

УДК 544.773.3

ВЛИЯНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЭМУЛЬСИЙ СО СТИРОЛОМ И ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ НА СТРУКТУРУ ВЫСОКОПОРИСТОГО СОПОЛИМЕРА НА ИХ ОСНОВЕ

© 2020 г. С. А. Широких^{1, *}, Л. Э. Кулиева¹, М. Ю. Королева¹, Е. В. Юртов¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская пл., д. 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: serega-teo@mail.ru

Поступила в редакцию 07.06.2020 г.

После доработки 22.06.2020 г.

Принята к публикации 25.06.2020 г.

Для получения высокопористых полимерных материалов с заданными размером пор и пористостью может быть использован метод, основанный на полимеризации дисперсионной среды высококонцентрированных обратных эмульсий. В данной работе исследовано влияние концентрации дивинилбензола в дисперсионной среде высококонцентрированных эмульсий, содержащей смесь стирола и дивинилбензола, на устойчивость эмульсий и структуру образующихся из них полимерных материалов. Установлено, что с увеличением концентрации дивинилбензола устойчивость эмульсий при 25 и 65°C снижалась. При этом размер пор в полимерном материале возрастал несущественно, от 4.0 до 4.5 мкм. С ростом концентрации ПАВ (Span 80) устойчивость эмульсий, как и следовало ожидать, возрастала. Показано, что для получения высокопористых полимеров из эмульсий, содержащих в качестве инициатора полимеризации пероксодисульфат аммония, оптимальной концентрацией дивинилбензола является 10 об. %, концентрация Span 80 – 10 об. %. Если для получения высокопористых полимеров используются эмульсии, содержащие в качестве инициатора полимеризации пероксид бензоила, то в дисперсную фазу эмульсий следует включить 0.02–0.03 мас. % NaCl. В этом случае устойчивость эмульсий возрастает за счет снижения скорости остальдова созревания. Соответственно получались высокопористые полимеры с более мелкими порами.

DOI: 10.31857/S0023291220060130

1. ВВЕДЕНИЕ

Высокопористые полимеры, получаемые из высококонцентрированных эмульсий, получили название polyHIPE, где HIPE – это сокращение от высококонцентрированная эмульсия (highly internal phase emulsion) [1]. По своей структуре polyHIPE представляют собой полимерные матрицы, содержащие поры (пустоты), образовавшиеся на месте капель дисперсной фазы исходной эмульсии. В прослойках (стенках) между порами существуют вторичные отверстия, которые образуются в процессе полимеризации и последующей сушки полимерного материала [2, 3].

Благодаря структуре пор, представляющих собой сеть взаимосвязанных каналов, принизывающих весь объем образца, высокопористые полимерные материалы находят применение во многих областях. Можно выделить несколько направлений, в которых материалы такого рода наиболее перспективны. Прежде всего, это сорбенты, используемые в процессах разделения [4], в том числе для очистки воды от ионов тяжелых метал-

лов [5, 6], для удаления сульфат- [7] и нитрат-ионов [8], гербицидов [9], антибиотиков [10], для удаления нефтепродуктов с поверхности воды [11–14]. Такие материалы могут быть использованы в качестве носителей для катализаторов [15–19]. В последнее время особенно интенсивно исследуются возможности биомедицинского применения высокопористых полимерных материалов, получаемых из высококонцентрированных эмульсий. Например, разрабатываются пористые материалы для 3D-культивирования клеток [20, 21], доставки костных морфогенетических протеинов в виде костного трансплантата [22], регенерации костных тканей [23–25], для создания пластырей для лечения ран [26].

Следует отметить, что в подавляющем большинстве работ описываются свойства конечного полимера: пористость, размеры пор и вторичных отверстий. В лучшем случае приводится информация о размерах капель в исходной эмульсии и размерах пор в полимерном материале. При этом устойчивость исходных высококонцентрированных эмульсий практически не рассматривается.

Высококонцентрированная эмульсия должна быть устойчивой, прежде всего к коалесценции и остальдову созреванию, в условиях полимеризации и предварительного хранения [27]. В этом случае размер пор в полимерном материале будет соответствовать размеру капель в исходной эмульсии. В зависимости от условий полимеризации размеры пор могут отличаться от размеров капель в эмульсии [28]. Так, при воздействии γ -излучения полимеризация протекает быстрее и при более низких температурах по сравнению с термическим инициированием полимеризации. В результате образуется материал с более мелкими порами и более узким их распределением по размерам [29]. Вследствие меньшего размера пор полимерный материал обладает улучшенными механическими свойствами [30].

Несмотря на существование альтернативных способов, в большинстве случаев высокопористые полимерные материалы на основе эмульсий получают с использованием радикальной полимеризации, инициируемой термически [28]. Однако нагрев эмульсий может приводить к увеличению скорости коалесценции капель дисперсной фазы и соответственно к расслаиванию эмульсий в процессе полимеризации [27].

Так, в статье [31] было исследовано влияние концентрации ПАВ — сорбитанмоноолеата (Span 80) и смеси Span 80 с цетилтриметиламмония бромидом (СТАВ) — на структуру высокопористых полимеров, образующихся при полимеризации при 70°C. Об устойчивости эмульсий в процессе полимеризации судили по размерам капель в эмульсии и размерам пор в полимере, а также по изменению структуры полимерных материалов. Эмульсия, стабилизированная только Span 80 в концентрации 8 мас. % по отношению к органической фазе, была неустойчива к коалесценции, поэтому в полимерном материале присутствовали поры различного размера, вплоть до миллиметровых. Средний размер пор возрастал примерно в 36 раз по сравнению с каплями в эмульсии. Увеличение концентрации Span 80 до 12 мас. % сопровождалось менее резким увеличением размеров пор, примерно в 12 раз по сравнению с каплями. Объем эмульсии с концентрацией Span 80 16 мас. % уменьшался при полимеризации на 12%, что свидетельствовало о ее разрушении, и размер пор не был определен.

Было показано, что при использовании смеси Span 80 и СТАВ достигаются более низкие значения межфазного натяжения и получают полимерные материалы с более мелкими порами. При увеличении суммарной концентрации ПАВ от 8 до 16 мас. % размер пор в полимере возрастал, но менее существенно: от 3.3 до 1.5 раз [31].

В работе [32] показано, что рост концентрации фторированного ПАВ от 4 до 11 мас. % по отно-

шению к дисперсионной среде эмульсий приводил к уменьшению размеров капель от 15.8 до 7.2 мкм. При полимеризации дисперсионной среды эмульсий при 70°C размер пор практически не увеличивался. При этом указано, что исходные эмульсии были устойчивы в течение более чем 72 ч.

Таким образом, в опубликованной литературе имеются лишь ограниченные сведения об устойчивости эмульсий, дисперсионная среда которых состоит из мономеров. Для получения полимерных материалов с прогнозируемым размером пор необходимо, чтобы высококонцентрированная эмульсия была устойчивой в течение процесса полимеризации. Поэтому детальное изучение устойчивости исходных эмульсий при температуре полимеризации и температуре предварительного хранения позволит получать высокопористые полимерные материалы с заданными пористостью и размерами пор.

В данной работе изучена устойчивость обратных высококонцентрированных эмульсий в зависимости от концентрации дивинилбензола в дисперсионной среде, концентрации Span 80 в эмульсии и концентрации NaCl в дисперсной фазе. Показано влияние состава исходных эмульсий на размер пор в полимерном материале, получаемом при полимеризации дисперсионной среды высококонцентрированных обратных эмульсий.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Реактивы и материалы

В качестве мономеров были использованы стирол ($\geq 99\%$) и дивинилбензол ($\geq 55\%$). Для стабилизации эмульсии использовался сорбитанмоноолеат — Span 80 ($\geq 95\%$). Для инициирования полимеризации дисперсионной среды эмульсий применялись пероксодисульфат аммония ($\geq 98\%$) и пероксид бензоила ($\geq 75\%$). Ионную силу водного раствора, образующего дисперсную фазу эмульсий, изменяли добавлением хлорида натрия ($\geq 99\%$). Все реагенты были произведены Sigma-Aldrich и дополнительной очистке не подвергались. Ингибиторы полимеризации из мономеров не удаляли. Во всех экспериментах была использована бидистиллированная вода.

2.2. Получение высококонцентрированных обратных эмульсий

Для получения высококонцентрированной обратной эмульсии в сосуде объемом 120 мл смешивали требуемые количества стирола, дивинилбензола и сорбитанмоноолеата. Если в качестве инициатора радикальной полимеризации использовали пероксид бензоила, то его также добавляли в смесь органических компонентов.

Смесь компонентов термостатировали при 25°C. При перемешивании с помощью верхнеприводной мешалки (IKA EUROSTAR power control-visc P1) со скоростью 1200 об./мин в смесь компонентов добавляли бидистиллированную воду, раствор персульфата аммония или хлорида натрия со скоростью 3 мл/мин. После окончания добавления водной фазы эмульсию продолжали перемешивать в течение 5 мин.

В тексте статьи доля дисперсной фазы эмульсий, концентрации стирола и дивинилбензола в дисперсионной среде эмульсий, концентрации ПАВ относительно объема дисперсионной среды эмульсии выражены в объемных процентах. Концентрация пероксида бензоила приведена в массовых процентах относительно массы мономеров. Концентрации NaCl и пероксодисульфата аммония в дисперсной фазе эмульсий также выражены в массовых процентах.

2.3. Исследование высококонцентрированных эмульсий методом оптической микроскопии

Образцы высококонцентрированных обратных эмульсий были исследованы с помощью оптического микроскопа (Axiostar PLUS, Carl Zeiss). На предметное стекло наносили каплю обратной эмульсии и накрывали покровным стеклом. Изображения эмульсий получали с помощью цифровой фотокамеры Canon PowerShot G5, подсоединенной к микроскопу. Для построения гистограмм и определения среднего размера проводили измерения диаметра не менее 100 капель.

2.4. Устойчивость высококонцентрированных обратных эмульсий

После получения около 10 мл эмульсии, не содержащей в составе инициаторов радикальной полимеризации, ее помещали в конические градуированные пробирки и подвергали центрифугированию со скоростью 3000 об./мин в течение 30 с. Данная процедура применялась для уплотнения эмульсий, так как они были высоковязкими, и не приводила к их расслаиванию [33]. Пробирки с эмульсиями подвергали термостатированию при значениях температуры 25 и 65°C. Через определенные промежутки времени пробирки с образцами эмульсий извлекали из термостата и центрифугировали при тех же условиях. После центрифугирования контролировали отсутствие отслаивания органической фазы из эмульсий и определяли объем отслоившейся водной фазы, а затем помещали пробирки обратно в термостат. Долю отслоившейся водной фазы в образцах, термостатированных при 65°C, регистрировали 1 раз в час, а в образцах, термостатированных при 25°C, – 1 раз в сутки.

2.5. Получение образцов высокопористых полимерных материалов

Образцы высокопористых полимерных материалов получали полимеризацией дисперсионной среды соответствующих высококонцентрированных обратных эмульсий, содержащих 3% инициатора полимеризации от массы мономеров. Полученные эмульсии выдерживали в муфельной печи (L9/11/SKM Nabertherm) при температуре 65°C в течение 4 ч при использовании в качестве инициатора полимеризации пероксодисульфата аммония и в течение 6 ч при использовании пероксида бензоила. Затем образцы синтезированных материалов извлекали из реакционного сосуда и оставляли в печи при той же температуре еще на 36 ч для высушивания.

2.6. Исследование структуры образцов высокопористых полимерных материалов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

Образцы высокопористых полимерных материалов закрепляли на металлической подложке с помощью токопроводящего клея. В установке вакуумного напыления (NHV Scancoat Six) на свежесколотую поверхность полимера наносили тонкий слой платины. Образцы исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (JEOL JSM 6510LV, Jeol Ltd.) при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Для построения гистограмм и расчета среднего размера пор проводили измерения диаметра не менее 100 пор на микрофотографиях.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Влияние концентрации дивинилбензола и сорбитанмоноолеата на устойчивость эмульсий

Для получения высокопористого полимерного материала с правильным и равномерным расположением пор необходимо, чтобы обратные высококонцентрированные эмульсии были устойчивы при повышенной температуре при проведении процесса полимеризации и при хранении до полимеризации дисперсионной среды. Поэтому в данной работе устойчивость обратных эмульсий с долей дисперсной фазы 95 об. % была изучена при температуре 65°C, т.е. при температуре проведения полимеризации, и при 25°C – температуре хранения эмульсий. Исследованные эмульсии не содержали инициатора полимеризации. Так как эмульсии были высококонцентрированными, то в них с течением времени протекала коалесценция капель дисперсной фазы, что приводило к частичному отслаиванию водной фазы. Органическая фаза не отслаивалась из эмульсий в течение исследованных интервалов времени. Выделение органической фазы происходило только

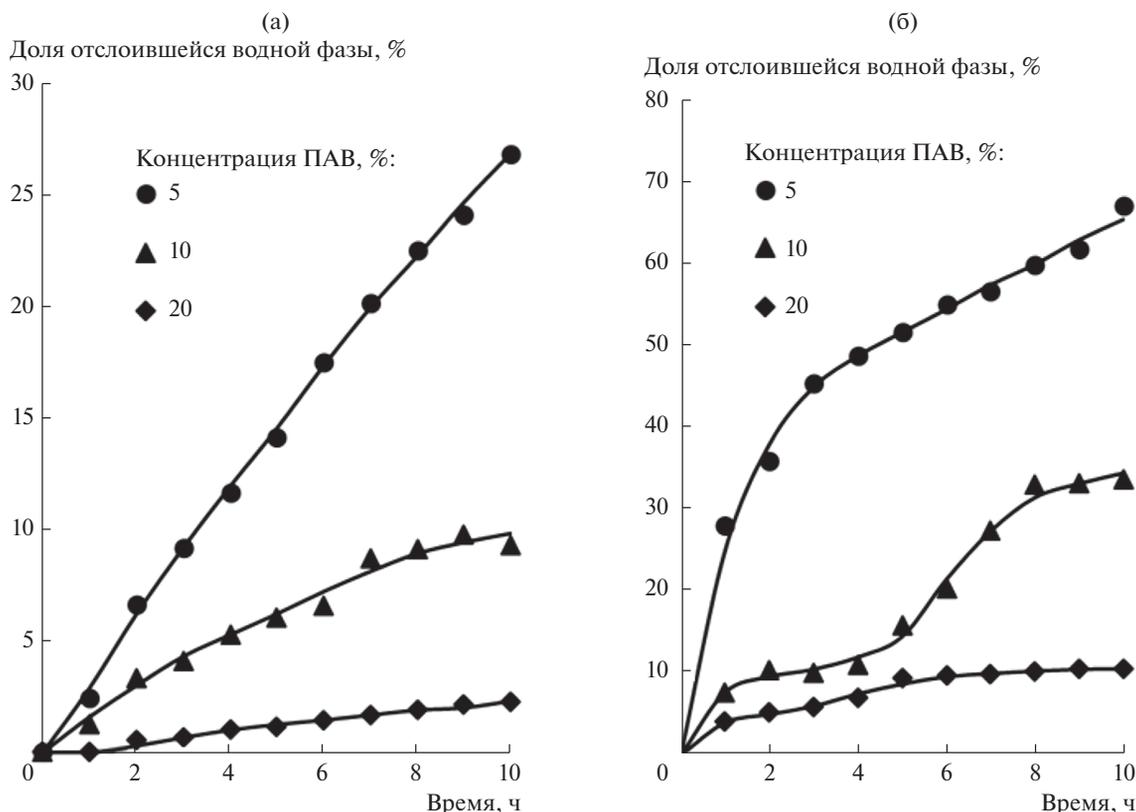


Рис. 1. Зависимости доли отслоившейся водной фазы при 65°C от времени при различной концентрации Span 80. Концентрация дивинилбензола в дисперсионной среде эмульсий: 0 (а) и 10% (б).

на последних стадиях расслаивания, непосредственно перед полным разрушением эмульсий, и эти данные в статье не приводятся.

На рис. 1 в качестве примера представлены зависимости доли отслоившейся водной фазы при 65°C от времени в эмульсиях, дисперсионная среда которых состояла из стирола, и в эмульсиях с концентрацией дивинилбензола в дисперсионной среде 10%. С увеличением концентрации Span 80 от 5 до 20% скорость отслаивания водной фазы резко снижалась как в эмульсиях, дисперсионная среда которых состояла только из стирола, так и в эмульсиях, содержащих смесь мономеров: стирола и дивинилбензола.

Скорость отслаивания водной фазы в начальный момент времени определяли как тангенс угла наклона касательной к зависимости доли отслоившейся водной фазы от времени в начальной точке. На рис. 2а приведены зависимости скорости отслаивания водной фазы в начальный момент времени от концентрации Span 80 в эмульсиях с различной концентрацией дивинилбензола. С ростом концентрации Span 80 скорость отслаивания водной фазы в начальный момент времени уменьшалась. Наиболее устойчивыми были эмульсии, не содержащие дивинилбензола.

С увеличением концентрации дивинилбензола устойчивость эмульсий при 65°C снижалась.

В эмульсиях с концентрацией ПАВ 5% включение в состав дисперсионной фазы дивинилбензола в концентрации 10% приводило к резкому росту скорости отслаивания водной фазы. Дальнейшее увеличение концентрации дивинилбензола до 50 и 100% сопровождалось дальнейшим снижением устойчивости эмульсий.

При более высокой концентрации ПАВ, равной 20%, эмульсии, содержащие 10% дивинилбензола, были лишь незначительно менее устойчивыми по сравнению с эмульсиями на основе стирола. Увеличение концентрации дивинилбензола до 50 и 100% приводило к снижению устойчивости эмульсий.

Аналогичные зависимости были получены для эмульсий, расслаивающихся при температуре 25°C (рис. 2б). Скорости отслаивания водной фазы в начальный момент времени были приблизительно на два порядка ниже, чем для эмульсий, расслаивающихся при 65°C. Влияние концентрации ПАВ и дивинилбензола было сходным. С увеличением концентрации Span 80 скорость отслаивания водной фазы резко снижалась. Рост концентрации дивинилбензола приводил к сни-

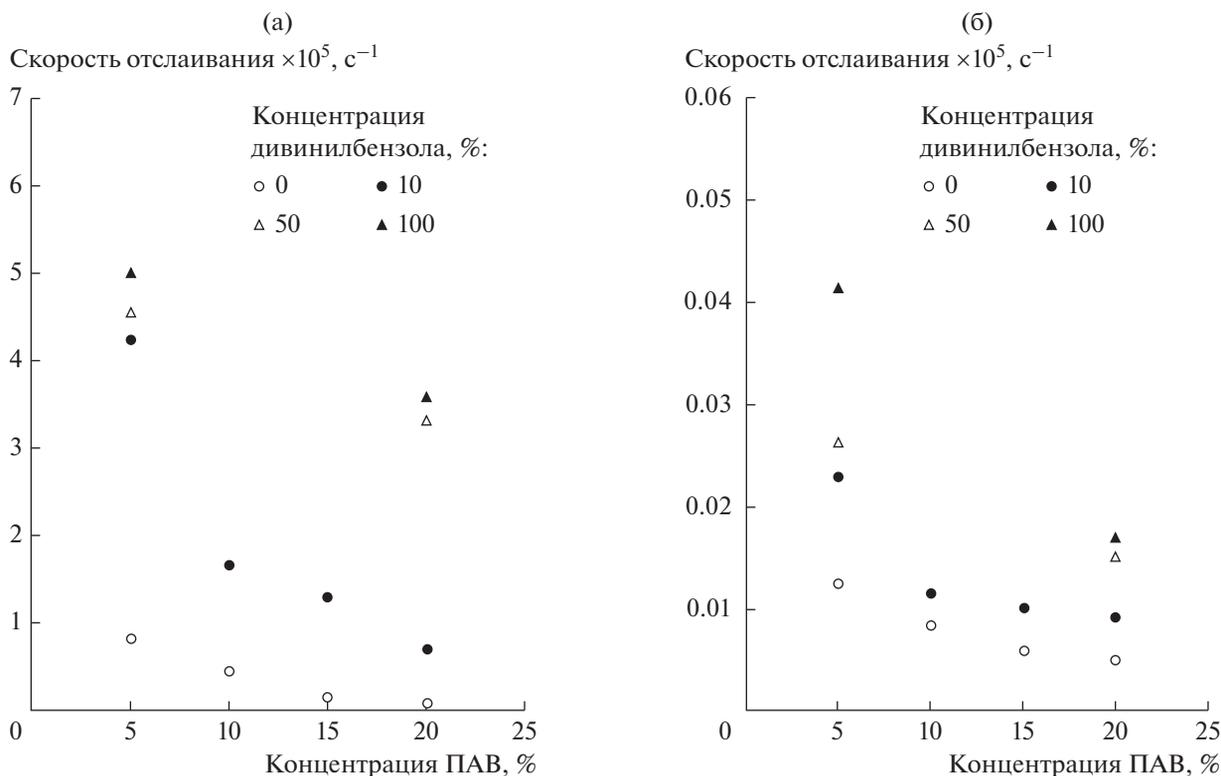


Рис. 2. Зависимости скорости отслаивания водной фазы при 65 (а) и 25°C (б) от концентрации Span 80 при различной концентрации дивинилбензола в дисперсионной среде эмульсий.

жению устойчивости эмульсий. Однако при 25°C различия в скорости отслаивания водной фазы из эмульсий с разной концентрацией дивинилбензола были менее существенными, особенно при концентрации сорбитанмоноолеата 20%.

Таким образом, с ростом концентрации дивинилбензола в дисперсионной среде устойчивость эмульсий к коалесценции снижалась. Однако добавление дивинилбензола в качестве сшивающего агента при полимеризации дисперсионной среды эмульсии необходимо. Из эмульсий, содержащих в качестве дисперсионной среды только стирол, получались образцы высокопористого полистирола, обладающие низкой прочностью и разрушающиеся при механической обработке. Поэтому для получения высокопористых полимерных материалов были выбраны эмульсии, содержащие в дисперсионной среде 10% дивинилбензола. Концентрация Span 80 в этих эмульсиях составляла 10%, так как при этой концентрации наблюдалось наиболее резкое снижение скорости отслаивания водной фазы. Кроме того, как показали результаты предыдущих исследований [27], при данной концентрации ПАВ после окончания процесса полимеризации и сушки получались образцы высокопористого полистирола с неразрушенной пористой структурой.

3.2. Дисперсность высококонцентрированных эмульсий и структура пор в высокопористых полимерах с различной концентрацией дивинилбензола

Структура высокопористых полимеров, получаемых при полимеризации дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий, зависит от размеров капель в исходных эмульсиях и от устойчивости эмульсий. Было исследовано влияние концентрации дивинилбензола в дисперсионной среде обратных эмульсий на структуру высокопористых полимеров. Концентрация Span 80 во всех эмульсиях была равной 10%, также в дисперсионной фазе всех эмульсий содержался пероксодисульфат аммония в концентрации 0.13 мас. %.

На рис. 3 в качестве примера приведены микрофотографии исходной высококонцентрированной эмульсии и полимерного материала, полученного при полимеризации дисперсионной среды данной эмульсии. Видно, что полимерный материал имеет пористую структуру. Размеры пор, образовавшихся на месте капель дисперсионной фазы, больше, чем диаметр капель в исходной эмульсии. В стенках пор имеются вторичные отверстия, соединяющие поры друг с другом. Таким образом, пористая структура полимерного материала представляет собой сеть взаимосвязан-

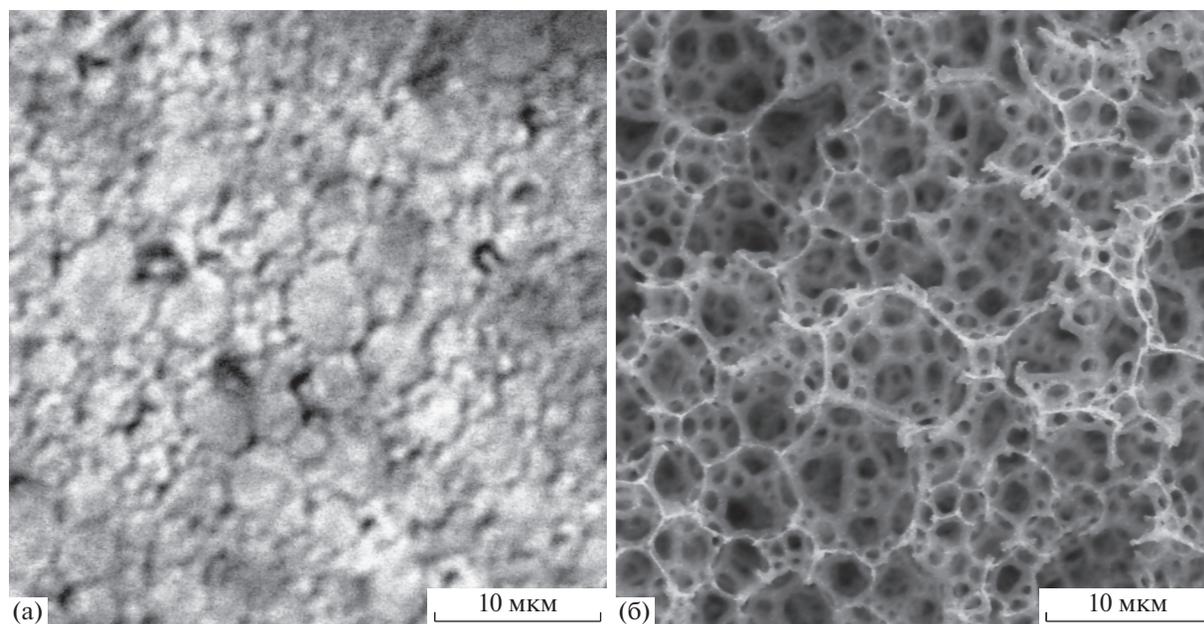


Рис. 3. Оптическая микрофотография высококонцентрированной обратной эмульсии с концентрацией дивинилбензола в дисперсионной среде 10% (а) и СЭМ-изображение образца высокопористого полимерного материала, полученного из этой эмульсии (б).

ных каналов, пронизывающих весь объем образца.

В табл. 1 приведены значения среднего диаметра капель в эмульсиях с разной концентрацией дивинилбензола в дисперсионной среде и среднего размера пор в образцах полимерных материалов, полученных из этих эмульсий. Средний диаметр капель в эмульсиях возрастал с увеличением концентрации дивинилбензола. По-видимому, это связано с более высокой вязкостью дивинилбензола по сравнению со стиролом и, соответственно, с менее эффективным диспергированием при получении обратных эмульсий. Размер пор в высокопористых полимерах был равным 4.0 ± 0.3 мкм и не изменялся при увеличении концентрации дивинилбензола от 0 до 10%. При повышении содержания дивинилбензола до 50% размер пор возрастал до 4.5 ± 0.3 мкм. При этом полимерный материал, полученный из эмульсий, содержащих 50% дивинилбензола в дисперсионной среде, был менее жестким и кро-

шился. Поэтому синтез высокопористых полимерных материалов с содержанием дивинилбензола более 50% не проводили.

Соотношение средний диаметр капель/средний размер пор резко уменьшалось при увеличении концентрации дивинилбензола от 0 до 10% и изменялось незначительно при дальнейшем увеличении концентрации дивинилбензола. Это может быть обусловлено тем, что на начальных стадиях полимеризации скорость остальдова созревания была ниже в эмульсиях с более высоким содержанием дивинилбензола вследствие более высокой вязкости дисперсионной среды. В процессе полимеризации скорость коалесценции капель снижалась из-за поперечной сшивки пористого полимерного материала.

Полученные результаты подтверждают, что для получения высокопористых полимерных материалов на основе сополимеров стирола и дивинилбензола целесообразно использовать эмуль-

Таблица 1. Размер капель дисперсной фазы в обратных эмульсиях и размер пор в соответствующих высокопористых полимерах при различном содержании дивинилбензола

Концентрация дивинилбензола, об. %	Средний диаметр капель, мкм	Средний размер пор, мкм	Средний диаметр капель/средний размер пор
0	2.0 ± 0.2	4.0 ± 0.3	2.0
10	2.7 ± 0.3	4.0 ± 0.3	1.5
50	3.2 ± 0.4	4.5 ± 0.3	1.4
100	8.8 ± 0.8	—	—

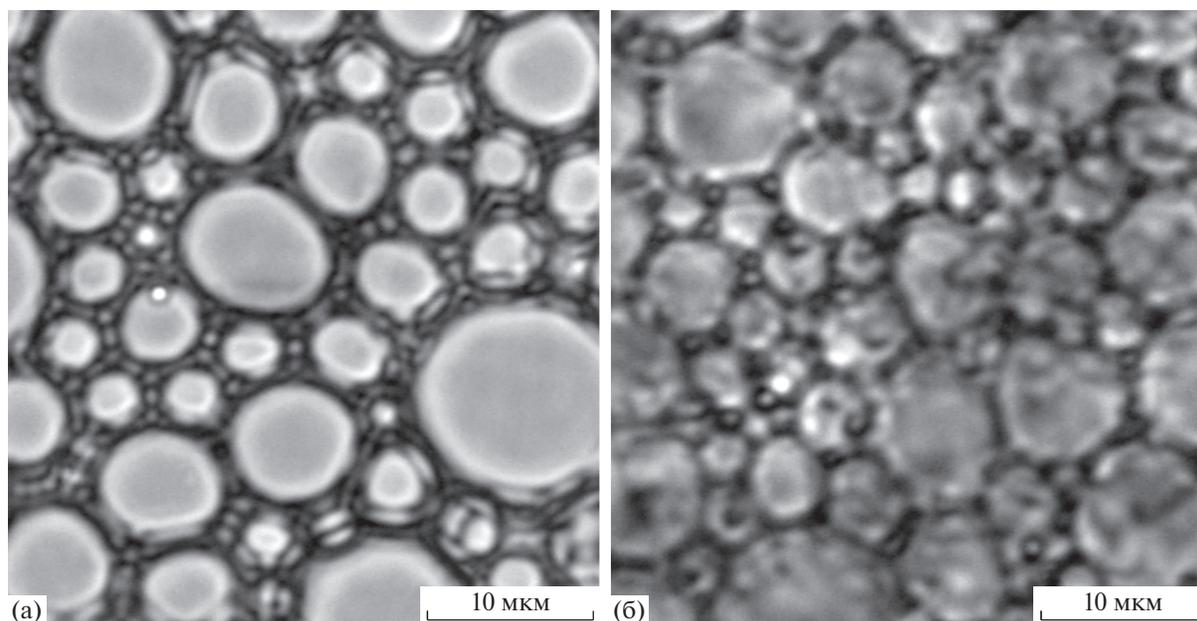


Рис. 4. Микрофотографии высококонцентрированных обратных эмульсий с концентрацией NaCl в дисперсной водной фазе 0 (а) и 0.01 мас. % (б).

сии, содержащие 10% дивинилбензола и 90% стирола в дисперсионной среде.

3.3. Влияние концентрации NaCl на устойчивость высококонцентрированных эмульсий и структуру высокопористых полимеров

В предыдущих разделах приведены результаты исследования устойчивости эмульсий, содержащих в дисперсной фазе водорастворимый инициатор полимеризации – пероксодисульфат аммония. Как известно, в присутствии электролитов в дисперсной фазе обратных эмульсий снижается скорость остальдова созревания [34], соответственно, возрастает устойчивость эмульсий. В описанных в предыдущих разделах эмульсиях в роли электролита, создающего осмотическое давление в каплях, компенсирующее давление Лапласа, выступал пероксодисульфат аммония. Если в качестве инициатора полимеризации использовать маслорастворимый пероксид бензоила, а в качестве дисперсной фазы эмульсий – дистиллированную воду, то давление Лапласа будет значительно выше осмотического давления в каплях дисперсной фазы и эмульсии будут неустойчивыми к остальдову созреванию.

В данной работе осмотическое давление в каплях дисперсной фазы создавалось при использовании водных растворов NaCl с концентрацией от 0 до 0.1 мас. %. Были исследованы эмульсии, не содержащие инициатора полимеризации. На рис. 4 приведены оптические микрофотографии эмульсий с концентрацией NaCl 0 и 0.01 мас. % в дис-

персной фазе, сделанные непосредственно после их получения. Видно, что при включении NaCl в состав дисперсной водной фазы образуются эмульсии с более мелкими каплями.

На рис. 5 приведена зависимость среднего диаметра капель от концентрации NaCl в дисперсной фазе непосредственно после получения обратных высококонцентрированных эмульсий. При увеличении концентрации NaCl от 0 до примерно 0.02 мас. % наблюдалось резкое уменьшение среднего диаметра. При более высоком содержании NaCl средний диаметр также уменьшался, но с меньшей интенсивностью. Включение в состав дисперсной фазы NaCl приводило к созданию в каплях осмотического давления. В результате скорость остальдова созревания снижалась, и формировались эмульсии с более мелкими каплями. Такие капли были более устойчивы к коалесценции [34], поэтому скорость отслаивания водной фазы в начальный момент времени снижалась с ростом концентрации NaCl в дисперсной фазе эмульсий (рис. 6). Следует отметить, что снижение скорости отслаивания при увеличении концентрации NaCl описывалось практически линейной зависимостью.

При увеличении концентрации NaCl в дисперсной фазе эмульсий, содержащих в органической фазе инициатор полимеризации – пероксид бензоила, эмульсии были более устойчивы в процессе полимеризации. В результате происходило образование высокопористых полимерных материалов с более мелкими порами. На рис. 7 приведены СЭМ-изображения высокопористых поли-

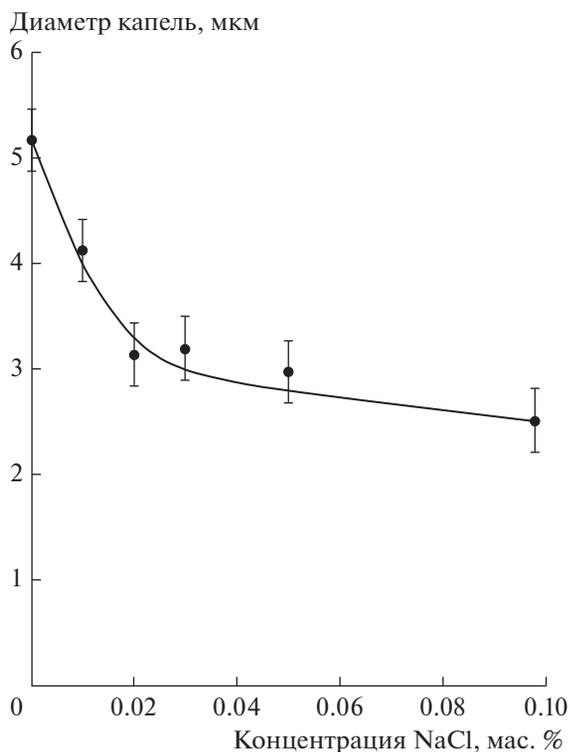


Рис. 5. Зависимость среднего диаметра капель от концентрации NaCl в дисперсной фазе обратных высококонцентрированных эмульсий.

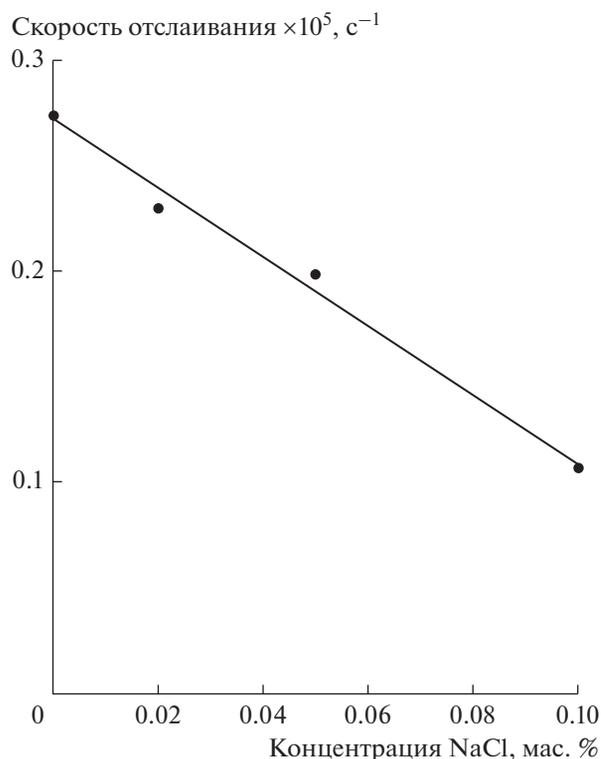


Рис. 6. Зависимость скорости отслаивания водной фазы при 65°C от концентрации NaCl в дисперсной водной фазе эмульсий.

мерных материалов, полученных из высококонцентрированных эмульсий с концентрацией NaCl в дисперсной фазе, равной 0 и 0.01 мас. %. Видно, что размер пор в высокопористом полимере, образовавшемся из эмульсии с 0.01 мас. % NaCl, существенно меньше.

С увеличением концентрации NaCl от 0 до примерно 0.03 мас. % происходило резкое уменьшение размера пор в полимерном материале (рис. 8). При более высоких концентрациях NaCl размер пор практически не изменялся.

Таким образом, для получения полимерных материалов с более мелкими порами при полимеризации дисперсионной среды эмульсий, содержащих в качестве инициатора полимеризации пероксид бензоила, целесообразно включить в состав дисперсной водной фазы исходных эмульсий 0.02–0.03 мас. % NaCl. В этом случае скорости оствальдова созревания и коалесценции капель в процессе полимеризации могут быть существенно снижены, соответственно размеры пор в полимерном материале будут меньше.

4. ВЫВОДЫ

В данной работе исследовано влияние состава обратных высококонцентрированных эмульсий, содержащих в дисперсионной среде смесь моно-

меров: стирола и дивинилбензола, на их устойчивость и на структуру и пористость образующихся из них полимерных материалов.

Увеличение концентрации Span 80 от 5 до 20% приводило к снижению скорости отслаивания водной фазы как в эмульсиях, дисперсионная среда которых состояла только из стирола, так и в эмульсиях, содержащих смесь стирола и дивинилбензола. При 25°C скорости отслаивания водной фазы в начальный момент времени были приблизительно на два порядка ниже, чем для эмульсий, расслаивающихся при 65°C.

Рост концентрации дивинилбензола в дисперсионной среде сопровождался снижением устойчивости эмульсий. При 25°C различия в скоростях отслаивания водной фазы из эмульсий с разной концентрацией дивинилбензола были менее существенными.

Установлено, что для получения высокопористых полимеров из эмульсий, содержащих в качестве инициатора полимеризации пероксодисульфат аммония, оптимальная концентрация дивинилбензола равна 10 об. %, концентрация Span 80 – также 10 об. %. Средний размер пор в полимерном материале, полученном из таких эмульсий, составлял 4.5 ± 0.3 мкм. В стенках пор, имелись вторичные отверстия, соединявшие поры друг с другом, т.е. структура пористого полимерного

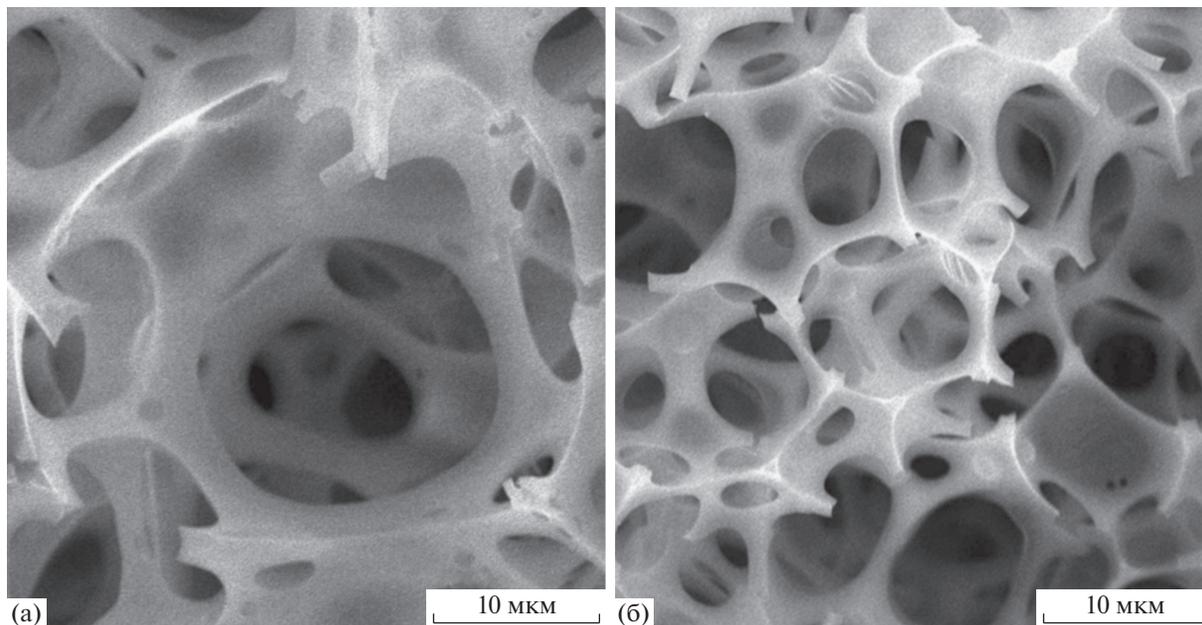


Рис. 7. СЭМ-изображения образцов высокопористых полимерных материалов, полученных из высококонцентрированных эмульсий с концентрацией NaCl в дисперсной водной фазе 0 (а) и 0.01 мас. % (б).

материала представляла собой сеть взаимосвязанных каналов, пронизывающих весь объем образца.

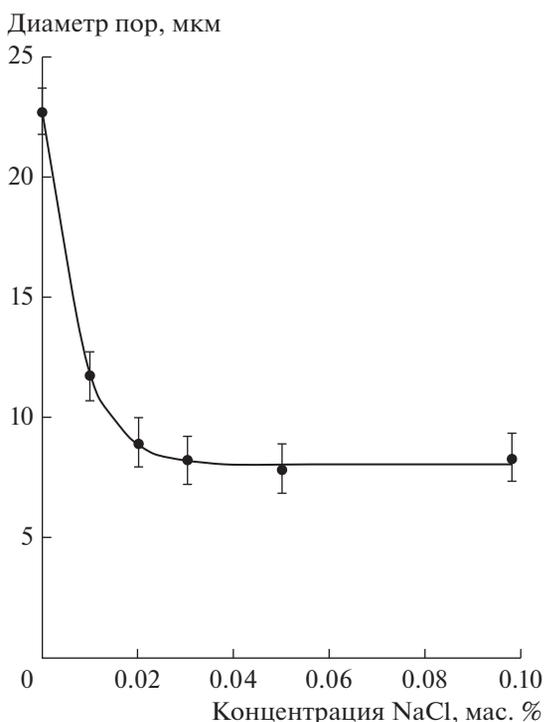


Рис. 8. Зависимость размера пор в полимерных материалах от концентрации NaCl в дисперсной фазе исходных обратных высококонцентрированных эмульсий.

Для получения высокопористых полимерных материалов с использованием в качестве инициатора полимеризации пероксида бензоила следует использовать эмульсии, содержащие в дисперсной фазе 0.02–0.03 мас. % NaCl. Включение в состав дисперсной фазы NaCl приводило к созданию в каплях осмотического давления. В результате скорость остальдова созревания снижалась, и формировались эмульсии с более мелкими каплями. Соответственно при полимеризации дисперсионной среды таких эмульсий происходило образование высокопористых полимерных материалов с порами меньшего размера.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00397).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barby D., Haq Z.* Eur. Pat. EP0060138A1. 1982.
2. *Cameron N.R., Sherrington D.C., Albiston L., Gregory D.P.* // *Colloid Polym. Sci.* 1996. V. 274. P. 592.
3. *Menner A., Bismarck A.* // *Macromol. Symp.* 2006. V. 242. P. 19.
4. *Taylor-Pashow K.M.L., Pribyl J.G.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2019. V. 37. P. 1.

5. Moghbeli M. R., Khajeh A., Alikhani M. // Chem. Eng. J. 2017. V. 309. P. 552.
6. Zhu Y., Wang W., Zheng Y., Wang, F., Wang A. // Carbohydr. Polym. 2016. V. 140. P. 51.
7. Li Y., Gong C., Zhang T., Feng X., Zhou X., Li C. // React. Funct. Polym. 2018. V. 131. P. 142.
8. Alikhani M., Moghbeli M.R. // Chem. Eng. J. 2014. V. 239. P. 93.
9. Pulko I., Kolar M., Krajnc P. // Sci. Total Environ. 2007. V. 386. P. 114.
10. Lu T., Zhu Y., Qi Y., Wang W., Wang A. // Int. J. Biol. Macromol. 2018. V. 106. P. 870.
11. Zhang N., Zhong S., Zhou X., Jiang W., Wang T., Fu J. // Chem. Eng. J. 2016. V. 298. P. 117.
12. Ma L., Luo X., Cai N., Xue Y., Zhu S., Fu Z., Yu F. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 305. P. 186.
13. Koroleva M.Y., Shirokikh S.A., Zagoskin P.S., Yurtov E.V. // Polym. Test. 2019. V. 77. 105931.
14. Koroleva M.Yu., Shirokikh S.A., Khasanova L.Kh., Babusenko E.S., Yurtov E.V. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 176.
15. Sajad S., Moghbeli M.R. // React. Funct. Polym. 2020. V. 146. 104406.
16. Koler A., Paljevac M., Cmager N., Iskra J., Kolar M., Krajnc P. // Polymer. 2017. V. 126. P. 402.
17. Ye Y., Jin M., Wan D. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 13519.
18. Desforges A., Backov R., Deleuze H., Mondain-Monval O. // Adv. Funct. Mater. 2005. V. 15. P. 1689.
19. Cetinkaya S., Khosravi E., Thompson R. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2006. V. 254. P. 138.
20. Sherborne C., Owen R., Reilly G.C., Claeysens F. // Mater. Des. 2018. V. 156. P. 494.
21. Severn C.E., Eissa A.M., Langford C.R., Parker A., Walker M., Dobbe J.G., Streekstra G.J., Cameron N.R., Toye A.M. // Biomaterials. 2019. V. 225. 119533.
22. Whitely M., Rodriguez-Rivera G., Waldron C., Mohiuddin S., Cereceres S., Sears N., Ray N., Cosgriff-Hernandez E. // Acta Biomater. 2019. V. 93. P. 169.
23. Owen R., Sherborne C., Paterson T., Green N.H., Reilly G.C., Claeysens F. // J. Mech. Behav. Biomed. 2016. V. 54. P. 159.
24. Hu Y., Wang J., Li X., Hu X., Zhou W., Dong X., Wang C., Yang Z., Binks B.P. // J. Colloid Interface Sci. 2019. V. 545. P. 104.
25. Yadav A., Pal J., Nandan B., Srivastava R.K. // Polymer. 2019. V. 176. P. 66.
26. McGann C.L., Streifel B.C., Lundin J.G., Wynne J.H. // Polymer. 2017. V. 126. P. 408.
27. Королева М.Ю., Щербачев В.А., Хасанова Л.Х., Пакутин А.И., Широких С.А., Юртов Е.В. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 290.
28. Silverstein M.S. // Prog. Polym. Sci. 2014. V. 39. P. 199.
29. Liu W., He G., He Z. // J. Polym. Res. 2012. V. 19. P. 1.
30. Ceglia G., Mahéo L., Viot P., Bernard D., Chirazi A., Ly I., Mondain-Monval O., Schmitt V. // Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys. 2012. V. 35. P. 1.
31. Rohm K., Manas-Zloczower I., Feke D. // Colloids Surf. A. 2019. V. 583. 123913.
32. Azhar U., Huyan C., Wan X., Xu A., Li H., Geng B., Zhang S. // Mater. Des. 2017. V. 124. P. 194.
33. Юртов Е.В., Королева М.Ю. // Коллоид. журн. 1994. Т. 56. С. 588.
34. Королева М.Ю., Юртов Е.В. // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. С. 47.