

УДК УДК 54-126 : 678.746.2 : 547.236

О.Г.Пурикова, О.П.Григорьева, А.М.Файнлейб

**ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПАВ
ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИСТИРОЛ/ПОЛИЦИАНУРАТНЫХ POLYHIPEs**

Методами ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии смоделирована химическая структура ряда промышленных поверхностно-активных веществ (ПАВ), применяемых в качестве стабилизаторов при изготовлении высококонцентрированных обратных эмульсий для темплатного синтеза на их основе пен типа polyHIPEs, каркас которых сформирован из полистирол/полициануратных (ПС/ПЦ) взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС). Для стабилизации обратных эмульсий состава стирол/диметакрилат триэтиленгликоля (ДМАТЭГ)/дициановый эфир бисфенола Е (ДЦБЕ) взяты смеси ПАВ₁/ПАВ₂ (ПАВ₁ — Nupermer 2296, ПАВ₂ — промышленные Nupermer B246SF, Nupermer B246E, Nupermer A60, Nupermer 1083, Span 40, Span 60 и Span 80. Методами СЭМ, ДСК, ТГА, а также по результатам механических испытаний установлено, что наилучшим комплексом свойств — пористой структурой, термо- и термоокислительной стабильностью, теплофизическими свойствами и механической прочностью — обладали П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ polyHIPEs, синтезированные в присутствии пары ПАВ₁/ПАВ₂, где в качестве ПАВ₂ использовали Nupermer B246E и Nupermer A60.

ВВЕДЕНИЕ. Пены polyHIPEs — polymerized high internal phase emulsions, то есть полимеризованные высококонцентрированные эмульсии, получаемые эмульсионным темплатным синтезом [1]. Этот новый класс пен обладает по сравнению с традиционными пенами уникальной по организации и упорядоченности пористой структурой, что обусловлено методом их получения, и высокой удельной поверхностью. Для пен polyHIPEs характерна высокая степень взаимосвязанности пор, пористость может достигать 99 % об., а плотность находится в пределах 0.1—0.3 г/см³ [2]. Благодаря таким морфологическим характеристикам материалы на основе polyHIPEs обладают хорошей пропускной способностью, а также высокой способностью адсорбировать и удерживать вещества. Эти свойства polyHIPEs позволяют использовать их в тканевой инженерии в качестве матриц для роста трехмерных клеточных структур, термоизоляторов, в колоночной хроматографии. Их успешно применяют как реакционно-способные подложки, разделительные мембраны, матрицы контролируемого высвобождения реагента, чувствительные и “smart” материалы, темплаты для получения пористой керамики, пористого углерода [1—3].

Наиболее распространенный тип эмульсии для синтеза polyHIPEs — это обратная эмульсия

типа вода-в-масле (в/м) [3]. Для получения обратной высококонцентрированной эмульсии водную фазу (водный раствор электролита) диспергируют в так называемой масло-фазе (неполярная среда), содержащей органический мономер (или смесь мономеров), сшивающий агент, инициатор полимеризации и прочее, используя высокоскоростные мешалки. В результате водная фаза в виде капель микронных размеров равномерно распределяется в масло-фазе, при этом водная фаза является внутренней, а органическая — внешней. Далее проводят полимеризацию мономеров во внешней фазе полученной эмульсии, а капли внутренней дисперсной (водной) фазы HIPE, на которых формируется полимерный каркас polyHIPE, играют роль так называемого порожденного 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 сообщенности). По окончании реакции из сформированного пористого полимерного каркаса polyHIPE удаляют дисперсную фазу (испарением или экстракцией).

Большое значение при изготовлении стаби-

© О.Г.Пурикова, О.П.Григорьева, А.М.Файнлейб, 2015

льной эмульсии имеет выбор подходящего стабилизатора — поверхностно-активного вещества (ПАВ). Известно, что для получения эмульсии типа в/м необходимо ПАВ со значением гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), равным $\approx 4-6$ [4]. Как правило, используемые ПАВ имеют неионогенную природу, а именно, не диссоциируют в воде. По своей структуре ПАВ должны отвечать правилу Банкрофта: жидкость, в которой поверхностно-активное вещество лучше растворяется, формирует внешнюю непрерывную фазу [5]. Однако химическая структура большинства промышленных ПАВ — это закрытая и запатентованная информация, недоступная для исследователей, что крайне затрудняет разработку эффективных рецептур при синтезе *polyHIPEs* с приемлемым комплексом физико-химических свойств.

Цель данной работы — расшифровать химическую структуру ряда промышленных ПАВ, применяя компьютерное моделирование и методы ^1H ЯМР и ИК-спектроскопии, а также синтезировать серию полистирол/полициануратных *polyHIPEs* с использованием выбранных ПАВ и сравнить их эффективность и влияние на комплекс физико-химических свойств полученных *polyHIPEs*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для изучения химической структуры и последующего использования при синтезе серии образцов *polyHIPEs* отобран ряд следующих промышленных ПАВ: в качестве ПАВ₁ — Hypermer 2296 (ГЛБ = 4.9), ПАВ₂ — Hypermer B246SF, Hypermer B246E, Hypermer A60 (ГЛБ = 6.0); Hypermer 1083 (ГЛБ = 5.0), Span 40 (ГЛБ = 6.5), Span 60 (ГЛБ = 4.7) или Span 80 (ГЛБ = 4.8). Соотношение ПАВ₁/ПАВ₂ выбрано таким образом, чтобы для данной смеси величина смесового ГЛБ составила 4.8–5.0.

ИК-спектры образцов регистрировали на спектрометре Bruker Tensor 27 в области волновых чисел 4000–450 cm^{-1} (2.5–17 μm), с разрешением 4 cm^{-1} , относительная погрешность измерений составила $<2\%$. ^1H ЯМР-спектры растворов ПАВ записывали на приборе Bruker Avance DRX 500 при частоте 500 МГц в CDCl_3 при 25 °С. Внутренним стандартом служил тетраметилсилан. СЭМ-микрофотографии выполнены с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1530, оснащенного высоковакуумной колонкой Gemini ($p \approx 10^{-10}$ мм рт.ст.). Для

получения микрофотографий на скол образца наносили Pd/Au толщиной ~ 4 нм, используя Cressington 208 HR sputter-coater для достижения необходимой проводимости. Характеристики пористой структуры полимерных пен определяли по микрофотографиям образцов с помощью программы ImageJ. Теплофизические свойства образцов ПАВ и *polyHIPEs* изучали, используя DSC Q2000; нагревание образцов массой ~ 10 мг проводили в температурном диапазоне от 25 до 260 °С со скоростью 20 °С/мин. Середину эндотермического перехода на кривой температурной зависимости теплоемкости $C_p = f(T)$ принимали за температуру стеклования (T_g) образца. Устойчивость образцов к термической (в азоте) и термоокислительной деструкции устанавливали методом ТГА на приборе TGA Q 500 при скорости нагрева образцов 20 °С/мин.

Исходными мономерами были стирол (С), диметакрилат триэтиленгликоля (ДМАТЭГ) и диглицидиловый эфир бисфенола Е.

Образцы П(С-ДМАТЭГ) *polyHIPEs* синтезировали следующим образом. Вначале получали высококонцентрированную обратную эмульсию (HIPE). Для этого в колбу с масло-фазой (С/ДМАТЭГ = 42/58 % мас.) при интенсивном перемешивании ($v = 1300$ об/мин, $\tau = 10$ мин, $T = 25$ °С) прикапывали водную фазу (раствор электролита CaCl_2 , концентрация $k \approx 0.53$ % мас.), соотношение в/м = 80/20 % об. Инициатором сополимеризации стирола с ДМАТЭГ был 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН, $k \approx 0.36$ % мас.). Для стабилизации полученной высококонцентрированной обратной С/ДМАТЭГ эмульсии применяли ПАВ₁ марки Hypermer 2296 с ГЛБ ≈ 4.9 ($k \approx 25$ % мас. по отношению к смеси С/ДМАТЭГ). Затем эмульсию выливали в цилиндрические полипропиленовые формы и помещали в термошкаф, где при 75 °С в течение 24 ч осуществлялся темплатный синтез (в качестве “темплата” или “шаблона” выступали мелкодисперсные капли водной фазы) полимерного каркаса *polyHIPEs* состава П(С-ДМАТЭГ). Затем образцы пены *polyHIPE* сушили при 100 °С до постоянной массы.

При синтезе образцов П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ *polyHIPEs* масло-фаза исходной эмульсии состояла из трех мономеров (С+ДМАТЭГ)/ДЦБЕ = 95/5 % мас., также в масло-фазу был добавлен ПАВ₂ и комплексный катализатор (ацетилаце-

тонат кобальта, $\text{Co}(\text{acac})_2$, 0.02 phg и нонилфенол, НФ, 10.0 phg на количество ДЦБЕ) для ускорения процесса синтеза полициануратной сетки из ДЦБЕ. Синтез данных polyНІРЕs состоял из двух этапов: на первом по методике, описанной выше, проведен темплатный синтез полимерного каркаса polyНІРЕs состава поли(С-ДМАТЭГ); на втором — синтез полициануратной (ПЦ) сетки внутри сформированной П(С-ДМАТЭГ) polyНІРЕ путем нагрева образцов при температуре от 25 до 250 °С со скоростью 0.5 °С/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Анализ ИК-спектров образцов ПАВ позволил определить химическую структуру и основные функциональные группы, присутствующие в их структуре (рис. 1). Так, для образцов ПАВ марки Span 40—Span 80 полосы поглощения в области 3005—2851 и 1418—1377 см^{-1} относятся к валентным и деформационным колебаниям, соответственно, связей С—Н алканов. Широкая полоса поглощения с максимумом при ~3400 см^{-1} относится к колебаниям гидроксильных групп остатка сорбитола в полимерных молекулах образцов Span. Кроме того, появление этой полосы может свидетельствовать о межмолекулярных водородных связях между молекулами воды и ОН-группами ПАВ [6]. Полоса в области 1735—1742 см^{-1} относится к валентным колебаниям С=О сложноэфирной группы остатка молекулы жирной кислоты в молекулах ПАВ. Для образца Span 80 отсутствует полоса, отвечающая за колебания связи С=C в фрагменте моноолеиновой кислоты, участвующей в образовании данного ПАВ. Из литературных данных известно, что интенсивность колебаний С=C связи алкенов снижается при увеличении симметрии замещающих радикалов [6, 7].

В ИК-спектрах всех образцов ПАВ марки Нурмер (рис. 1, б) присутствуют те же основные полосы поглощения, что и в спектрах образцов Span. Можно заключить, что в молекулах образцов ПАВ марки Нурмер находятся те же функциональные группы, что и в молекулах образцов Span, которые придают молекулам ПАВ дефильные свойства.

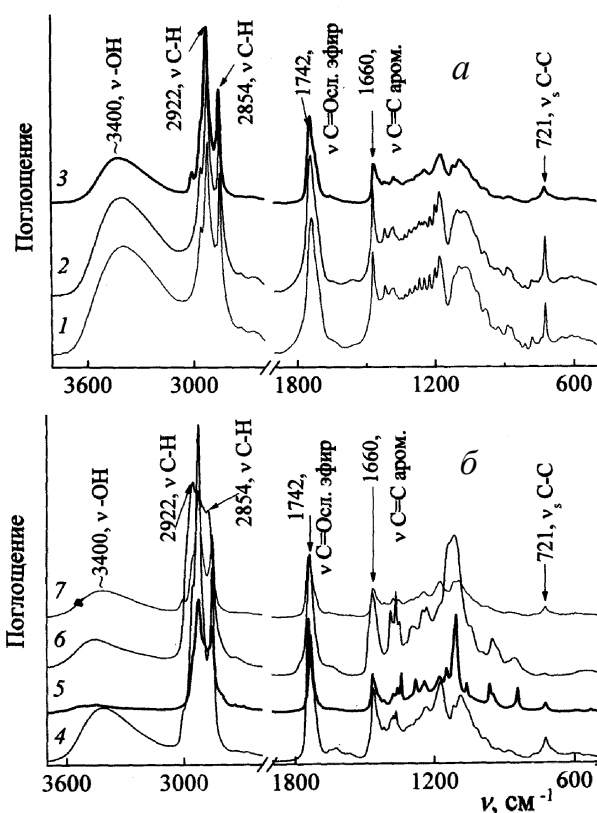


Рис. 1. ИК-спектры образцов ПАВ: 1 — Span 40; 2 — Span 60; 3 — Span 80; 4 — Нурмер 2296; 5 — Нурмер B246E; 6 — Нурмер A60; 7 — Нурмер 1083.

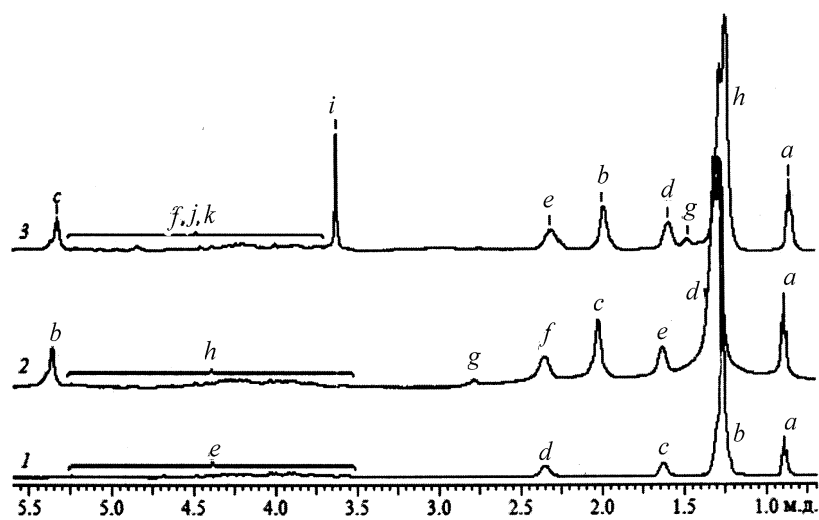


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектры ряда ПАВ₂: 1 — Span 40; 2 — Span 80; 3 — Нурмер 1083.

Метод ^1H ЯМР был использован для подтверждения химической структуры исследуемых

ПАВ. Для сравнения проанализированы ЯМР-спектры ПАВ Span 40 и Span 80 известной структуры (рис. 2, спектры 1 и 2 соответственно). Span 40 и 80 представляют собой монозамещенные продукты этерификации сорбитана и пальмитиновой или олеиновой кислоты (схема 1) [8, 9].

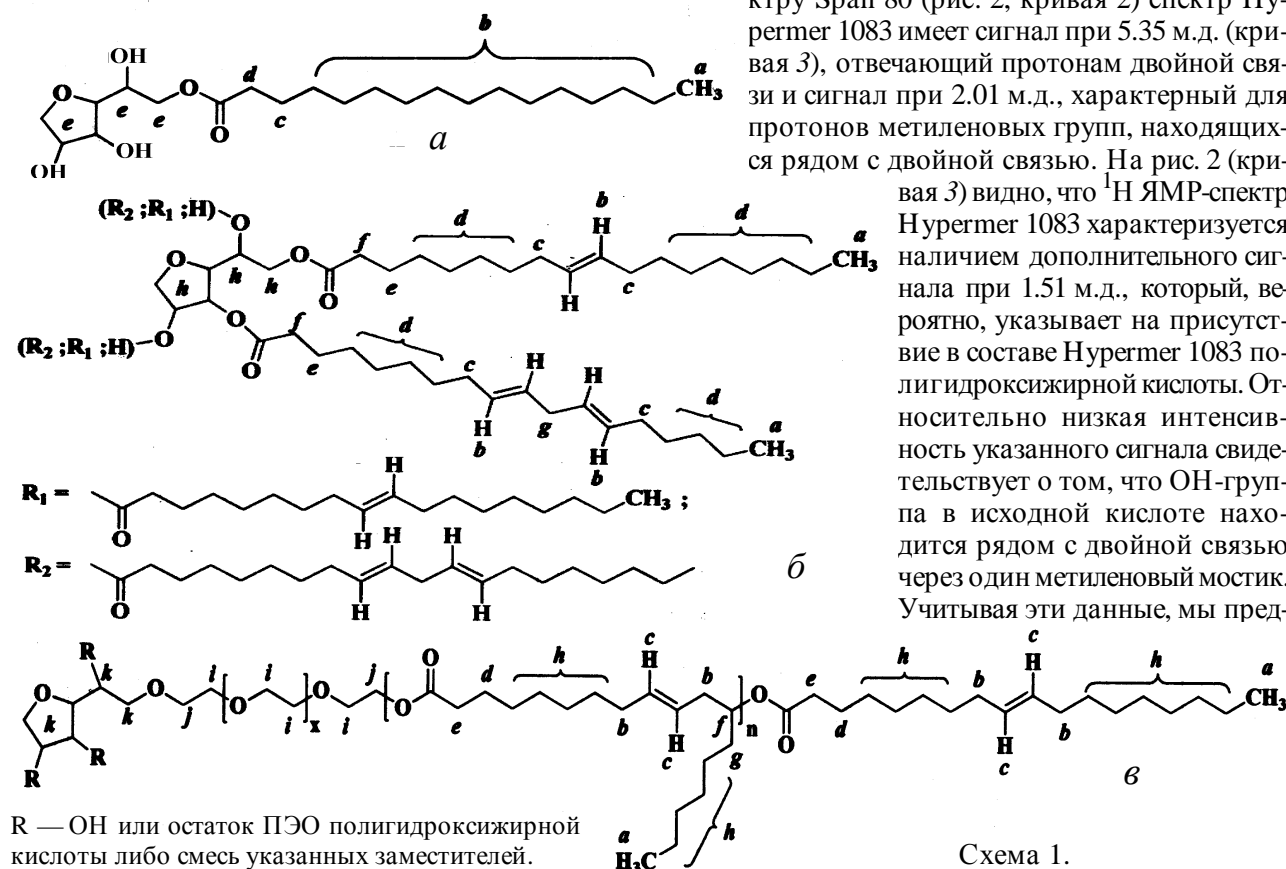
Наблюдаемые сдвиги в ¹H ЯМР-спектре Span 40 подтвердили его химическое строение (рис. 2, кривая 1). Отметим, что в результате участия OH-групп в образовании межмолекулярных водородных связей, а также невысокого их содержания определить их сдвиги в спектре Span 40 и других ПАВ не удалось.

В то же время при интеграции химических сдвигов (относительно концевой метильной группы остатка кислоты) в ¹H ЯМР-спектре Span 80 (рис. 2, кривая 2) найдено недостаточное количество протонов фрагмента сорбитана, что может указывать на присутствие более чем одной молекулы олеиновой кислоты. Следовательно, Span 80 может быть смесью моно-, би-, три- и четырехзамещенных кислотой молекул сорбита-

на. Это предположение подтверждается и данными ДСК (описано ниже).

¹H ЯМР-спектр Span 80 также характеризуется пиком низкой интенсивности при 2.78 м.д. (рис. 2, кривая 2), который, очевидно, указывает на присутствие в Span 80 кислоты с двумя изолированными двойными связями. Предполагаем, что, помимо мононенасыщенной 18-атомной олеиновой кислоты, в качестве примеси в Span 80 содержится также 18-атомная полиненасыщенная линолевая кислота (схема 1, б).

Известно [10], что Нурегмер 1083 представляет собой триблоксополимер типа А-Б-А, полученный на основе поли(10-гидроксистеариновой кислоты) (блок А) и полиэтиленоксида (ПЭО, блок Б). Интенсивный пик при 3.66 м.д. в ¹H ЯМР-спектре Нурегмер 1083 (рис. 2, кривая 3) подтверждает присутствие в его структуре фрагмента ПЭО. В то же время, изучение ¹H ЯМР-спектра Нурегмер 1083 (схема 1, в) опровергает наличие в его структуре фрагмента насыщенной стеариновой кислоты. Аналогично ¹H ЯМР-спектру Span 80 (рис. 2, кривая 2) спектр Нурегмер 1083 имеет сигнал при 5.35 м.д. (кривая 3), отвечающий протонам двойной связи и сигнал при 2.01 м.д., характерный для протонов метиленовых групп, находящихся рядом с двойной связью. На рис. 2 (кривая 3) видно, что ¹H ЯМР-спектр Нурегмер 1083 характеризуется наличием дополнительного сигнала при 1.51 м.д., который, вероятно, указывает на присутствие в составе Нурегмер 1083 полигидроксижирной кислоты. Относительно низкая интенсивность указанного сигнала свидетельствует о том, что OH-группа в исходной кислоте находится рядом с двойной связью через один метиленовый мостик. Учитывая эти данные, мы пред-



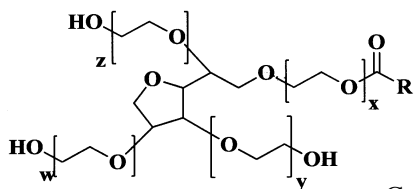


Схема 2.

R — фрагмент жирной кислоты.

полагаем, что вместо 18-атомной 10-гидроксистеариновой кислоты Нурмер 1083 содержит фрагмент 18-атомной поли-12-гидроксиолеиновой кислоты. При анализе известных структур других марок ПАВ, например Tween (схема 2), был сделан вывод, что, по-видимому, Нурмер 1083 представляет собой продукт этерификации ПЭО-содержащего сорбитана поли-12-гидроксиолеиновой кислотой (схема 1, б).

Сравнительно низкая интенсивность сигнала, характерная для ПЭО в ^1H ЯМР спектре Нурмер 1083 (рис. 2, кривая 3), может указывать как на высокую молекулярную массу полигидроксижирной кислоты, так и на низкую ПЭО (либо на то и другое одновременно). С другой стороны, возможен вариант, где фрагмент сорбитана Нурмер 1083 содержит одну молекулу ПЭО, а остальные ОН-группы сорбитана, очевидно, свободны или частично (или полностью) этерифицированы полигидроксижирной кислотой. Как видим, Нурмер 1083 представляет собой продукт сложного строения, что подтверждается и данными ДСК.

Согласно работе [11], Нурмер В246SF состоит из гидрофобной части — полигидроксижирной кислоты и гидрофильной части —

рис.
регг

тверждает строение данного ПАВ. Также в спектре Нурмер В246SF, как и у Span 40, отсутствуют химические сдвиги при 5.3 и 2.0 м.д., отвечающие протонам при двойной связи и протонам метиленовых групп, находящихся рядом с двойной связью. Это свидетельствует о том, что в составе Нурмер В246SF есть насыщенная кислота (кривая 1). При этом спектр Нурмер В246SF содержит дополнительный сигнал при 1.51 м.д., указывающий на присутствие полигидроксижирной кислоты. Оценочное интегрирование химических сдвигов в этом спектре показало, что исходной кислотой, вероятно, является гидроксистеариновая кислота, возможно, наиболее доступная — 12-гидроксистеариновая. Таким образом, очевидно, именно Нурмер В246SF, а не Нурмер 1083, является триблокополимером типа А-Б-А, где блок А — поли-12-гидроксистеариновая кислота, блок В — ПЭО. Схематически модель строения молекулы Нурмер В246SF представлена ниже (схема 3).

Сравнительный анализ ^1H ЯМР спектров Нурмер В246SF и Нурмер В246Е (рис. 3, кривые 1 и 2 соответственно) показал их идентич-

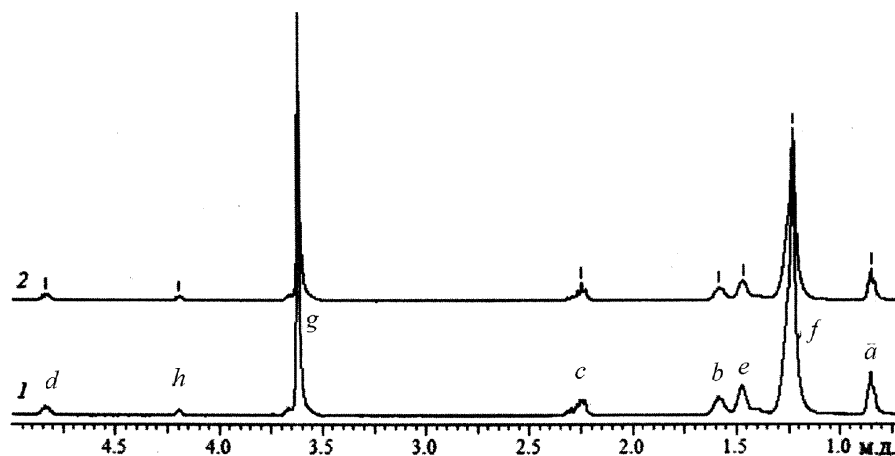


Рис. 3. ^1H ЯМР-спектры: 1 — Нурмер В246SF; 2 — Нурмер В246Е.

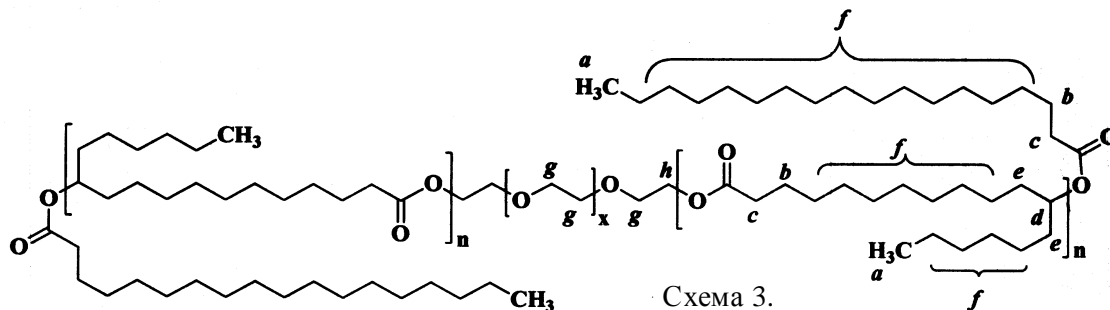


Схема 3.

ность, что свидетельствует о практически одинаковой структуре указанных ПАВ. Методом ин-

тегрирования спектров Нурмер В246SF и Нурмер В246Е установлено, что структура Нур-

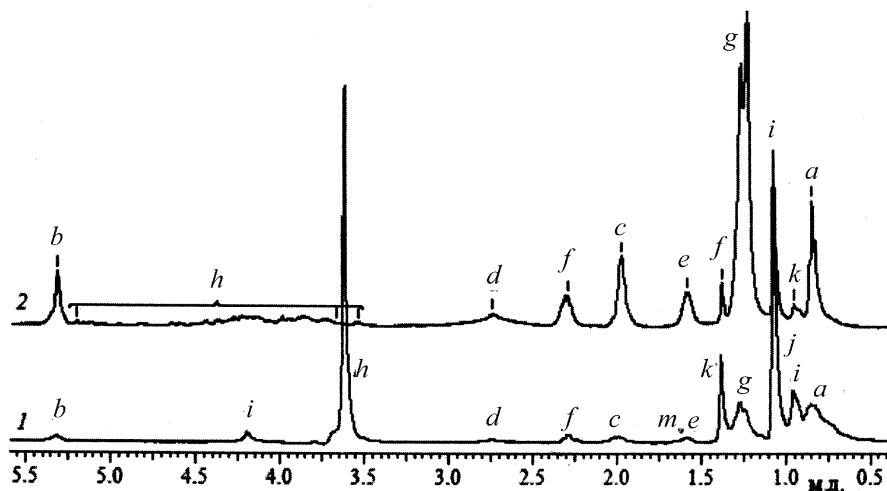
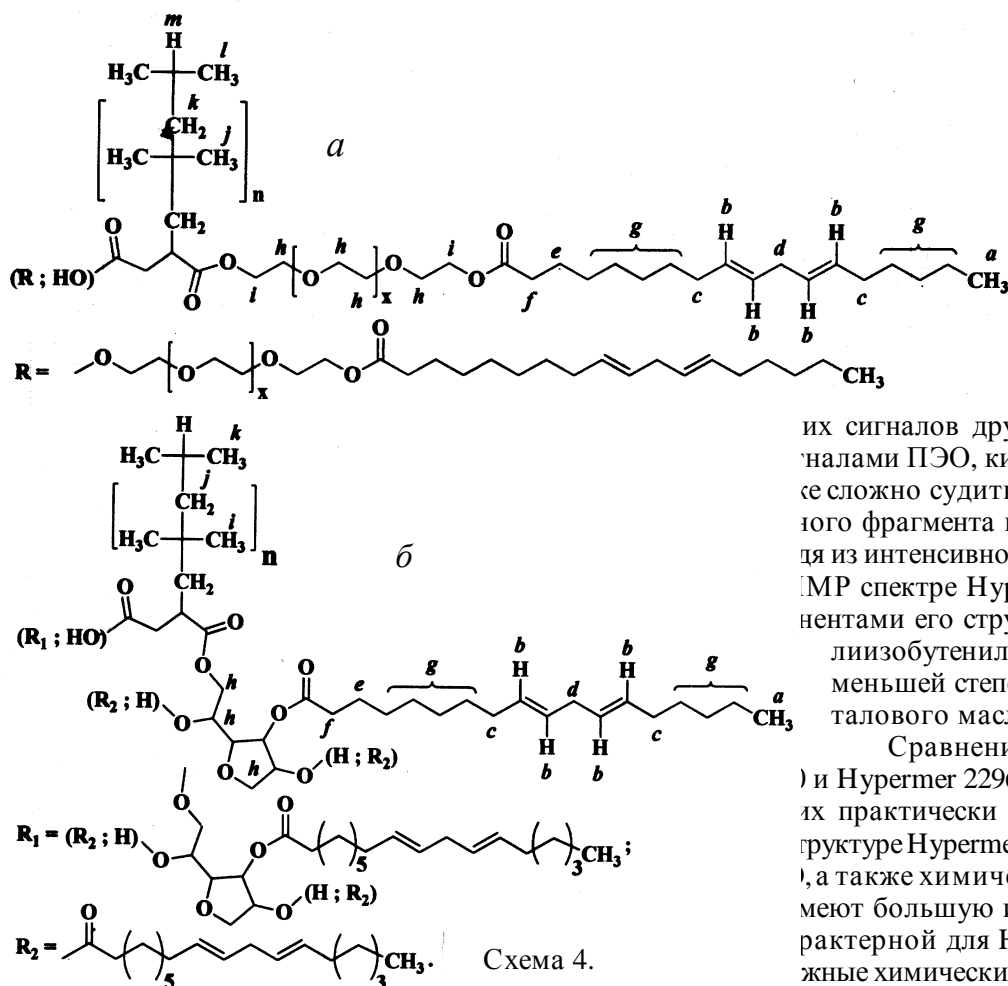


Рис. 4. ¹Н ЯМР-спектры: 1 — Нурмер А60; 2 — Нурмер 2296.



тегирования спектров Нурмер В246SF и Нурмер В246Е имеет в своем составе остаток жирной кислоты с цепью на 1–2 атома углерода длиннее и, возможно, фрагмент ПЭО с более высокой молекулярной массой в сравнении с Нурмер В246SF.

Нурмер А60 представляет собой сополимер ПЭО и полиизобутирилангидрида жирных кислот талового масла [12, 13]. Изучение ¹Н ЯМР спектра Нурмер А60 (рис. 4, кривая 1) подтверждает наличие указанных компонентов в структуре ПАВ. Предполагаемая структура Нур-

приведена на схеме 1 компонентом таловой кислоты [14], в эфир А60 изображена оговаривается с ¹Н ЯМР-с. 4, кривая 1). Определить местонахождение протонов ангидридного фрагмента в спектре Нурмер А60 не удается ввиду их невысокого содержания, а также перекрывающихся сигналов другими более интенсивными сигналами ПЭО, кислоты и полиизобутирилангидрида. Судить о степени замещения фрагмента полиизобутирила. Одной из интенсивности химических сдвигов в спектре Нурмер А60, основными компонентами его структуры являются полиизобутирилангидрид и ПЭО, и в меньшей степени жирные кислоты талового масла.

Сравнение ¹Н ЯМР спектров Нурмер А60 и Нурмер 2296 (рис. 4, спектр 1 и 2) их практически полное соответствие. В структуре Нурмер 2296 отсутствует фрагмент таловой кислоты, а также химические сдвиги жирной кислоты имеют большую интенсивность в сравнении с Нурмер А60. Характерные химические сдвиги в области 3.55

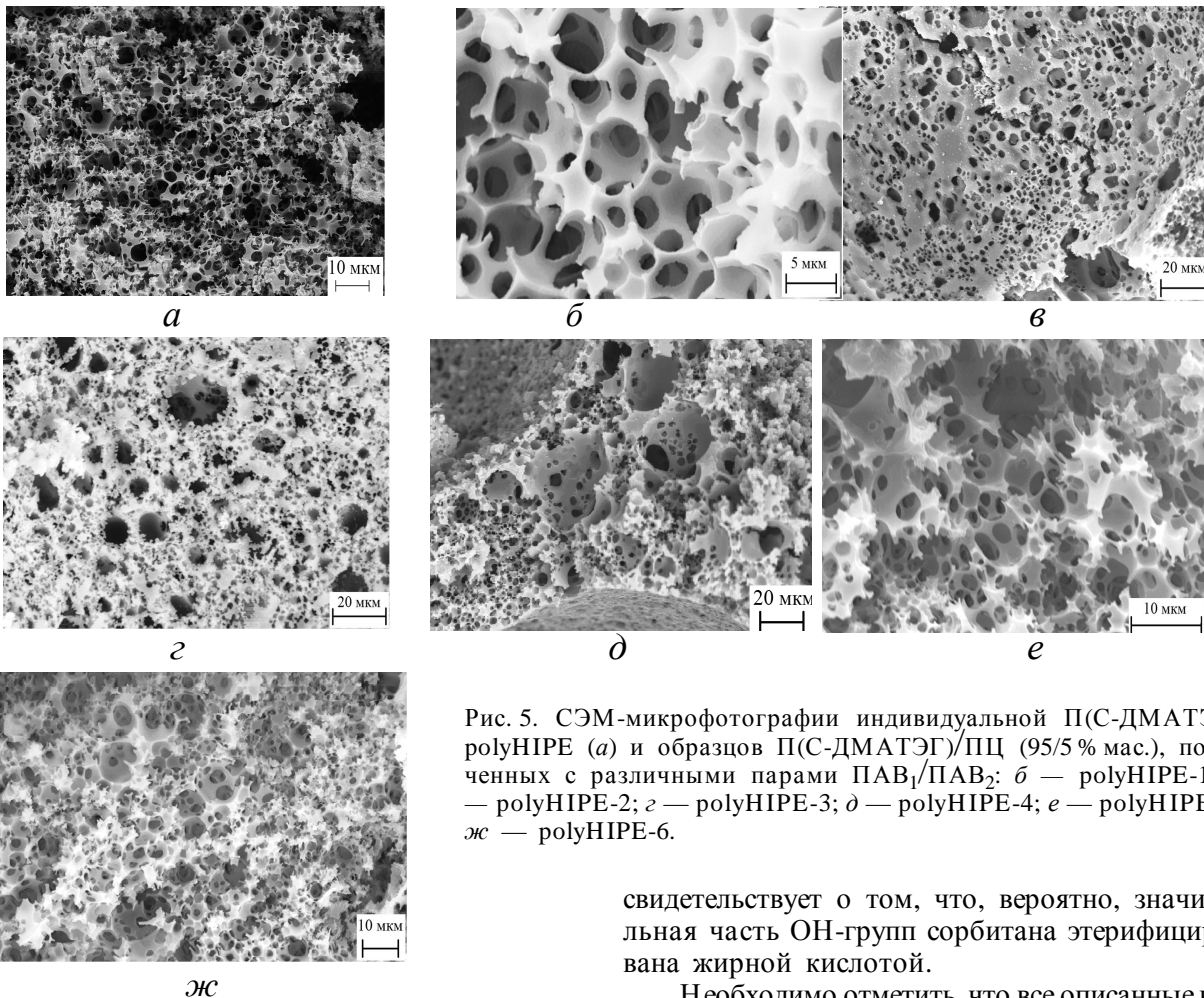


Рис. 5. СЭМ-микрофотографии индивидуальной П(С-ДМАТЭГ) polyNIPE (*a*) и образцов П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ (95/5 % мас.), полученных с различными парами ПАВ₁/ПАВ₂: *б* — polyNIPE-1; *в* — polyNIPE-2; *г* — polyNIPE-3; *д* — polyNIPE-4; *е* — polyNIPE-5; *ж* — polyNIPE-6.

—5.3 м.д., подобно спектрам Span 40, Span 80 и Nupurmer 1083, очевидно, указывают на присутствие в структуре Nupurmer 2296 фрагмента сорбитана. Таким образом, учитывая все сказанное выше, структура Nupurmer 2296 представляет собой сополимер сорбитана и полиизобутириланигирида жирных кислот талового масла (схема 4, б).

Как и в случае с Nupurmer A60, для удобства на схеме 4 в качестве кислоты изображена только линолевая кислота. Из ¹H ЯМР-спектра Nupurmer 2296 (рис. 4, спектр 2) следует, что в структуру входит ненасыщенная жирная кислота с двумя изолированными двойными связями. Сложно говорить о степени замещения в Nupurmer 2296 ангидридного фрагмента полиизобутирила и фрагмента сорбитана. Однако большая интенсивность химических сдвигов остатка жирной кислоты в ¹H ЯМР спектре Nupurmer 2296 в сравнении с таковыми для полиизобутирила

свидетельствует о том, что, вероятно, значительная часть ОН-групп сорбитана этерифицирована жирной кислотой.

Необходимо отметить, что все описанные выше ПАВ представляют собой неионогенные структуры и, согласно ¹H ЯМР-спектрам, не содержат ароматических фрагментов.

Для стабилизации водной эмульсии на основе стирола и ДМАТЭГ успешно использовали ПАВ марки Nupurmer 2296 с гидрофильно-липофильным балансом ГЛБ ≈ 4.9, его массовая доля составила 25 % по отношению к масло-фазе (С/ДМАТЭГ) [15, 16].

Экспериментальным путем установлено, что в процессе получения исходной в/м эмульсии (С/ДМАТЭГ/ПАВ₁ в Н₂О) при всех опробованных ПАВ₁ добавление даже небольшого количества (5 % мас.) мономера дицианового эфира бисфенола Е, ДЦБЕ, приводило к практически полной дестабилизации (расслоению) эмульсии, то есть синтез образцов П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ polyNIPEs невозможен без подбора эффективной пары ПАВ₁/ПАВ₂, при этом ПАВ₂ считался при-

годным, если в/м эмульсия не расслаивалась после ее приготовления и в процессе синтеза образцов П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ polyНІРЕs.

С целью оценки эффективности пар ПАВ₁/ПАВ₂ при синтезе образцов П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ polyНІРЕs проведены их комплексные исследования и сравнение пористой структуры, морфологии, плотности, теплофизических свойств, термостойкости и механических характеристик при использовании таких методов, как СЭМ, ДСК, ТГА и пр. В данной серии образцов выдерживали соотношения С/ДМАТЭГ = 42/58 % мас. и П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ = 95/5 % мас.

Методом СЭМ (рис. 5) установлено, что все синтезированные образцы П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ polyНІРЕs характеризуются типичной для данных полимерных пен открыто-пористой упорядоченной пористой структурой с высокой степенью взаимосвязанности пор за счет большого числа пор сообщенности. Образцы polyНІРЕs, полученные с использованием в качестве ПАВ₂ Hypermer В246Е или Hypermer А60 (рис. 5, б, е), характеризуются узким диапазоном пор, $d_{\text{пор}}$ 5–34 и 1–55 мкм соответственно, которые соединены между собой порами сообщенности с $d_{\text{пор-сообщ}}$ 1–3 мкм (табл. 1). PolyНІРЕs, синтезированные с применением таких ПАВ, как Hypermer 1083, Span 40, Span 60 и Span 80 (рис. 5, в–д, ж), также демонстрируют открыто-пористую морфологию, однако с увеличенным диаметром пор. Так, в указанных polyНІРЕs наряду с порами с $d_{\text{пор}}$ 2–40 мкм, которые сообщаются между собой отверстиями с $d_{\text{пор-сообщ}}$ 1–5 мкм, присутствует значительное число крупных пор — каверн, диамет-

ром 400–600 мкм. Пространство между кавернами сохраняет пористую структуру, типичную для пен polyНІРЕs. Наибольшим числом каверн обладает пена, полученная с использованием Span 40. Можно заключить, что появление значительного числа крупных пор в образцах пен, где в качестве ПАВ₂ брали Hypermer 1083, Span 40, Span 60 или Span 80, вызвано дестабилизацией в/м эмульсии вследствие коалесценции капель и явления созревания Освальда [17]. Подобный эффект при синтезе polyНІРЕs был отмечен и в других работах [18, 19], авторы связывают его со снижением межфазного напряжения в эмульсии при увеличении доли гидрофильных частей в органической фазе. Несмотря на то, что указанные ПАВ₂ являются недостаточно эффективными для стабилизации эмульсии на основе С/ДМАТЭГ/ДЦ-БЕ, коллапса структуры исходных эмульсий НІРЕ при их применении не произошло. Независимо от используемой пары ПАВ₁/ПАВ₂ все полученные образцы polyНІРЕs характеризуются высокой пористостью $P = 71–76\%$ и низкой плотностью $\rho = 0.153–0.175 \text{ г/см}^3$ (табл. 1). Очевидно, эффективность работы пары ПАВ₁/ПАВ₂ определяется не только смесевым значением ГЛБ, а и химической структурой молекул ПАВ.

Анализ данных СЭМ (рис. 5 и табл. 1) показывает, что образец polyНІРЕ-1, где в качестве ПАВ₂ использовали Hypermer В246Е характеризуется самыми оптимальными параметрами пористой структуры, а именно, максимальной пористостью $P = 82\%$ и наиболее узким интервалом диаметра пор $d_{\text{пор}}$ 1–34 мкм.

Для оценки влияния пары ПАВ₁/ПАВ₂ на

Т а б л и ц а 1

Параметры пористой структуры образцов polyНІРЕs, полученных с использованием разных пар ПАВ₁/ПАВ₂

Образец	ПАВ ₁ /ПАВ ₂	ГЛБ _{см}	$d_{\text{пор}}$	$d_{\text{пор-сообщ}}$	ρ , г/см ³	P , %
			мкм			
П(С-ДМАТЭГ)	Hypermer 2296/—	4.9	2–10	1–6	0.153	79
П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ (95/5 % мас.) :						
polyНІРЕ-1:	Hypermer 2296/Hypermer В246Е	5.0	1–34	1–6	0.177	82
polyНІРЕ-2	Hypermer 2296/Hypermer 1083	5.0	2–421	1–100	0.170	72
polyНІРЕ-3	Hypermer 2296/Span 40	5.0	1–813	1–105	0.153	77
polyНІРЕ-4	Hypermer 2296/Span 80	4.8	3–601	1–25	0.168	74
polyНІРЕ-5	Hypermer 2296/Hypermer А60	5.0	1–55	1–6	0.184	77
polyНІРЕ-6	Hypermer 2296/Span 60	4.9	2–253	1–77	0.175	74

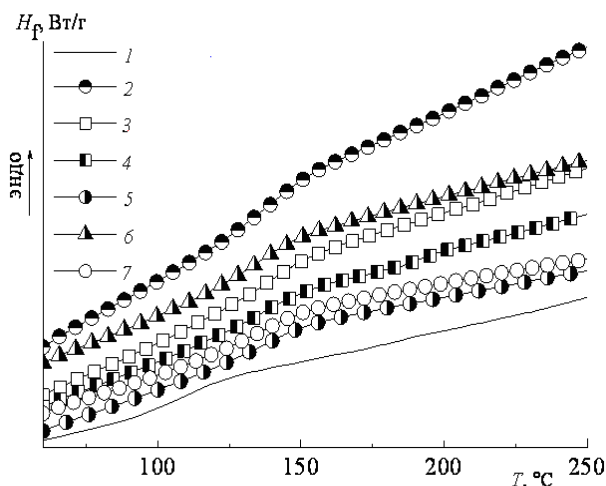


Рис. 6. ДСК-термограммы индивидуальной П(С-ДМАТЭГ) polyNIPЕ (1) и образцов П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ (95/5 % мас.): 2 — polyNIPЕ-1; 3 — polyNIPЕ-2; 4 — polyNIPЕ-3; 5 — polyNIPЕ-4; 6 — polyNIPЕ-5; 7 — polyNIPЕ-6.

теплофизические свойства синтезированных polyNIPЕs проведены исследования методом ДСК (рис. 6, табл. 2). Установлено, что для всех образцов polyNIPЕ-1—polyNIPЕ-6 при их нагревании в области температур 105—150 °С на соответствующих кривых зависимостей $H_f=f(T)$ наблюдается (рис. 6) один четко выраженный эндотермический переход, который обусловлен процессом размораживания сегментальной подвижности макромолекул полимерного каркаса polyNIPЕs. Установлено, что во всех исследованных образцах polyNIPЕs не проявляется собственный эндотермический переход ПЦ-компонента, кото-

Т а б л и ц а 2

Теплофизические характеристики образцов polyNIPЕs, полученных с разными парами ПАВ₁/ПАВ₂

Образец	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p, \text{Дж}/(\text{г } ^\circ\text{C})$	$\Delta T_c, ^\circ\text{C}$
П(С-ДМАТЭГ)	114.5	0.05	17
П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ (95/5 % мас.):			
polyNIPЕ-1	142.8	0.05	6
polyNIPЕ-2	139.9	0.10	16
polyNIPЕ-3	136.5	0.08	15
polyNIPЕ-4	136.5	0.08	17
polyNIPЕ-5	135.5	0.07	11
ПЦ (пленка)	190.3	0.13	23

рый для индивидуального ПЦ фиксируется при $T_c \approx 190.3 ^\circ\text{C}$ (табл. 2), что мы объясняем химическим взаимодействием компонентов в процессе высокотемпературного синтеза ВПС-каркаса в данных polyNIPЕs [20].

Обнаружено, что присутствие всего 5 % мас. ПЦ в каркасе образцов П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ polyNIPЕs существенно повышает T_c образцов в сравнении с образцом П(С-ДМАТЭГ) polyNIPЕ, при этом в зависимости от типа выбранной пары ПАВ₁/ПАВ₂ величина T_c повышается на 19.0—28.3 °С (табл. 2). Также зафиксированы изменения величины скачка теплоемкости (ΔC_p) и интервала стеклования (ΔT_c), что свидетельствует о различиях в морфологии и густоте шивки П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ каркаса образцов polyNIPЕs. Этот вывод хорошо согласуется с данными СЭМ (рис. 5).

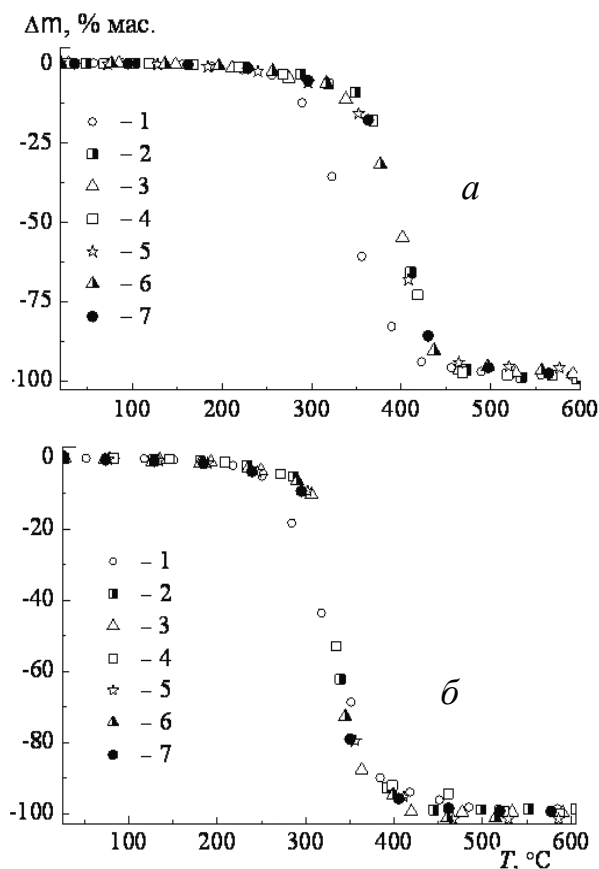


Рис. 7. ТГА-кривые индивидуальной П(С-ДМАТЭГ) polyNIPЕ (1) и образцов П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ (95/5 % мас.): 2 — polyNIPЕ-1; 3 — polyNIPЕ-2; 4 — polyNIPЕ-3; 5 — polyNIPЕ-4; 6 — polyNIPЕ-5; 7 — polyNIPЕ-6; а — термическая, б — термоокислительная деструкция.

Результаты исследования методом ТГА термо- и термоокислительной деструкции образцов polyНІРЕ-1—polyНІРЕ-6 (рис. 7) свидетельствуют о том, что закономерности деструкции всех исследованных образцов подобны. Деструкция осуществляется в одну стадию и находится в области температур 290—400 °С, где происходит также деструкция индивидуального П(С-ДМАТЭГ) polyНІРЕ (рис. 7, табл. 3). По данным ТГА образец polyНІРЕ-1 характеризуется лучшими показателями устойчивости к термо- и термоокислительной деструкции. Как отмечалось выше, это связано с формированием регулярной пористой структуры и отсутствием больших по размерам каверн в каркасе пены.

Т а б л и ц а 3

Данные ТГА* образцов polyНІРЕs, полученных с разными парами ПАВ₁/ПАВ₂

Образец	Термическая деструкция (в N ₂)		Термо-окислительная деструкция (на воздухе)	
	T _{д 5%} , °С	T _{д 50%} , °С	T _{д 5%} , °С	T _{д 50%} , °С
П(С-ДМАТЭГ)	268	342	251	326
П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ ₁ (95/5 % мас.):				
polyНІРЕ-1	315	400	291	332
polyНІРЕ-2	281	398	277	329
polyНІРЕ-3	298	402	284	333
polyНІРЕ-4	285	394	272	333
polyНІРЕ-5	305	392	284	329
polyНІРЕ-6	291	397	260	329

* Скорость нагрева 20 °С/мин.

Испытания на прочность при сжатии (T ≈ 25 °С) образцов пен показали, что образцы polyНІРЕ-1 и polyНІРЕ-5 характеризуются улучшенными механическими характеристиками в сравнении с образцом П(С-ДМАТЭГ) (табл. 4). Так, например, для образца polyНІРЕ-1 зафиксировано повышение на ~47 % напряжения сжатия при 10 %-й деформации (σ_{10%}) и на 24 % увеличился предел прочности при разрушении (σ_{разр}) в сравнении с индивидуальным П(С-ДМАТЭГ) polyНІРЕ. С одной стороны, это связано с их регулярной пористой структурой (рис. 5, б, е), а с другой — присутствием в каркасе образца 5 % мас. ПЦ компонента и формированием структуры

Т а б л и ц а 4

Механические характеристики образцов polyНІРЕs, полученных с разными парами ПАВ₁/ПАВ₂

Образец	σ _{10%}	σ _{разр}	ε _{разр}
	кПа		
П(С-ДМАТЭГ)	740	1860	50
П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ (95/5 % мас.):			
polyНІРЕ-1	1090	2310	50
polyНІРЕ-2	510	510	10
polyНІРЕ-5	1150	2070	50
polyНІРЕ-6	300	600	15

ВПС, что приводит к определенному армированию образцов polyНІРЕ-1 и polyНІРЕ-5.

Однако для всех остальных образцов polyНІРЕs показатели прочности оказались ниже (polyНІРЕ-2 и polyНІРЕ-6), а некоторые вообще не выдержали начальной приложенной нагрузки (polyНІРЕ-3 и polyНІРЕ-4) (табл. 4) вследствие их нерегулярной пористой структуры и высокого содержания крупных каверн в сравнении с П(С-ДМАТЭГ) polyНІРЕs (рис. 5, в–д, ж).

ВЫВОДЫ. Таким образом, с помощью методов ¹Н ЯМР- и ИК-спектроскопии смоделирована химическая структура ряда промышленных ПАВ, пригодных для использования в качестве стабилизаторов высококонцентрированных обратных эмульсий при темплатном синтезе на их основе П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ polyНІРЕs. Исследования показали, что использование при синтезе образцов polyНІРЕs в качестве ПАВ₁ Hypermer 2296, а как ПАВ₂ — Hypermer В246Е (polyНІРЕ-1) или Hypermer А60 (polyНІРЕ-5), позволило получить образцы полимерных пен с ценным комплексом физико-химических свойств, а именно: с развитой открыто-ячеистой упорядоченной пористой структурой с высокой степенью взаимосвязанности пор за счет наличия большого числа пор сообщенности, повышенными термо- и термоокислительной стабильностью, температурой стеклования и механической прочностью. Исследование теплофизических свойств показало, что у образца polyНІРЕs-1 сегментальная подвижность макромолекул наиболее затрудне-

на (в сравнении с другими образцами), что свидетельствует о высокой степени взаимопроникновения сеток П(С-ДМАТЭГ) и ПЦ в каркасе polyHIPEs. При синтезе данных polyHIPEs наиболее эффективной оказалась пара ПАВ₁/ПАВ₂, где ПАВ₁ — Hypermer 2296, ПАВ₂ — Hypermer B246E.

РЕЗЮМЕ. Методами ІЧ- і ¹Н ЯМР-спектроскопії змодельовано хімічну структуру ряду промислових поверхнево-активних речовин (ПАР), застосовуваних як стабілізатори при виготовленні висококонцентрованих зворотних емульсій для темплатного синтезу на їх основі пен типу polyHIPEs, каркас яких сформований з полістирол/поліціануратних (ПС/ПЦ) взаємопрониклих полімерних сіток (ВПС). Для стабілізації зворотних емульсій складу стирол/диметакрилат триетиленгліколю (ДМАТЕГ)/диціановий естер бісфенолу Е (ДЦБЕ) брали суміші ПАВ₁/ПАВ₂ (ПАВ₁ — Hypermer 2296, ПАВ₂ — промислові Hypermer B246SF, Hypermer B246E, Hypermer A60, Hypermer 1083, Span 40, Span 60 і Span 80). Методами СЕМ, ДСК, ТГА, а також за результатами механічних випробувань встановлено, що найкращий комплекс властивостей — пористу структуру, термо- і термоокиснювальну стабільність, теплофізичні властивості і механічну міцність — мали П(С-ДМАТЕГ)/ПЦ polyHIPEs, синтезовані в присутності пари ПАВ₁/ПАВ₂, де як ПАВ₂ використовували Hypermer B246E і Hypermer A60.

SUMMARY. Chemical structure of a number of industrial surface-active substances (surfactants, SA) used as stabilizers of high internal phase emulsions (HIPEs) for template synthesis of polyHIPEs, whose skeleton is formed by polystyrene/polycyanurate (PS/PCN) interpenetrating polymer networks (IPNs) has been simulated on the base of the results of FTIR and ¹H-NMR spectroscopy measurements. In this paper the HIPEs of styrene (S)/dimethacrylate of triethylene glycol (DMA-TEG)/dicyanate ester of bisphenol E (DCBE) were stabilized by the mixtures of SA₁/SA₂, where as SA₁ Hypermer 2296 was chosen and as SA₂ Hypermer V246SF, Hypermer B246E, Hypermer A60, Hypermer 1083, Span 40, Span 60 and Span 80 were tested. Using SEM, DSC, TGA techniques and the results of mechanical testing, the best combination of properties, namely, a porous structure, thermal and thermo-oxidative stability, ther-

mal behavior and mechanical strength have been found for P(S-DMATEG)/PCN polyHIPEs synthesized in the presence of a pairs Hypermer 2296/Hypermer B246E and Hypermer 2296/Hypermer A60.

ЛИТЕРАТУРА

1. Silverstein M.S. // Polymer. -2014. -**55**, № 1. -P. 304—320.
2. Silverstein M.S. // Prog. Polym. Sci. -2014. -**39**, № 1. -P. 199—234.
3. Vilchez S., Perez-Carrillo L.A., Miras J. et al. // Langmuir. -2012. -**28**, № 20. -P. 7614—7621.
4. Griffin W.C. // J. Soc. Cosm. Chem. -1949. -**1**, № 5. -P. 311—326.
5. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия: учебник для университетов и химико-технол. вузов (5-е изд., перераб. и доп.). -М.: Высш. шк., 2007.
6. Bellamy L.J. The Infrared Spectra of Complex Molecules. Vol. Two. Advances in Infrared Group Frequencies. -Netherlands: Springer, 1980.
7. Shreve O.D., Heather M.R., Knight H.B., Swern D. // Anal. Chem. -1950. -**22**, № 12. -P. 1498—1501.
8. Croda Company. -Access online: <http://www.croda.com/home.aspx?view=dt1&r=content&s=151&r=317&p=2138&prodID=835>
9. Croda Company. -Access online: <http://www.croda.com/home.aspx?view=dt1&d=content&s=151&r=317&p=2138&prodID=1684>
10. Laguerre A., Frere Y., Danicher L., Burgard M. // Eur. Polym. J. -2002. -**38**, № 5. -P. 977—981.
11. Pat. 008029709B2 USA, IC7 C08J 9/02. -Publ. 04.10.2011.
12. Chem Cas. -Access online: http://www.chemcas.net/chemicals_msds/cas/msds3/132175-04-3.asp
13. Inert ingredients permitted for use in non-food use pesticide products. Last Updated April 2011. -Access online: http://www.epa.gov/oppr001/inerts/inert_nonfooduse.pdf
14. Murillo E.A., Vallejo P.P., Lypcz B.L. // Prog. Org. Coat. - 2010. -**69**, № 3. -P. 235—240.
15. Grande D., Purikova O., Grigoryeva O. et al. // Polym. Mat. Sci. Eng. -2013. -**32**. -P. 32—33.
16. Файнлейб А.М., Григорьева О.П., Пурикова О.Г. и др. // Полимер. журн. -2012. -**34**, № 5. -С. 423—431.
17. Ostwald W. // Kolloid-Z. -1910. -**6**. -P. 103.
18. Григорьева О., Пурикова О. и др. // Полимер. журн. -2013. -**35**, № 1. -С. 4—21.
19. Carnachan R.J., Bokhari M., Przyborski S.A., Cameron N.R. // Soft Matter. -2006. -**2**, № 7. -P. 608—617.
20. Файнлейб А.М., Пурикова О.Г. // Вопросы хим. и хим. технол. -2012. -№ 5. -С. 76—80.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 10.04.2015