсии (содержание мономерной фазы варьировали от 2,5 до 21,0 % об.), авторы [51] обнаружили, что для получения polyHIPEs низкой плотности (0,025–0,200 г/см³) и с открытой пористостью, концентрация ПАВ должна быть 20–50 % (по отношению к массе мономеров). В работе [49] авторы установили, что использование водорастворимого инициатора (K_2SO_4) позволяет получать polyHIPEs с улучшенными характеристиками, чем в случае использования маслорастворимого инициатора (АИБН). Было установлено также, что в случае использования в качестве инициатора АИБН, введение в водную фазу 10 г K_2SO_4 (на 100 мл водной фазы) позволяет снизить размер пор в 10 раз по сравнению с эмульсией, где не использовался электролит в водной фазе.

Collier с соавторами [59] получили ПС/ДВБ polyHIPEs с содержанием органической фазы 4 % об., как инициатор использовали персульфат натрия, в качестве электролита (для предотвращения явления Оствальдовского созревания) был использован водный раствор сульфата алюминия, синтез вели при $T = 60^\circ\text{C}$ в течение $\tau = 17$ ч (табл. 1). Было установлено, что полученные пеноматериалы имеют сообщающуюся пористую структуру, при этом средний D_n составил $\sim 6,30 \pm 1,81$ мкм, а $D_{n-c} \sim 1,35 \pm 0,88$ мкм, найдено, что полученные полимерные пены обладают достаточно низкой плотностью (ρ) $\sim 0,017 \pm 1,7$ г/см³, что типично для polyHIPEs.

Wang с соавторами [60] изучили влияние полярного винилбензилхлорида (ВБХ) на механические свойства polyHIPEs, полученных из высококонцентрированных обратных в/м эмульсий на основе стирола, ДВБ и ВБХ (содержание органической фазы было 15 % об.). ВБХ был использован для контроля пористости, поскольку способствовал снижению межфазного натяжения и размеров капель дисперсной фазы эмульсии. Было установлено, что ПС/ДВБ/ВБХ polyHIPEs, содержащие 30 % об. ВБХ, характеризуются повышенными значениями напряжения при сжатии (при 10 %-ной деформации), однако на модуль эластичности концентрация ВБХ практически не

Таблица 2. Влияние винилбензилхлорида на механические характеристики образцов ПС/ДВБ/ВБХ polyHIPEs и соответствующих карбоHIPEs [60]

| Состав polyHIPEs (ПС/ДВБ/ВБХ), % об. | Напряжение при сжатии, МПа | | Модуль эластичности, МПа | |
|-----------------------------------------|----------------------------|------------|--------------------------|------------|
| | polyHIPEs | карбоHIPEs | polyHIPEs | карбоHIPEs |
| 70/30/0 | 0,71 | 1,22 | 11 | 85 |
| 60/30/10 | 1,01 | 1,33 | 12 | 102 |
| 50/30/20 | 1,21 | 1,36 | 13 | 116 |
| 40/30/30 | 1,33 | 1,40 | 13 | 127 |
| 30/30/40 | 0,68 | 1,40 | 13 | 132 |

повлияла (табл. 2). Однако, авторы обнаружили, что карбоННРЕs, полученные в результате пиролиза данных polyННРЕs, не только имели улучшенные прочностные показатели (в сравнении с исходными образцами polyННРЕs), но и была установлена четкая зависимость повышения модуля эластичности с ростом доли ВБХ (табл. 2). К сожалению, в данной работе авторы не приводят объяснения этого факта.

4. PolyННРЕs с высокой удельной площадью поверхности.

Известно [48], что для ПС/ДВБ polyННРЕs типичное значение удельной площади поверхности ($S_{уд}$) (выражается отношением общей площади поверхности пористого тела к массе) равно $\sim 5 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$. Однако, часто при создании polyННРЕs материалов, способных работать в качестве сорбентов, ионно-обменных смол или подложек для катализаторов, необходимо не только сохранить сообщенную пористость, но и достигнуть более высоких значений $S_{уд}$, а также достаточной концентрации функциональных групп. Одним из способов увеличения $S_{уд}$ является использование дополнительного порогена на стадии образования эмульсии ННРЕ [6, 24, 53, 61].

Так, Haineу с соавторами [53] добились увеличения $S_{уд}$ в polyННРЕs состава ПС/ДВБ, добавив в органическую фазу (Ст/ДВБ = 20/80 % об.) эмульсии ННРЕ в качестве порогена толуол (1/1 по отношению к массе смеси мономеров) при соотношении в/м = 90/10 % об. В процессе темплатного синтеза толуол способствовал образованию «вторичной» пористой структуры в стенках пор полимерного каркаса polyННРЕs и увеличению $S_{уд}$ до $354 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$.

Samegon с соавторами в работе [6] исследовали влияние ряда порогенов, таких, как хлорэтилбензол, толуол, хлорбензол и хлорфенилпропан на характеристики пористости polyННРЕs, синтезированных из ДВБ при мольном соотношении ДВБ/пороген = 1/1. Исходя из данных по измерению поверхностного натяжения, авторы установили, что порогены-растворители располагались вместе с ПАВ на границе раздела фаз, действуя как со-ПАВ (cosurfactant), снижая размеры капель водной фазы и увеличивая размеры пор сообщенности в формирующемся каркасе polyННРЕ. Наиболее высокий показатель $S_{уд}$, равный $543 \pm 3 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$, был достигнут при использовании хлорэтилбензола, а наименьший – при применении толуола ($S_{уд} = 312 \pm 2 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$). Полученные результаты авторы объяснили различиями в параметрах растворимости используемых порогенов и ДВБ.

Williams [61] при синтезе ПС/ДВБ polyННРЕ использовал додекан в качестве порогена и, одновременно, алифатического углеводородного растворителя для органической фазы данной эмульсии ННРЕ. Было установлено, что в процессе темплатного синтеза додекан способствовал диффузии молекул Ст и ДВБ к границе раздела органическая фаза/ПАВ

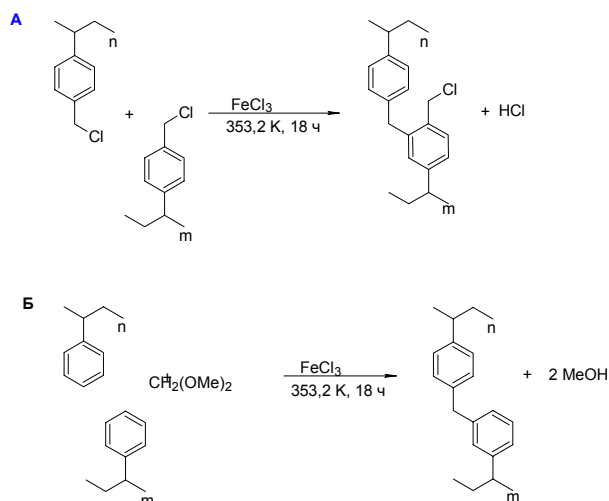


Рис. 3. Реакция метиленового сшивания поли(4-винилбензилхлоридных) – А или полистирольных фрагментов – Б макромолекул polyННРЕs при образовании сверхсшитых polyННРЕs [52]

(Span 80, ГЛБ = 4,3), при этом ароматические молекулы Ст и ДВБ образовывали так называемые тороидальные молекулярные структуры (замкнутые образования, состоящие из пяти-, шести- или семиугольников, у поверхности молекул ПАВ), что способствовало формированию большего числа пор сообщенности в каркасе синтезированных polyННРЕ и, соответственно, повышало величину $S_{уд}$.

Schwab с соавторами [52] показали возможность увеличения $S_{уд}$ путем синтеза из polyННРЕs-прекурсоров так называемых сверхсшитых polyННРЕs. Вначале был синтезирован образец polyННРЕ путем полимеризации внешней масло-фазы обратной эмульсии (соотношение водной и масло-фаз составляло 75/25 % об.), состоящей из Ст, ДВБ и 4-винилбензилхлорида (ВБХ), в качестве стабилизатора эмульсии использовали ПАВ Span 80. Затем образец polyННРЕ дробили в порошок и погружали в 1, 2-дихлорэтан, затем с помощью инертного газа подавали порошок катализатора FeCl_3 для проведения реакции сшивания между ВБХ-фрагментами (рис. 3 А) или полистирольными фрагментами (рис. 3 Б, использовали димети-

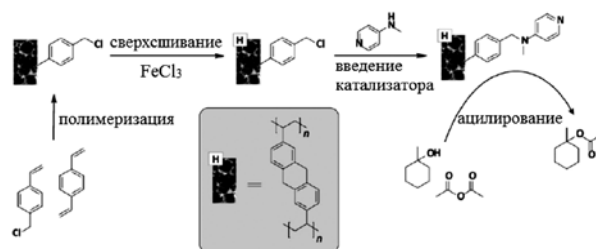


Рис. 4. Образование подложек на основе сверхсшитого polyННРЕ, содержащих ДМАП, и использование их как катализаторов реакции ацилирования [62]

лацеталь формальдегида) polyHIPEs. Было установлено, что при содержании ДВБ 5 % мол., S_{yo} сверхсшитых polyHIPEs увеличилась до $1210 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ (в отличие от $S_{yo} = 1 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ для исходной пены), а при содержании ДВБ 29 % мол. величина $S_{yo} = 860 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$, в то время как для соответствующей пены-прекурсора $S_{yo} = 18 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$.

Pulko с соавторами [62], используя FeCl_3 , также получали сверхсшитые polyHIPEs из соответствующих polyHIPEs прекурсоров, синтезированных на основе ВВХ и ДВБ, синтез вели в 1,2-дихлорэтаноле (рис. 4). В результате в образце сверхсшитого polyHIPE удалось увеличить S_{yo} до $990 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ (у соответствующего прекурсора $S_{yo} = 10 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$). Элементным анализом было установлено, что в процессе реакции содержание хлора уменьшалось с 3,6 до 2,1 ммоль/г, поэтому оставшиеся хлорметильные группы задействовали в реакции постфункционализации 4-диметиламинопиридином (ДМАП). Полученный ДМАП-функционализированный сверхсшитый polyHIPE пригоден для использования в различных реакциях органического синтеза, например ацилирование, силилирование и др.

5. Эластичные polyHIPEs.

В некоторых работах [2, 35, 63] авторы для придания эластичности полимерному каркасу polyHIPE при их синтезе используют акрилаты или метакрилаты, которые добавляют в ту фазу эмульсии, где содержится мономер. Так, Sergienko с соавторами [2] получали эластичные polyHIPEs при использовании мономера перфтороктилэтилметакрилата (ПФОЭМА) или стирола, 2-этилгексил(мет)акрилата (ЭГМА) или этилгексилакрилата (ЭГА) и ДВБ. Для стабилизации эмульсий состава ЭГМА/ДВБ и ЭГМА/ДВБ/ПФОЭМА был выбран ПАВ Span 20 со значением ГЛБ = 8,6. Для стабилизации эмульсий Ст/ЭГМА/ДВБ и Ст/ДВБ был использован Span 80 (ГЛБ = 4,3). Все полученные polyHIPEs имели плотность $0,11\text{--}0,12 \text{ г/см}^3$. Установлено (данные ДМТА), что при содержании сшивающего агента 10 % об., температура стеклования (T_{cm}) ПС/ДВБ polyHIPE составляла $106 \text{ }^\circ\text{C}$, в то время, как для эластичной ПЭГМА/ДВБ polyHIPE величина T_{cm} была существенно ниже ($-8 \text{ }^\circ\text{C}$). Для эластичной polyHIPE состава ПЭГМА/ДВБ при увеличении концентрации сшивающего агента (ДВБ) от 20 до 40 % об. вследствие повышения густоты сшивания сетки наблюдался рост T_{cm} от -40 до $-23 \text{ }^\circ\text{C}$, при этом высота максимума E'' закономерно снизилась от 3,0 до 1,7 МПа.

Cameron и Sherrington [35] синтезировали polyHIPEs из эмульсий, внешняя фаза которых содержала стирол, ДВБ (5:1 % об.) и ЭГМА либо ЭГА. Соотношение внешней органической фазы и дисперсной внутренней водной (водный раствор CaCl_2) фазы равнялось 10/90 % об. Было установлено, что жесткая полистирольная матрица polyHIPEs существенно

«размягчалась» за счет присутствия в ПС/ДВБ/ЭГМА и ПС/ДВБ/ЭГА каркасах polyHIPEs гибкоцепных фрагментов акрилатов и увеличения свободного объема из-за наличия объемных боковых групп метакрилатных звеньев, что способствовало увеличению сегментальной подвижности макроцепей. Это подтверждено данными ДСК. Было установлено, что для индивидуального ПЭГМА величина $T_{ct} = -10 \text{ }^\circ\text{C}$, а для ПЭГА величина $T_{ct} = -50 \text{ }^\circ\text{C}$. Для polyHIPE состава ПС/ДВБ величина $T_{cm} = 97 \text{ }^\circ\text{C}$, в то время как для образца эластичной ПС/ДВБ/ЭГМА polyHIPE, содержащего 70 % об. ЭГМА (по отношению к общей массе мономеров), величина T_{cm} закономерно и существенно снижалась до $\sim 42 \text{ }^\circ\text{C}$. Для образца ПС/ДВБ/ЭГА polyHIPE, содержащего 70 % об. ЭГА, была зафиксирована наименьшая величина $T_{ct} \sim -30 \text{ }^\circ\text{C}$.

DesMarais с соавторами [63] запатентовали способ получения polyHIPE из эмульсий типа HIPE состава Ст/ДВБ (в качестве ПАВ использовали диглицериды жирных кислот, например, моноолеат диглицерида), полученных с добавлением монофункциональных водонерастворимых мономеров, способных формировать атактический аморфный полимер с $T_{ct} \sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$ и ниже, что позволяло существенно снижать величину T_{ct} синтезированных образцов эластичных polyHIPEs. В качестве указанных мономеров были использованы алкилакрилаты гомологического ряда $\text{C}_4\text{--}\text{C}_{14}$ (например, ЭГА, *n*-бутилакрилат, гексилакрилат и пр.), метакрилаты гомологического ряда $\text{C}_6\text{--}\text{C}_{16}$ (например, октилметакрилат, нонилметакрилат, изодecilметакрилат и пр.), диены (например, изопрен, бутадиев, хлоропрен и пр.) и др. Показано, что изменяя соотношение добавляемых монофункциональных сомономеров от 5 до 95 % мас., можно целенаправленно снижать величину T_{ct} синтезируемых polyHIPE вплоть до $\sim 15 \text{ }^\circ\text{C}$.

6. Функционализированные polyHIPEs.

Функционализацию polyHIPEs осуществляют двумя основными способами: пост-функционализацией предварительно полученных polyHIPEs (прививкой реакционно-способных мономеров или полимеров); темплатным синтезом polyHIPEs из мономеров, содержащих дополнительные функциональные группы.

Известно [3, 43, 45, 64], что polyHIPEs материалы благодаря своей высокой пористости легко подвергаются функционализации и могут быть альтернативой классическим ионообменным смолам в прикладной органической химии. Так, Deleuze с соавторами [44] описали способ получения polyHIPEs из обратных эмульсий, органическая фаза которых содержала ДВБ, а также их постфункционализацию с образованием функционализированных polyHIPEs, пригодных для использования в качестве подложек. Было показано, что непрореагировавшие (подвешенные к полимерной цепи пеноматериала) винильные группы ДВБ легко функционализируются тиолами по

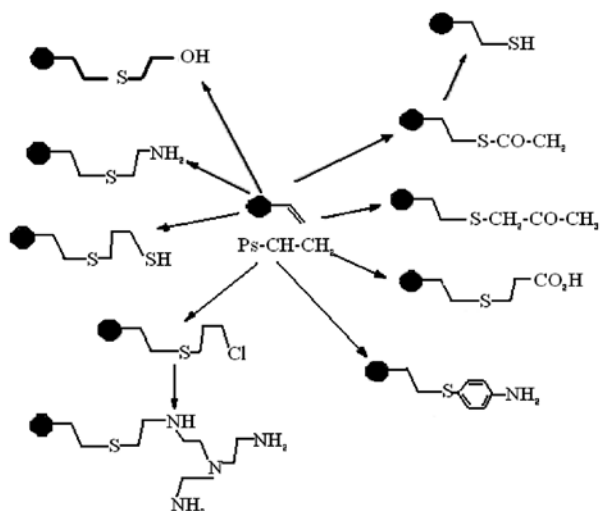


Рис. 5. Схема функционализации (винил)полистирольных polyHIPEs различными S-содержащими реагентами [44]

свободно-радикальному механизму (рис. 5). В полученных polyHIPEs крупные, сообщенные между собой поры, обеспечивают легкий доступ реагентов к винильным группам. Используя этот подход, в полимерный каркас polyHIPEs были введены: аминные, спиртовые, эфирные, тиоловые, алкилхлоридные, кислотные и тиоацетатные функциональные группы. Концентрация введенных функциональных групп варьировалась от 0,25 до 1,90 ммоль/г.

Moine с соавторами [43] провели двухступенчатый синтез функционализированных polyHIPEs, которые могут быть использованы как поглотители аминов. На первой стадии проводили темплатный синтез эмульсии HIPE, состоящей из ДВБ и 4-винилфенил-2-бromo-2-метилпропаноата (рис. 6). Затем готовую пену polyHIPE, содержащую по данным элементного анализа 0,8–0,9 ммоль г⁻¹ бромэфирных групп, погружали в раствор метакрилатных мономеров (метилметакрилата или глицидилметакрилата) в толуоле, после чего осуществляли полимеризацию этих реакционноспособных мономеров при $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч, в результате чего образовывались привитые polyHIPEs (рис. 7). Методом СЭМ было установлено, что структура каркаса привитых полиметакрилатных polyHIPEs практически аналогична структуре исходных (непривитых) polyHIPEs: средний D_p был равен 6–7 мкм, а $D_{p-c} = 1,2\text{--}1,4$ мкм.

В работе [3] Cameron изучил возможности химической модификации пены polyHIPE, полученной из ВБХ и ДВБ. Входящие в состав полимерной матрицы фрагменты ВБХ, содержащие реакционноспособную бензилхлоридную группу, позволяют пост-функционализировать данные полимерные пены посредством реакций с нуклеофильными агентами, например, аминами, включая гексаметилентетрамин,

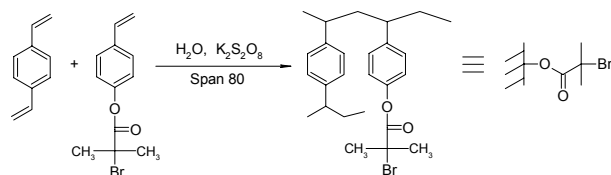


Рис. 6. Схема синтеза α -бромэфир-функционализированного polyHIPE [43]

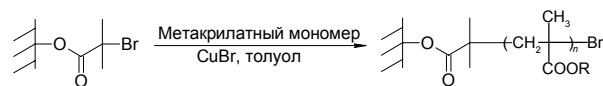


Рис. 7. Схема радикальной полимеризации с переносом атома для синтеза привитого полиметакрилата на поверхности функционализированного polyHIPEs [43]

морфолин и *трис*-(2-аминоэтил)амин. В другом случае, погружая образец polyHIPE (с 5 %-ной степенью сшивания ДВБ) в гидрофобный «травильный» раствор (например, Bu_4NNO_3 /трифторацетангидрид, $\text{Br}_2/\text{SnCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ и др.), удалось провести электрофильное ароматическое замещение даже бензольных колец с образованием нитро-, бром- и сульфозамещенных продуктов. Модифицированные сульфокислотой polyHIPEs предложено использовать в твердофазном синтезе в качестве кислотного катализатора.

Lucchesi с соавторами [64] представили новую методику получения функционализированных polyHIPEs непосредственно в процессе их темплатного синтеза (т.е. в одну стадию) при прямой сополимеризации N-(*n*-винилбензил)-4,4-диметил-азлактона и ДВБ (рис. 8). Такие азлактон-функционализированные материалы, содержащие до 1,89 ммоль/г азлактоновых групп, можно использовать в качестве поглотителей различных аминов, поскольку азлактон способен химически реагировать с аминами (как нуклеофилами) без образования побочных продуктов (рис. 9). Эти материалы обладают высоким уровнем пористости с полностью сообщающейся структурой.

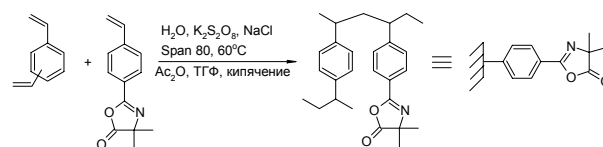


Рис. 8. Схема синтеза азлактон-функционализированных polyHIPEs [64]

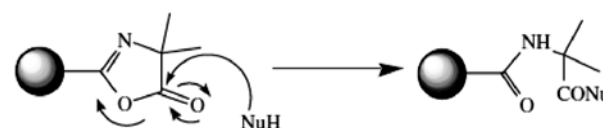


Рис. 9. Схема реакции взаимодействия нуклеофилов с азлактон-функционализированным полимером [64]

Известно, что наличие полярного функционализованного компонента в непрерывной внешней фазе эмульсии HIPE может привести к дестабилизации эмульсии при синтезе polyHIPEs, вследствие частичной растворимости полярного компонента в водной фазе.

7. PolyHIPEs, полученные на основе эмульсий Пикеринга.

Выше было отмечено, что, как правило, эмульсии HIPEs стабилизируют большим количеством (5–50 % об.) неионогенного олигомерного ПАВ, которое часто удаляют из готовых polyHIPEs экстракцией органическими растворителями [4, 23, 25, 65]. В качестве стабилизаторов эмульсий HIPEs, не требующих удаления из образованных пеноматериалов, можно использовать твердые частички, например, наночастицы титана [66], кремнезема [67], карбонатотрубки [58] или частицы латекса [55, 57]. Такие эмульсии известны в литературе с 1907 года как эмульсии Пикеринга [68]. Используя частички различной природы можно придавать конечным пенам определенные свойства.

Так, например, Akartuna с соавторами [56] разработали новый подход к получению макропористых, так называемых poly-Pickering-HIPEs без проведения реакции полимеризации и без использования неионогенного ПАВ. Масло-фазу готовили в виде суспензии порошкообразных фторированных полимеров, таких как поливинилиденфторид (ПВДФ), политетрафторэтилен (ПТФЭ) или полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), в виде коллоидных частиц в алкане (гексан, октан, или декан). Интенсивным перемешиванием масло-фазы и воды (содержание воды изменялось в интервале 30–65 % об.) получали в/м эмульсии Пикеринга. Коллоидные частицы ПВДФ, ПТФЭ или ПЭЭК, расположенные на межфазной границе, препятствовали коалесценции капель водной фазы, выступая стабилизаторами данных эмульсий. Полученные эмульсии выдерживали при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 2 суток, а затем проводили спекание коллоидных полимерных частиц, используя такие режимы: $T = 177\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4\text{ ч}$ (для ПВДФ); $T = 343\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 7\text{ ч}$ (для ПТФЭ); $T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 6\text{ ч}$ (для ПЭЭК). Полученные спеканием poly-Pickering-HIPEs имели пористость до 82 % и размер (D_n) в диапазоне $\sim 16 - 200\text{ мкм}$.

Zhang с соавторами [57] стабилизировали эмульсии HIPEs частичками (размером $240 \pm 6\text{ нм}$) сополимера стирола, ММА и акриловой кислоты (Ст/ММА/АК = 91/4/5 %), используя два подхода: растворение частиц сополимера во внешней масло-фазе, состоящей из смеси Ст и ДВБ (содержание ДВБ варьировали от 0 до 100 % мас.); или диспергирование частиц сополимера во внутренней фазе (водный раствор NaCl). Темплатный синтез данных poly-Pickering-HIPEs проводили при $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 24\text{ ч}$, АИБН – инициатор полимеризации; после сушки на воздухе

неорганические соли экстрагировали из полученных образцов дистиллированной водой. Было установлено, что для стабилизации эмульсии HIPE достаточно диспергировать в водной фазе эмульсии (в/м = 95/5 % об.) 1 % мас. (по отношению к масло-фазе) указанного выше сополимера. В полученных этим способом образцах poly-Pickering-HIPEs средний D_n был $\sim 64\text{ мкм}$, размер $D_{n-c} \sim 15\text{ мкм}$. При растворении частиц данного сополимера в масло-фазе эмульсии наилучшую стойкость показала эмульсия, стабилизированная также 1 % мас. сополимера (по отношению к водной фазе), при этом образцы poly-Pickering-HIPE обладали сообщенной пористостью со средним $D_n \sim 1002\text{ мкм}$, а средний D_{n-c} составил $\sim 23\text{ мкм}$.

8. PolyHIPEs со структурой ВПС или привитых ВПС.

Известно, что, используя принципы формирования взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) при синтезе полимерного каркаса polyHIPEs, можно существенно улучшить физико-химические свойства таких пеноматериалов. ВПС – это двухфазные микрогетерогенные системы, для которых характерно как взаимопроникновение между сосуществующими фазами, так и молекулярный уровень смешения в каждой из фаз, которые неразделимы по условиям синтеза ВПС [69].

Как отмечалось нами ранее [70], в случае формирования полимерного каркаса polyHIPEs со структурой ВПС возможны два основных синтетических подхода: синтез полимерного каркаса polyHIPEs по принципу последовательных ВПС; синтез каркаса polyHIPEs с использованием метода *in situ* последовательных ВПС. В первом случае готовый образец polyHIPEs набухают в мономере (или смеси мономеров) с последующей полимеризацией в сетчатый полимер II, т.е. вторая полимерная сетка формируется непосредственно в готовом полимерном каркасе polyHIPEs. Во втором случае темплатный синтез полимерного каркаса polyHIPEs происходит в присутствии мономера II (или смеси мономеров), находящегося во внешней фазе эмульсии HIPE совместно с мономером I, однако, как и в первом случае, полимерная сетка II образуется в уже сформированном каркасе polyHIPEs.

По-видимому, при получении polyHIPEs со структурой каркаса по типу ВПС также возможно применение способа синтеза одновременных ВПС, при котором мономеры I и II, находящиеся во внешней фазе эмульсии HIPE, полимеризуются одновременно. Однако в таких системах критичным будет вопрос подбора ПАВ или иных стабилизаторов эмульсии, а также выбор близких температурных условий проведения темплатного синтеза сетки I и II. В противном случае такие эмульсии не будут стабильными и получение пеноматериалов типа polyHIPEs окажется невозможным. Очевидно, в принципе, возможно также

получение polyHIPEs пеноматериалов, имеющих структуру каркаса типа градиентных, ион-содержащих, полу-ВПС и пр. Публикации по синтезу polyHIPEs с каркасом, сформированным по типу одновременных, градиентных или ион-содержащих ВПС, в литературе отсутствуют.

Silverstein с соавторами [23] одними из первых осуществили синтез polyHIPEs, полимерный каркас которых имел структуру ВПС. Вначале из Ст/ЭГА (40/60) и ДВБ (15 % мас. от смеси мономеров) были получены образцы polyHIPEs, которые затем набухали в мономере II (индивидуальный Ст или ЭГА), содержащем сшивающий агент (ДВБ) и инициатор ($K_2S_2O_8$), после чего проводили формирование сетки II. В результате, например, были получены polyHIPEs со структурой ВПС состава поли(Ст/ЭГА/ДВБ)/поли(Ст/ДВБ), при этом содержание сетки II варьировалось от 25 до 66 % мас. При массовом соотношении сеток I/II = 1/2, плотность polyHIPEs равнялась $0,20 \text{ г/см}^3$, а $T_{ст} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, в то время, как для образца индивидуальной polyHIPE, полученной на основе Ст/ЭГА/ДВБ, плотность составляла $0,11 \text{ г/см}^3$, а $T_{ст} = 16 \text{ }^\circ\text{C}$. Было установлено, что в образцах polyHIPEs со структурой ВПС поры имеют средний $D_n \sim 20 \text{ мкм}$, а $D_{н-с} \sim 3 \text{ мкм}$.

Lerine с соавторами [41] синтезировали и исследовали polyHIPEs со структурой привитых ВПС, полимерный каркас которых был сформирован из взаимопроницающих сеток ПС/ДВБ и ПУ, полученного на основе триизоцианата БГМДИЦ (Desmodur[®]N3400) и диолов (1,12-додекандиол; 1,4-дигидроксиметилциклогексан; 1,4-бутандиол), при этом для устранения микрофазового разделения компонентов использовали дополнительный бифункциональный агент гидроксибутилметакрилат (ГБМА), химически связывающий обе сетки. Для стабилизации эмульсии использовали ПАВ (PGPR90, ГЛБ = 1,0). Синтез polyHIPEs (табл. 1) проводили, используя принцип формирования одновременных ВПС, при этом сетку ПС/ДВБ получали радикальной полимеризацией (инициатор $K_2S_2O_8$), а образование ПУ сетки протекало по механизму поликонденсации (катализатор – дибутилдилаурат олова, ДБДЛО). При высокой доле ПС/ДВБ сетки (~ 80 % мол.) полученные polyHIPEs имели пористую структуру, типичную для данного типа пен, и высокую пористость (79 %), при этом средний D_n составлял $\leq 3 \text{ мкм}$, а $D_{н-с} \sim 0,2 \text{ мкм}$. Было установлено, что формирование каркаса данных polyHIPEs по принципу ВПС способствовало существенному увеличению модуля Юнга: при содержании ПУ сетки 20 % об. модуль Юнга равнялся 38,4 МПа, в то время, как для образца традиционного ПС/ДВБ polyHIPE модуль Юнга был равен 9,0 МПа.

Недавно впервые в Украине синтезированы и исследованы [45–47] polyHIPEs на основе сетчатого полистирола и термостойкой полициануратной сетки

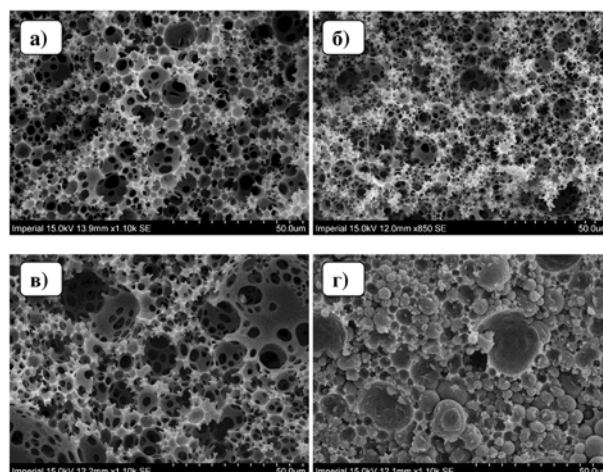


Рис. 10. СЕМ микрофотографии образцов polyHIPEs со структурой ВПС состава: ПС-ДМАТЭГ=45/55 (а); ПС-ДМАТЭГ=45/55 (образец дополнительно прогрет в интервале $T \approx 150\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 ч) (б); ПС-ДМАТЭГ/ПЦС = 70/30 (в) и ПС-ДМАТЭГ/ПЦС = 22/78 % мас. (г)

(ПЦС), полимерный каркас которых был получен с использованием принципа формирования последовательных ВПС. Работы были начаты авторами данной статьи в рамках двухстороннего международного сотрудничества между НАН Украины и Royal Society (Великобритания). Образцы polyHIPEs были получены методом эмульсионного темплатного синтеза (см. рис. 2а) из высококонцентрированных обратных эмульсий (в/м), для всех образцов соотношение масло-фазы и водной фазы (раствор электролита с 0,5 % мас. $CaCl_2$) в исходной эмульсии было постоянным и равным 20/80 % об. В качестве сшивающего агента для ПС был использован диметакрилат триэтиленгликоля (ДМАТЭГ), как инициатор полимеризации стирола был использован 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (0,05 М), соотношение стирол/ДМАТЭГ было постоянным и равным 45/55 % мас. Для стабилизации эмульсии использовали ПАВ (сурфактант) марки Nurelmer 2296 (фирма Croda, Wirtal, UK) с ГЛБ $\approx 4,9$, компоненты перемешивали со скоростью 1300 об/мин (время диспергирования эмульсии $\tau_d \sim 10 \text{ мин}$).

Вначале формировали polyHIPE состава ПС-ДМАТЭГ, при этом радикальная сополимеризация стирола и ДМАТЭГ происходила во внешней масло-фазе на поверхности капель воды (темплатного шаблона), синтез проводили в специальных ампулах при $T \approx 75 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_p \approx 24 \text{ ч}$. По окончании реакции воду из полимерной пены удаляли путем нагревания на воздухе (до постоянного веса) при $T \approx 150 \text{ }^\circ\text{C}$.

На второй стадии вначале проводили набухание полученной polyHIPE состава ПС-ДМАТЭГ в смеси жидкого мономера дицианового эфира бисфенола Е (ДЦБЕ) и катализатора ацетилацетоната Со(II) (0,2 phr), как сокатализатор использовали нонилфенол

Таблица 3. Устойчивость к термоокислительной деструкции (данные ТГА) и теплофизические характеристики (данные ДСК) индивидуальных ПС-ДМАТЭГ polyNIPES и ПЦС (пленка), а также образцов polyNIPES состава ПС-ДМАТЭГ/ПЦС, полученных с применением принципа формирования последовательных ВПС

| Состав образцов polyNIPES (ПС-ДМАТЭГ/ПЦС), % мас. | $T_{d(\text{onset})}^1$, °C | $T_{d(\text{max})1}^2$, °C | $T_{d(\text{max})2}$, °C | $T_{d(\text{max})3}$, °C | T_{cm} микрофаз, °C, обогащенных компонентом | | | |
|---------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | | | | | ПС-ДМАТЭГ | | ПЦС | |
| | | | | | T_{cm1} | T_{cm2} | T_{cm3} | T_{cm4} |
| 100 / 0 | 313 | 328 | - | - | 127 | | - | - |
| 94 / 6 | 323 | 334 | 495 | - | 118 | 155 | 202 | 229 |
| 70 / 30 | 320 | 334 | 430 | - | 121 | 136 | 212 | 242 |
| 22 / 78 | 326 | 357 | 404 | 546 | 129 | - | 200 | 231 |
| 0 / 100 | 433 | - | 445 | 642 | - | - | 225 | |

¹⁾ $T_{d(\text{onset})}$ – температура начала деструкции образца; ²⁾ $T_{d(\text{max})i}$ – температура максимальной скорости i -той стадии деструкции.

(10 phr). Затем проводили высокотемпературный синтез ПЦС в полимерном каркасе образцов polyNIPES. Полициануратная сетка формировалась в процессе полициклотримеризации ДЦБЕ, для этого набухшие образцы polyNIPES нагревали при ступенчатом подъеме температуры в интервале $\approx 150\text{--}250$ °C в течение ~ 10 ч. Для сравнения образец polyNIPES состава ПС-ДМАТЭГ был дополнительно прогрет по аналогичному температурному режиму. Были получены образцы polyNIPES со структурой ВПС, содержание ПЦС варьировалось от 6 до 78 % мас.

Методом СЭМ (рис. 10) было установлено, что образцы polyNIPES состава ПС-ДМАТЭГ (как исходный, так и дополнительно прогретый по режиму получения ПЦС) характеризуются относительно узким распределением пор по размерам (1,2–18,0 мкм). При этом средний D_{n-c} в стенках пор не превышал 1,2–7,3 мкм, также были обнаружены единичные поры большего диаметра (20–36 мкм). Сделан вывод о том, что воздействие высоких температур (в процессе синтеза второй сетки) не ухудшает пористую структуру данных polyNIPES. Обнаружено также, что исследованные образцы polyNIPES, полученные с применением принципа последовательных ВПС, содержащие до ~ 40 % мас. ПЦС, имели комплексную морфологию и сообщающуюся пористую структуру, характерную для полимерных пен типа polyNIPES. Однако дальнейшее повышение доли ПЦС до 78 % мас., приводило к значительному снижению количества пор и пор сообщенности, т.е. образцы теряли структуру и некоторые свойства полимерных пен типа polyNIPES. Из этого следует, что концентрация ПЦС 30–40 % мас. является оптимальной для получения таких систем.

Методом ТГА (табл. 3) изучена устойчивость к термоокислительной деструкции синтезированных образцов polyNIPES и установлено, что наличие в структуре полимерного каркаса образцов второй ПЦС и увеличение ее доли способствует, как и ожидалось, повышению термических характеристик исследованных образцов полимерных пен.

Методом ДСК изучены теплофизические свойства данных образцов (табл. 3) и установлено, что микрофазовая структура образцов polyNIPES, полученных с применением принципа формирования последовательных ВПС, существенно отличается от структуры индивидуальных polyNIPES. Так, во всех образцах polyNIPES со структурой ВПС зафиксированы несколько эндотермических переходов, которым соответствуют T_{cm} , отличные от T_{cm} индивидуальных компонентов. Этот факт можно объяснить появлением в структуре данных образцов, так называемых смешанных микрофаз, обогащенных тем или другим компонентом, которые образовались в результате взаимопроникновения полимерных сеток ПС-ДМАТЭГ и ПЦС. Можно сделать вывод о том, что синтезированные образцы имеют сложную мультифазную структуру, очевидно градиентного состава.

Для синтезированных образцов polyNIPES были определены также некоторые характеристики пористости (табл. 4) и установлено, что плотность ($\rho_{\text{пены}}$) образца polyNIPES со структурой ВПС, содержащего 30 % мас. ПЦС, достаточно низкая ($\rho_{\text{пены}} = 0,2782$ г/см³), однако она выше, чем у образца polyNIPES состава ПС-ДМАТЭГ. Было зафиксировано некоторое снижение

Таблица 4. Характеристики пористости образцов polyNIPES, полученных с использованием принципа последовательных ВПС

| Состав образцов polyNIPES (ПС-ДМАТЭГ/ПЦС), % мас. | Плотность полимерной пены ($\rho_{\text{пены}}$), г/см ³ | Пористость, % | Общий объем пор, см ³ /г |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------|
| 100* / 0 | 0,1787 | 86,3 | 4,83 |
| 100 / 0 | 0,1745 | 86,6 | 4,99 |
| 70 / 30 | 0,2782 | 78,6 | 2,89 |
| 22 / 78 | 0,8408 | 31,9 | 0,40 |

* образец polyNIPES был дополнительно прогрет при ступенчатом подъеме температуры в интервале 150–250 °C в течение ~ 10 ч

пористости в образце polyHIPE состава ПС-ДМАТЭГ/ПЦС=70/30 % мас. и уменьшение общего объема пор, что связано с формированием дополнительной ПЦС в полимерном каркасе polyHIPE. Однако, в целом данный образец имеет высокую пористость полимерного каркаса polyHIPE.

Дальнейшее повышение содержания ПЦС до 78 % мас. приводит к существенному повышению плотности пены ($\rho_{\text{пены}} = 0,8408 \text{ г/см}^3$), падению значений пористости (31,9 %) и общего объема пор ($0,40 \text{ см}^3/\text{г}$). Указанные изменения свидетельствуют о значительном заполнении порового пространства полимерного каркаса polyHIPE полициануратной сеткой, что подтверждается выше приведенными данными СЭМ (рис. 10з).

9. PolyHIPEs со структурой гибридных ВПС.

В ряде работ [5, 8, 22, 28] для улучшения комплексов физико-механических свойств polyHIPEs получали с использованием принципа гибридных ВПС. Normatov и Silverstein [8] синтезировали и исследовали polyHIPEs, каркас которых был сформирован из органической полимерной сетки, полученной из ЭГА и ДВБ (ЭГА/ДВБ = 76/24 % мол.) и неорганической сетки, полученной на основе ТЭОС. Известно, что алкоксисилильные группы ТЭОС подвергаются гидролизу с образованием силанольных групп, последующая поликонденсация которых приводит к образованию $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ сетки (золь-гель конденсация) [71]. Установлено, что модуль упругости при сжатии повысился на ~ 33%: 0,76 МПа (для ЭГА/ДВБ/ТЭОС polyHIPE) и 0,57 МПа (для ЭГА/ДВБ polyHIPE). По мнению авторов, при синтезе полимерного каркаса данных polyHIPEs ковалентные связи между неорганической и органической сетками не образуются.

Ряд работ посвящен синтезу и исследованию структуры и свойств polyHIPEs, каркас которых сформирован по принципу органо-неорганических ВПС [5, 8, 22, 28], в которых в качестве неорганической составляющей синтезируется полисилесквиоксановая (ПСС) сетка. Так, Tai с соавторами [22] синтезировали polyHIPEs, каркас которых состоял из ПСС сетки на основе метакрилоксипропилтриметоксисилана (МПС), привитой к органической сетке ПС/ДВБ. Эмульсию HIPE получали по классической технологии темплатного синтеза: к масло фазе, состоящей из Ст, ДВБ и МПС, при перемешивании добавляли водную фазу, содержащую водорастворимый инициатор $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. В дальнейшем в процессе полимеризации ($T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 24 \text{ ч}$) органической фазы эмульсии, происходило разложение $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ с изменением pH среды от pH = 7 (в начале реакции) до pH = 1–2 (в конце полимеризации). Таким образом, персульфат калия, во-первых, инициировал реакцию радикальной сополимеризации Ст, ДВБ и МПС, а, во-вторых, способствовал протеканию гидролиза и конденсации

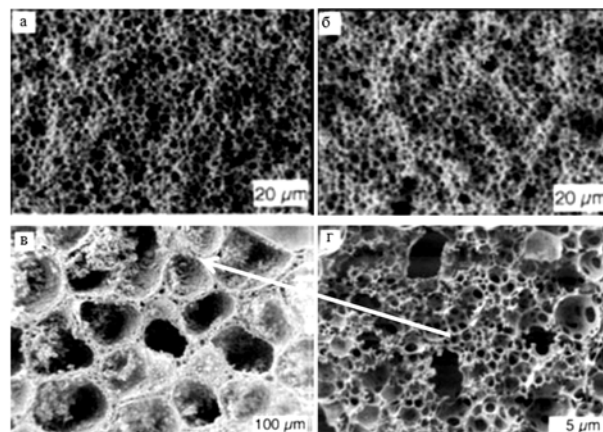


Рис. 11. СЭМ микрофотографии polyHIPEs состава: Ст/ДВБ/МПС = 9/1/0 (а); Ст/ДВБ/МПС = 7/1/2 (б) и Ст/ДВБ/МПС = 3/0/7 (в и г), где (г) – микрофотография стенок, разделяющих ячейки пор [22]

алкоксисилильных групп МПС в эмульсии, что привело к образованию органо-неорганической гибридной polyHIPE, в которой обе сетки ковалентно связаны друг с другом. Сохраняя постоянной концентрацию сшивающего агента (ДВБ) и варьируя содержание стирола или МПС, авторам удалось добиться увеличения усадки пены при полимеризации. Было установлено также, что наличие гидрофильного компонента (МПС) снижает межфазное натяжение в эмульсии, что приводит к уменьшению диаметра пор в таких polyHIPEs (рис. 11). Однако, при высоких концентрациях МПС (70 %) вязкость эмульсии растет и образуются поры большего диаметра ($D_{\text{п}} \sim 100 \text{ мкм}$), в то время, как для polyHIPE состава ПС/ДВБ, средний $D_{\text{п}}$ составил ~ 2 мкм.

Naibach с соавторами [28] также изучали структуру и свойства высокопористых ПС/ДВБ polyHIPEs со взаимосвязанной пористой структурой, упрочненных МПС. Кроме МПС в качестве дополнительного упрочняющего компонента использовали частички нанокремнезема, Nurelmer 1070 (ГЛБ=6,7) был выбран в качестве ПАВ. Было обнаружено, что уже при введении 1 % мас. SiO_2 вязкость эмульсий увеличивалась настолько, что сдвигового напряжения перемешивания было недостаточно, чтобы разбить большие капли внутренней фазы эмульсии, как результат образованная пена имела поры со средним $D_{\text{п}} \sim 30 \text{ мкм}$, которые были окружены множеством маленьких пор с $D_{\text{п-с}} \sim 2 \text{ мкм}$. Увеличение концентрации наночастиц кремнезема до 10 % мас. привело к практически полному коллапсу пористой структуры пены из-за дестабилизации эмульсии метанолом, активно выделяющимся во время гидролиза МПС. Для формирования полимерной пены с более прочной структурой объем органической фазы увеличили от 16 до 40 % об., при этом были получены ПС/ДВБ/ПСС polyHIPEs, наполненные SiO_2 (1 % мас.), с существенно улучшенными физико-механическими характеристиками: модуль

Таблица 5. Свойства polyНIPEs, полученных на основе ДМАПЭГ/Ст/МПС при различном содержании SiO₂ [4]

| Состав масло фазы: ДМАПЭГ/Ст/МПС* + SiO ₂ ** | Соотношение фаз масло/вода, % об. | Плотность пены, г/см ³ | Пористость, % | Модуль Юнга, МПа | Сопротивление сдавливанию, МПа |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------|------------------|--------------------------------|
| 40/25/15 + 0 | 40/60 | 0,405 ± 0,012 | 66 ± 2 | 26 ± 4 | 1,8 ± 0,2 |
| 40/25/15 + 10 | 40/60 | 0,389 ± 0,005 | 68 ± 2 | 69 ± 4 | 4,9 ± 0,4 |
| 40/25/15 + 20 | 40/60 | 0,401 ± 0,080 | 68 ± 2 | 99 ± 6 | 5,1 ± 0,3 |
| 40/25/15 + 30 | 40/60 | 0,473 ± 0,020 | 63 ± 2 | 120 ± 10 | 7,3 ± 0,3 |

* соотношение мономеров в масло фазе, % об.; ** содержание наполнителя по отношению к мономерам, % мас.

Юнга – 95 МПа (без SiO₂ – 25 МПа), а сопротивление сдавливанию – 4,3 МПа (без SiO₂ – 1,35 МПа).

Увеличение прочностных характеристик polyНIPEs при использовании МПС и SiO₂ также обнаружили Bismarck с соавторами [4], при получении polyНIPEs авторы вместо ДВБ, который придаёт хрупкость конечным polyНIPEs, использовали диметакрилат полиэтиленгликоля (ДМАПЭГ), повышающий прочность полученных пен. Содержание неорганических компонентов (по отношению к органической фазе) составило для МПС 15 % об., а для SiO₂ варьировалось в интервале 0–30 % мас. Гидролизованые молекулы МПС образовывали ковалентные связи с молекулами SiO₂, что обусловило армирование органической матрицы неорганической сеткой. Высокая степень сшивания сеток каркаса polyНIPEs (ПС/ДМАПЭГ/ПСС = 25/40/15 % мас.) подтверждалась отсутствием перехода стеклования в области $T = 20–200$ °С. При содержании 30 % мас. SiO₂ плотность пены polyНIPEs увеличилась с 0,405 (образец без SiO₂) до 0,473 г/см³, модуль Юнга повысился на 360 %, а сопротивление сдавливанию – на 406 % (табл. 5), при этом пористость снизилась незначительно (на ~ 3 %). Введение такой высокой концентрации армирующего компонента (SiO₂) не нарушало стабильность эмульсии НIPE, однако полученные пены не имели характерной для polyНIPEs открытой пористой структуры.

10. Кремнеземные монолиты со структурой polyНIPEs.

Пиролиз гибридных polyНIPEs может привести к образованию так называемого кремнеземного монолита (силикаНIPEs) с пористой структурой, подобной исходным polyНIPEs (рис. 11), как было показано Tai с соавторами [72]. Авторы получали эмульсионным темплатингом органо-неорганические polyНIPEs и подвергали их пиролизу в атмосфере азота, нагревая образцы до $T=600$ °С со скоростью 2,5 °С/мин, после чего проводили так называемое «закрепление» на воздухе, нагревая образцы до $T=700$ °С со скоростью 10 °С/мин. В качестве компонента, формирующего неорганическую сетку polyНIPEs, использовали МПС, а органическую сетку – стирол и ДВБ. Монолитные силикаНIPEs обладают высокой температуро-

и огнестойкостью и повышенной, по сравнению с исходной polyНIPEs, плотностью: 0,280 г/см³ в отличие от 0,091 г/см³.

Silverstein с соавторами [5] пиролизом при температуре 600 °С получали кремнеземные монолиты из polyНIPEs, синтезированных из стирола, ДВБ и винилтриметоксисилана (ВТМС). Для улучшения пористой структуры как исходных polyНIPEs, так и кремнеземных монолитов, дополнительно в процессе приготовления эмульсии использовали пороген – толуол, при этом соотношение мономерной фазы и толуола было 70/30 % об. Было определено, что при получении данных polyНIPEs для создания взаимосвязанной пористой структуры, оптимальная концентрация ПАВ должна быть 5–20 % (от массы мономеров). Williams [51] установил, что при очень низкой концентрации ПАВ (< 5 %) в каркасе polyНIPEs формируется изолированная ячеистая структура даже при высокой доле дискретной фазы (97 % об.) в соответствующих эмульсиях НIPEs.

11. Специфические свойства и области применения polyНIPEs.

Благодаря своей уникально высокой пористости и сообщающейся пористой структуре, материалы на основе polyНIPEs в настоящее время все более широко применяются. Так, например, как теплоизоляционные материалы (с $T_{cr} = 30–90$ °С) широко используются polyНIPEs, полученные на основе алкилакрилатов, акриламидов, алкилстиролов и пр. [73]. В патенте США [73] полученные авторами polyНIPEs при

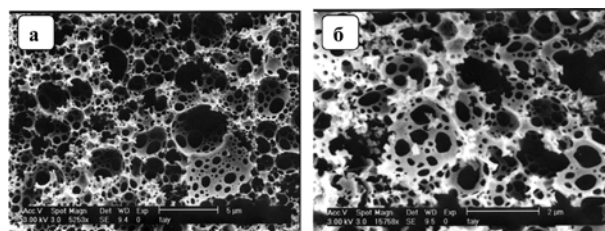


Рис. 12. СЭМ микрофотографии: а – polyНIPE, полученного из Ст/ДВБ/МПС = 25/10/65 при соотношении водной и масло-фаз 91/9 % об. и б – кремнеземного монолита (силикаНIPE), полученного последующим пиролизом данного образца polyНIPE [72]

плотности пены 0,008–0,015 г/см³ обладали теплопроводностью 34–38 Вт/°С.

Akartuna с соавторами [56] синтезировали polyHIPEs из диблоксополимера, полученного на основе стирола и этилен/пропилена, в качестве стабилизаторов Пикеринга были использованы порошкообразные фторированные полимеры, такие, как ПВДФ или ПТФЭ, что существенно повысило их термо- и электроизолирующие характеристики. Авторы полагают, что данные polyHIPEs пригодны для использования также в качестве механических демпферов, пьезоэлектрических электретов, скаффолдов для тканевой инженерии и герметиков для лекарственных систем.

Вводя в эмульсию на основе смеси Ст/ДВБ одностенные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) Hermant с соавторами [74] придавали электропроводящие свойства полученным polyHIPEs материалам. Авторами обнаружено, что порог перколяции для данных polyHIPEs, полученных при соотношении в/м 84/16 и 75/25 % об., составил 0,1 и 0,2 % мас. соответственно.

В тканевой инженерии используются макропористые полимерные материалы с такими размерами пор и пор сообщенности, которые позволяют живым клеткам мигрировать через материал и разрастаться в трехмерные текстуры, что особенно важно для формирования (культивирования) так называемых «живых тканей» [38, 39]. Как отмечалось выше, именно метод эмульсионного темплатинга позволяет легко моделировать размеры пор и степень их сообщенности. Так Przyborski с соавторами [38] использовали инертные ПС/ДВБ polyHIPEs в качестве темплатов для трехмерного клеточного роста нейронов из столбовых клеток человека. Стволовые клетки активно высевались на polyHIPEs матрицах, покрытых ламинином и поли-*d*-лизином, при помещении их в специальную питательную среду для их генерации и роста. В работе [39] эти авторы показали преимущества таких трехмерных клеточных культур в сравнении с традиционными двухмерными культурами. Было показано, что разрастание нейронов, образованных из стволовых клеток, происходит в объеме polyHIPEs, что способствует не только полноценному формированию агрегатов нейронной перикарии, но и появлению новых нейронных отростков (нейритов и дендритов) и нейронных зародышей (рис. 13).

В органической химии в последние годы стали активно использоваться так называемые фиксированные поглотители. Такой поглотитель взаимодействует с избытком реагента и на стадии фильтрации образовавшийся комплекс легко удаляется, оставляя в реакционной среде необходимый продукт. Известно [43], что фиксированные поглотители должны: иметь хорошую доступность функциональных групп; быть химически инертными к остальным реагентам,

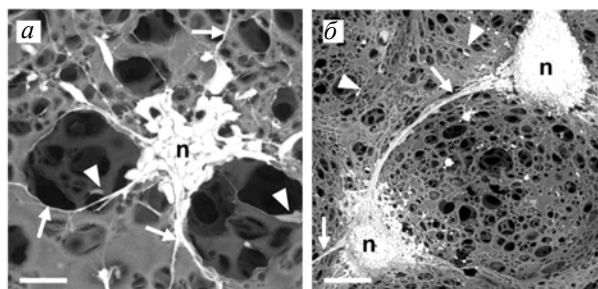


Рис. 13. СЭМ человеческих нейронных клеток, выращенных на polyHIPEs матрицах [39]: *a* – агрегат нейронной перикарии (*n*) размещенный внутри полостей матрицы (стрелками показаны нейронные отростки, треугольниками – индивидуальные нейроны с отростками); *б* – нейронные агрегаты (*n*), соединенные пучками нейритов (показаны стрелками), треугольниками показаны индивидуальные нейроны

использующимся в синтезе; быть механически стабильными и иметь форму, позволяющую простое и быстрое использование и обеспечивающую высокий выход. В работе [43] получены материалы со структурой polyHIPEs, пригодные для использования в качестве фиксированных поглотителей аминов.

В настоящее время находят широкое применение материалы, использующиеся для поглощения выделений человеческого тела: крови, урины, пота и др. Такие материалы можно получать на основе polyHIPEs из сополимеров винилстиролов и алкилакрилатов, которые дают конечному материалу требуемое сочетание прочности и гибкости [75]. Серия патентов Shiveley с соавторами [76–78] посвящена производству изделий, использующихся для гигиены человека, в состав которых входят полимерные поглотители, полученные эмульсионным темплатингом.

Одна из перспективных областей применения polyHIPEs – это их использование в качестве монолитных капиллярных колонок для колоночной электрохроматографии (КЭХ), полученных в виде непрерывных пористых монолитных структур, которые, при необходимости, легко поддаются функционализации для придания определенных хроматографических свойств. Так, Tunc с соавторами [65] оценили возможность применения polyHIPEs, полученных на основе изодецилакрилата и ДВБ, в качестве сорбента (стационарная фаза) для КЭХ. Полученные polyHIPEs были успешно использованы для разделения смеси алкилбензолов.

КарбоHIPEs, как углеродные монолитные трехмерные пористые структуры, перспективны также для использования в электрохимии. Благодаря большой площади контакта электрод/электролит, а также высокой скорости заряда/разряда (интеркаляции/деинтеркаляции), карбоHIPEs, полученные Delnick с соавторами

[79], предложено использовать во вторичных (т.е. способных к многократной перезарядке) аккумуляторах в качестве перезаряжаемых литийсодержащих анодов.

12. Выводы.

Таким образом, в данном обзоре показано, что эмульсионный темплатный синтез является технологически простым и эффективным способом получения высокопористых (до 99 % об.) полимерных пен нового типа с сообщающейся пористой структурой – polyHIPEs. Благодаря таким морфологическим особенностям материалы из polyHIPEs обладают хорошей пропускной способностью, а также высокой способностью адсорбировать и удерживать жидкости. Поверхность polyHIPEs легко подвергается модификации, что позволяет использовать функционализированные polyHIPEs как селективные сорбенты, сенсорные материалы или катализаторы в гетерогенном органическом синтезе и пр. Применение принципа формирования ВПС при получении polyHIPEs, позволяет направленно регулировать их морфологию и существенно улучшать весь комплекс их физико-химических свойств. Перспективны polyHIPEs для изготовления материалов медицинского назначения, например в генной инженерии, для формирования (культивирования) в них живых тканей. Пиролиз polyHIPEs дает возможность получать новый тип пористых материалов – монолитных карбоHIPEs или силикаHIPEs с высокой пористостью, химической и термической стойкостью.

После завершения работы над настоящим обзором появились в печати более 20 новых публикаций по polyHIPEs. Хотим обратить внимание на несколько особенно интересных, в которых были применены

новые подходы к синтезу polyHIPEs. Так, Luo с соавторами [80] существенно повысили механические свойства полистирольных polyHIPEs, применив метод RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization) для синтеза polyHIPEs. Авторы сообщают, что им удалось достигнуть теоретической величины модуля Юнга, которая оказалась в 3 раза выше, чем для polyHIPEs, синтезированных стандартным методом. Новый метод для синтеза polyHIPEs (activators generated by electron transfer for atom-transfer radical polymerization, AGET ATRP) применили и Gurevitch и Silverstein [81]. Gitli и Silverstein [82] одновременной полимеризацией в обоих фазах в/м HIPEs синтезировали “bicontinuous hydrophobic-hydrophilic” polyHIPEs. Shirshova с соавторами [83] получили стабильные HIPEs с ионной жидкостью (1-этил-3-метилимидазолий бис(трифторметил-сульфонил)имидом) в качестве внутренней дисперсной фазы вместо воды. Синтезированные полиметакрилатные polyHIPEs обладали низкой температурой стеклования и термической стабильностью выше $T=200$ °C. Moglia и соавторы [84] разработали метод получения инъекционных polyHIPEs для костных трансплантатов на основе биodeградебельного макромера пропилен фумарат диметакрилата. Синтезированные polyHIPEs обладали пористостью ~75 %, размер пор варьировался от 4 до 29 мкм, а модуль сжатия и прочность на сжатие составляли 33 и 5 МПа соответственно.

Авторы выражают искреннюю благодарность Национальной академии наук Украины и Royal Society (Великобритания) за частичную финансовую поддержку данной работы.

Литература

1. Pat. No.3988508 USA, 339203. High internal phase ratio emulsion polymers / K. J. Lissant. – Publ. 26.10.1976.
2. Sergienko A.Y., Tai H., Narkis M., Silverstein M.S. // J. Appl. Polym. Sci. – 2002. – **84**, N 11. – P. 2018 – 2027.
3. Cameron N.R. // Polymer. – 2005. – **46**, N 5. – P. 1439 – 1449.
4. Menner A., Haibach K., Powell R., Bismarck A. // Polymer. – 2006. – **47**, N 22. – P. 7628 – 7635.
5. Silverstein M.S., Tai H., Sergienko A., Lumelsky Yu., Pavlovsky S. // Polymer. – 2005. – **46**, N 12. – P. 6682 – 6694.
6. Cameron N.R., Barbetta A. // J. Mater. Chem. – 2000. – **10**, N 11. – P. 2466 – 2471.
7. Cameron N.R., Sherrington D.C. // Advances in Polymer Sci. – 1996. – **126** – P. 163 – 214.
8. Normatov J., Silverstein M.S. // Polymer. – 2007. – **48**, N 22. – P. 6648 – 6655.
9. 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.
10. Zhang H., Cooper A.I. // Soft Matter. – 2005. – **1**, N 2. – P. 107 – 113.
11. Krajnc P., Stefanec D., Pulko I. // Macromol. Rapid Communication. – 2005. – **26**, N 16. – P. 1289 – 1293.
12. Butler R., Davies C.M., Cooper A.I. // Adv. Mater. – 2001. – **13**, N 19. – P. 1459 – 1463.
13. Butler R., Hopkinson I., Cooper A.I. // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – **125**, N 47. – P. 14473 – 14481.
14. Fainleib A., Grigoryeva O., Purikova O., Tarasenko N., Menner A., Bismarck A. Novel thermostable poly(HIPEs) of polystyrene/polycyanurate *in situ* sequential IPNs. 11th Conference on Functional Polymeric Materials and Composites. – Stellenbosch, South Africa. – poster N 51. – 2011.
15. Пат. 63448 Україна, МПК C08G101/00. Спосіб приготування модифікованої полістирольної піни / Файнлейб О. М., Григор'єва О. П., Гусакова К. Г.,

- Бардаш Л. В., Пурикова О. Г., Даниленко І. Ю., Бісмарк О., Меннер А. – Опубл. 10.10.2011. – Бюл. № 19.
16. *Lissant J.* Emulsion and Emulsions Technology, Part 1 // *Surfactant Sci. Series. Vol. 6.* – N.Y.: – 1974. – 440 p.
17. *Griffin W.C.* // *J. of the Society of Cosmetic Chemists.* – 1949. – **1**, N. 5. – P. 311 – 326.
18. Коллоидная химия: Учеб. для университетов и химико-технол. вузов / Е.Д. Шукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 2004. – 445 с.
19. *Zhang S., Chen J.* // *Polymer.* – 2007. – **48**, N 11. – P. 3021 – 3025.
20. *Zhang S., Chen J., Perchyonok V.T.* // *Polymer.* – 2009. – **50**, N 7. – P. 1723 – 1731.
21. *Ostwald W.* // *Z. Phys. Chem.* – 1900. – **34**. – P. 495.
22. *Tai H., Sergienko A., Silverstein M.S.* // *Polymer.* – 2001. – **42**, N 10. – P. 4473 – 4482.
23. *Tai H., Sergienko A., Silverstein M.S.* // *Polym. Eng. and Sci.* – 2001. – **1**, N. 9. – P.1540 – 1552.
24. *Sergienko A.Y., Tai H., Narkis M., Silverstein M.S.* // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2004. – **94**, N 5. – P. 2233 – 2239.
25. *Gitli T., Silverstein M.S.* // *Polymer.* – 2011. – **52**, N 1. – P. 107 – 115.
26. *Cohen N., Silverstein M.S.* // *Polymer.* – 2011. – **52**, N 2. – P. 282 – 287.
27. *Menner A., Powell R., Bismarck A.* // *Macromol.* – 2006. – **39**, N 6. – P. 2034 – 2035.
28. *Haibach K., Menner A., Powell R., Bismarck A.* // *Polymer.* – 2006. – **47**, N 13. – P. 4513 – 4519.
29. *Shirshova N., Menner A., Funkhouser G.P., Bismarck A.* // *Cement and Concrete Research.* – 2011. – **41**, N 4. – P. 443 – 450.
30. *Menner A., Salgueiro M., Shaffer M.S., Bismarck A.* // *J. of Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry.* – 2008. – **46**, N 16. – P. 5708 – 5714.
31. *Ikem V.O., Menner A., Horozov T.S., Bismarck A.* // *Adv. Mater.* – 2010. – **22**, N 32. – P. 3588 – 3592.
32. *Wu R., Menner A., Bismarck A.* // *J. of Polym. Sci.: Part A: Polymer Chem.* – 2010. – **48**, N 9. – P. 1979 – 1989.
33. *Blaker J.J., Lee K.-Y., Li X., Menner A., Bismarck A.* // *Green Chem.* – 2009. – **11**, N 9. – P. 1321 – 1326.
34. *Cameron N.R.* // *Polymer.* – 2005. – **46**, N 5. – P. 1439 – 1449.
35. *Cameron N.R., Sherrington D.C.* // *J. Mater. Chem.* – 1997. – **7**, N 11. – P. 2209 – 2212.
36. *Pulko I., Wall J., Krajnc P., Cameron N.R.* // *Chem. Eur. J.* – 2010. – **16**, N 8. – P. 2350 – 2354.
37. *Pierre S.J., Thies J.C., Dureault A., Cameron N.R., van Hest J.C.M., Carette N., Michon T., Weberskich R.* // *Adv. Mater.* – 2006. – **18**, N 14. – P. 1822 – 1826.
38. *Hayman M.W., Smith K.H., Cameron N.R., Przyborski S.A.* // *J. Biochem. Biophys. Methods.* – 2005. – **62**, N 3. – P. 231 – 240.
39. *Hayman M.W., Smith K.H., Cameron N.R., Przyborski S.A.* // *Biochem. Biophys. Research Commun.* – 2004. – **314**, N 2. – P. 483 – 488.
40. *Benmachou K., Deleuze H., Heroguez V.* // *Reactive and Functional Polymers.* – 2003. – **55**, N 2. – P. 211 – 217.
41. *Lepine O., Birot M., Deleuze H.* // *Polymer.* – 2005. – **46**, N 23. – P. 9653 – 9663.
42. *Desforges A., Arpontet M., Deleuze H., Mondain-Monval O.* // *Reactive and Functional Polymers.* – 2002. – **53**, N 2-3. – P. 183 – 192.
43. *Moine L., Deleuze H., Maillard B.* // *Tetrahedron Letters.* – 2003. – **44**, N 42. – P. 7813 – 7816.
44. *Deleuze H., Maillard B., Mondain-Monval O.* // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.* – 2002. – **12**, N 14. – P. 1877 – 1880.
45. Пат. 46517 України, 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.
46. *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.* – Dresden, Germany. – 2010. – p. 40.
47. *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.* – Kyiv, Ukraine. – 2010. – p. 128.
48. Eur Pat 0060138 (A1) - Low density porous cross-linked polymeric materials and their preparation / D. Barby, Z. Haq. – Publ. 15.09.1982.
49. *Williams J.M., Gray A. J., Wilkenson M. H.* // *Langmuir.* – 1990. – **6**, N 2. – P. 437 – 444.
50. *Williams J.M.* // *Langmuir.* – 1991. – **7**, N 7. – P. 1370 – 1377.
51. *Williams J.M., Wroblewski D. A.* // *Langmuir.* – 1988. – **4**, N 3. – P. 656 – 662.
52. *Schwab M.G., Senkovska I., Rose M., Klein N., Koch M., Pahnke J., Jonschker G., Schmitz B., Hirscher M., Kaskel S.* // *Soft Matter.* – 2009. – **5**, N 5. – P. 1055 – 1059.
53. *Hainey P., Huxham I.M., Rowatt B., Sherrington D.C., Tetley L.* // *Macromol.* – 1991. – **24**, N 1. – P. 117 – 121.
54. *Barbetta A., Dentini M., Leandri L., Ferraris G., Coletta A., Bernabei M.* // *Reactive & Functional Polymers.* – 2009. – **69**, N 9. – P. 724 – 736.
55. *Zhu Y., Zhang S., Chen J., Hu C.P.* // *J. of Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry.* – 2010. – **48**, N 19. – P. 4356 – 4360.
56. *Akartuna I., Tervoort E., Wong J.C.H., Studart A.R., Gauckle L.J.* // *Polymer.* – 2009. – **5**, N 15 – P. 3645 – 3651.
57. *Zhang S., Zhy Y., Hua Y., Jeat C., Chen J.J., Taha M.* // *Polymer.* – 2011. – **52**, N 21. – P. 4881 – 4890.

58. Menner A., Verdejo R., Shaffer M., Bismarck A. // *Langmuir*. – 2007. – **23**, N 5. – P. 2398 – 2403.
59. Pat.0213422 USA, Polymer Foams of very low density and their process of manufacture / R. Collier, P. Vedrenne, E. Lebrun. – Publ. 13.09.2007.
60. Wang D., Smith N. L., Budd P. M. // *Polym. International*. – 2005. – **54**, N 2. – P. 297 – 303.
61. Williams J.M. // *Langmuir*. – 1988. – **4**, N 1. – P. 44 – 49.
62. Pulko I., Wall J., Krajnc P., Cameron N.R. // *Chem. Europ. J.* – 2010. – **16**, N 8. – P. 2350 – 2354.
63. Pat.6525106 USA. Method for continuous curing of HIPE into HIPE Foams / Th. A. DesMarais, Shiveley Th. M., J. C. Dyer, S. Th. Dick, B. Hird. – Publ. 31.08.2000.
64. Lucchesi C., Pascual S., Dujardin G., Fontaine L. // *Reactive & Functional Polymers*. – 2008. – **68**, N 1. – P. 97 – 102.
65. Tunc Y., Gogelioglu C., Hasirci N., Ulubayram K., Tuncel A. // *J. of Chromatography A*. – 2010. – **1217**, N 10. – P. 1654 – 1659.
66. Menner A., Ikem V., Salgueiro M., Shaffer M.S.P., Bismarck A. // *Chem. Commun.* – 2007. – N 41 – P. 4274 – 4276.
67. Ikem V., Menner A., Bismarck A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – **47**, N 43. – P. 8277 – 8279.
68. Pickering S.U. // *J. Chem. Soc.* – 1907. – **91**. – P. 2001 – 2021.
69. Lipatov Yu.S. Phase-separated interpenetrating polymer networks. – Dnepropetrovsk: USCh TU, 2001. – 326 p.
70. Файнлейб А., Пурикова О., Григорьева О., Бардаш Л., Bismarck A. // *Полімер. журн.* – 2012. – **34**, N 4. – С. 315 – 328.
71. Hench L.L., West J.K. // *Chemical Reviews*. – 1990. – **90**, N 1. – P. 33 – 37.
72. Tai H.W., Shea J.K., Silverstein M.S. Macroporous silica monoliths by high internal phase emulsion polymerization / PMSE Preprints. – Orlando, Florida, USA – 2002. – **86**. – P. 235 – 237.
73. Pat.5753359 USA. Foam materials for insulation, derived from high internal phase emulsions / J. C. Dyer, T. A. DesMarais. – Publ. 19.05.1998.
74. Hermant M.C., Verhulst M., Kyrylyuk A.V., Klumperman B., Koning C.E. // *Composites Sci. and Technology*. – 2009. – **69**, N 5. – P. 659 – 662.
75. Pat. 5977194 USA. High internal phase emulsions and porous materials prepared therefrom / Mork et al.(Steven W., Rose; Gene D.). – Publ. 02.11.1999.
76. Pat. 5,856,366 USA. Process for making heterogeneous foam materials / Shiveley T. M., DesMarais Th. A., Dyer J. C., Stone K. J. – Publ. 05.01.1999.
77. Pat. 5869171 USA. Heterogeneous foam materials / Th. M. Shiveley, Th. A. DesMarais, J. C. Dyer, K. J. Stone – Publ. 09.02.1999.
78. Pat. 5817704 USA. Heterogeneous foam materials / Th. M. Shiveley, Th. A. DesMarais, J. C. Dyer, K.J. Stone. – Publ. 06.10.1996.
79. 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.
80. Luo Y., Wang A.-N., Gao X. // *Soft. Matter*. – 2012. – **8**, N 6. – P. 1824-1830.
81. Gurevitch I., Silverstein M.S. // *Macromolecules*. – 2011. – **44**, N 9. – P. 3398–3409.
82. Gitli T., Silverstein M.S. // *Polymer*. – 2011. – **52**, N 1. – P. 107–115.
83. Shirshova N., Bismarck A., Steinke J.H.G. // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2011. – **32**, N 23. – P. 1899-1904.
84. Moglia R.S., Holm J.L., Sears N.A., Wilson C.J., Harrison D.M., Cosgriff-Hernandez E. // *Biomacromolecules*. – 2011. – **12**, N 10. – P. 3621-3628.

Поступила в редакцию 7 сентября 2012 г.

Про структуру та властивості полімерних пін типу polyHIPEs, отриманих методом емульсійного темплатного синтезу

О. Григор'єва¹, О. Пурикова¹, Л. Бардаш¹, О. Файнлейб¹, А. Bismarck²

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

Узагальнено та систематизовано літературні дані останніх років з синтезу та дослідження структури й властивостей нового перспективного класу полімерних пін зі сполученою пористою структурою, що мають назву polymerized High Internal Phase Emulsions (polyHIPEs), тобто полімеризовані висококонцентровані емульсії (поліВКЕ), що отримують методом емульсійного темплатного синтезу. Наведено відомі на сьогодні різновиди цього типу полімерних пін, визначені основні підходи та особливості формування в них сполученої пористої структури, проаналізовано методи модифікації polyHIPEs для покращення комплексу їхніх фізико-хімічних властивостей, а також відзначено області їх застосування.

Ключові слова: емульсійний темплатний синтез, полімеризовані висококонцентровані емульсії, сполучена пориста структура, polyHIPEs зі структурою ВПС, функціоналізація.

About structure and properties of the polymer foams named polyHIPEs, recieved via the method of emulsion template synthesis

О. Grigoryeva¹, О. Purikova¹, L. Bardash¹, А. Fainleib¹, А. Bismarck²

¹Institute of Macromolecular Chemistry 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

Recent literature data on the investigation of structure and properties of new perspective class of polymer foams with interconnected porous structure named polymerized High Internal Phase Emulsions (polyHIPEs), i.e. polymerized highly concentrated emulsions (polyHCEs) which are received via emulsion template synthesis. Known up today variety of such polymer foams type has been presented, principal approaches and features of interconnected porous structures formation have been determined, methods of polyHIPEs modification to improve their physical-chemical properties have been analyzed, and range of their application has been observed.

Key words: emulsion template synthesis, polymerized highly concentrated emulsions, interconnected porous structure, polyHIPEs with the IPNs structure, functionalization.