

УДК 541.64:547.538.141

МОНОДИСПЕРСНЫЕ МИКРОСФЕРЫ ПОЛИСТИРОЛА КАК ПОРОГЕНЫ В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРНЫХ МОНОЛИТОВ¹

© 2011 г. Е. Г. Влаха, Ю. Н. Сергеева, Т. Г. Евсеева, Н. Н. Сапрыкина,
А. Ю. Меньшикова, Т. Б. Тенникова

*Учреждение Российской академии наук
Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 08.04.2010 г.
Принята в печать 05.08.2010 г.

На примере синтеза двух видов твердых макропористых полимерных материалов, отличающихся гидрофобно-гидрофильными свойствами, исследована возможность формирования поровой структуры с использованием в качестве темплатов монодисперсных полимерных частиц. Материалы получали методом фотоинициируемой свободнорадикальной сополимеризации мономеров в присутствии порообразующих агентов, функцию которых выполняли микросферы полистирола строго сферической формы, различного диаметра, с разной природой поверхности. Образцы сополимеров анализировали методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, ртутной порометрии и порометрии, основанной на внутривидовой адсорбции и десорбции газов (БЭТ-анализ), а также с использованием методов ИК- и твердотельной ЯМР-спектроскопии.

ВВЕДЕНИЕ

С момента появления в конце прошлого столетия [1] макропористые полимерные материалы, синтезируемые в блоке и представляющие собой монолитную матрицу, остаются объектом пристального исследования с точки зрения их применения в технологиях, основанных на межфазовом массообмене (хроматография, твердофазный биоанализ и т.д.) [2–6]. Предложенные сорбенты демонстрируют высокую эффективность, связанную с улучшенным механизмом массопереноса, обусловленным преобладанием конвекции над диффузией. Более того, в отличие от набухающих сетчатых полимеров, где пористость достигается при помещении их в “хороший” растворитель, обсуждаемый тип материалов характеризуется постоянной поровой структурой, формируемой в процессе синтеза и сохраняющейся в сухом состоянии. К несомненным преимуществам макропористых материалов монолитного типа следует отнести и высокую химическую и механическую устойчивость, простоту синтеза, а также широкий ряд возможных для варьирования физико-химических свойств.

Несмотря на то, что к настоящему моменту уже известно значительное количество работ по

получению макропористых материалов, отличающихся химической природой полимерной матрицы, природой поверхности и поровыми характеристиками, огромный интерес к обсуждаемым объектам продолжает сохраняться, что обусловлено прежде всего расширением областей их применения. Полимерные монолиты, как правило, получают методом свободнорадикальной сополимеризации моно- (функциональный мономер) и дивинилового (сшивающий агент) мономеров в присутствии термодинамически “плохих” растворителей (порогенов) [7]. В этом случае процесс порообразования может быть описан следующим образом. После распада инициатора на первых стадиях полимеризации образуются гелеподобные олигомерные частицы (ядра), которые начинают осаждаться из органической фазы вследствие низкой растворимости в порогенах. В таких условиях мономерная часть органической фазы является лучшим по сравнению с фазой порогенов растворителем для зарождающихся полимерных цепей, что способствует проникновению мономеров в осаждающиеся нерастворимые ядра и продолжению их участия в процессе полимеризации, протекающей внутри ядер, которые постепенно достигают размеров микроглобул. Растущие полимерные глобулы объединяются далее в кластеры, удерживаемые полимерными цепями, пронизывающими соседние частицы. На заключительном этапе полимеризации размер кластеров становится достаточным для осуществления их взаимного контакта, что приводит к формированию сплошного мас-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-08-00876-а) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (проект 27).

E-mail: tennikova@mail.ru (Тенникова Татьяна Борисовна).

сива внутри полимеризующейся системы. Образующаяся матрица постепенно укрепляется за счет межглобулярных сшивок и продолжающейся полимеризации. При этом достигается формирование конечного пористого полимерного материала. На данном этапе порогенные растворители представляют собой отдельную органическую фазу, заполняющую пустоты пористой полимерной массы. Доля пустот, или макропор, в конечном полимере соответствует объемной доле порогенных растворителей в исходной полимеризационной смеси [7].

Одним из основных направлений исследования является изучение возможности управления поровой структурой и свойствами материала в целом. В частности, интерес вызывает использование в качестве порообразующих агентов специальных шаблонов, или *темплатов*, а именно, частиц, не растворимых в полимеризационной смеси. В этом случае полимерный материал формируется вокруг введенных частиц. Последующее удаление инертных темплатов из структуры образовавшегося полимерного материала приводит к появлению на их месте пустот, т.е. макропор. В литературе было найдено несколько работ, посвященных использованию неорганических темплатов для синтеза макропористых полимерных монолитов [8–10], и только одна, описывающая применение в качестве порообразователя частиц органических гелей [11]. Впервые Chirica с соавторами [8] предложили использовать частицы на основе кремнезема размером 3–10 мкм для синтеза макропористых сополимеров на основе бутилметакрилата, стирола и дивинилбензола. После завершения полимеризации использованные частицы удаляли, промывая полученный материал концентрированным раствором гидроксида натрия. При этом авторы, с одной стороны, отмечали рост гидравлической проницаемости полученных материалов, а с другой, значительное уменьшение удельной площади поверхности. С целью увеличения площади поверхности Jandera с соавторами [9] предложили одновременно с неорганическими частицами использовать традиционные низкомолекулярные порогены. В данном случае образование макропор обусловлено наличием в системе крупных частиц, в то время как присутствие органического растворителя обеспечивает традиционное формирование микро-, мезо- и макропор в процессе разделения фаз. Таким образом, в синтезе макропористого материала монолитного типа на основе сополимера бутилметакрилата и этилендиметакрилата кроме частиц кремнезема в качестве низкомолекулярных сопорогенов применяли 1-пропанол и 1,4-бутандиол.

Другой интересный пример использования неорганических шаблонов для формирования макропор был предложен Du с соавторами [10].

Темплатами служили гранулы сульфата натрия и ряд органических растворителей в качестве сопорогенов. Монолитные материалы имели макропоры размером до 6 мкм и обеспечивали значительно лучшую проницаемость по сравнению с сорбентами, полученными с использованием только порогенных растворителей. В то же время благодаря включению в реакционную смесь органических растворителей не произошло существенного понижения емкости последующей иммобилизации адсорбционно-активных лигандов.

Цель настоящей работы – исследование возможности синтеза макропористых материалов монолитного типа на основе сополимеров глицидилметакрилата с 2-гидроксипропилен-1,3-диметакрилатом и бутилметакрилата с этилендиметакрилатом с использованием в качестве темплатов монодисперсных микросфер полистирола. Полученные материалы были охарактеризованы методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, ртутной порометрии и порометрии, основанной на внутривидовой адсорбции и десорбции газов, а также методами ИК- и твердотельной ЯМР-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и приборы

Глицидилметакрилат (ГМА), 2-гидроксипропилен-1,3-диметакрилат (ГПДМА), бутилметакрилат (БМА), этилендиметакрилат (ЭДМА), стирол, 2-гидрокси-2-метилпропиофенон, 2-метокси-2-фенилацетофенон, додеканол, циклогексанол, 1-пропанол, 1,4-бутандиол продукты фирмы “Sigma-Aldrich GmbH” (Германия). Толуол, хлористый метилен, метанол, этанол и другие органические растворители были приобретены в Обществе с ограниченной ответственностью “Вектон” (Россия). Азоинициаторы, 4,4'-азо-*бис*-(4-цианизовалериановая кислота) (ЦВК) и 2,2'-азо-*бис*-[2-(имидазидинил-2)пропан]дигидрохлорид производства фирмы “Waco Pure Chemical Industries Ltd” (Япония). Поливинилпирролидон (ПВП) с $M = 3.5 \times 10^4$ получен от Общества с ограниченной ответственностью “Фармакон” (Россия).

Центрифугу СМ-50 (Латвия) использовали для осаждения микросфер. Для проведения радикальной полимеризации источником излучения служила ртутная лампа “Philips” с широким спектром излучения, постоянной интенсивностью и мощностью 125 Вт (Нидерланды). Морфологию поверхности полученных материалов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа JSM-35 CF JEOL (Япония) и атомно-силового микроскопа “VEECO diNanoScope V” (США). Поровые характеристики определяли с использованием ртутного порозиметра “Pascal

Таблица 1. Характеристики микросфер ПС, использованных в качестве полимерных темплатов в синтезе макропористых материалов монолитного типа

Частицы	Характеристика поверхности	Концентрация поверхностных групп, ммоль/м ²	Размер частиц, мкм	Монодисперсность, %
Л1	ПВП, группы –СООН	2.0	1.3	95
Л2	ПВП, группы –СООН	2.3	2.6	95
Л3	ПВП, группы –СООН	4.0	4.2	93
Л4	ПВП, группы –NH ₂	0.7	1.5	95
Л5	Группы –СООН	1.7	1.0	95

440 Thermoquest Instrument” (Италия). Анализ образцов методами ИК- и твердотельной ЯМР-спектроскопии осуществляли, используя приборы “Brucker Fourier Transform Infrared spectrophotometer” (Германия) и “Brucker Avance-500” (Германия) соответственно.

Методы

Монодисперсные микросферы. Монодисперсные микросферы ПС, различающиеся размером и природой поверхности (табл. 1), были получены с помощью разработанных ранее методик. Частицы Л1–Л3, несущие на своей поверхности поливинилпирролидон и карбоксильные группы, синтезировали методом дисперсионной полимеризации, как описано в работах [12, 13]. Для полимеризации стирола использовали инициатор ЦВК (0.2 мас. %) и полярную реакционную среду, а именно, этанол–вода для синтеза частиц Л1, этанол – для частиц Л2 и этанол–толуол – для частиц Л3. Температура реакции составляла 78°C. Микросферы Л4, несущие на своей поверхности ПВП и аминогруппы, получали сополимеризацией стирола с N-винилформамидом при 70°C с 2-азо-бис-[2-(имидазидинил-2)пропан]дигидрохлоридом в качестве инициатора (0.3 мас. %) [14]. Частицы Л5 синтезировали методом безэмульгаторной полимеризации стирола в воде при рН 11.7 и температуре 90°C с использованием инициатора ЦВК. Подробности синтеза данных частиц описаны ранее в работах [15–17]. Промывание всех видов частиц проводили как минимум трехкратными последовательными циклами центрифугирование–декантация–ресуспендирование. На заключительной стадии микросферы подвергали обработке ультразвуком и хранили в форме 10–12%-ной суспензии в воде при 4°C.

Плотность поверхностного заряда частиц устанавливали стандартным потенциометрическим кислотно-основным титрованием [18]. Средний размер микросфер определяли методом растровой электронной микроскопии. Для расчета дисперсности размеров проводили статистический анализ микрофотографий, отражающих более

400 частиц каждого вида. Характеристики микросфер представлены в табл. 1.

Макропористые монолитные материалы на основе сополимеров ГМА–ГПДМА и БМА–ЭДМА. Перед применением латексов в качестве шаблонов для синтеза макропористых материалов все частицы ресуспендировали из водной среды в этанол. Для этого частицы осаждали центрифугированием при 3000 об/мин, удаляли водную фазу, а осадок ресуспендировали в эквивалентном количестве этанола. Для полного замещения дисперсионной среды процедуру повторяли трижды. Последующее переведение частиц в соответствующий сопороженный растворитель осуществляли по аналогичной схеме.

Макропористые полимерные монолиты синтезировали методом фотоиницируемой свободнорадикальной полимеризации в блоке. Смесь мономеров содержала 60 об. % функционального мономера (ГМА или БМА) и 40 об. % сшивающего мономера (ГПДМА или ЭДМА соответственно). Для приготовления полимеризационной смеси мономеры смешивали с порогенами в объемном соотношении 40 : 60. Концентрация инициатора составляла 1 мас. %. Полимеризационную смесь, содержащую мономеры, порогены и инициатор, освобождали от кислорода пропуская ток азота и помещали в цилиндрический пластиковый контейнер размером 20 × 5 мм. Контейнер накрывали кварцевым колпаком и помещали под источник УФ-облучения на 30 мин. После завершения полимеризации полученные твердые образцы промывали последовательно толуолом и хлористым метиленом с целью растворения ПС-микросфер и удаления линейных цепей ПС из порового пространства полученной полимерной матрицы. На заключительном этапе образцы промывали этанолом и высушивали при 40°C в вакууме до постоянной массы.

Для синтеза материалов на основе сополимера ГМА–ГПДМА в качестве инициатора брали 2-гидрокси-2-метилпропиофенон. Состав порогенных систем, взятых для синтеза и содержащих микросферы Л1–Л5 в комбинации с жид-

Таблица 2. Синтез макропористых материалов на основе сополимера ГМА–ГПДМА с использованием в качестве темплатов микросфер ПС

Образец	Система порогенов*	Средний размер пор, нм	Удельная площадь поверхности, (м ² /г) по данным	
			ИРП	БЭТ
M1	БД + ДЛ	600	5	5
M2	1% Л1 в БД + ДЛ	590	11	–
M3	5% Л1 в БД + ДЛ	590	11	–
M4	12% Л1 в БД + ДЛ	650	10	10
M5	1% Л2 в БД + ДЛ	510	11	9
M6	5% Л2 в БД + ДЛ	560	11	10
M7	12% Л2 в БД + ДЛ	640	9	9
M8	1% Л3 в БД + ДЛ	500	9	8
M9	5% Л3 в БД + ДЛ	550	9	9
M10	12% Л3 в БД + ДЛ	640	11	15
M11	1% Л4 в БД + ДЛ	530	12	–
M12	5% Л4 в БД + ДЛ	560	11	12
M13	8% Л4 в БД + ДЛ	610	11	8
M14	0.7% Л5 в EtOH + ДЛ	1840	11	14
M15	0.5% Л5 в MeOH + ДЛ	1660	10	12
M16	0.4% Л5 в БД + ДЛ	1790	4	–
M17	0.3% Л5 в <i>n</i> -PrOH + ДЛ	1250	4	–

Примечание. Соотношения порогены : мономеры и ГМА : ГПДМА равны 6 : 4; концентрация инициатора 1 мас. %; время полимеризации 30 мин; соотношение спиртов в смесях, использованных при получении образцов M1–M13, составляло 4 : 1, а для образцов M14–M17 – 1 : 1; характеристики частиц представлены в табл. 1.

* БД – 1,4-бутандиол, ДЛ – додеканол; образцы M2–M13 – микросферы Л1–Л4 в смеси БД + ДЛ.

кими растворителями, представлен в табл. 2. Выход сополимера $91 \pm 3\%$.

Материалы на основе сополимера БМА–ЭДМА получали с использованием порообразую-

Таблица 3. Синтез макропористых материалов на основе сополимера БМА–ЭДМА с использованием в качестве темплатов микросфер ПС

Образец	Система порогенов	Средний размер пор, нм	Удельная площадь поверхности (ИРП), м ² /г
M18	<i>n</i> -PrOH : ДЛ	42	39
M19	1% Л2 в <i>n</i> -PrOH + ДЛ	784	21
M20	3% Л2 в <i>n</i> -PrOH + ДЛ	1040	16
M21	5% Л2 в <i>n</i> -PrOH + ДЛ	1100	15

Примечание. Соотношения порогены : мономеры и БМА : ЭДМА равны 6 : 4; концентрация инициатора 1 мас. %; время полимеризации 30 мин; темплат – частицы Л2 ($d = 2.6$ мкм); соотношение спиртов в смесях, использованных для получения образцов M18–M21, составляло 1 : 1.

щих суспензий, содержащих частицы Л2 в комбинации с органическим растворителем (табл. 3). Инициатором для синтеза данного сополимера служил 2-метокси-2-фенилацетофенон. Выход сополимера $85 \pm 2\%$.

Полученные сополимеры ГМА–ГПДМА и БМА–ЭДМА были исследованы методом твердотельной ЯМР ¹³С-спектроскопии. В спектре сополимера ГМА–ГПДМА (табл. 2, образец 3) были обнаружены следующие сигналы (рис. 1а): 18 и 23 м.д. – сигналы атомов углерода метильных групп; 45 м.д. – сигнал атомов углерода метиленовых групп; 49 м.д. – сигнал атомов углерода эпоксидной группы; 55.62 м.д. – сигнал атомов углерода метиленовой группы, находящейся по соседству с эпоксидной группой; 67.5 м.д. – сигнал атомов углерода, связанных с гидроксильной группой, а также соседних метиленовых групп звеньев сшивающего агента; 97 м.д. – сигнал четвертичных атомов углерода; 177 м.д. – сигнал атомов углерода сложноэфирных групп.

Для сополимера БМА–ЭДМА (табл. 3, образец 22) в спектре ЯМР ¹³С были обнаружены следующие сигналы (рис. 1б): 14 м.д. – α -CH₃; 20 м.д. – β -CH₃; 30 м.д. – 3-CH₂ и 4-CH₂; 4.5 м.д. – 1-CH₂;

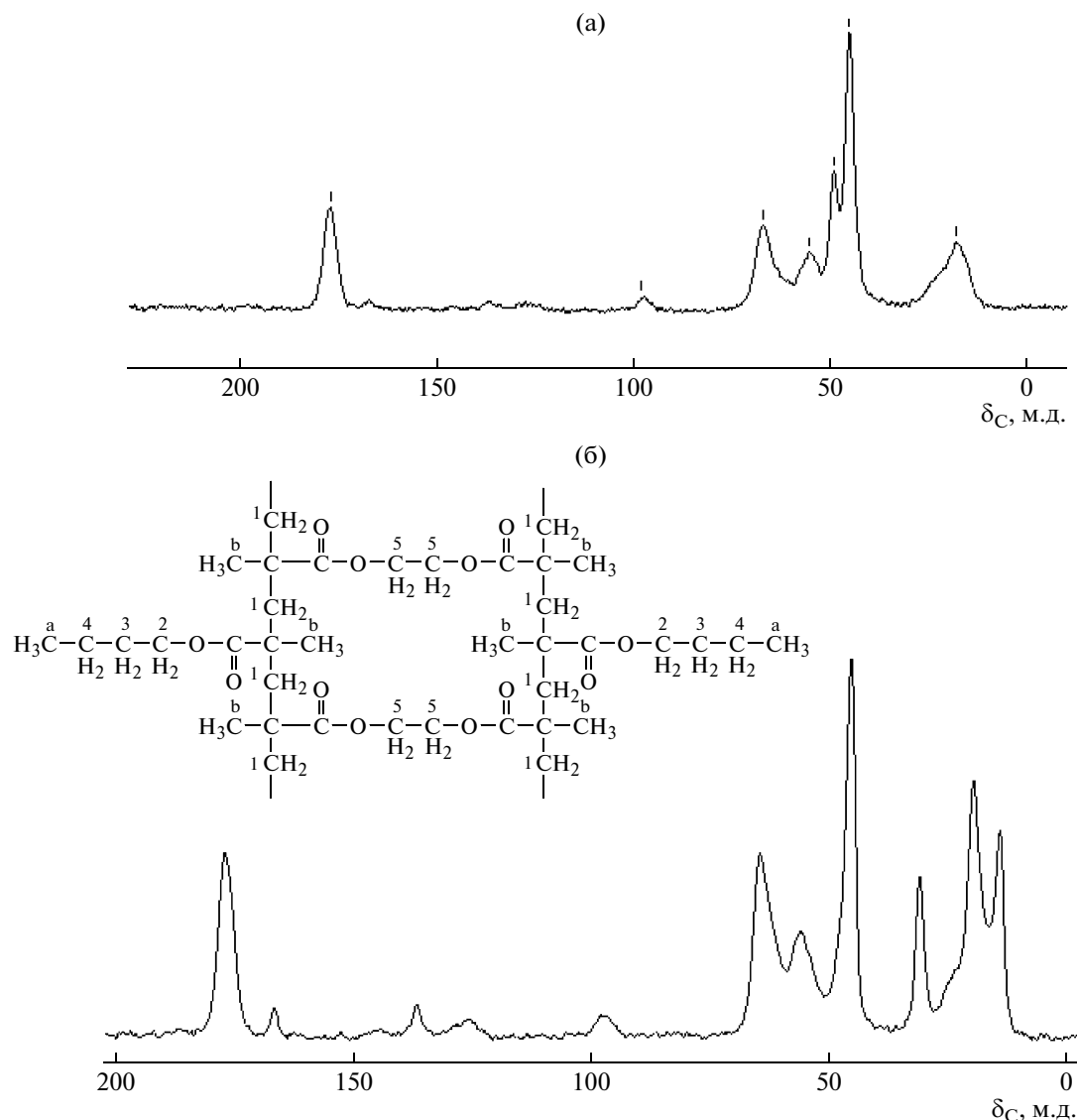


Рис. 1. Твердотельные спектры ЯМР ^{13}C сополимеров ГМА–ГПДМА, образец М3 (а), и БМА–ЭДМА, образец М21 (б). Условия синтеза и характеристики полученных материалов представлены в табл. 2 и 3.

56.2 м.д. – 2- CH_2 ; 64.6 м.д. – 5- CH_2 ; 97 м.д. – сигнал четвертичных атомов углерода; 177 м.д. – сигнал атомов углеродов сложноэфирных групп. Приведенные данные свидетельствуют об образовании полимерного продукта, что выражается в уширении сигналов и появлении сигналов четвертичных атомов углерода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза макропористых полимерных монолитов в качестве темплатов использовали сферические микросферы ПС с различной природой поверхности и диаметром 1–4 мкм (табл. 1). Применение полимерных микросфер без низкомолекулярного порогенного растворителя невозмож-

но по причине растворимости ПС в метакрилатных мономерах. Таким образом, чтобы ввести микросферы в полимеризационную смесь, они должны быть переведены в растворитель, в котором сохраняется их индивидуальная структура. Кроме того, при введении микросфер в полимеризационную смесь не должно происходить их агрегации и тем более полной коагуляции.

Синтез и исследование макропористых материалов на основе сополимера ГМА–ГПДМА. Для синтеза сорбентов на основе сополимера ГМА–ГПДМА брали частицы Л1–Л5. Стабильные в полярных спиртах (метанол, этанол, 1,4-бутандиол и 1-пропанол) микросферы Л1–Л4 теряют агрегативную устойчивость в гидрофобных додеканоле и циклогексаноле, наиболее часто применяемых

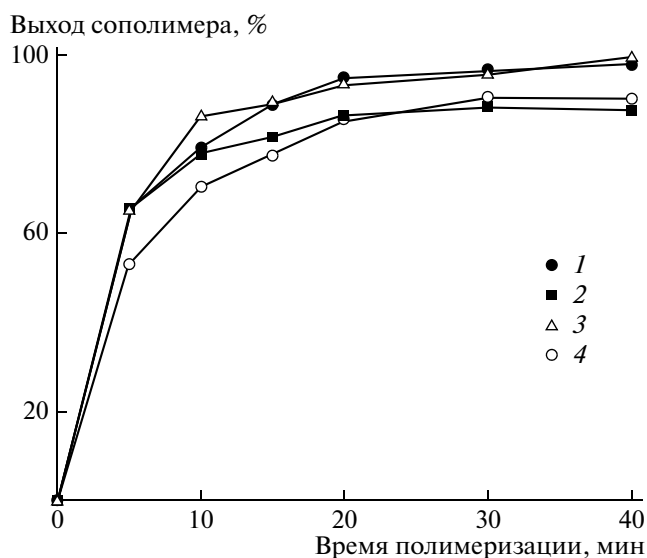


Рис. 2. Зависимость выхода сополимера ГМА-ГПДМА от времени полимеризации: 1 – М6, 2 – М9, 3 – М7, 4 – М10. Условия синтеза и характеристики полученных материалов представлены в табл. 2.

в качестве “плохих” растворителей (порогенов) в синтезе гидрофильных и умеренно гидрофобных макропористых монолитов [19, 20]. Для синтеза материалов на основе сополимеров ГМА-ГПДМА с использованием частиц Л1-Л4 был проведен поиск наиболее пригодной системы растворителей. Система, состоящая из 1,4-бутандиола и додеканола в соотношении 4 : 1, оказалась агрегативно устойчивой при содержании микросфер Л1-Л3 вплоть до 12 мас. % и частиц Л4 – до 8 мас. %.

С целью оптимизации условий полимеризации исследована зависимость выхода сополимера от времени облучения. Установлено, что в отличие от синтеза с использованием низкомолекулярных порогенов (плохих растворителей), где оптимальное время реакции составляет 20 мин [6, 21], введение в полимеризационную систему микросфер ПС сопровождается увеличением оптимального времени полимеризации до 30 мин (рис. 2). Важно отметить, что взятые в качестве порообразующих систем суспензии с различным содержанием микросфер Л1-Л4 в смеси 1,4-бутандиола с додеканолом оказались устойчивыми как минимум в течение 40 мин, что превышало время, требуемое для проведения полимеризации. Кроме того, выбранная в качестве дисперсионной среды система растворителей обеспечивала формирование полимерного материала без видимых визуальных дефектов, наблюдаемых, например, при использовании комбинации метанола или этанола с додеканолом или чистого 1,4-бутандиола.

При применении микросфер Л5 их максимальная концентрация в полимеризационной

смеси составила лишь 0.7% в системе этанол-додеканол (соотношение 1 : 1), а при использовании системы метанол-додеканол (то же соотношение) – 0.5%. Несмотря на стабильность микросфер в данных дисперсионных средах, при введении их в полимеризационную смесь в концентрации более 0.7% в течение первых пяти минут облучения наблюдалась агрегация частиц. Это обстоятельство явилось фактором, ограничивающим возможность использования частиц Л5 в большей концентрации. Таким образом, можно утверждать, что количество полимерных микросфер, которые можно применять в качестве пороженных темплатов при получении макропористых материалов, существенно зависит от их поверхностных свойств и не зависит от размера.

Исследование синтезированных материалов методом растровой электронной микроскопии показало присутствие “слепок” микросфер в некоторых образцах. В частности, микросферические образования, закрепленные на поверхности сорбентов ГМА-ГПДМА, были обнаружены для материалов, полученных с использованием суспензий микросфер с диаметром 1.3 и 2.6 мкм (образцы Л1 и Л2 соответственно) в концентрации более 8 мас. %. Вероятно, при более низких концентрациях частиц процесс их внедрения в структуру синтезируемого материала также может иметь место, однако детектирование этого феномена затруднено. В качестве иллюстрации на рис. 3а и 3б представлены микрофотографии поверхности образца монолита М7, полученного при использовании суспензии частиц Л2 в максимально возможной концентрации (12 мас. %). Согласно результатам анализа микрофотографий, приблизительный размер обнаруживаемых в структуре полимерного материала сферических образований соответствует 3-5 мкм. С помощью микроскопического анализа среза этого же образца были обнаружены пустоты внутри таких “частиц” (рис. 3в). Наблюдаемый результат может быть следствием нескольких причин. В отличие от традиционного метода синтеза, где полимеризация начинается в гомогенном растворе, в обсуждаемом случае исходная полимеризационная смесь уже гетерогенна. Таким образом, можно предположить, что на ранних стадиях процесса полимеризация предпочтительнее идет вблизи поверхности микросфер, которые образуют границу раздела фаз и играют роль зародышей полимеризации. Позже полимеризация начинает активно протекать уже во всем объеме реакционной среды. Как результат, можно заметить разницу в размере микроглобул сополимера ГМА-ГПДМА, которые сформированы на поверхности темплатов и в объеме сополимера. Ранее нами был исследован фотоиницируемый синтез аналогичных полимерных материалов с использованием в качестве порообразующих

агентов растворов ПС [21]. Отсутствие ПС в конечном полимерном продукте было подтверждено методом ИК-спектроскопии. Следовательно, прикрепление микросфер к поверхности формирующегося полимерного материала не может быть отнесено к полистирольной природе частиц. Наиболее вероятно, что подобное графтирование происходит за счет присутствия на поверхности микросфер цепей стабилизирующего ПВП, который атакуется радикалами инициатора с образованием макрорадикалов, также участвующих в полимеризации. В итоге вокруг микросферы образуется пористая микроглобулярная “шуба” из сополимера ГМА–ГПДМА. По окончании полимеризации цепи линейного полистирола, находящегося внутри частицы, удаляются через поры и/или дефекты оболочки при промывании хорошим для ПС растворителем (толуол). Согласно результатам атомно-силовой микроскопии (рис. 3г и 3д), поверхность обсуждаемых материалов имеет заметные выпуклости, которые, очевидно, относятся к оболочкам использованных микросфер и по существу представляют собой замкнутые макропоры.

Кроме того, стоит отметить возрастание хрупкости полученных материалов с увеличением концентрации микросфер в используемой для синтеза порообразующей суспензии. Такое изменение свойств является следствием различной механической прочности формируемых материалов, что в свою очередь также вызвано увеличением доли больших полых структур.

В отличие от предыдущей ситуации, где при использовании частиц Л1 и Л2 имело место образование замкнутых макропор, применение частиц Л3 в качестве темплатов приводит к формированию иной структуры. Согласно результатам растровой электронной и атомно-силовой микроскопии материалы, полученные в присутствии микросфер Л3 (концентрация $\geq 5\%$), характеризовались наличием полусферических “чашек” – отпечатков сферических частиц (рис. 4). По данным микроскопии, диаметр этих “чашек” составлял 2–4 мкм, а глубина достигала 1–2 мкм.

Если темплатами служили частицы Л4, эффект образования замкнутых макропор также не был обнаружен использованными методами микроскопии. Вероятно, это обусловлено тем, что максимальная концентрация указанных частиц в суспензии не превышала 8 мас. % (рис. 5а).

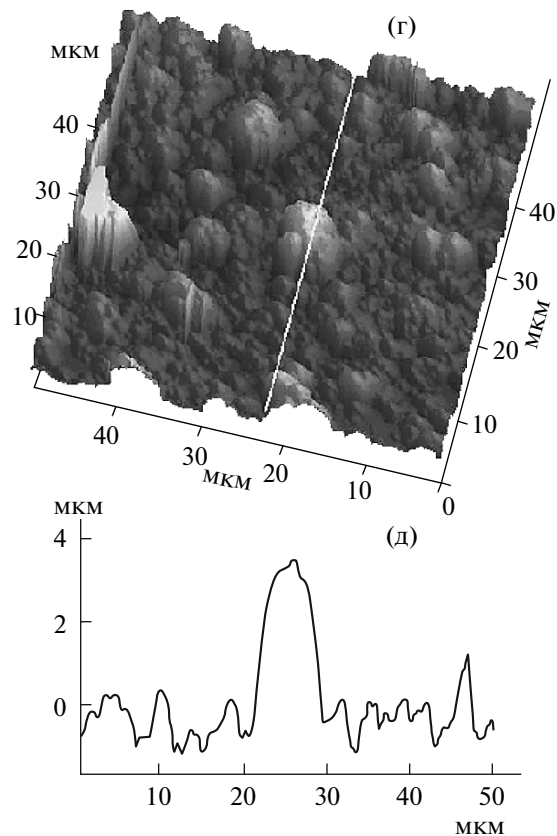
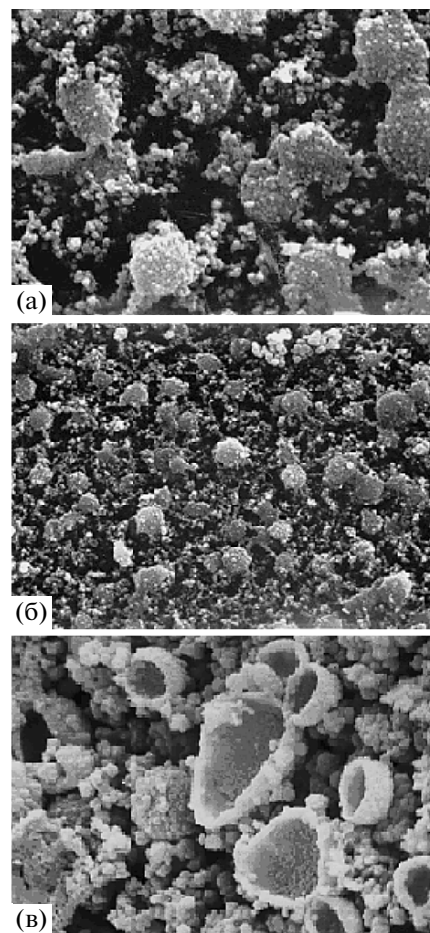


Рис. 3. Анализ морфологии поверхности материалов на основе сополимера ГМА–ГПДМА (табл. 2, образец М7): а, б – растровая электронная микроскопия – поверхность ($\times 6000$ и 2000 соответственно); в – растровая электронная микроскопия – срез ($\times 6000$); г, д – атомно-силовая микроскопия – 3D изображение (полуконтактный метод) и профиль.

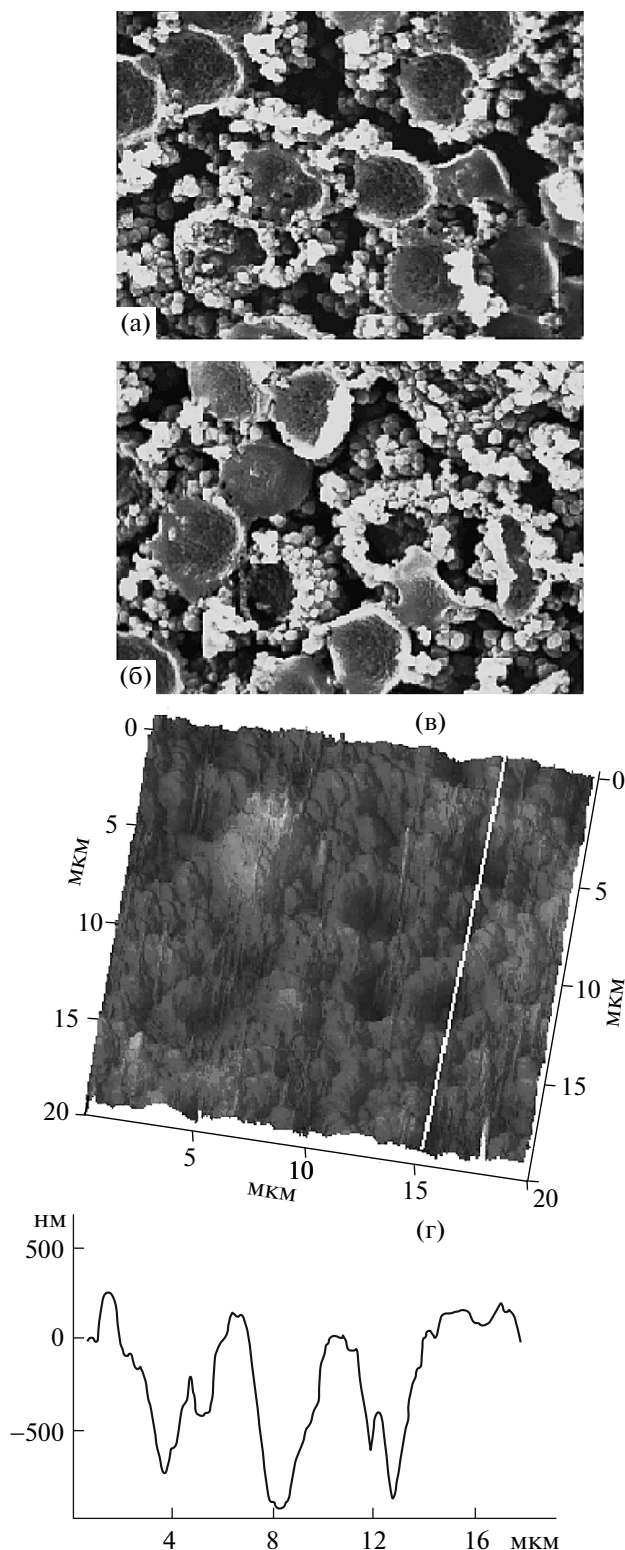


Рис. 4. Анализ морфологии поверхности материалов на основе сополимера ГМА–ГПДМА (табл. 2, образец М10): а, б – растровая электронная микроскопия – поверхность и срез материала соответственно ($\times 60000$); в, г – атомно-силовая микроскопия – 3D изображение (полуконтактный метод) и профиль.

Исследование образцов материалов, полученных в присутствии суспензий частиц Л1, Л2 и Л3 с концентрацией 12 мас. % (образцы М4, М7, М10) и суспензии частиц Л4 с концентрацией 8 мас. %, методом ИК-спектроскопии подтвердило наличие следов ПС в трех из четырех продуктов (рис. 6). В спектре образцов М4, М7 и М13 были обнаружены характеристические полосы при 700 и 3060 см^{-1} , соответствующие плоским деформационным колебаниям атомов водорода бензольного кольца и валентным колебаниям связи $\text{C}_{\text{аром}}-\text{H}$. Обнаружить ПВП было невозможно вследствие его низкой исходной концентрации на поверхности частиц.

Поровые характеристики полученных материалов были исследованы методами интрузионной ртутной порометрии (ИРП), а также методом БЭТ (табл. 2). Согласно результатам анализа, средний размер пор для образцов М2–М14 составлял 510–650 нм. Более того, средний размер пор материала, синтезированного в отсутствие частиц (М1), был равен 600 нм. Этот результат обусловлен прежде всего особенностями определения размеров пор использованными методами. В частности, метод ИРП основан на закачивании ртути в поры сорбента под давлением, и размер пор рассчитывается на основании величины приложенного давления. Таким образом, в нашем случае замкнутые поры, по-видимому, оказываются недоступными для измерения, а доступ к кратерообразным порам имеет некоторое устье, сформированное низкомолекулярным растворителем, что приводит к росту давления ртути, и, следовательно, занижает размер пор. В то же время введение микросфер в полимеризационную смесь способствовало увеличению удельной площади поверхности полученных материалов в 2–3 раза по сравнению с образцом, синтезированным только с использованием низкомолекулярных порогенов. Полученный результат, безусловно, обусловлен вкладом микроглобулярной поверхности участвующих в полимеризации темплатов.

Макропористые материалы со средним размером пор 1190–1840 нм были получены при использовании суспензий частиц Л5 в различных спиртах (табл. 2, образцы М14–М17). Ранее было показано, что применение додеканола как самостоятельного порогена для синтеза монолитов на основе сополимера ГМА–ГПДМА приводило к формированию материала со средним размером пор около 800 нм [19]. Принимая во внимание этот факт, а также совместимость метанола, этанола, 1-пропанола и 1,4-бутандиола (термодинамически “хорошие” растворители) с образующимся сополимером ГМА–ГПДМА, можно утверждать, что в случае образцов М14–М17 формирование макропор со средним размером 1250–1840 нм обусловлено присутствием в полимеризационной смеси полимерных микро-

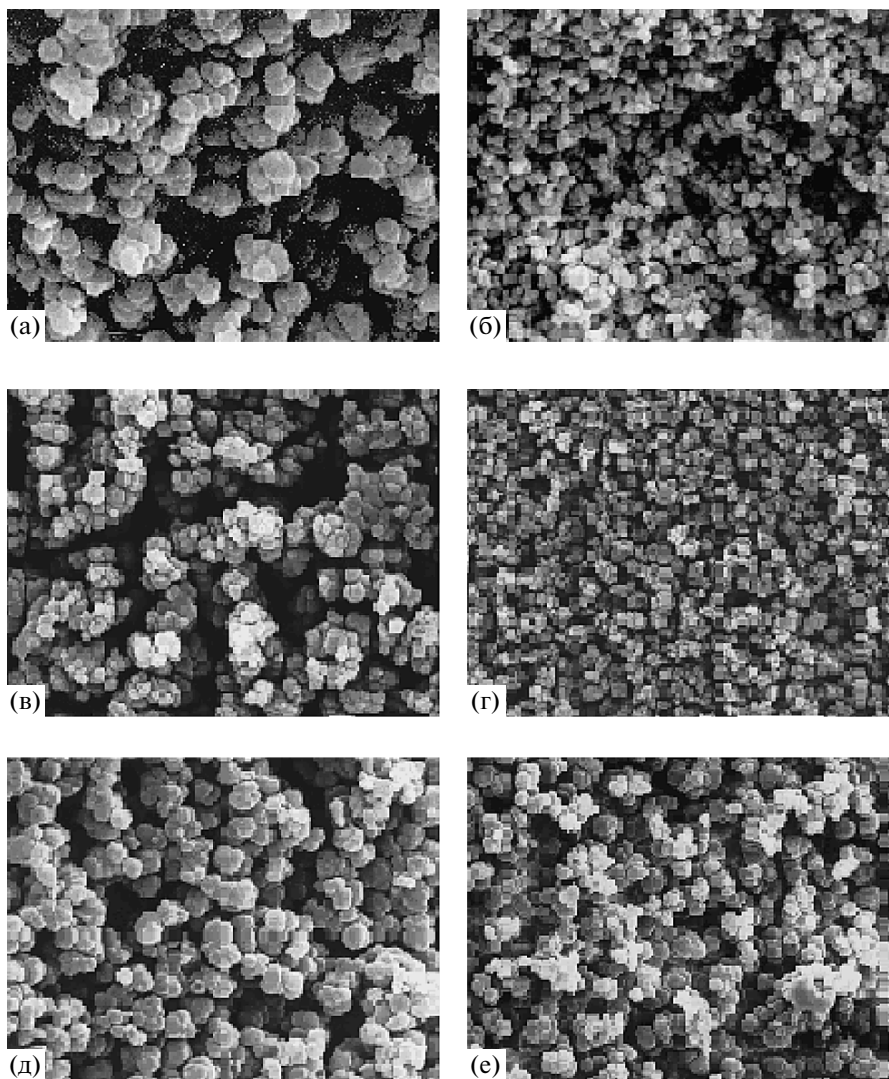


Рис. 5. Анализ морфологии поверхности материалов на основе сополимеров ГМА–ГПДМА и БМА–ЭДМА методом растровой электронной микроскопии. Микрофотографии поверхности при различном увеличении (6000 и 2000 соответственно): а, б – образец М13; в, г – образец М16; д, е – образец М21. Условия синтеза и характеристики полученных материалов представлены в табл. 2 и 3.

сфер. Все образцы, синтезированные с использованием микросфер Л5, имели близкую морфологию. В качестве примера на рис. 5б представлена микрофотография монолита М16. Типичные программы, демонстрирующие распределение пор по размерам, в материалах, полученных в присутствии микросфер полистирола, покрытых ПВП (Л2), и непокрытых стабилизирующим полимером (Л5), представлены на рис. 7а и 7б.

Синтез и исследование макропористых материалов на основе сополимера БМА–ЭДМА. В соответствии с упомянутыми ранее требованиями к системе сопорогенов с целью выбора наиболее пригодной для частиц дисперсионной среды был протестирован широкий ряд спиртов. В отличие от предыдущего случая получения материалов на основе сополимера ГМА–ГПДМА при синтезе

более гидрофобного сополимера БМА–ЭДМА было установлено, что независимо от выбранной смеси спиртов частицы Л5 агрегировали сразу после добавления смеси мономеров и соответственно не могли быть использованы в качестве поробразующих темплатов. Поскольку поведение частиц в полимеризационной смеси, как было обнаружено ранее, зависит не от размера микросфер, а от свойств их поверхности, для синтеза материалов на основе сополимера БМА–ЭДМА был выбран образец Л2. Смесь, содержащая 1-пропанол и додеканол в соотношении 1 : 1, была выбрана в качестве дисперсионной среды для частиц, стабилизированных ПВП. Максимальное содержание микросфер Л2 в суспензии, которую удалось ввести в полимеризационную смесь в ка-

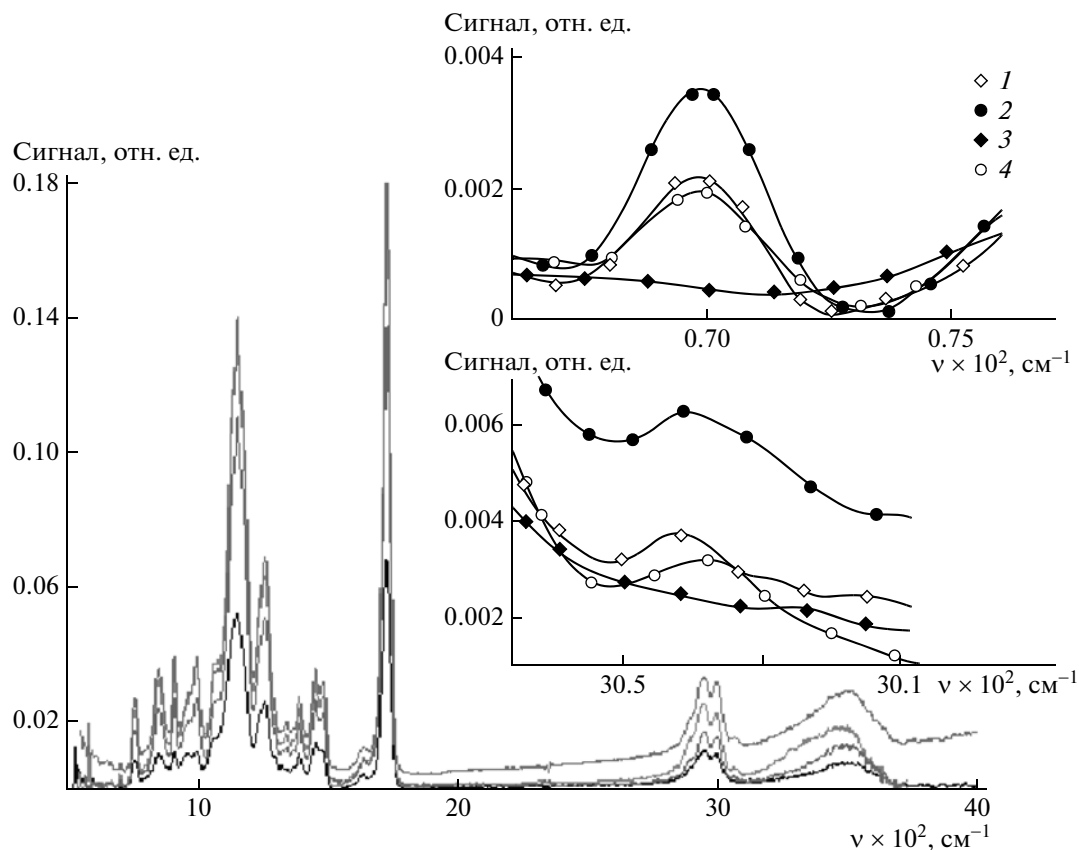


Рис. 6. ИК-спектры сополимера ГМА–ГПДМА. Образцы: 1 – М4, 2 – М7, 3 – М10, 4 – М13. Условия синтеза и характеристики образцов представлены в табл. 2 и 3.

честве порообразующей системы, составляло 5 мас. %.

По аналогии с получением макропористых материалов на основе сополимера ГМА–ГПДМА при синтезе сополимера БМА–ЭДМА в присутствии полимерных микросфер его максимальный выход достигался через 30 мин. Однако полимеризационная смесь, содержащая суспензию микросфер Л2 в выбранных спиртах, оказалась устойчивой только в течение 15 мин, после чего наблюдалось набухание частиц. Учитывая высокую скорость полимеризации (образование более 50% сополимера за 15 мин облучения), ожидалось, что этого времени будет достаточно для формирования макропористой структуры.

Поровые характеристики полученных образцов представлены в табл. 3. Видно, что при введении микросфер в полимеризационную смесь, а также при увеличении их содержания возрастает средний размер пор формирующихся матриц. Диаметр пор материала, полученного в отсутствие микросфер ПС (образец М18), равен ~40 нм. В то же время средний размер пор образцов М19–М21 составляет 780–1100 нм в зависимости от содержания частиц в полимеризационной смеси, но при этом не соответствует размеру

использованных микросфер. Вероятно, такой результат может быть следствием разрыхления периферической зоны микросфер ПС в результате их набухания с проникновением мономеров внутрь поверхностного слоя. Поскольку в данной системе происходят два конкурирующих процесса (набухание частиц в мономерах и сополимеризация последних), первый не успевает пройти полностью, так как начинается образование сшитой трехмерной матрицы. Поэтому сетчатый полимерный материал захватывает только поверхностный слой микросфер-темплатов. В то же время ядро микросферы ПС остается компактным, продолжает выполнять функцию темплата и может быть удалено после синтеза при отмывании хорошим растворителем.

Важно отметить, что образующиеся макропористые материалы имеют распределение пор по размерам. Доля пор среднего размера (около 40 нм) материалов, полученных с использованием только низкомолекулярных порогефов, составляла 87%. Как уже отмечено, введение в полимеризационную смесь полимерных темплатов, суспензированных в тех же растворителях, сопровождалось существенным увеличением среднего размера пор. При этом доля пор с размером 40 нм

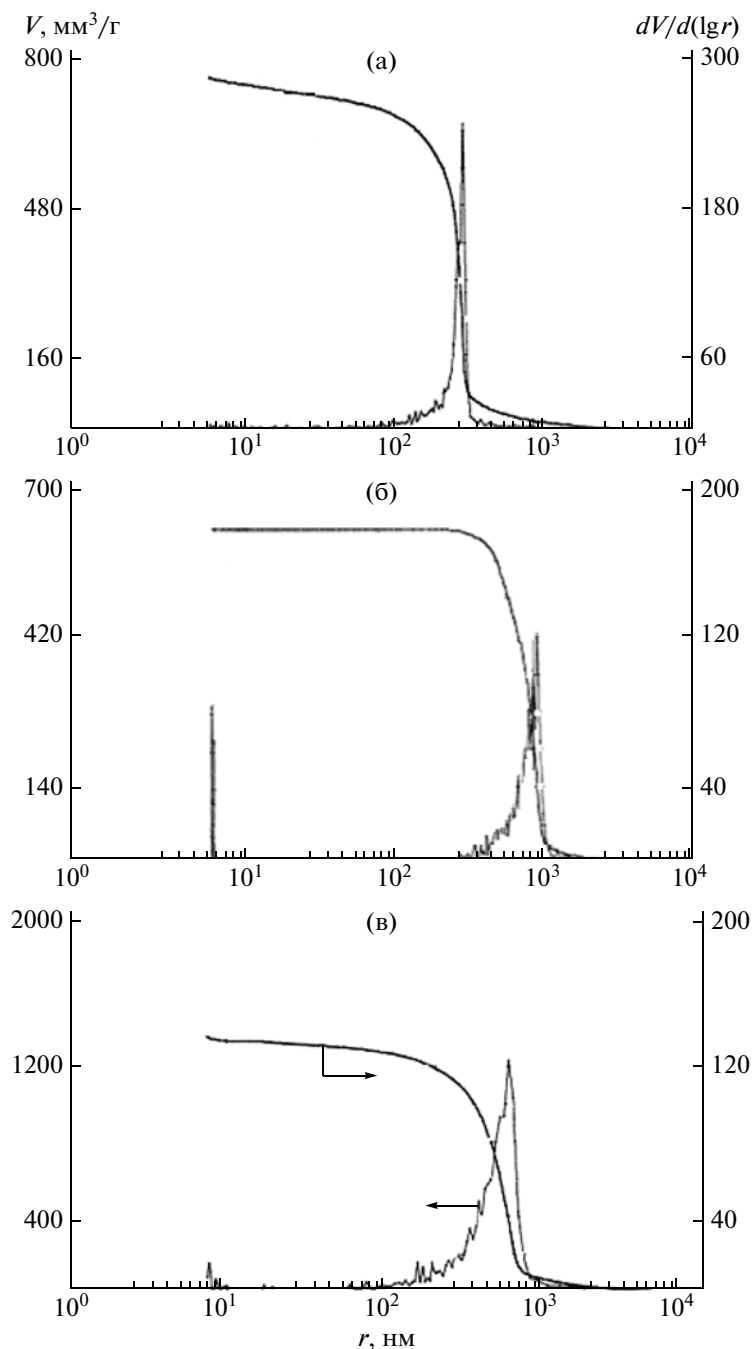


Рис. 7. Распределение пор по размерам: а, б – образцы М4 и М16 на основе сополимера ГМА–ГПДМА; в – образец М21 на основе сополимера БМА–ЭДМА. Условия синтеза и характеристики полученных материалов представлены в табл. 2 и 3.

не исчезала, но уменьшалась на порядок при введении микросфер в полимеризационную смесь и увеличении их доли в порообразующей суспензии. Так, в случае 1%-ной суспензии микросфер доля пор такого размера составляла примерно 9%, в случае 3%-ной суспензии – 7%, а в случае 5%-ной суспензии – лишь 4%.

Типичная порограмма, демонстрирующая распределение пор по размерам, характерное

для образцов М19–М21, представлена на рис. 7в.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена возможность использования полимерных микросфер в качестве порообразующих темплатов для получения макропористых полимерных материалов монолитного типа. С исполь-

зованием монодисперсных микросфер полистирола различного размера и с различной природой поверхности синтезированы и охарактеризованы образцы гидрофильного и умеренно-гидрофобного сильно сшитых сополимеров. Установлено, что природа поверхности темплатов оказывает ключевое влияние на формирование конечной морфологии полимерной матрицы. Существенными моментами, определяющими возможность применения полимерных микросфер в качестве порогенов, являются их совместимость с мономерами, способность к набуханию в них и агрегативная устойчивость исходной гетерогенной смеси в течение процесса полимеризации. К основным результатам представленного исследования можно отнести, во-первых, получение материалов с необычной бипоровой структурой, а, во-вторых, увеличение удельной площади поверхности синтезируемых макропористых сорбентов. В заключение следует отметить, что данная работа представляет собой лишь первый этап в изучении такого способа формирования макропористых структур. Для установления более глубоких закономерностей порообразования с использованием полимерных темплатов, несомненно, требуется проведение дальнейших исследований. Однако уже сейчас можно заключить, что предложенный метод является оригинальным и перспективным для получения макропористых материалов монолитного типа.

Авторы выражают глубокую признательность Dr. A. Štrancar и фирме VIA Separations (Любляна, Словения), Prof. K. Irgum (Университет Умеа, Швеция), профессору А. В. Грибанову (ИВС РАН), доценту И.М. Зорину (Санкт-Петербургский государственный университет) за помощь в исследовании образцов и активное участие в обсуждении полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tennikova T.B., Švec F.* // J. Chromatogr. 1993. V. 646. № 1–2. P. 279.
2. *Švec F., Kurganov A.A.* // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1184. № 1–2. P. 281.
3. *Vlakh E., Tennikova T.* // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. № 13. P. 2637.
4. *Ma J., Zhang L., Liang Z., Zhang W., Zhang Y.* // J. Sep. Sci. 2007. V. 30. № 17. P. 3050.
5. *Rober M., Walter J., Vlakh E., Stahl F., Kasper C., Tennikova T.* // Anal. Chimica Acta. 2009. V. 644. № 1–2. P. 95.
6. *Влах Е.Г., Максимова Е.Ф., Красилов В.Д., Тенникова Т.Б.* // Высокомолек. соед. Б. 2009. Т. 51. № 9. С. 1677.
7. *Švec F., Frechet J.M.J.* // Monolithic Materials: Preparation, Properties and Applications / Ed. by F. Švec, T.B. Tennikova, Z. Deyl. Amsterdam: Elsevier, 2003. Ch. 2. P. 19.
8. *Chirica G., Remcho V.T.* // J. Chromatogr. A. 2001. V. 924. № 1–2. P. 223.
9. *Jandera P., Urban J., Moravcova D.J.* // Chromatogr. A. 2006. V. 1109. № 1. P. 60.
10. *Du K.F., Yang D., Sun Y.* // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1163. № 1–2. P. 212.
11. *Yin J., Yang G., Wang H., Chen Y.* // Chem. Commun. 2007. № 44. P. 4614.
12. *Menshikova A.Yu., Evseeva T.G., Skurkis Yu.O., Tennikova T.B., Ivanchev S.S.* // Polymer. 2005. V. 46. № 7. P. 1417.
13. *Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г., Скуркис Ю.О., Шабсельс Б.М., Власова Е.Н., Иванчев С.С.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1479.
14. *Menshikova A., Evseeva T., Shevchenko N., Shabsels B., Yakimansky A., Ivanchev S.* // Macromol. Symp. 2009. V. 281. № 1. P. 61.
15. *Shubin V., Samoshina Yu., Menshikova A., Evseeva T.* // Colloid. Polym. Sci. 1997. V. 275. № 7. P. 655.
16. *Jana J., Ananieva I.A., Menshikova A.Yu., Evseeva T.G., Dupak J.* // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1046. № 1–2. P. 167.
17. *Janča J., Ananieva I.A., Menshikova A.Yu., Evseeva T.G.* // J. Chromatogr. B. 2004. V. 800. № 1–2. P. 33.
18. *Labib V.T., Robertson A.A.* // J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 17. № 1–2. P. 151.
19. *Merhar M., Podgornik A., Barut M., Žigon M., Štrancar A.* // J. Sep. Sci. 2003. V. 26. № 3–4. P. 322.
20. *Hemström P., Nordborg A., Irgum K., Švec F., Frechet J.M.J.* // J. Sep. Sci. 2006. V. 29. № 1. P. 25.
21. *Sinitsyna E.S., Sergeeva Yu.N., Vlakh E.G., Saprykina N.N., Tennikova T.B.* // React. Funct. Polym. 2009. V. 69. № 4. P. 385.