

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Г. А. РАЗУВАЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи

Ковылин Роман Сергеевич

**ФОРМИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРОВ
С ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ
МЕТОДОМ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

**Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук**

Научный руководитель:
доктор химических наук,
чл.-корр. РАН
Черкасов Владимир Кузьмич

Нижний Новгород

2014

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1. Литературный обзор.....	13
1.1 Понятие о пористых полимерах.....	13
1.2 Методы получения пористых полимеров.....	14
1.2.1 Радикальная полимеризация	14
1.2.1.1 Особенности получения пористых полимерных материалов полимеризацией в массе и в эмульсии	15
1.2.1.2 Получение пористых полимеров при термоиницированной полимеризации	18
1.2.1.3 Получение пористых полимеров при фотоиницированной полимеризации.....	19
1.2.1.4 Получение пористых полимеров при радиационной полимеризации.....	20
1.2.1.5 Радикальная полимеризация в высококонцентрированных эмульсиях.....	22
1.2.1.6 Радикальная полимеризация криогелей.....	24
1.2.2 Поликонденсация как метод получения пористых полимеров.....	25
1.2.3 Полимеризация с раскрытием цикла.....	26
1.2.4 Получение пористого полимера воздействием на готовый полимер.....	28
1.3 Особенности фотополимеризации как метода получения пористых полимеров.....	30
1.3.1 Инициирование полимеризации под действием видимого света.....	31
1.3.2 Инициирование с помощью системы хинон-амин	31
1.3.3 Инициирование с использованием 9,10-фенантренхинона.....	33
1.4 Влияние состава композиций и условий синтеза пористых полимерных монолитов на их строение и свойства.....	34
1.4.1 Влияние природы и концентрации порообразующих добавок на строение и свойства пористых полимерных монолитов.....	35
1.4.2 Влияние природы сшивающих агентов на строение и свойства пористых полимерных монолитов.....	42

1.4.3 Влияние природы функциональных мономеров на строение и свойства пористых полимерных монолитов.....	46
1.4.4 Влияние температуры полимеризации на строение и свойства пористых полимерных монолитов.....	48
1.4.5 Влияние концентрации инициатора на размер пор.....	50
1.5 Основные области применения пористых полимерных материалов.....	51
1.6 Получение пористых полимерных материалов с функционализированной поверхностью пор.....	52
1.6.1 Полимерные материалы с гидрофобной поверхностью пор.....	52
1.6.2 Фильтрующие элементы для очистки органических жидкостей от воды..	54
1.7 Оптические полимеры	55
1.7.1 Основные характеристики оптических полимеров.....	58
1.7.2 Оптические полимеры с заданным показателем преломления.....	65
1.7.3 Области применения оптических полимеров.....	69
ГЛАВА 2. Обсуждение результатов.....	72
2.1 Синтез и исследование характеристик пористых полимеров из диметакриловых олигомеров МДФ-2, ОКМ-2 и ТГМ-3.....	72
2.1.1 Объекты и методы исследования.....	72
2.1.2 Формирование полимеров с открытыми связанными порами из ФПК на основе МДФ-2.....	73
2.1.3 Пористые монолиты на основе композиций из МДФ-2 с различными спиртами нормального строения.....	77
2.1.3.1 АСМ-исследования.....	82
2.1.3.2 Определение удельной площади поверхности.....	90
2.1.3.3 Взаимосвязь параметра растворимости и пористой структуры конечного полимера.....	91
2.1.4 Пористые монолиты на основе композиций из ОКМ-2 с различными спиртами нормального строения.....	96
2.1.4.1 Сорбционные свойства.....	96
2.1.4.2 Влияние природы и концентрации порообразующих спиртов на размер полимерных неоднородностей в пористом монолите	100

2.1.4.3	Определение удельной площади поверхности.....	102
2.1.5	Некоторые пористые монолиты на основе ТГМ-3.....	103
2.2	Макропористые полимерные монолиты с гидрофобными свойствами поверхности пор.....	106
2.2.1	Полимеры из композиций, содержащих фторакрилаты.....	108
2.2.2	Полимеры из композиций, содержащих алкил(мет)акрилаты.....	110
2.3	Апробация разработанных гидрофобных пористых материалов для создания фильтрующих элементов для очистки органических жидкостей от воды.....	117
2.3.1	Фильтрующие водоотделяющие элементы на основе гидрофобных пористых полимерных монолитов	117
2.3.2	Опытная установка для фильтрации водно-органических смесей.....	120
2.3.3	Результаты экспериментов по фильтрации смесей вода – бензол и вода – дизельное топливо.....	122
2.4	Синтез и свойства высокопреломляющих оптических полимеров, содержащих ароматические фрагменты.....	124
2.4.1	Кинетические особенности фотополимеризации нафтил(мет)акрилатов в массе.....	125
2.4.1.1	Фотополимеризация под действием ультрафиолета.....	126
2.4.1.2	Фотополимеризация под действием видимого излучения.....	128
2.4.2	Высокопреломляющие полимеры на основе нафтилметакрилатов.....	130
ГЛАВА 3. Экспериментальная часть.....		135
3.1	Материалы.....	135
3.2	Методы.....	136
3.2.1	Получение пористых полимерных монолитов.....	136
3.2.2	Исследование морфологии пористых полимеров.....	138
3.2.3	Исследование сорбционных свойств.....	138
3.2.4	Определение удельных площадей поверхности.....	139
3.2.5	Эксперименты по разделению водно-органических смесей.....	140
3.2.6	Синтез мономеров.....	140
3.2.7	Идентификация синтезированных мономеров.....	143

3.2.8 Исследование кинетики фотополимеризации (мет)акрилатов под действием ультрафиолетового излучения и видимого света.....	143
3.2.9 Получение оптических полимеров.....	144
3.2.10 Исследование физико-механических и оптических свойств полимеров.....	145
Выводы.....	146
Список сокращений и обозначений.....	147
Список литературы.....	148

Введение

Актуальность. Одно из наиболее интенсивно развивающихся направлений в полимерной химии – изучение процессов отверждения (мет)акриловых моно- и олигомеров, в частности олигоэфир(мет)акрилатов (ОЭА), в присутствии различного рода добавок. Интерес к исследованию такого рода процессов обусловлен рядом причин как фундаментального, так и прикладного характера. Полимеризация ОЭА в присутствии добавок – мономеров и/или неполимеризационноспособных компонентов (НК) – может приводить к образованию как прозрачных полимеров с набором свойств, позволяющих использовать их для создания элементов оптики, так и пористых полимеров. В том и другом случае на первой стадии происходит образование матрицы из сетчатого полимера, в которой распределены остальные компоненты композиции. При термодинамической совместимости полимера и добавок в конечном итоге образуется однородный полимер, оптические свойства которого определяются природой и концентрацией компонентов композиции. Если полимер и добавка несовместимы, то происходит фазовое расслоение сшитого полимера со смесью олигомер – добавка. Увеличение конверсии приводит к росту глобул сетчатого полимера и фиксации образовавшейся пористой структуры.

В настоящее время при синтезе как оптических, так и пористых полимеров всё большее распространение получает метод фотополимеризации. Он позволяет легко управлять скоростью процесса и проводить полимеризацию при любых температурах, что позволяет существенно расширить ряд используемых порообразующих агентов за счёт легкокипящих растворителей.. Особый интерес представляет фотополимеризация под действием видимого света, поскольку исключается необходимость использования УФ-проницаемых форм и появляется возможность синтеза полимерных образцов значительной (миллиметры и десятки миллиметров) толщины. Это делает метод фотополимеризации под действием видимого света удобным и перспективным для получения как оптических, так и пористых полимеров.

К началу наших исследований в ИМХ РАН были разработаны композиции на основе ОЭА для получения оптических и пористых полимеров. Отличительной особенностью этих композиций является то, что они способны к полимеризации под действием видимого излучения в толстых слоях (миллиметры и десятки миллиметров). Это позволяет реализовать оптический синтез как пористых монолитов, так и моноблочных полимерных оптических элементов. С помощью этого метода были синтезированы пористые монолитные полимеры толщиной 2 мм из ФПК на основе одного диметакрилата, а именно, олигокарбонатдиметакрилата ОКМ-2 с использованием в качестве НК только двух соединений: метанола и динонилфталата. Однако полученные полимеры не обладали селективной сорбцией. В области синтеза оптических полимеров ранее были получены полимерные стёкла с хорошим светопропусканием в видимой области спектра и высокими физико-механическими характеристиками. Однако эти полимеры имели показатель преломления n_D в пределах 1.5 - 1.53. Систематических исследований процессов фотолитического формирования под действием света видимого диапазона пористых (в том числе с функционализированной поверхностью пор) монолитных полимеров и оптических полимеров с высоким показателем преломления не проводилось и это определяет актуальность данной работы.

Цель работы. Разработка методов формирования оптических и монолитных пористых полимерных материалов, в том числе с гидрофобной поверхностью пор при фотополимеризации видимым светом композиций на основе олигоэфир(мет)акрилатов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1) исследование условий фотолитического образования пористых полимерных монолитов с открытыми связанными порами из композиций на основе олигоэфирметакрилатов;

2) исследование влияния природы порообразующего спирта сорбционные свойства и морфологию пористых монолитных полимеров из композиций на основе олигоэфирметакрилатов;

3) исследование способов фотолитического одностадийного получения гидрофобного пористого полимерного монолитного материала на основе олигоэфиракрилатов;

4) исследование влияния строения нафтил(мет)акрилатов на кинетику их фотополимеризации в массе;

5) изучение методами рефрактометрии и спектрофотометрии влияния добавок нафтил(мет)акрилатов на оптические свойства их сополимеров с олигоэфирметакрилатами.

Объекты и предмет исследования. Олигоэфирметакрилаты МДФ-2, ОКМ-2, ТГМ-3, алкил(мет)акрилаты, фторакрилаты, спирты нормального строения, синтезированные пористые полимерные монолитные материалы, фильтрующие элементы на основе гидрофобных материалов, полимерные стёкла из композиций на основе нафтил(мет)акрилатов. Свойства пористых полимерных монолитов, получаемых фотополимеризацией видимым светом композиций на основе олигоэфирметакрилатов и спиртов нормального строения. Применимость полученных гидрофобных полимеров в качестве материала для водоотделяющих фильтров. Активность нафтил(мет)акрилатов в реакции их фотополимеризации в массе и оптические свойства полимеров на их основе.

Научная новизна работы:

- На примере фотополимеризующихся композиций на основе МДФ-2, ОКМ-2 и ТГМ-3 показано, что добавка 20 масс.% и более метанола, н-бутанола, н-гексанола и н-октанола приводит к образованию полимерных монолитов с открытыми связанными порами.

- Впервые исследовано влияние длины алкильного заместителя спирта на сорбционную способность, площадь удельной поверхности пор и морфологию пористых полимерных монолитов из композиций на основе МДФ-2, ОКМ-2 и ТГМ-3 и на примере композиций МДФ-2 показана взаимосвязь экспериментальных данных с теорией взаиморастворимости Гильдебранда.

- Обнаружено, что введение в фотополимеризующиеся композиции на основе МДФ-2 и ОКМ-2 с порообразующим агентом функционализирующих

мономеров (фторакрилат АН-2 или алкил(мет)акрилатов) приводит к образованию пористых полимерных монолитов с гидрофобной поверхностью пор.

- Обнаружено, что активность в реакции фотополимеризации в массе под действием УФ и видимого излучения нафтилметакрилатов выше, чем нафтилакрилатов. Установлено, что показатель преломления полимеров на основе нафтил(мет)акрилатов и олигоэфирметакрилатов прямо пропорционален доли ароматических фрагментов в компонентах фотополимеризующейся композиции.

Практическая значимость работы:

Пористые гидрофобные пористые полимерные монолиты, полученные в одну стадию методом фотополимеризации, могут быть использованы в качестве фильтрующих элементов для разделения водно-органических смесей. На основе композиции МДФ-2 – метанол – алкилметакрилат синтезирован водоотделяющий фильтрующий элемент, эффективность которого исследована на разработанной и изготовленной установка фильтрации. Установлено, что использование фильтрующего элемента снижает содержание воды в дизельном топливе с 0.3% до 0.04%. Способ получения пористых гидрофобных полимерных фильтров и их использование для разделения водно-органических смесей защищены двумя патентами на изобретение. Обнаруженная линейная зависимость показателя преломления оптического полимера от массовой доли ароматических фрагментов в фотополимеризующейся композиции позволяет прогнозировать оптические свойства конечного материала. Получены оптические полимеры с показателем преломления 1.647.

Методология и методы исследования

Получение целевых полимеров проводилось методом свободно-радикальной фотополимеризации (под действием видимого света или ультрафиолета) в массе на основе коммерчески доступных реактивов по известным и разработанным в рамках данной работы методикам. Синтезированные полимерные образцы исследовали с использованием ряда методов: гравиметрия (определение параметра растворимости поли-МДФ-2 и

сорбционных свойств пористых полимеров); атомно-силовая микроскопия (качественная и количественная оценка пористой структуры полимеров); высокотемпературная десорбция азота (определение удельной поверхности пористых полимеров); ЯМР, ИК-спектроскопия и элементный анализ (подтверждение химического строения синтезированных высокопреломляющих мономеров); спектрофотометрия (определение светопропускания оптических полимеров); рефрактометрия (определение показателя преломления оптических полимеров).

Личный вклад автора

Диссертант принимал непосредственное участие во всех этапах диссертационной работы, включая постановку целей и задач исследования, планирование и выполнение экспериментов, анализ и интерпретацию полученных данных, оформление и подготовку публикаций по результатам исследований. Эксперименты по определению величин удельных поверхностей выполнены лично автором совместно с к.х.н. Куликовой Т.И. (ИМХ РАН). Проведение АСМ-исследований – к.х.н. Батенькин М.А. (ИМХ РАН). Регистрация ИК-спектров – к.х.н. Хамалетдинова Н.М. (ИМХ РАН). Элементный анализ – Чулкова Т.И. (ИМХ РАН). Регистрация спектров ЯМР – к.х.н. Шурыгина М.П. (ИМХ РАН).

На защиту выносятся следующие положения:

- Результаты доказательства образования полимеров с открытыми связанными порами при фотополимеризации композиций МДФ-2 – н-бутанол.
- Результаты исследования влияния природы спирта нормального строения, введённого в композиции на основе МДФ-2, ОКМ-2 и ТГМ-3 на поровые характеристики образующихся при фотополимеризации полимерных монолитов.
- Результаты по определению параметра растворимости полимера МДФ-2 и взаимосвязи экспериментальных данных с теорией взаиморастворимости Гильдебранда.

- Результаты исследования влияния природы добавок фторакрилатов и алкил(мет)акрилатов к композициям на основе МДФ-2 и ОКМ-2 на гидрофобные свойства получаемых пористых полимерных монолитов.
- Данные по использованию гидрофобных пористых монолитов в качестве материалов водоотделяющих фильтров.
- Результаты кинетических исследований фотополимеризации нафтил(мет)акрилатов в массе под действием видимого и УФ излучения.
- Данные о влиянии добавок нафтил(мет)акрилатов к олигоэфирметакрилатам на показатель преломления стёкол, полученных методом фотополимеризации.

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на международных конференциях: XI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (г. Ярославль, 2013), IV Международной конференции-школе по химии и физико-химии олигомеров (г. Казань, 2011), Седьмой Санкт-петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», (г. Санкт-Петербург, 2011); на всероссийских конференциях: “Современные проблемы и инновационные перспективы развития химии высокомолекулярных соединений» (г. Уфа, 2012 г.), школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокомпозиты», (Московская область, пансионат «Союз», 2010), XII Молодежной школе-конференции по органической химии (г. Суздаль, 2009 г.); на XVII, XVIII и XIX Нижегородских сессиях молодых ученых (2012, 2013 и 2014 гг.), на XII и XIII конференциях молодых ученых-химиков г. Нижнего Новгорода (2009 и 2010 гг.), а также на семинарах в ИМХ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ: 11-03-12184-офи_м, 13-03-12225-офи_м, 14-03-31256-мол_а, Программа Президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-1113.2012.3, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» ГК 8460 от 31.08.2012, а также молодежных грантов «У.М.Н.И.К» в 2012-2013 гг.

Диссертационная работа по своей актуальности, целям, решаемым задачам и полученным результатам соответствует п. 2, 3, 9 паспорта специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 1 статья в рецензируемом международном издании, 1 патент на изобретение, получено положительное решение на выдачу патента на изобретение, а также 13 тезисов докладов, представленных на вышеуказанных конференциях.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 168 наименований. Работа изложена на 166 страницах машинописного текста, включает 6 таблиц, 71 рисунок и 1 схему.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Понятие о пористых полимерах

К пористым полимерам относятся полимерные материалы, содержащие не менее одной поры. Классические пористые полимеры обычно имеют множество пор. В соответствии с рекомендацией IUPAC [1] к микропористым относятся полимерные материалы с размером пор меньше 2 нм в диаметре; к мезопористым – с размером пор в диапазоне 2-50 нм, а к макропористым – с размером пор более 50 нм. Среди важнейших характеристик пористых полимеров принято выделять геометрию и размер пор, функциональность поверхности пор, а также структуру полимерного каркаса.

Тип морфологии (сферический, трубчатый или сетевой) зависит от геометрии пор. Кроме того, поры могут быть либо неупорядоченными, либо собранными в упорядоченные массивы. Площадь поверхности является очень важным параметром, который используется для оценки пористой структуры. Как правило, чем меньше размер пор в полученном материале, тем выше площадь его поверхности. Функциональные свойства поверхности пор могут задаваться введением функциональных мономеров или посредством посмодификации.

Известны функциональные пористые полимеры, которые демонстрируют способность обратимого изменения пористой структуры [2] или даже переключение между открытым и закрытым состоянием пор при воздействии условий внешней среды [3]. Такие уникальные характеристики, как правило, недоступны для других пористых материалов. Вследствие своей органической природы полимерные матрицы обеспечивают преимущество в весе, что крайне важно во многих практических приложениях среды [4].

С практической точки зрения пористые полимеры привлекают внимание большого круга исследователей по ряду причин. Во-первых, пористые полимеры позволяют использовать преимущества материалов с высокой удельной поверхностью [5, 6]. Во-вторых, они могут быть изготовлены множеством способов, легко осуществимых на практике [7, 8, 9]. В-третьих,

разнообразие методов получения пористых полимеров позволяет регулировать их структуру и функциональность поверхности пор [10, 11].

1.2 Методы получения пористых полимеров

За последние двадцать лет произошел бурный рост числа новых методик, а также значительное расширение существующих подходов, направленных на создание пористых полимеров. Эти наработки сделали возможным осуществление более точного контроля структуры пор, а также введение необходимых функциональных групп на их поверхность. Пористые полимерные монолиты получают из мономеров радикальной полимеризацией в массе, эмульсий, криогелей; поликонденсацией; полимеризацией с раскрытием цикла. Кроме того, существует ряд методов, основанных на воздействии на готовый полимер. Рассмотрим более подробно наиболее распространенные подходы к получению пористых полимеров.

1.2.1 Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация была одним из первых методов, позволившим получить пористые полимерные монолиты. В середине 60-х годов прошлого века группой учёных (Kubin, Spacek, Chromecsek) была опубликована работа [12], посвящённая получению монолитной пористой полимерной матрицы для хроматографического разделения. Авторы использовали водный раствор монометакрилата этиленгликоля (МЭГ) с небольшой добавкой сшивающего агента (диметакрилат этиленгликоля – ДМЭГ) и окислительно-восстановительную свободно-радикальную иницирующую систему.

За прошедшие пятьдесят лет метод радикальной полимеризации стал преобладающим среди других методов. Появились различные варианты осуществления процесса. Радикальную полимеризацию проводят в массе, в эмульсиях, а также в криогелях. Кроме того, появляются новые и развиваются существующие методы инициирования свободно-радикальной полимеризации, среди которых наиболее часто применяют термоинициирование, фотоинициирование и инициирование под действием радиации. Рассмотрим

более подробно на указанных вариантах получения пористых полимерных монолитов методом радикальной полимеризации, а также способах её инициирования.

1.2.1.1 Особенности получения пористых полимерных материалов полимеризацией в массе и в эмульсии

Полимеризация в массе, а также полимеризация в эмульсии/суспензии являются самыми распространёнными способами получения пористых полимеров. Полимеризация в массе выгодно отличается простотой исполнения, а также возможностью в некоторых вариациях получать макропористые полимерные монолиты заданной геометрии.

Если предположить, что полимеризация в массе является «увеличенной копией» полимеризации в диспергированных каплях, то следовало бы ожидать, что структура пор в полимерных монолитах, полученных при эмульсионной/суспензионной полимеризации и в массе, будет практически идентичной. Однако экспериментальные результаты [13] показывают, что суспензионная полимеризация и полимеризация той же композиции в массе приводят в результате к материалам с различной пористой структурой. Так, на примере получения пористых структур из композиции одного состава и в одних условиях (время и температура процесса) было обнаружено, что при полимеризации в массе образуются поры примерно на порядок бóльшего размера, чем при полимеризации в суспензии (Рисунок 1).

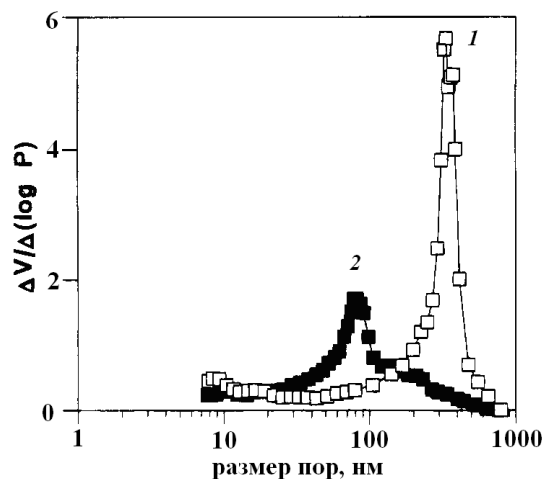


Рисунок 1. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам: в пористом монолитном образце, полученном полимеризацией в массе (кривая 1), в пористых частицах, полученных полимеризацией в суспензии (кривая 2). Условия получения обеих форм пористых образцов: 24% глицидилметакрилата (ГМА), 16% этиленгликольдиметакрилата (ЭДМА), 48% циклогексанола, 12% додеканола; температура 70°C [13].

Это наглядно свидетельствует о том, что условия синтеза полимерных структур в массе и суспензии значительно отличаются. Во-первых, при полимеризации в массе процесс протекает в одной фазе. Поэтому в данном случае межфазное поверхностное натяжение [14], характерные для суспензионной и эмульсионной полимеризации, не оказывает влияния на поровые характеристики конечного продукта. Во-вторых, на процессы порообразования существенное влияние оказывают динамические силы (суспензионная или эмульсионная полимеризация) или их отсутствие (полимеризация в массе). В отсутствие перемешивания уже на начальных стадиях полимеризации более плотные (по сравнению с реакционной смесью) полимерные ядра и конгломераты будут оседать на дно реактора, где они образуют высокопористую и слабоорганизованную структуру. Это подтверждается наличием в образце, полученном через 1 ч полимеризации, очень крупных пор (Рисунок 2, кривая 1) с большим объёмом и удельной поверхностью. Далее процесс продолжается как в свободной реакционной смеси, так и в смеси, оказавшейся в крупных порах между осевшими глобулами

и конгломератами. Это приводит к исчезновению очень крупных пор, уменьшению удельной площади поверхности и потере индивидуальности ядрами и конгломератами (Рисунок 2, кривая 2) [13].

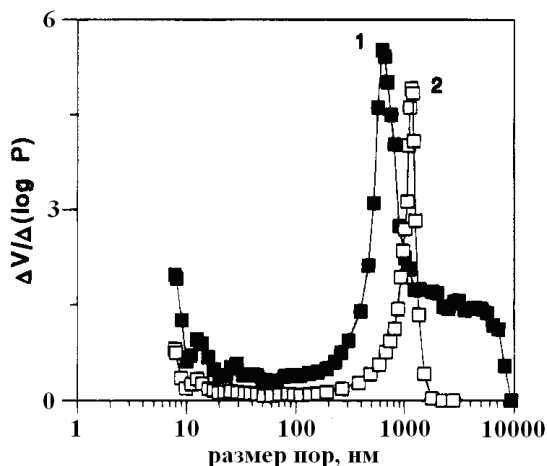


Рисунок 2. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам в пористых монолитных образцах сополимера ГМА-ЭДМА, полученных через 1 (кривая 1) и 12 ч (кривая 2) полимеризации в массе. Условия: 24% ГМА, 16% ЭДМА, 54% циклогексанола, 6% додеканолола; температура 55°C [13].

В отличие от пористых монолитов, полученных в массе, при суспензионной полимеризации имеет место перемешивание. Это приводит к вращению диспергированных в реакционной смеси капель полимеризующейся композиции, которые содержат в себе смесь мономера, инициатора (жидкая фаза) и ядра образующегося полимера (твёрдая фаза). Эти ядра внутри капель под действием центробежной силы движутся случайным образом, что позволяет ядрам долго сохранять свою индивидуальность. Поэтому ядра долгое время растут отдельно и только при высоких конверсиях плотно «упаковываются» внутри капли с образованием полостей (пор) меньшего размера, чем в случае полимеризации в массе [13].

1.2.1.2 Получение пористых полимеров при термоинициированной полимеризации

В настоящее время для получения пористых полимеров большинство исследователей используют термоинициированную полимеризацию. Применительно к формированию макропористых полимерных монолитов этот метод стал применяться в конце 80-х – начале 90-х годов XX века [15, 16]. В то же время была разработана экспериментальная схема синтеза, которая в значительной степени напоминала получение непористых полимеров (например, органических стекол) с помощью термополимеризации. Предложенная схема включает в себя несколько этапов. Вначале в форму заданной геометрии заливается полимеризующая композиция, состоящая из мономеров, инициатора, а также сшивающего и порообразующего агентов. Полученная «сборка» нагревается. При этом время и температура синтеза выбираются исходя из природы и концентрации компонентов композиции, а также желаемой пористой структуры. После завершения процесса все непрореагировавшие вещества и порообразующие агенты удаляются из полученного макропористого монолита посредством многократного промывания (как правило в аппарате Сокслета). На завершающей стадии продукт синтеза сушится при невысоких температурах в вакуумном шкафу. В результате формируется пористый полимерный монолитный продукт, типичная структура которого представлена на Рисунке 3.

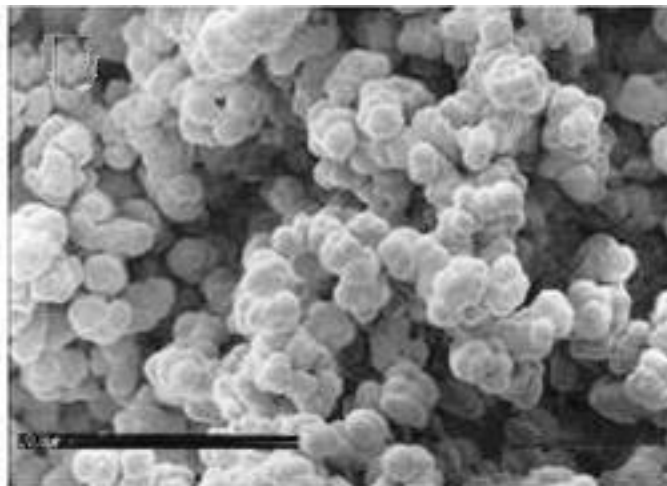


Рисунок 3. Микрофотография (СЭМ) макропористого полимерного монолита, полученного методом радикальной полимеризации в условиях термоинициирования [17].

С помощью термоинициированной полимеризации получено большое число пористых монолитов со средним размером пор от десятков нанометров до сотен микрон и величинами удельных площадей поверхности от единиц до сотен $\text{м}^2/\text{г}$ [9]. К недостаткам метода следует отнести, в первую очередь, ограниченный выбор порообразующих агентов, поскольку легколетучие вещества будут испаряться при нагревании, необходимом для инициирования процесса полимеризации. Кроме того, для получения больших монолитных полимерных образцов с однородной пористой структурой необходимо решить проблему равномерного прогрева полимеризующейся композиции по всему объёму.

1.2.1.3 Получение пористых полимеров при фотоинициированной полимеризации

Метод фотоинициирования применительно к получению пористых монолитов впервые был использован около 20 лет назад [18] и в настоящее время динамично развивается [19, 20, 21, 22, 23]. Это связано с рядом преимуществ, которые характерны для полимеризации под действием излучения (УФ- или видимого диапазона), а именно - укороченное время синтеза полимера и возможность проведения процесса в широком интервале

температур (выше или ниже нуля, а также комнатной температуре). В отличие от термоинициирования это позволяет использовать этанол, тетрагидрофуран, ацетонитрил, хлороформ, этилацетат, гексан и многие другие летучие (с низкой температурой кипения) органические жидкости в качестве порообразующих агентов при получении пористых монолитов. Подробное обсуждение особенностей инициирования радикальной полимеризации с помощью ультрафиолета и видимого света приведено в разделе 1.3.

1.2.1.4 Получение пористых полимеров при радиационной полимеризации

Пористые полимерные монолиты можно получать полимеризацией в форме с использованием ионизирующего излучения [7, 24, 25]. Такой подход встречается реже, чем два других метода, описанных выше, однако имеет некоторые преимущества. Среди них главным является генерирование радикалов непосредственно из мономеров без добавления любого инициатора. При облучении в органическом растворителе свободные радикалы образуются в системе одновременно по всему объёму, следовательно и инициирование полимеризации происходит равномерно по всей системе. Типичная структура пористого полимера, полученного под действием ионизирующего излучения представлена на Рисунке 4.

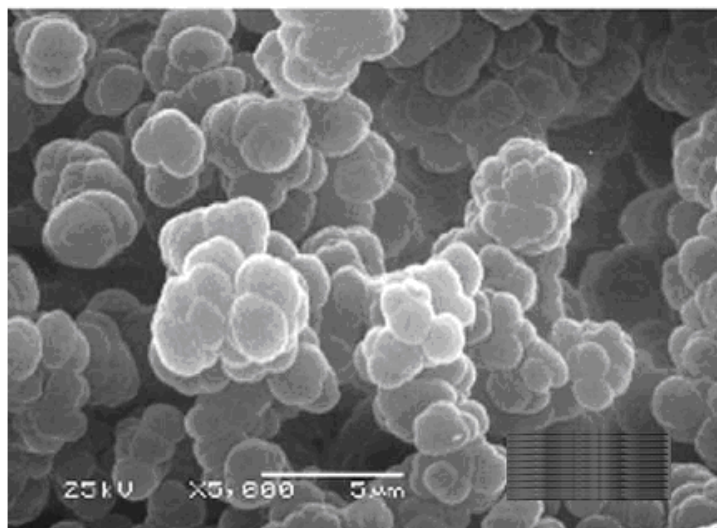


Рисунок 4. Микрофотография (СЭМ) макропористого полимерного монолита, полученного методом радикальной полимеризации композиции из 30 об.% диметакрилата диэтиленгликоля с добавкой 70 об.% изопропанола под действием ионизирующего излучения [25].

Вариации мощности дозы позволяют контролировать конечную структуру пор. Увеличение дозы, при постоянстве других параметров, приводит к увеличению скорости образования свободных радикалов, ускорения полимеризации и сшивки. Следовательно разделение фаз происходит на более ранней стадии, что приводит к формированию бóльших ядер и бóльших пор. Как правило общая доза варьируется от 1 до 50 кГр.

В тоже время влияние температуры на процесс полимеризации, инициированной ионизирующим излучением, отличается от эффектов, характерных для термо- или фотоинициированной полимеризации. Было установлено, что кинетика процесса на начальных стадиях не зависит напрямую от этого температуры. Тем не менее, при повышенной температуре ядра образующейся полимерной фазы набухают (за счет проникновения мономера) интенсивнее, образуя более крупные микроглобулы.

Синтез пористых полимерных монолитов с использованием ионизирующего излучения не получил широкого распространения. В основном это связано с рядом недостатков, присущих данному методу, а именно: 1) источники ионизирующего излучения труднодоступны, 2) необходимость соблюдения

жёстких требований безопасности при проведении работ, 3) ограничения, связанные с выбором компонентов полимеризационной смеси (поскольку каждый компонент смеси, в том числе и порообразующие агенты, по-разному взаимодействуют с ионизирующим излучением, это оказывает влияние на кинетику полимеризационных процессов и сопоставление результатов для разных композиций представляется затруднительным).

1.2.1.5 Радикальная полимеризация в высококонцентрированных эмульсиях

Метод основан на полимеризации по радикальному механизму высококонцентрированных эмульсий, или ВКЭ, (англ. High Internal Phase Emulsions – HIPEs), известных на протяжении нескольких десятилетий [26]. Получение макропористых монолитов осуществляют в системе вода-масло с использованием водорастворимого инициатора и маслорастворимых мономеров и поверхностно-активные веществ [27, 28] при повышенной температуре и интенсивном перемешивании. Непосредственно получение пористых монолитов проводят в три этапа [17]. На первом этапе осуществляют диспергирование компонентов до образования стабильной эмульсии типа HIPEs, в которой водная фаза в виде капель равномерно распределена в органической, или «масло-фазе». Содержание внутренней (водной) фазы в таких эмульсиях должно быть не менее 74% по объёму. Необходимо отметить, что жидкости в таких эмульсиях термодинамически не смешиваются, поэтому во избежание распада или инверсии HIPEs требуется тщательный выбор поверхностно-активного вещества. На втором этапе проводят полимеризацию композиции – эмульсионный темплатный синтез с образованием polyHIPEs. При этом процесс полимеризации мономеров происходит всегда во внешней фазе, то есть на каплях воды, которые играют роль шаблона. В процессе полимеризации под воздействием капиллярных сил водные капли деформируются и на их поверхности образуются многочисленные отверстия. Эти отверстия называют «порами сообщенности», тогда как полости, занимаемые водными каплями, формируют другой тип пор – так называемые

«пустоты». На третьем, завершающем этапе путём испарения или экстракции производят удаление дисперсной внутренней фазы из polyНІРЕs. В результате формируется пористый полимерный монолитный продукт, типичная структура которого представлена на Рисунке 5.

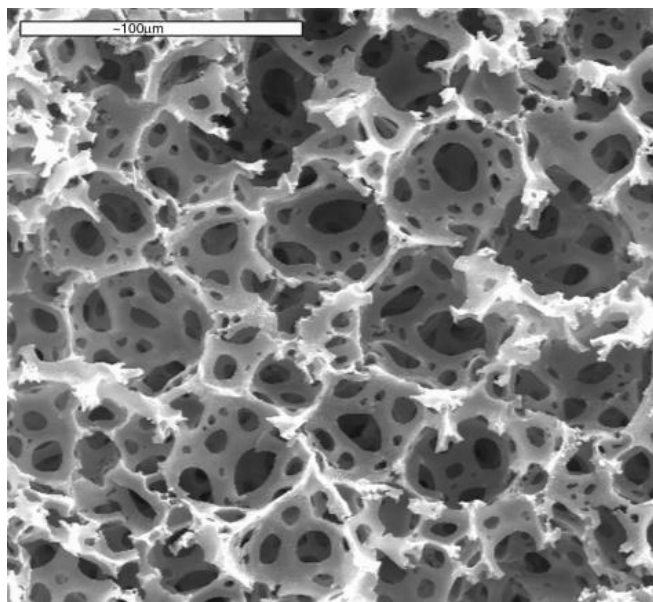


Рисунок 5. Микрофотография (СЭМ) макропористого полимерного монолита, полученного методом радикальной полимеризации в эмульсии [29].

Для образующихся polyНІРЕs характерен ряд особенностей: 1) имеется два вида пор - «поры сообщенности» (0.5-10 мкм) и «пустоты» (5-100 мкм), 2) высокая степень взаимосвязанности пор (за счёт наличия «пор сообщенности»), 3) пористость может достигать 99%, а плотность полимерного материала находится в пределах 0.1-0.3 г/см³. Благодаря таким морфологическим особенностям материалы из polyНІРЕs обладают высокой пропускной способностью, прекрасно адсорбируют и удерживают жидкости. Такие материалы перспективны для изготовления изделий медицинского назначения, например, в генной инженерии и для формирования живых тканей [30]. Функционализированные polyНІРЕs показали высокую эффективность при использовании в реакциях кросс-сочетания Suzuki в стационарном и особенно проточном режимах (реагенты на полимерных носителях) [31].

1.2.1.6 Радикальная полимеризация криогелей

Суть данного метода сводится к получению макропористых криогелей с использованием криотропного гелеобразования. Для формирования макропористых полимерных криогелей могут быть использованы практически любые исходные соединения, способные к гелеобразованию при температурах ниже нуля градусов Цельсия. При этом необходимым условием порообразования является кристаллизация растворителя. Наибольшее распространение получили подходы, когда криогели синтезируют в водных средах, то есть в качестве порообразующих агентов выступают кристаллы льда. Схематически процесс формирования такого материала представлена на Рисунке 6.

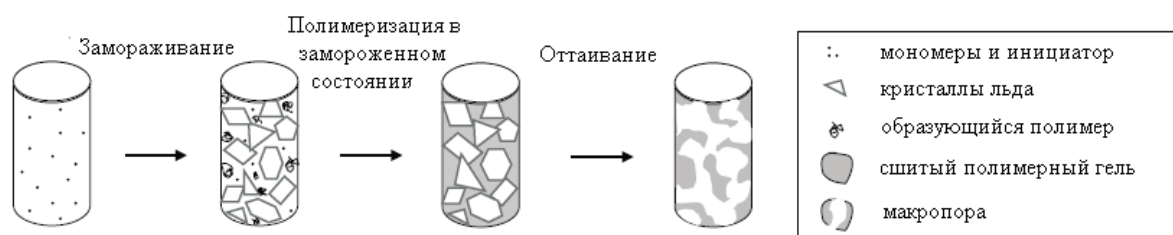


Рисунок 6. Схема образования макропористых монолитов из криогелей [32].

В результате получается пористый образец, типичная структура которого представлена на Рисунке 7.

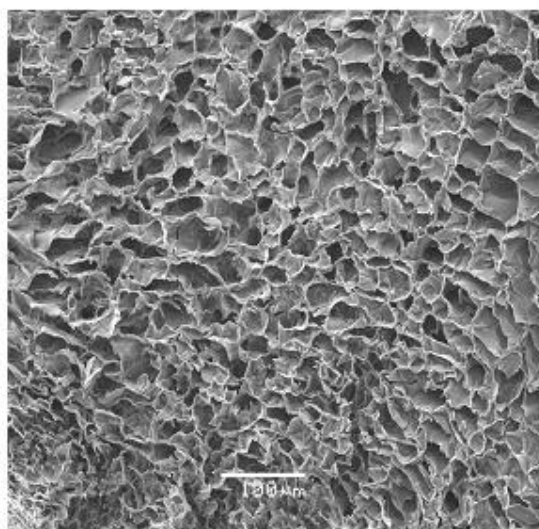


Рисунок 7. Микрофотография (СЭМ) макропористого криогеля [33].

Все способы получения криогелей можно разделить на два вида: 1) сшивка готовых полимеров (обычно поливинилового спирта) в водной среде [34, 35], 2) (со)полимеризация мономеров в водной среде [32, 36]. В последнем случае наибольшее распространение получили акриламид [32], N-изопропилакриламид [37], диметилакриламид [38], N-винилкапролактан [39], гидроксиэтилметакрилат [33]. В качестве сшивающих агентов, как правило, используют полиэтиленгликоль диметакрилат и метилен-бис-акриламид, а для инициирования применяют водорастворимую окислительно-восстановительную систему пероксидисульфат аммония – N,N,N,N,-тетраметилэтилендиамин [32].

Среди немногих факторов, препятствующих более энергичному развитию метода полимеризации криогелей, в первую очередь следует выделить ограниченный выбор исходных компонентов, пригодных для осуществления такого метода.

1.2.2 Поликонденсация как метод получения пористых полимеров

В то время, как подавляющее большинство пористых монолитов получают по реакции свободно-радикальной полимеризации, использование в этих целях метода поликонденсации предложено и осуществлено сравнительно недавно – в начале 21-го века [40]. В отличие от радикальной полимеризации при осуществлении процесса поликонденсации полимерная цепь формируется медленно. При этом одновременно реагируют все (или почти все) мономерные молекулы, так что по мере протекания реакции происходит наращивание длины полимерных цепей с одновременным уменьшением их концентрации. Следует отметить, что реакции поликонденсации не чувствительны к кислороду и не нуждаются в тщательном удалении воздуха – необходимой стадии при проведении свободнорадикальных процессов.

С помощью термоиницированной поликонденсации в присутствии подходящего порообразующего агента получают однородную непрерывную монолитную структуру, имеющую каркас субмикронного размера со сквозными

порами размером порядка микрометра (скелетообразная морфология, Рисунок 8).

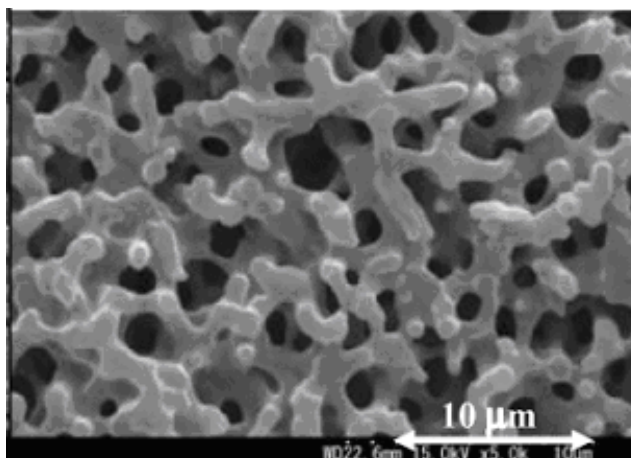


Рисунок 8. Микрофотография (СЭМ) макропористого полимерного монолита, полученного методом поликонденсации [41].

При получении макропористых полимерных монолитов методом поликонденсации в качестве мономеров наиболее часто используются эпоксины (диглицидиловые эфиры бутандиола, бисфенола-А; трис(2,3-эпоксипропил)изоцианурат) и диамины (этилендиамин, 1,6-диаминогексан, 4-[(4-аминоциклогексил)метил]циклогексиламин, транс-1,2-циклогександиамин) [9]. Порообразующими агентами могут быть полиэтиленгликоли (ПЭГ) – ПЭГ-200, ПЭГ-300, ПЭГ-1000, а также биоразлагаемое масло [42].

Так, группа Nosoуа получила ряд пористых полимерных монолитов посредством поликонденсации диглицидилового эфира бисфенола А и 4,4'-метилден-бис-циклогексиламина, растворенных в низкомолекулярных полиэтиленгликолях (ПЭГ-200, ПЭГ-300) [41]. Процесс проводили при температурах 80-160 °С в течении 4 ч. Удельная площадь поверхности полученных монолитов составила не более 10 м²/г.

1.2.3 Полимеризация с раскрытием цикла

Процесс полимеризации с раскрытием цикла был описан в середине 50-х годов прошлого века и быстро получил распространение в органической химии

[43, 44]. Для формирования пористых структур этот метод метатезисной полимеризации стал применяться относительно недавно – первые работы опубликованы в 2000 году [45, 46]. В них Sinner и Buchmeiser для получения пористого монолита использовали (Рисунок 9) производные норборнена (мономеры), экзо,эндо-1,4,4а,5,8,8а-гексагидро-1,4,5,8-экзо,эндо-диметанафталин (сшивающий агент), рутениевый комплекс (катализатор), а в роли порообразующего агента выступала смесь «плохого» (изопропанол) и «хорошего» (толуол, дихлорэтан, дихлорметан) растворителей. Для того, чтобы формирующийся пористый монолит не отделялся от стеклянной стенки реактора (капилляра) её заранее обработали нонборн-2-ен-5-илтрихлорсиланом (Рисунок 9).

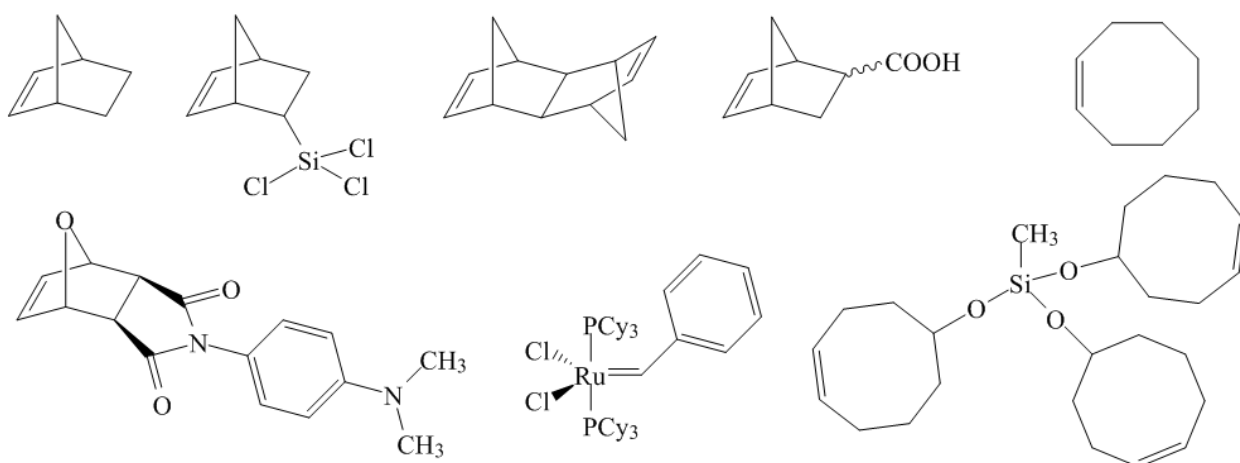


Рисунок 9. Примеры мономеров, а также рутениевого катализатора, используемых для полимеризации с раскрытием цикла для синтеза пористых монолитов.

Характерная структура пористого материала, полученного методом полимеризации с раскрытием цикла, представлена на Рисунке 10. Было показано, что на процессы порообразования влияют те же факторы, что и при полимеризации другими способами: природа и доля сшивающего агента и мономера, природа и состав смеси порообразующих агентов, концентрация инициатора, а также температура.

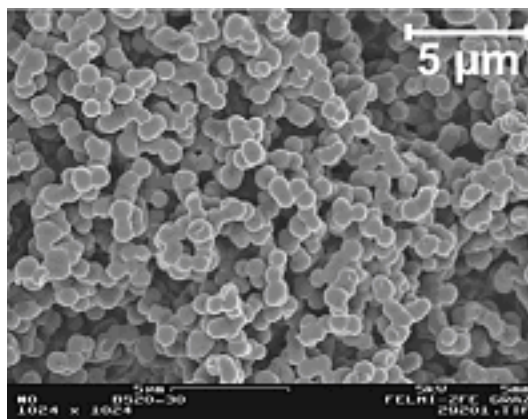


Рисунок 10. Микрофотография (СЭМ) макропористого полимерного монолита, полученного методом полимеризации с раскрытием цикла [47].

В дальнейшем указанная процедура получения пористых монолитов была распространена и на другие циклические мономеры [48, 49]. Так, сополимеризацией цис-циклооктена с сшивающим агентом трис(циклоокт-4-ен-1-илокси)метилсилан был получен пористый монолит с хорошо развитой микроглобулярной структурой и показана его эффективность для разделения белков [47].

Важным преимуществом данного метода является живой характер полимеризации, что, среди прочего, облегчает процесс постфункционализации. Эта процедура довольно проста и состоит в следующем. Металлическую трубку (реактор) с фиттингами на концах, в которой содержится полученный пористый монолит, прикрепляют к насосу и прокачивают растворитель, чтобы удалить все жидкое содержимое из пор. Затем поры заполняют раствором функционализирующего мономера и при повышенной температуре проводят привитую полимеризацию. Прививка была продемонстрирована с использованием различных функционализированных норборненов [45].

1.2.4 Получение пористого полимера воздействием на готовый полимер

В отличие от предыдущих подходов в данном случае исходными материалами выступают не полимеризующиеся композиции, а готовый полимер с порообразующим агентом. Наиболее распространённая вариация такого

подхода состоит в следующем. Сначала исходный полимер растворяют в «хорошем» растворителе. Далее в полученный раствор полимера вводят «плохой» растворитель, что приводит к осаждению полимера с образованием пористой структуры. Также возможен вариант, когда осаждение полимера проводят посредством изменения температуры раствора: полимер растворяют при повышенной температуре, а затем ее постепенно снижают. При этом в определённый момент растворимость полимера снижается настолько, что происходит его осаждение с образованием пористой структуры. Здесь сразу проявляется одно из существенных ограничений описанных вариаций – необходимость использования растворимых полимеров. Поэтому использование сшитых полимеров в рамках данного подхода исключено.

Так, на примере систем, содержащих различные полиамиды и бензиловый спирт, показана возможность формирования макропористых монолитов за счёт различной растворимости этих полимеров в спирте. Понижение температуры растворов полиамидов приводило к пористым полимерам, со средними размерами пор от 0.5 до 45 мкм и величинами удельных площадей поверхности от 1 до 57 м²/г [50]. Характерная структура пористого материала, полученного в данной работе, представлена на Рисунке 11. Авторами [51] было установлено, что на морфологию образующейся пористой структуры в первую очередь влияют скорость охлаждения и концентрация полимера в растворе.

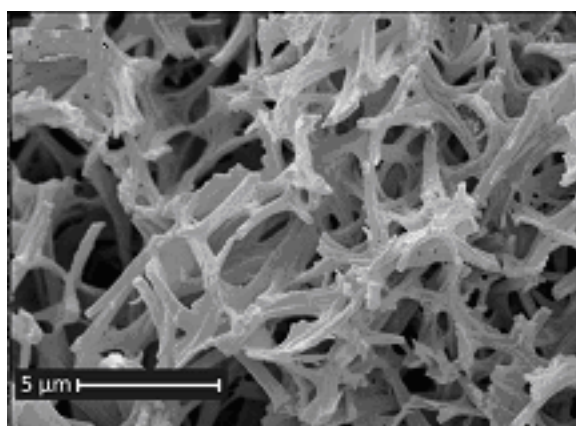


Рисунок 11. Микрофотография (СЭМ) макропористого полимерного монолита из полиамида, полученного путём воздействия на готовый полимер [50].

Вторым ограничением описанных выше методов является необходимость использования токсичных органических жидкостей для растворения исходных полимеров. В рамках концепции «зелёной химии» зарождаются и интенсивно развиваются подходы, которые не требуют использования органических растворителей. Согласно одному из таких подходов получение пористых материалов проводится посредством воздействия на готовый полимер сверхкритических жидкостей, например, сверхкритического CO₂. В работах [52, 53] было продемонстрировано использование сверхкритического CO₂ для получения пористых материалов из таких полимеров как полиметилметакрилат, полистирол, поликарбонат на основе бисфенола А (марка «Макролон»). В зависимости от природы использованного полимера, а также времени воздействия и давления диоксида углерода удавалось получать монолиты со средним размером пор от 3 до 300 мкм.

1.3. Особенности фотополимеризации как метода получения пористых полимеров

Среди различных способов синтеза пористых полимеров, основанных на радикальных процессах, особый интерес представляет метод фотополимеризации (ФП), который позволяет совместить стадии полимеризации и формования полимерного изделия заданной геометрии проводить процесс в широком диапазоне температур и управлять полимеризацией изменением интенсивности светового потока.

В 1997 году была опубликована первая работа, описывающая процесс фотоинициируемой свободно-радикальной полимеризации для получения макропористых монолитов [18]. В цитируемой статье приведены результаты исследования условий синтеза сополимера глицидилметакрилата с триметилпропантриметакрилатом с использованием кварцевых колонок прозрачных к ультрафиолетовому (УФ) излучению.

Метод УФ инициирования имеет ряд преимуществ, о которых уже говорилось выше а именно, значительное ускорение синтеза и возможность использования в качестве порообразующих агентов низкокипящих

растворителей. Однако использование УФ-излучения имеет и ряд ограничений: 1) проведение синтеза полимера только в небольших объемах (тонкие слои, капилляры), поскольку сама полимерная матрица частично или полностью поглощает УФ излучение; 2) необходимость использования элементов форм, прозрачных в УФ диапазоне спектра.

1.3.1 Инициирование полимеризации под действием видимого света

В отличие от других исследований, посвященных в основном ФП под действием УФ-излучения, в работе [54] для получения пористых полимеров предлагается использовать метод ФП под действием видимого света. В качестве иницирующей системы выступает смесь замещённого о-хинона с амином. Кроме того, имеется ряд работ [55, 56], где фотополимеризацию проводили с использованием инициаторов хинонового ряда (9,10-фенантренхинон, камфорхинон), чувствительных к видимому диапазону длин волн. Поскольку для иницирования используется полихроматическое излучение видимого диапазона указанный метод лишён ограничений, описанных выше для УФ-иницирования, и позволяет получать пористые полимеры заданной геометрии довольно большой толщины.

1.3.2 Инициирование с помощью системы хинон-амин

Фотоиницирование радикальной полимеризации бинарной системой карбонилсодержащее соединение – донор водорода (ДН) осуществляется благодаря способности диарилкетонов и о-хинонов к фотовосстановлению. о-Бензохиноны в видимой части спектра имеют две полосы поглощения в области 400 и 600 нм, относящиеся к электронным переходам карбонильных групп [57]. Известно, что данные полосы поглощения о-бензохинонов являются активными в реакции фотовосстановления в присутствии аминов [58] и при фотоиницировании радикальной полимеризации [57]. Механизм ФП, инициируемой системой о-бензохинон – амин, описывается общей схемой ФП виниловых мономеров в присутствии бинарных инициаторов: карбонилсодержащее соединение Q – ДН (Схема 1) [59].



Схема 1.

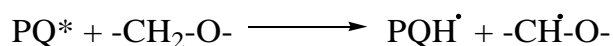
Согласно данной схеме при фотовозбуждении молекулы о-бензохинона происходит, в конечном итоге, ее переход в низшее возбужденное триплетное состояние. Далее ее взаимодействие с молекулой амина приводит к последовательному образованию триплетных ион-радикальной и радикальной пар [60]. В результате распада радикальной пары и выхода радикалов QH• и D• из “клетки” растворителя происходит образование в системе продуктов их рекомбинации – фенолэфиров [61]. Радикалы QH• вступают в реакцию диспропорционирования, давая пирокатехин и хинон [62], а аминильный радикал D• инициирует радикальную полимеризацию. Соответственно, радикалы QH• и D• могут присоединяться к макрорадикалу и обрывать цепь полимеризации. Таким образом, в результате реакции фотовосстановления из хинона образуются потенциальные ингибиторы, а из амина – инициаторы радикальной полимеризации. В работе [58] сообщается, что в случае метакриловых мономеров (например, метилметакрилат), показывающих гель-эффект при относительно высоких степенях конверсии, инициирующая система хинон-амин малоэффективна. Авторы это связывают с тем, что до наступления гель-эффекта и перехода реакции обрыва в диффузионно-контролируемую область все радикалы роста успевают прореагировать с ингибиторами и полимеризация останавливается при конверсиях мономеры, не превышающих 10 – 12%. В то же время предполагается, что система о-бензохинон – амин должна быть эффективнее при использовании мономеров, у которых гель-

эффект начинается на более ранней стадии полимеризации, например, олигоэфир(мет)акрилатов [63, 64] и доказывают своё предположение. Таким образом фотоиницирующая система хинон-амин является уникальной в своём роде, поскольку позволяет проводить радикальную полимеризацию виниловых мономеров под действием излучения видимого диапазона. Такие системы являются крайне эффективными при отверждении олигоэфирметакрилатов, в частности МДФ-2. Однако широкому применению иницирующей системы хинон-амин при проведении процессов полимеризации препятствует появление (при продолжительном нахождении полимера в темноте) полосы поглощения продуктов фотовосстановления о-хинона в области ~400 нм. При этом полимер приобретает желтоватый оттенок, что критично для некоторых изделий, например, для оптических элементов. Описанная выше особенность не играет роли в случае использования системы хинон-амин для иницирования полимеризации при формировании пористых полимеров. Эти материалы оптически непрозрачны, кроме того, большая часть продуктов реакции иницирующей системы удаляется при промывке полученного пористого полимера в аппарате Сокслета.

1.3.3 Иницирование с использованием 9,10-фенантренхинона

В основе фотоиницирования радикальной полимеризации в присутствии 9,10-фенантренхинона (PQ) лежит реакция его фотовосстановления. Область спектральной чувствительности систем на основе PQ определяется положением полос поглощения хинона. В видимой части спектра растворов PQ имеются две полосы $\lambda_{\max}=410$ и 510 нм, соответствующие $S(\pi \rightarrow \pi^*)$ и $S(n \rightarrow \pi^*)$ электронным переходам карбонильных групп. При облучении видимым светом молекула PQ переходит в фотовозбужденное низшее триплетное состояние, в котором способна отрывать атом водорода от молекулы донора водорода. Эффективными донорами водорода могут выступать не только амины, как это было показано выше, но также спирты, альдегиды и эфиры, содержащие α -атом водорода. В качестве таковых могут выступать и эфиры акриловой и

метакриловой кислот. В этом случае реакция идет с отрывом атома водорода от атома углерода, находящегося в α -положении по отношению к гетероатому:



В работе [56] на примере широкого ряда диметакрилатов полиэтиленгликолей было показано, что во всех случаях реакция фотовосстановления PQ описывается кинетическим уравнением первого порядка и при увеличении числа $-CH_2-$ групп в олигомерных блоках молекул диметакрилатов последовательно возрастает константа скорости фотовосстановления PQ.

Таким образом, если фотовосстановление PQ происходит в среде олигомера или мономера, полимеризующегося по радикальному механизму, то донором водорода может быть сам олигомер или мономер, при этом фотовосстановление PQ сопровождается генерацией свободных радикалов, и, соответственно, скорость фотовосстановления PQ будет пропорциональна скорости инициирования реакции полимеризации.

1.4. Влияние состава композиций и условий синтеза пористых полимерных монолитов на их строение и свойства

Исследованию влияния условий синтеза на процессы формирования пористых полимерных структур посвящено большое количество работ [13, 65, 66, 67]. Исходя из этих публикаций можно заключить, что на структуру образующегося пористого полимерного материала наибольшее влияние оказывает ряд факторов, а именно: природа и концентрация компонентов исходной композиции (порообразующих веществ, мономеров, олигомеров), температура проведения процесса, а также скорость и время полимеризации. Определение влияния каждого из факторов изолированно друг от друга, а тем более теоретическое описание наблюдаемых эффектов является крайне сложной задачей. Так, изменение температуры порообразования в условиях термоинициированной полимеризации оказывает влияние на несколько факторов, определяющих процессы

формирования пористой структуры. С одной стороны, с увеличением температуры, как правило, увеличивается скорость полимеризации, увеличивается число зародышей [67]. С другой стороны, повышение температуры приводит к изменению термодинамического состояния системы и совместимость компонентов, как правило, возрастает. Это приводит к фазовому разделению на более поздних этапах полимеризации [13]. Поэтому в большинстве работ рассматривают влияние какого-либо одного фактора, учитывая совокупность других.

1.4.1 Влияние природы и концентрации порообразующих добавок на строение и свойства пористых полимерных монолитов

Все порообразующие агенты, которые применяются в настоящее время для создания пористых структур, можно разделить [68, 69] на три типа: 1) «хорошие» растворители, которые сольватируют полимерные цепи; 2) «плохие» растворители или осадители, которые практически не взаимодействуют с полимерными цепями; 3) несовместимые с полимером вещества (полимеры, суперкритические жидкости, гранулы и частицы [53, 70, 71, 72, 73]).

В случае использования порообразующих агентов третьего типа очевидно, что пористая структура будет зависеть от количества и размеров используемого твердого темплата (за исключением случая использования сверхкритических жидкостей, где установлены иные закономерности).

Формирование пористой структуры при использовании «хороших» и «плохих растворителей» можно описать с помощью нескольких подходов [74, 75], среди которых наибольшее распространение получила теория Гильдебранда и Хансена (Hildebrand и Hansen) [75]. По предложению авторов каждому веществу соответствует определённый параметр растворимости, обозначаемый буквой δ , а количественная оценка взаимодействия жидкости и полимера осуществляется с использованием этого параметра. При этом параметр растворимости определяется как корень квадратный из плотности энергии когезии, равной отношению энергии, необходимой для полного испарения вещества к мольному объему этого вещества. Величина δ определяется с учетом

вкладов атомных δ_D , полярных δ_p и водородных δ_H взаимодействий, значения которых индивидуальны для конкретного соединения. На практике величины δ для веществ, испаряющихся без разложения, находят из величин энергии полного испарения и мольного объема вещества. Поэтому параметры растворимостей многих соединений определены и являются табличными значениями [76]. Параметр растворимости полимера нельзя измерить непосредственно, поскольку в большинстве случаев полимеры не испаряются без разложения. Тогда для линейных полимеров эту величину можно определить косвенно – по величине параметра растворимости того растворителя, с которым полимер смешивается в любых отношениях без теплового эффекта и изменения объема (и, соответственно, без химической реакции между полимером и растворителем). Поскольку сетчатые полимеры нерастворимы и не испаряются без разложения, оценка величин параметра их растворимости является более трудной задачей. Её решение можно провести двумя путями – расчётным и практическим. Среди теоретических наибольшее распространение получили методы расчёта по Смоллу [77], по Ван-Кревелену [77] и по Аскадскому [78, 79, 80, 81]. Все эти методы основаны на использовании табулированного значения вклада структурного фрагмента молекулы в величину параметра растворимости вещества. На практике наиболее применим описанный в литературе [81, 82, 83] метод. Он предполагает проведение измерений равновесной степени набухания полимеров (α) в широком ряду растворителей с известными величинами δ . Затем проводят построение зависимости α от величины δ жидкостей, в которых проводились измерения. Эта зависимость имеет экстремальный характер. За параметр растворимости полимера принимают то значение δ , которое соответствует максимуму полученной кривой. С помощью этого метода авторами [84] были найдены значения δ для слабо сшитого сополимера моно- и диметакрилата этиленгликоля.

Согласно описанному выше подходу размер и количество пор (и полимерных неоднородностей) в формирующемся образце зависит от степени взаимодействия между полимером, составляющим основу пористого материала

и растворителем (порообразующим агентом). В качестве меры степени взаимодействия между полимером и растворителем используется величина $|\Delta\delta|$, равная абсолютной величине разности параметров растворимости полимера ($\delta_{\text{пол.}}$) и растворителя ($\delta_{\text{раств.}}$). То есть $|\Delta\delta| = |\delta_{\text{пол.}} - \delta_{\text{раств.}}|$. Очевидно, что чем меньше абсолютное значение разности параметров растворимости $|\Delta\delta|$ для полимера и растворителя, то есть чем ближе значения параметров растворимости веществ, тем больше их термодинамическое сродство. Для предсказания растворимости полимера в том или ином органическом растворителе (жидкости) часто оказывается достаточным совпадение параметров растворимости полимера и органической жидкости с точностью до ± 1.5 (кал/см³)^{0.5} [80], или ~ 3 МПа^{1/2}. Экспериментально было установлено, что если расхождение превышает эту величину, то растворимости, как правило, не наблюдается. Тогда в нестрогом виде критерий растворимости можно записать $|\Delta\delta| \leq 3$ МПа^{1/2}. Однако необходимо отметить, что растворение сетчатых полимеров (например, поли(ди(мет)акрилатов)) не будет происходить даже при соблюдении этого правила. В этих условиях сетчатый полимер лишь набухнет. Тем не менее величину $|\Delta\delta|$ можно использовать для качественного объяснения поровых характеристик получаемых полимеров, что продемонстрировано в работах [85].

Эффект смещения распределения пор по размеру область бóльших значений при добавлении «плохого» растворителя объясняется тем, что разделение фаз происходит на более ранних стадиях полимеризации (по сравнению со случаем, когда используют термодинамически «хороший» растворитель), где процесс фазового разделения доминирует над процессом сшивки [66]. Поскольку мономерам термодинамически выгоднее находиться в фазе, состоящей из близкого по строению полимера, чем в «плохом» растворителе, в ходе отверждения происходит насыщение образующейся полимерной фазы мономерами из жидкой фазы. В результате этого процесса локальная концентрация мономеров в набухших ядрах геля выше, чем в окружающем растворе и реакция полимеризации протекает в основном в этих набухших ядрах, а не в растворе. При этом новые образующиеся в растворе

зародыши могут быть адсорбированы большими полимерными конгломератами (неоднородностями), сформированными ранее путём слияния многих ядер, что влечёт дальнейшее увеличение их размеров. В целом в системе, содержащей «плохой» растворитель по сравнению с «хорошим», образуются полимерные неоднородности большего размера и, следовательно, пустоты между ними (поры) больше. По мере «улучшения» качества растворителя «хороший» растворитель начинает конкурировать с ядрами за мономер, локальная концентрация мономера в ядрах становится ниже, а сами конгломераты имеют меньший размер. В результате, пористые полимеры, образованные с использованием сильно сольватирующих («хороших») растворителей имеют меньшие поры.

Иным словами. Если рассмотреть серию композиций, содержащих один олигомер и разные растворители, то в ходе отверждения таких композиций при повышении термодинамического качества растворителя получим серию полимеров, в которых последовательно будет уменьшаться размер пор и возрастать величина удельной площади поверхности. Суть наблюдаемого эффекта состоит в том, что повышение термодинамического качества растворителя (высокое сродство полимера и растворителя), входящего в композицию, приводит к увеличению времени, по достижении которого в ходе полимеризации происходит разделение фаз. В противоположность этому, понижение термодинамического качества растворителя в полимеризующейся системе приводит к разделению фаз на более ранних этапах. В этом случае образующаяся новая фаза (гель) за счет лучшей термодинамической совместимости полимера с мономером (по сравнению с термодинамически «плохим» порообразующим растворителем) набухает за счет избирательного проникновения мономера в растущие зародыши полимера (гель). Такой ход полимеризации приводит к увеличению размеров полимерных неоднородностей и, как следствие, к смещению распределения пор по размеру в сторону области макропор. В то же время, площадь удельной поверхности связана с размером пор (размером микрон неоднородностей) в пористом полимере. Увеличение площади удельной поверхности является результатом уменьшения размера пор

(за счет уменьшения размеров микро-неоднородностей), полученных во время фазового разделения. Очевидно, что это связано с увеличением термодинамического сродства порообразующего растворителя к образующемуся полимеру.

Отмечается, что для формирования макропористых полимерных продуктов необходимо, чтобы разность параметров растворимости полимеров (или мономеров, если неизвестна величина δ полимера) и порообразующих растворителей существенно отличалась от нуля (около $3 \text{ МПа}^{1/2}$), т.е. имело место образование термодинамически неоднородной среды. В противном случае, разделение фаз будет происходить на поздних этапах синтеза с образованием непористого материала [86]. Таким образом растворители можно условно разделить на «хорошие» ($|\Delta\delta| \leq 3 \text{ МПа}^{1/2}$) и «плохие» ($|\Delta\delta| > 3 \text{ МПа}^{1/2}$).

В работе [66] описано влияние термодинамического качества порообразующего агента на свойства пористых полимеров, полученных на основе глицидилметакрилата с диметакрилатом этиленгликля с добавками смеси циклогексанол-додеканол в различных соотношениях. Было показано, что с ростом содержания додеканола происходит образование полимеров с бóльшим размером пор. Так, максимум кривой распределения пор по размерам в монолитах, полученных при термополимеризации ($70 \text{ }^\circ\text{C}$), смещается в область меньших размеров пор от 2570 нм до 480, 260 и 150 нм для композиций, содержащих 15, 10, 5 и 0% по объему додеканола, соответственно. По мнению авторов причина этого в том, что в системе, содержащей большее количество додеканола, разделение фаз (нуклеация) происходит на более ранних стадиях по сравнению с системами, содержащими бóльшее количество циклогексанола, так как додеканол является более сильным осадителем поли(глицидилметакрилат-со-диметакрилат этиленгликоля), чем циклогексанол.

Показательной является работа [65], где изменение термодинамического качества растворителя происходит за счёт варьирования длины алкильной группы спирта. В качестве мономеров выступает смесь акриламида и N,N-метиленискариламида. Поскольку эти вещества являются кристаллическими, то для их растворения использовали добавку диметилсульфоксида, который, по

сути, также выступал в роли порообразующего агента наряду с добавкой спирта. Полимеризация в этом растворителе дает монолит с мелкими (менее 100 нм в диаметре) порами. Поэтому, были испытаны смеси диметилсульфоксида с другими растворителями, которые способствуют разделению ранней стадии полимера. Соединения, которые имеют длинные алкильные цепи, были использованы в качестве со-порообразователей, поскольку ранее была обнаружена их способность содействовать процессу разделения фаз в реакциях полимеризации, приводящих к образованию макропористых материалов. Результаты экспериментов с различными добавками алифатических спиртов, используемых в сочетании с диметилсульфоксидом приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Зависимость среднего размера пор в монолитах поли(акриламид-со-N,N-метиленбисакриламида) от числа атомов углерода в алкильной группе спирта, используемого в качестве со-порообразующего агента.

Число атомов углерода	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Средний размер пор, нм	92	138	149	231	343	615	774	997	763	527	437

Когда используются спирты с короткой цепью формируется большое количество кластерных микроглобул малой величины, поэтому средний размер пор остаётся небольшим. Тем не менее монолиты с размером пор в диапазоне порядка нескольких микрометров получаются из смесей, содержащих алифатические спирты с числом атомов углерода от 6 до 8, Такие порообразующие агенты задают термодинамические условия, благоприятные для формирования больших агрегированных микроглобул с дискретными кластерами. Дальнейшее увеличение длины алкильной группы в порообразующих спиртах приводит к уменьшению размера пор, поскольку полимерные кластеры упаковываются плотнее. Рисунок 12 наглядно показывает

сдвиги максимумов кривых распределения пор по размерам для монолитов, полученных в присутствии спиртов с увеличением длины алкильной цепи.

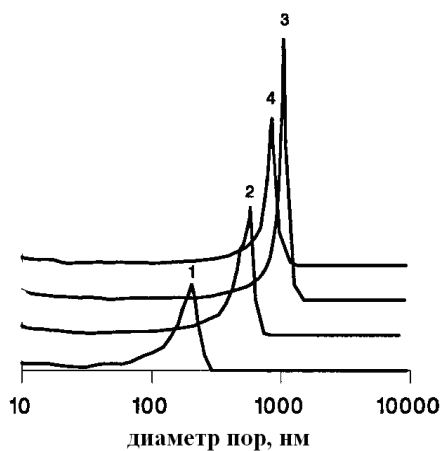


Рисунок 12. Дифференциальные кривые распределения размеров пор в монолитах поли(акриламид-со-N,N-метиленбисакриламида), полученных с использованием этанола (1), бутанола (2), гексанола (3), и додеканола (4) в качестве со-порообразующих агентов.

Эффект влияния длины алкильной цепи порообразующего спирта на пористую структуру авторы связывают с возможным одновременным уменьшением растворимости как мономеров, так и полимера в системах при переходе к высшим спиртам. При использовании порообразующих агентов с короткой длиной алкильной группы (например, метанол, этанол) полимерные цепи остаются растворенными в смеси в течение довольно длительного времени до начала разделения фаз. Поскольку полярность внутри полимерных ядер и в жидкой фазе относительно близка, мономеры практически не диффундируют в полимер, а полимеризуются преимущественно в растворе с образованием новых ядер, которые долгое время остаются индивидуализированы. В результате формируется полимер с макропористой структурой, состоящей из множества небольших микроглобул. В системе, содержащей высшие спирты, разница полярности порообразующего агента и полимера становится больше. Это приводит к уменьшению растворимости образующегося полимера и разделению фаз на более ранней стадии полимеризации. Отдельные ядра, набухшие в диметилсульфоксиде, в значительной степени «экстрагируют» мономеры из

окружающей жидкой полимеризующейся смеси, содержащей менее полярный спирт, поскольку мономеры стремятся попасть в более полярную среду в ядрах. Кроме того, увеличенные ядра могут сливаться с образующимися в жидкой фазе полимерными цепями, что приведёт к ещё большему размеру полимерных ядер. В результате происходит укрупнение как микроглобул, так и пор. По-видимому, дальнейшее увеличение длины алкильной группы спирта приводит к разделению фаз на ещё более ранних этапах с образованием очень большого числа мелких ядер. Эти ядра агрегируют, но не сливаются полностью. Формирующуюся морфологию полимера, представляющую собой кластеры очень малых микроглобул, часто называют морфологией «цветной капусты». По мнению авторов формирование морфологии такого типа может быть связано с уменьшением общей молярной концентрации спирта в системе и увеличение вязкости, что имеет место при использовании высших спиртов.

1.4.2. Влияние природы сшивающих агентов на строение и свойства пористых полимерных монолитов

В отличие от температуры и порообразующих растворителей, которые задают только структуру полученного пористого материала, а не его состав, концентрация и соотношение сшивающего агента с функционализирующим мономером, а также их природа оказывают влияние не только на пористую структуру, но и на свойства монолитов. На примере композиций, содержащих диметакрилат этиленгликоля и дивинилбензол, экспериментально установлено, что при более высоком содержании дивинилового мономера образуется более сшитый полимер уже на ранних стадиях процесса полимеризации и, следовательно, происходит к более раннее разделение фаз. Этот эффект похож на влияние «плохого» растворителя, когда при понижении термодинамического качества растворителя разделение фаз происходит на более ранних стадиях с образованием пористых полимеров с крупными порами и небольшими величинами удельных площадей поверхности. В случае увеличения концентрации сшивающего агента разделение фаз также происходит на более ранних стадиях, но наблюдается совершенно другая картина. Полимерные ядра

становятся более сшитыми, что отрицательно влияет на их набухание мономерами, поэтому ядра остаются относительно небольшими по размеру. Поскольку конечная пористая структура состоит из небольших полимерных глобул, размер пор также невелик. Поэтому использование композиций, содержащих большие количества сшивающего агента, имеет важное значение для получения монолитов с очень большой площадью поверхности [66]. Поскольку указанный подход к контролю пористой структуры сопровождается изменением состава полимера, он не может быть подходящим для получения монолитов с максимально возможным содержанием функционального моновинилового мономера и большой площадью поверхности.

Как и в ситуации с порообразующими веществами, число наиболее часто используемых сшивающих агентов ограничено (Рисунок 13). Одно из условий использования таких соединений – коммерческая доступность. Кроме того, существует определённый набор сочетаний сшивающего агента с функционализирующим мономером и в каждом конкретном случае в зависимости от желаемой пористой структуры и свойств монолита выбирается определённый состав композиции.

Так, дивинилбензол (1) традиционно используется вместе со стирольными мономерами [87]. Этиленгликольдиметакрилат (2) [88] и триметиленпропантриметакрилат (7) [89], как правило, применяется в композициях, содержащих (мет)акриловые мономеры. Сополимеризацией поли(этиленгликоль)диакрилата (3) с 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислотой получают материал, используемый в капиллярных колонках для катионообменной хроматографии [20]. В сочетании с гидрофобными мономерами используется 2-метил-1,8-октандиол диметакрилат (4) [90], а глицерин-1,3-диметакрилат (5) – с гидрофильными (мет)акриловыми мономерами [9]. При синтезе монолитов для капиллярной электрохроматографии и аффинной хроматографии применяют пентаэритритдиакрилатмоностеарат (6), который объединяет как сшивающие, так и гидрофобные функции [91]. Метилен-бис-акриламид (8), как правило, используется в сочетании с акриламидом [17].

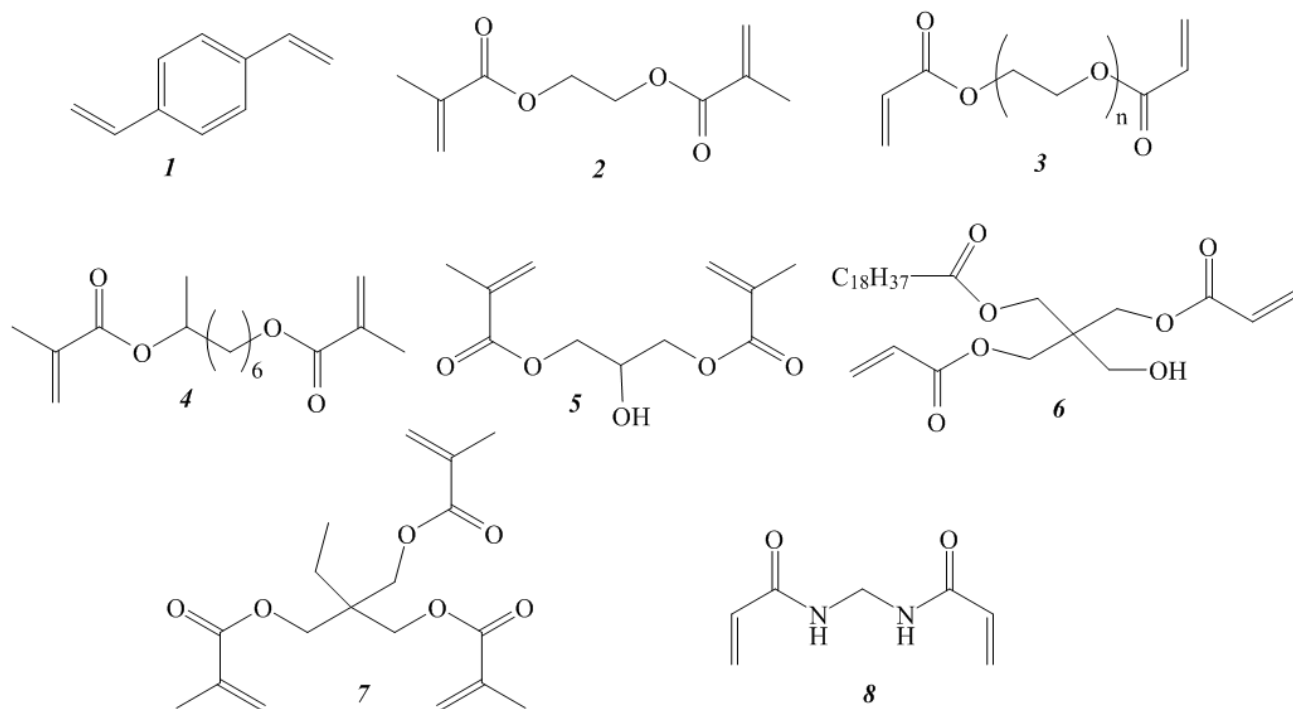


Рисунок 13. Примеры сшивающих агентов, используемых для получения пористых полимерных материалов: дивинилбензол (1); этиленгликольдиметакрилат (2); поли(этиленгликоль) диакрилат (3); 2-метил-1,8-октандиол диметакрилат (4); глицерин-1,3-диметакрилат (5); пентаэритритдиакрилатмоностеарат (6); триметиленпропан триметакрилат (7); метилен-бис-акриламид (8) [9].

Выбор сшивающего агента определяется не только желаемой структурой и свойствами пористого полимера. Часто первостепенную роль играет величина термодинамической совместимости сшивающего агента с компонентами полимеризационной смеси. Число работ, посвящённых данному аспекту, очень мало. В одной из них Окау изучал процессы формирования макропористых частиц на основе систем, состоящих из 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и этиленгликольдиметакрилата (ЭДМА), и толуола (порообразующий агент) в различных концентрациях. Экспериментально было установлено, что увеличение содержания ЭДМА до 20 мол.% приводит к увеличению общего объёма пор, а при дальнейшем увеличении концентрации сшивающего агента этот параметр уменьшался. Наблюдаемый эффект автор объясняет с позиции оценки термодинамического качества компонентов композиции. Как уже

указывалось в разделе 1.4.1 согласно теории Хансена [75] для хорошей сольватирующей способности растворителя необходимо, чтобы абсолютное значение разности параметров растворимости двух веществ (растворяемого и растворяющего) стремилось к нулю. Параметры растворимости ЭДМА, ГЭМА и соответствующих полимеров представлены в Таблице 2, из которой видно, что для ЭДМА и поли-ЭДМА толуол является хорошим растворителем, а для ГЭМА и поли-ГЭМА – плохим.

Таблица 2. Параметры растворимости гидроксипропилметакрилата, этиленгликольдиметакрилата, соответствующих полимеров, а также толуола. [84]

Вещество	ЭДМА	поли-ЭДМА	ГЭМА	поли-ГЭМА	толуол
δ , МПа ^{1/2}	18.2	19.2	23.3	29.7	18.2

При низкой концентрации ЭДМА он хорошо сольватируется толуолом и вместе с ним входит в состав системы, не сольватирующей сополимер ГЭМА-ЭДМА. Фактически это означает что, доля порообразующих веществ в реакционной смеси увеличивается. Вероятно, в этом случае фазовое разделение происходит по механизму χ -индуцированного синерезиса, то есть то есть за счёт несовместимости в полимеризационной системе.

При более высоких содержаниях ЭДМА изменяется состав сополимера, а степень сшивки увеличивается. Вероятно, это приводит к смене механизма фазового разделения, которое в этом случае происходит за счёт сильной сшивки (механизм ν -индуцированного синерезиса). Концентрацию ЭДМА 20 мол.%, когда получают полимеры с максимальным объёмом пор, можно принять за граничную точку между двумя концентрационными областями, где преимущественно осуществляются механизмы χ - или ν -индуцированного синерезиса. Таким образом, при выборе сшивающего агента необходимо учитывать термодинамическую совместимость всех компонентов исходной композиции, а также образующихся продуктов реакции.

1.4.3. Влияние природы функциональных мономеров на строение и свойства пористых полимерных монолитов

С целью получения макропористых полимеров с заданной пористой структурой и физико-химическими свойствами широко применяют процессы *in situ* сополимеризации и пост-синтетическое модифицирование. Количество мономеров, которые могут быть использованы для получения пористых монолитов, гораздо больше, чем в случае классической суспензионной полимеризации. Так, может быть использован практически любой тип мономеров, в том числе водорастворимые гидрофильные мономеры, которые не подходят для полимеризации в водных суспензиях. Это значительно увеличивает разнообразие химических свойств поверхности, которые могут быть получены *in situ*. Некоторые функциональные мономеры, получившие наибольшее распространение при синтезе пористых монолитов, представлены на Рисунок 14.

Широкий выбор мономеров различной природы позволяет получать полимеры со множеством вариаций химических свойств поверхности пор монолитов, а именно – гидрофильные (с 2-гидроксиэтилметакрилатом или акриламидом) [88], гидрофобные (с бутилметакрилатом или стиролом) [88, 92], ионогенные (с 2-акриламид-2-метил-1-пропансульфокислотой) [93], а также содержащие реакционноспособные группы (с глицидилметакрилатом и 2-винил-4,4-диметилазлактоном) [94, 95].

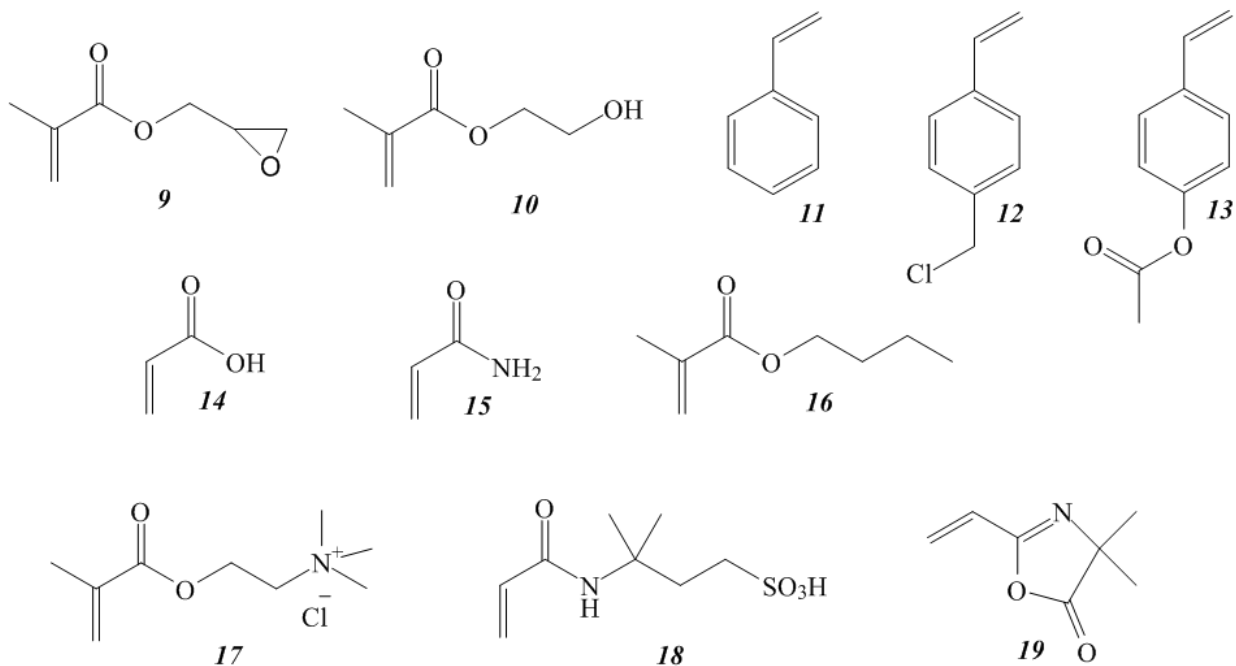


Рисунок 14. Некоторые функциональные мономеры, используемые для получения пористых полимерных материалов: глицидилметакрилат (9); 2-гидроксиэтилметакрилат (10); стирол (11); хлорметилстирол (12); ацетоксистирол (13); акриловая кислота (14); акриламид (15); бутилметакрилат (16); (метакрилокси)этилтриметил аммонийум хлорид (17); 2-акриламид-2-метил-1-пропансульфо кислота (18); 2-винил-4,4-диметилазлактон (19) [9].

Необходимо учитывать, что оптимальные условия полимеризации, найденные для конкретной композиции, не могут быть просто перенесены на другие композиции. Для каждой полимеризационной смеси необходимо проведение серии опытов для подбора оптимального состава. В процессе подбора функциональных мономеров для полимеризующейся композиции также, как и в случае сшивающих агентов (раздел 1.4.2), необходимо учитывать термодинамическую совместимость всех компонентов исходной композиции с применением теории Хансена и Гильдебранда, поскольку этот фактор оказывает прямое влияние на процессы фазового разделения и, как следствие, на образующуюся пористую структуру.

1.4.4 Влияние температуры полимеризации на строение и свойства пористых полимерных монолитов

Температура полимеризации является наиболее удобной переменной, позволяющей управлять распределением пор по размерам даже в рамках одного и того же состава реакционной смеси. Использование градиента температуры в ходе процесса полимеризации открывает пути к формированию монолитов с градиентом пористости. Поэтому исследованию влияния температуры на процессы получения пористых полимерных монолитов посвящено большое число исследований [65, 66, 67].

Поскольку образование пор непосредственно связано с кинетикой полимеризации и процессами фазового разделения, которые, в свою очередь, сильно зависят от температуры, её изменение оказывает очень сильное влияние на структуру и свойства формируемого пористого полимерного монолита. Это приводит к тому, что на основе полимеризующейся композиции одного и того же состава можно получать полимерные образцы с различной пористой структурой. Так, Svec и Frechet [13] на примере образцов, полученных методом термополимеризации глицидилметакрилата с диметакрилатом этиленгликоля в широком интервале температур, установили, что в большинстве случаев справедливо правило – повышение температуры приводит к уменьшению размера пор (Рисунок 15).

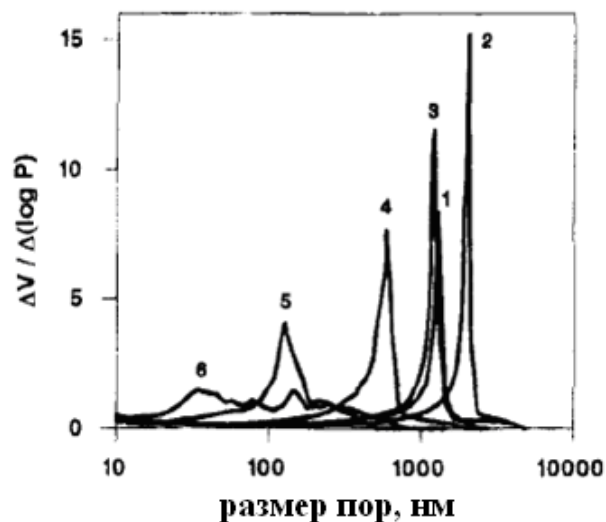


Рисунок 15. Дифференциальные кривые распределения размеров пор в полимерных стержнях на основе поли(глицидилметакрилат-со-этиленгликоль диметакрилат), полученных при температурах 55 (1), 60 (2), 65 (3), 70 (4), 80 (5) и 90 (6) °С [13].

Эти результаты хорошо согласуются с общепринятым механизмом нуклеации (образованием полимерных неоднородностей) в процессе полимеризации в присутствии «плохого» растворителя. Процесс формирования пористой структуры начинается с инициирования – образования из инициатора свободных радикалов. Далее происходит зарождение и рост полимерной цепи, а затем осаждение образующегося полимера из раствора за счёт сшивки и воздействия термодинамически «плохого» растворителя (осадителя). Так формируются полимерные ядра, которые растут до размера глобул во время полимеризации. Глобулы и их конгломераты образуют элементарные морфологические единицы макропористой структуры полимера. Очевидно, что чем выше температура реакции, тем больше количество образующихся свободных радикалов и, следовательно, больше количество формирующихся ядер и глобул. Поскольку в одинаковых по природе и составу композициях количество мономеров одно и то же, повышение температуры полимеризации приведёт к образованию глобул меньшего размера. Следовательно, размер пор (пустот между глобулами) также будет уменьшаться с ростом температуры. Это общее правило оказалось справедливым для всех случаев, кроме полимеризации

при 55 °С (Рисунок 15). Оказалось, что при температурах менее 60 °С скорость инициирования настолько низка (ДАК имеет период полураспада 37 ч при температуре 55 °С), что другие эффекты (например, гравитационное воздействие [13]) оказывают влияние в большей степени.

Кроме того, процесс фазового разделения в процессе полимеризации также является функцией температуры. Поскольку мономеры обладают большей сольватирующей способностью к полимеру, чем к порообразующему агенту, осажденные нерастворимые полимерные ядра набухают вследствие диффузии в них мономеров, которые присутствуют в жидкой фазе. После стадии нуклеации процесс полимеризации происходит как в полимерных ядрах, содержащих мономеры, так и в жидкой фазе. Если температура полимеризации невелика, то скорость полимеризации будет медленной, что позволяет мономерам в значительной степени диффундировать из раствора в полимерные ядра. Полимеризация в ядрах кинетически предпочтительна, поскольку в этом случае локальная концентрация мономеров будет выше, чем в окружающей жидкой фазе. Это приводит к укрупнению ядер и их конгломератов, а значит и к увеличению размера пор.

1.4.5. Влияние концентрации инициатора на размер пор

Другим инструментом, позволяющим управлять скоростью полимеризации и, следовательно, формирующейся пористой структурой, является концентрация инициатора. Так, на примере получения пористых полимерных монолитов методом термосополимеризации акриламида с N,N'-метиленабисакриламидом в присутствии порообразующего агента (смесь диметилсульфоксида и 2-гептанола) показано влияние концентрации инициатора (ДАК) на получаемую пористую структуру [65]. Оказалось, что средний размер пор уменьшается линейно при увеличении логарифма концентрации ДАК (Рисунок 16).

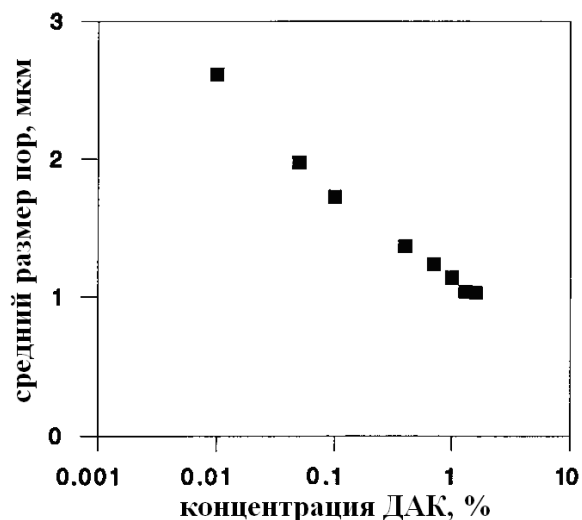


Рисунок 16. Влияние содержания инициатора на размер пор в пористых монолитах на основе поли(акриламид-со-N,N'-метиленабисакриламид) [65].

Авторы связывают полученный результат с тем, что при уменьшении концентрации инициатора образуется меньше иницирующих радикалов, что приводит к меньшему количеству образующихся ядер, которые в процессе полимеризации приобретают бóльший размер. Следовательно, размер пор также увеличивается.

1.5 Основные области применения пористых полимерных материалов

Пористые полимеры перспективны для применения в науке, технике и народном хозяйстве. Они могут быть использованы для хранения и разделения газов [96, 97], как инкапсулирующие агенты для контролируемого дозирования лекарственных средств [98, 99], в качестве катализаторов [100], в качестве носителей для катализаторов [101] и датчиков [102], как предшественники наноструктурированных углеродных материалов [103], в качестве матриц для иммобилизации биомолекул и носителей живых клеток [104, 105], как материалы с низкой диэлектрической проницаемостью [106], как фильтрующие / разделяющие мембраны [107, 108, 109, 110], в качестве шаблонов для репликации структур [111, 112, 113], как маски для нанокопирования или литографии [114, 115], как набивной материал в хроматографии [7, 89, 116, 117,], в качестве материалов электродов для хранения энергии [118], как антибликовые покрытия [119]. Таким образом,

множество ценных и уникальных свойств таких полимеров стимулирует интерес к развитию надежных методов их получения. В этом направлении большой интерес уделяется созданию пористых материалов с заданной архитектурой пор и функциональностью их поверхности.

1.6 Получение пористых полимерных материалов с функционализированной поверхностью пор

В настоящее время с целью получения монолитных пористых полимерных материалов, поверхность пор которых обладает определённой функциональностью, используется ряд подходов: 1) сополимеризация; 2) пост-синтетическая модификация готовой пористой полимерной матрицы; 3) графтирование (процесс прививки реакционноспособных частиц, способных вести полимеризацию функциональной мономерной добавки на поверхности пор).

1.6.1 Полимерные материалы с гидрофобной поверхностью пор

Большая часть публикаций, посвященная получению пористых полимерных материалов с гидрофобной поверхностью пор, связана с применением таких материалов в области хроматографии (в особенности гидрофобной хроматографии). Так в работе [120] был синтезирован ряд гидрофобных пористых монолитов. Основу композиций составляли диметакрилаты - 1,3-бутандиолдиметакрилат, 1,3-глицериндиметакрилат с гидрофобной добавкой бутилметакрилата. В качестве порообразующих агентов выступали смеси: вода-1-пропанол-1,4-бутандиол и циклогексанол-1-додеканол. Было продемонстрировано получение методом термоинициированной радикальной полимеризации в одну стадию хроматографических колонок, показавших хорошие результаты при разделении модельной смеси белков методом гидрофобной хроматографии. Размер пор полученных материалов находился в интервале от 0.07 до 2 мкм, а удельные поверхности доходили до 50 м²/г.

Продемонстрирована эффективность капиллярных колонок на основе гидрофобных пористых полимерных материалов для обращённо-фазовой жидкостной хроматографии на примере разделения смеси алкилбензолов [121]. В качестве гидрофобизирующих агентов использовались алкилметакрилаты с различным числом атомов углерода (2, 4, 6, 12, 18) – этилметакрилат, н-бутилметакрилат, н-гексилметакрилат, н-лаурилметакрилат и н-октадецилметакрилат. Диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ) играл роль сшивающего агента. Порообразующий агентом выступала смесь н-пропанол – 1,4-бутандиол – вода (7:4:1 по объёму) или изоамиловый спирт – 1,4-бутандиол (5:1 по объёму) в случае труднорастворимого н-октадецилметакрилата. После тщательной оптимизации относительно скорости потока и эффективности разделения колонки был подобран состав композиции: 25 об.% ДМЭГ – 45 об.% порообразующей смеси – 30 об.% алкилметакрилата. Среди полученных стационарных фаз наиболее перспективными с точки зрения производительности (меньшее гидравлическое сопротивление) и эффективности колонки оказались монолиты, полученные из н-октадецилметакрилата. Синтезированные монолитные колонки обладали достаточной механической прочностью для работы при высоких давлениях и температуре, что позволило снизить время разделения в 120-раз за счет повышения скорости потока (давления) и температуры колонки.

Методом радикальной полимеризации (инициирование окислительно-восстановительной или термочувствительной системой) получены метакрилатные монолитные колонки для капиллярной жидкостной хроматографии [122]. Полимеризующая смесь состояла из бутилметакрилата и ДМЭГ, н-пропанола, 1,4-бутандиола, воды и инициатора. Наиболее эффективной оказалась колонка, полученная методом термоинициирования. Тем не менее, синтез монолитов с использованием пероксодисульфата аммония более прост, поскольку можно осуществлять полимеризацию при температуре окружающей среды. Из факторов удержания антрацена и бензола были вычислены индексы гидрофобности Вальтера, которые составили значения 3.6-3.9.

1.6.2 Фильтрующие элементы для очистки органических жидкостей от воды

Стремительный рост транспортного парка и усовершенствование автомобильных двигателей потребовал решения проблемы очистки моторных топлив от воды и механических примесей микронных размеров. На сегодняшний день к фильтрам для моторных топлив предъявляется ряд требований, а именно: 1) высокая удельная проницаемость по фильтрату при малом гидродинамическом сопротивлении; 2) способность обеспечить требуемую эффективность разделения (тонкость и полноту фильтрования); 3) большой ресурс работы при сохранении заданного уровня свойств; 4) химическая стойкость к очищаемой системе; 5) механическая прочность, достаточная для надежной эксплуатации, в том числе при изменении температуры в заданном рабочем интервале температур; 6) технологичность применения, простота замены, возможность герметизации; 7) доступность при массовом использовании, недефицитные сырье и материалы, невысокая стоимость; 8) воспроизводимость свойств в заданном диапазоне при серийном выпуске продукции.

Так, современные фильтрующие системы, выпускаемые промышленно (например, Fleetguard), способны отделять не менее 90% воды, находящейся в системе, включая свободную и эмульгированную. Такой высокий уровень очистки топлива стал возможным, прежде всего, благодаря использованию при изготовлении фильтрующих элементов синтетических материалов, например StrataPore™ (Fleetguard). Особенностью фильтров, изготовленных с использованием этого материала, является то, что их фильтрующие элементы состоят из пяти слоев. Два наружных слоя изготовлены по традиционной технологии – из целлюлозы и стекловолокна, а три внутренних слоя – из нетканого водоотталкивающего синтетического волокна. Причем три внутренних слоя соединены между собой с помощью ультразвука. Каждый последующий слой задерживает загрязнения меньшего размера и работает независимо от других, это позволило уменьшить размер задерживаемых частиц до 2 мкм, что невозможно, если используется обычный бумажный элемент. И

поскольку все пять слоев работают одновременно, емкость такого фильтра намного выше, чем аналогичного по размеру, но изготовленного с использованием целлюлозы.

Одним из главных достоинств материала является несмачиваемость его полиэфирных слоев. Благодаря водоотталкивающим свойствам они в отличие от целлюлозы гораздо хуже пропускают воду, значительная часть которой задерживается фильтром и стекает в отстойник.

Технология производства полиэфирных слоёв нетканого материала (например, электроспиннинг) позволяет изготавливать фильтрующие элементы с порами стабильного размера, а это дает возможность выпускать фильтры с точно заданным уровнем очистки, определяющим, частицы какой величины они могут задерживать. Здесь нельзя не отметить, что размер пор (или «микронаж») фильтра подбирается в зависимости от его назначения, и принцип «чем меньше – тем лучше» в данном случае не подходит. В то же время производство таких фильтров является многостадийным и энергозатратным процессом и, как следствие, высока себестоимость конечного продукта. С этой точки зрения следующим шагом в развитии подходов к получению пористых водоотделяющих полимерных фильтров было бы создание и разработка одностадийного метода, позволяющего быстро, с использованием несложного оборудования и недорогих, доступных материалов осуществлять синтез фильтрующих элементов заданной формы.

1.7 Оптические полимеры

В качестве полимерных оптических сред используются в основном органические аморфные (линейные и сшитые) полимеры, находящиеся в стеклообразном состоянии. В целом понятие «оптические полимерные материалы» включает органические стекла (полиметилметакрилат (ПММА), полистирол (ПС), поликарбонат (ПК), полимеры аллиловых соединений [123]), литые термопласты, волокна, граданы, клеи и покрытия.

Преимуществами полимерных изделий по сравнению с изделиями из неорганического стекла являются малая плотность (примерно в 2,5 раза),

высокая ударопрочность и сравнительно низкая стоимость [124]. Прозрачность определенных видов органических стекол равна прозрачности оптических (неорганических) стекол. Кроме того, органическое стекло обладает хорошими диэлектрическими свойствами, а также отличается от силикатного стекла большими звуко- и теплоизолирующими способностями. Уникальной особенностью органических полимерных материалов является их термопластичность - способность при нагревании переходить в вязкотекучее состояние, а при охлаждении сохранять приданную им форму [125]. Это позволяет использовать высокопроизводительные методы (например, литье под давлением) для изготовления оптических деталей из светопрозрачных термопластических полимеров. Экономическая эффективность использования полимеров в качестве оптических сред основана на уменьшении затрат на материалы и их переработку. Из полимерных материалов можно в массовом масштабе изготавливать оптические детали со сложным профилем поверхности и монтажными выступами, которые трудно или почти невозможно изготовить из неорганического стекла [126]. К основным недостаткам, ограничивающим использование полимеров при создании оптических элементов, следует отнести температурный коэффициент расширения и температурный коэффициент показателя преломления, которые превышают названные показатели неорганических оптических стекол, а также меньшая оптическая однородность по сравнению с неорганическими материалами [124].

Процесс изготовления оптических деталей можно осуществить с помощью двух подходов: 1) получение оптического элемента из готового полимера; 2) одновременное получение полимера и оптического элемента. В последнем случае реактор, где происходит процесс полимеризации мономеров, одновременно является формой для будущей оптической детали.

В рамках первого подхода для изготовления оптических деталей применяют почти все известные методы переработки полимерных материалов - литье под давлением, прессование, формование, механическую обработку (точение, фрезерование, шлифование, полирование). Метод прессования

заготовок из органического стекла необходимой толщины применяют для изготовления линз (размером более 100 мм), больших плоских изделий (например, растров), линз Френеля (диаметром до 400 мм). Несмотря на то, что в каждой пресс-форме можно получать по 5-6 тыс. деталей, следует отметить, что изготовление самих пресс-форм очень трудоемко. Поэтому прессование прозрачных термопластов, отличаясь возможностью получения изделий повышенной точности, характеризуется низкой производительностью. Метод формования широко используется для получения деталей остекления из листового ПММА. При этом листовый материал, находящийся при определённой температуре в высокоэластическом состоянии, деформируется под действием внешнего силового поля с последующим охлаждением и фиксацией требуемой формы [123]. Наиболее рациональным и высокопроизводительным методом изготовления большинства оптических деталей (размером не более 100 мм) массового и крупносерийного производства из термопластов является литьё под давлением. К таким деталям относятся все виды линз, растры, зеркала, защитные стёкла, колпаки, крышки. Однако в силу технологических особенностей метода оптическое качество (светопропускание, мутность, показатель преломления) элементов, полученных литьём под давлением, ниже чем у аналогичных элементов, полученных другими методами. Из полимеров можно отливать детали сложной конструкции, которые практически.

Для второго подхода характерно проведение термо- или фото- (под действием ультрафиолета или видимого излучения) полимеризации. Полимеризация в форме с оптическими поверхностями считается наилучшим методом получения изделий оптического назначения. Данным методом изготавливают очковые и контактные линзы, зеркала, листы, стержни и т.п. [127]. При этом можно добиться минимальных значений внутренних напряжений и оптической неоднородности в деталях, а также отсутствия окрашивания, высокого качества поверхностей деталей, которое определяется исключительно качеством поверхностей полимеризационной формы. Однако полимеризация в форме отличается большой длительностью, вследствие чего

применяется главным образом для получения изделий очень ответственного назначения. К настоящему времени ряд задач получения полимерных оптических материалов решается методом фотоиницированной полимеризации. Для получения оптически чистых полимеров и изделий на основе винилсодержащих мономеров разработана высокопроизводительная безотходная технология, использующая метод фронтальной (послойной) фотоиницированной полимеризации [128]. Она применима к процессам жидкофазной полимеризации, которые сопровождаются значительным тепловыделением. По сравнению с традиционным методом, данный метод является более энергосберегающим и позволяет сократить процесс во времени, а также совместить полимеризацию и формование изделия. Среди важнейших требований к фотополимерным материалам оптического назначения, например, получаемым фотоиницированной полимеризацией диметкарбонатов выделяются требования по снижению коэффициента усадки при фотоотверждении. От величины усадки при отверждении терморектупластов зависит получение из них оптически однородных изделий [129]. Усадка полиэфирных смол достигает 6-10%. Небольшими значениями усадки (1-3%) при отверждении характеризуются эпоксиполимерные материалы [124]. Кроме того, для метода фотополимеризации разработаны технические способы компенсации усадки за счет непрерывного добавления ФПК, что позволяет в одну стадию получать оптические элементы высокого качества. Это делает возможным изготовление из них очковых линз с минимальными внутренними напряжениями.

1.7.1 Основные характеристики оптических полимеров

Оптические свойства полимеров (как и других веществ) характеризуют их взаимодействие со светом, которым называют электромагнитное излучение оптического диапазона, включающего УФ, видимую и ИК области спектра. К оптическим характеристикам, по которым оценивают качество полимеров, относятся: прозрачность, светопропускание (светопоглощение, светорассеяние),

показатель преломления, дисперсия, оптическая однородность. Остановимся подробнее на некоторых из них.

Распространение светового потока в материальной среде сопровождается его ослаблением, которое происходит в результате двух независимых и различных по своей природе явлений - поглощения и рассеяния. Определение внутренних потерь света в оптическом материале осуществляется путем измерения коэффициента пропускания, или спектральной характеристики пропускания образца, и вычисления его показателя ослабления [130]. Способность пропускать в рабочей толщине достаточно большую долю вошедшего регулярного светового потока является одним из основных требований, предъявляемых к оптическому материалу [124]. Отношение прошедшего через образец светового потока (I) к падающему на образец световому потоку (I_0) называется коэффициентом пропускания (τ). Формула для определения τ имеет вид:

$$\tau = I/I_0$$

Отношения потоков излучения отраженного (I_r) и поглощенного веществом (I_a) к потоку излучения, падающему на него (I_0), называются соответственно коэффициентом отражения (r) и поглощения (α). Очевидно, что коэффициенты пропускания τ , отражения r и поглощения α связаны выражением:

$$\tau + \alpha + r = 1$$

Светопропускание можно измерять разными методами, используя фотометры и спектрофотометры [123]. Спектральный коэффициент пропускания - это функция, выражающая зависимость коэффициента пропускания монохроматического излучения от длины волны этого излучения: $\tau = f(\lambda)$. Оптический материал высокого качества должен обладать интегральным показателем ослабления не более 0.004 см^{-1} , то есть интенсивность светового потока при прохождении через 1 см материала должна снижаться не более чем на 0.4%. Также необходимо учитывать тот факт, что потери света происходят при его отражении от поверхности образца.

Кроме того, следует отличать от понятия светопропускание вещества и его прозрачность, которая является основной характеристикой, определяющей

пригодность материала для оптических целей. Оптическая прозрачность определяется интенсивностью света, прошедшего через слой вещества без изменения направления его распространения (без рассеяния). Если в среде имеются неоднородности, размер которых соизмерим с длиной волны падающего излучения или малые по размеру неоднородности при их большой концентрации, то свет изменяет направление – рассеивается. От прозрачности зависит, насколько хорошо виден предмет через слой вещества, которое может обладать значительным светопропусканием и в то же время малой прозрачностью. Светопропускание полимеров в видимой области спектра определяется их светорассеивающими свойствами. Прозрачное вещество пропускает, не поглощая и не рассеивая все, или почти все видимые глазом лучи. Чем больше света рассеивается в образце, тем меньше часть света, прошедшего прямо, и, следовательно, меньше прозрачность образца. По величине светорассеяния полимеры уступают неорганическому стеклу. Так рассеяние широко используемых полимеров находится в пределах 0.1–1.0%, в то время как у стекол эта величина составляет порядка 10^{-6} % [41]. Вместе с тем указанные значения рассеяния прозрачных полимерных материалов являются приемлемыми для многих практических применений.

Поглощение света связано с возбуждением электромагнитной волной колебаний зарядов в среде. Энергия колебаний, возникающих в среде под действием электрического поля световой волны, может в той или иной степени переходить в другие виды энергии - вызывать нагревание вещества, возбуждение и ионизацию его атомов или молекул, фотохимические реакции и другие процессы в веществе [131]. Это приводит к поглощению световой волны и, следовательно, ослаблению луча света, проходящего через среду. Поглощение света – это уменьшение интенсивности оптического излучения (света), проходящего через среду, заполненную веществом.

Общим законом, описывающим ослабление параллельного монохроматического пучка света при его распространении в поглощающей среде, является закон Бугера, называемый также законом Бугера-Ламберта или Ламберта-Бугера. Этот закон, справедливый при не слишком больших

интенсивностях, связывает интенсивность I пучка света, прошедшего через слой поглощающей среды толщиной l , с интенсивностью падающего пучка I_0 и вводит понятие показателя поглощения k :

$$I = I_0 e^{-kl}$$

Физический смысл этого закона состоит в том, что показатель поглощения не зависит от интенсивности света, а, следовательно, и от толщины поглощающего слоя [132]. Он также не зависит от потерь на отражение, т. е. k - это характеристика не конкретного образца, а материала как такового (зависит от химической природы и состояния поглощающего вещества), которая является лишь функцией длины волны или частоты. В случае, когда свет поглощается молекулами вещества, растворенного в практически не поглощающем растворителе, коэффициент k пропорционален числу поглощающих молекул на единицу длины пути световой волны, т.е. концентрации вещества c (правило Бера). Для достаточно разбавленных растворов, в которых отсутствует ассоциация частиц растворенного вещества, а также твердых тел, содержащих красящие примеси или активаторы, поглощение описывается объединенным законом Ламберта-Бугера-Бера:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon cl}$$

Отношение I_0/I выражает ослабление интенсивности света и называется погашением или экстинкцией. Коэффициент ε (равный отношению k/c) не зависит от концентрации и характерен для молекул каждого поглощающего вещества. Его называют молярным (мольным) коэффициентом поглощения (коэффициентом погашения, или экстинкции) с размерностью $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при концентрации вещества, измеряемой в $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и толщине – в см).

При использовании полимеров в качестве оптических материалов существенную роль играет их способность преломлять свет. Под преломлением света понимают изменение направления распространения света при его прохождении через границу раздела двух сред [133]. Показатель преломления света (n) представляет собой отношение скорости света в вакууме к фазовой

скорости света в материале. Он характеризует рефрактометрические свойства материала и зависит от длины волны света, температуры и давления.

Показатель преломления света – это одна из важнейших характеристик любого прозрачного материала, в том числе и полимерного, применяемого для изготовления различных оптических элементов, основополагающая величина при расчете оптических систем. Эта характеристика, описывающая взаимодействие электромагнитного поля со средой, чутко реагирует на изменение ее состава или структуры. Поэтому для монохроматического света при постоянных значениях температуры и давления величина показателя преломления зависит от состава и химической природы полимера.

Преломляющие свойства среды связаны с явлением поляризации молекул под воздействием электрического поля световой волны. В оптическом диапазоне (включающем УФ, видимую и ИК области спектра) происходит деформационная поляризация, при которой молекулы в результате смещения электронов и ядер в поле волны приобретают дипольный момент. Смещение ядер существенно лишь для ИК-области спектра, тогда как поляризация в УФ и видимой областях определяется исключительно деформацией электронных оболочек молекул.

Показатель преломления непосредственным образом связан с диэлектрической проницаемостью вещества. Свойство молекулы приобретать в электрическом поле световой волны дипольный момент называется поляризуемостью [134]. Показатель преломления и электронную поляризуемость вещества ($\alpha_{эл}$) связывает молекулярная рефракция (R). Молекулярная рефракция представляет собой поляризацию одного моля вещества в электрическом поле световой волны определённой длины. Характеризуя, как и показатель преломления, способность вещества преломлять свет, молекулярная рефракция отличается от него тем, что почти не зависит от температуры и давления и обычно слабо меняется даже при изменении агрегатного состояния и плотности вещества [135].

Рефракции являются суммарными характеристиками электронных, а также ионных или атомных поляризуемостей вещества. Важное свойство

аддитивности молекулярной рефракции распространяется в том числе и на высокомолекулярные соединения. Поэтому рефракция макромолекулы пропорциональна числу содержащихся в ней звеньев, т.е. показатели преломления полимеров главным образом определяются показателями преломления мономеров, на основе которых они получены. Основная формула для молекулярной рефракции, наиболее удобная для практических приложений, выглядит следующим образом [133]:

$$R = ((n^2 - 1) \cdot M) / ((n^2 + 2) \cdot \rho) = 4 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \alpha_{эл} / 3$$

где M – молекулярная масса вещества; ρ – плотность вещества.

Поскольку молекулярная рефракция зависит от длины волны света, значение n измеряют для определенных спектральных линий. При этом указывая полученное значение n добавляют информацию о длине волны λ , при которой проводились измерения.

В прикладной оптике и технологии оптических материалов основными оптическими характеристиками принято считать так называемый главный показатель преломления, среднюю дисперсию и коэффициент дисперсии (или так называемое число Аббе). Под главным показателем преломления понимают его значение при некоторой фиксированной длине волны, расположенной примерно посередине видимого диапазона (вблизи максимума чувствительности глаза человека). Первоначально за эту длину волны была принята желтая D -линия натрия ($\lambda = 589.29$ нм) и соответственно было принято обозначение n_D . Позднее выяснилось, что это не одиночная линия, а дублет, положение центра которого измеряется, естественно, с гораздо меньшей точностью, чем положение одиночных линий. Поэтому в дальнейшем в качестве главного показателя преломления стали принимать его значение для жёлтой d -линии гелия ($\lambda = 587.56$ нм) - n_d [136].

Средняя дисперсия – это разность двух значений показателя преломления при некоторых фиксированных длинах волн, расположенных по краям видимого диапазона. Соответственно в качестве средней дисперсии принята разность показателей преломления ($n_F - n_C$) для голубой F ($\lambda = 486,13$ нм) и красной линий водорода C ($\lambda = 656.27$ нм),

Коэффициент дисперсии (число Аббе) ν , необходимый для расчета оптических систем для видимой области спектра, задается отношением главного показателя преломления без единицы к средней дисперсии.

Первоначально было принято представлять ν в виде:

$$\nu = (n_D - 1)/(n_F - n_C)$$

В настоящее время число Аббе определяется:

$$\nu_d = (n_d - 1)/(n_F - n_C)$$

Число Аббе – это спектральная характеристика материала, поскольку преломление света различных длин волн происходит по-разному. Чем больше разница в преломлении синего и красного света, тем «хуже» спектральная характеристика материала и меньше число Аббе. Так, в оптике считается, что материал с числом Аббе, меньшим 30, не годится для очковых линз, так как края рассматриваемых через такую линзу предметов приобретают цветную окраску.

При выборе полимерного материала для оптических целей необходимо учитывать зависимость его показателя преломления от температуры. Для этого используют верхний индекс при главном показателе преломления. У большинства органических полимеров n_D в зависимости от температуры уменьшается линейно. Вместе с тем при температуре стеклования (T_c) отмечается скачкообразное изменение n_D . Это на примере атактического ПММА, имеющего $T_c = 105$ °С, иллюстрирует Рисунок 17 [137].

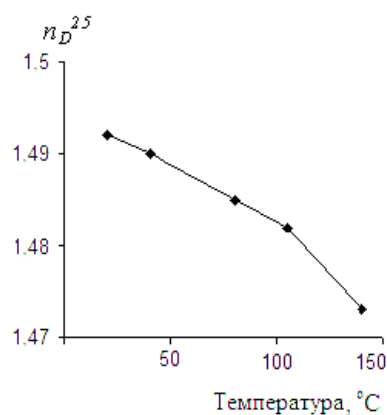


Рисунок 17. Зависимость показателя преломления атактического ПММА от температуры.

Установлено, что для многих гомо- и сополимеров температурный коэффициент показателя преломления примерно на порядок выше аналогичного показателя большинства неорганических стекол. Это является существенным недостатком полимеров как оптических сред, затрудняющим их применение в прецизионной оптике [124]. Однако в линзовой оптике, особенно при изготовлении контактных линз, полимеры являются наилучшим материалом.

Если рассматривать полимерные материалы, прозрачные в видимой области спектра, окажется, что их оптические постоянные изменяются в гораздо меньшем интервале по сравнению с неорганическими оптическими стеклами. На диаграмме Аббе (Рисунок 18), на которой приведены данные для более сотен полимеров различного химического строения им соответствует лишь сравнительно небольшая область. Диапазон значений показателя преломления стеклообразных аморфных полимеров составляет 1.36-1.70 [124].



Рисунок 18. Диаграмма Аббе для оптических полимеров

Выпускаемые промышленностью органические стекла дают еще более узкий диапазон оптических постоянных [138]. При этом среди полимеров с невысоким и повышенным показателем преломления чаще всего используют ПММА ($n_D = 1.491$) и ПС ($n_D = 1.590$) соответственно.

1.7.2 Оптические полимеры с заданным показателем преломления

Синтез полимеров с заданными оптическими постоянными является сложной задачей, поскольку к ним предъявляется достаточно большой круг

требований. Для широкого практического применения оптические полимеры должны соответствовать определенным технологическим и эксплуатационным требованиям. Кроме того, такие полимеры должны обладать необходимыми оптическими свойствами. Для многих практических применений важно иметь ассортимент полимеров с различными значениями показателя преломления и дисперсии. Высокопреломляющие полимеры могут быть использованы в качестве субстратов для получения высокопроизводительных устройств отображения [139], оптических клеев или герметиков для органических светоизлучающих диодных устройств (OLED) [140], просветляющих покрытий для оптических элементов нового поколения [141], а также компонентов микролинз для приборов с зарядовой связью (CCD) или комплементарных металло-оксид-полупроводник (CMOS) датчиков изображения [142]. Поэтому для успешного использования прозрачных полимеров в качестве оптических сред необходим целенаправленный синтез высокомолекулярных соединений с заданным показателем преломления в широком диапазоне его значений. В этом направлении наиболее актуальной технической задачей является создание полимерных материалов с показателем преломления, превышающим 1.5.

Преломляющая способность полимера возрастает, если в его мономерный остаток входят элементы, которым свойственна высокая молекулярная рефракция. Высокий показатель преломления у эпоксидных смол, полимеров, содержащих атомы фосфора и серы [143], а также ионы тяжелых металлов (барий, олово, лантан) [137]. Недавно группе ученых из Университета Науки и Технологии Гонконга под руководством Бен Жонг Танга удалось получить полимер, показатель преломления которого может принимать значения до 1.81 [144]. Это было достигнуто путем введения металлоорганических кластеров (карбонильных соединений кобальта) в структуру гиперразветвленного полидиена.

Высокорелрактивные оптические среды могут быть получены на основе нанокристаллов неорганических полупроводников в полимерной матрице [145]. Так показатель преломления нанокompозита сульфид кадмия–поливинлпирролидон (при содержании неорганического

компонента с размерами порядка от 50 нм до 50 мас. %) равен 1.7, тогда как для чистого полимера он не превосходит 1.4. В работе [146] установлена возможность создания высокорелрактивных оптически однородных композиционных материалов путем введения в полимерные матрицы бесцветных нанокристаллов с большим значением показателем преломления. Было показано, что в результате введения в матрицу поливинилпиридина ($n_D=1.574$) нанокристаллов ZnS ($n_D=2.36$) удалось получить материал с величиной n_D более 1.7.

Акриловые полимеры имеют тем больший показатель преломления, чем меньше углеродное число алкильных групп, при содержании которых более 20, он остается почти постоянным. Высоким значением показателя преломления характеризуются полимеры, содержащие ароматические кольца, а также галогены (кроме фтора). Так, если для полиэтилена найдено, что $n_D = 1.51-1.52$, то для полиэтилентерефталата $n_D = 1.6$, для поливинилхлорида $n_D = 1.54-1.56$, а для поливинилиденхлорида $n_D = 1.60-1.63$ [147].

Галогены, особенно бром и йод, были самыми ранними элементами, используемыми при разработке мономерных структур с целью получения высокопреломляющих полимеров. В 1992 году, Миннс (Minns) и Гуадиана (Guadiana) сообщили о серии полиметакрилатов, содержащих боковые бромированные и йодированные кольца карбазола [148]. Показатели преломления полимеров изменялись от 1.67 до 1.77 в зависимости от компонентов и количества заместителей галогена, а также длин метиленовых мостиков, связывающих замещённые карбазольные кольца с полимерной цепью.

На основании свойства аддитивности рефракций показатель преломления сополимеров занимает промежуточное положение между значениями n_D соответствующих гомополимеров. Так, например, у полиметилметакрилата $n_D = 1.49$, у полистирола $n_D = 1.59$, но сополимеризацией метилметакрилата и стирола при разных соотношениях сомономеров можно получить материал с показателем преломления, изменяющимся в пределах $n_D=1.51-1.57$ [149].

С целью получения прозрачных сополимеров стирола с показателем преломления большим, чем показатель преломления ПС, проведена сополимеризация стирола с мономерами, гомополимеры которых имеют $n_D \geq 1.6$ [150]. К ним относятся: моно- и дихлорстирол, *N*-винилфталимид, винилтиофен, винилнафталин и *N*-винилкарбазол [151]. Получены прозрачные сополимеры стирол - *p*-хлорстирол разного состава, с увеличением в которых содержания *p*-хлорстирола до 90%, значение n_D возрастает с 1.590 (для полистирола) до $n_D = 1.608$ (для полихлорстирола $n_D = 1.610$).

Наряду с традиционными органическими стёклами (полиметилметакрилат, полистирол, поликарбонат и их сополимеры) своё применение в оптике находят и диметакриловые олигомеры. Среди них наибольшее распространение получили промышленные марки ОКМ-2, МДФ-2, ТГМ-3, ДМЭГ. Эти соединения способны к (со)полимеризации в условиях как термо-, так и фотоинициирования под действием ультрафиолета или видимого света. При этом образуются сшитые полимеры, нерастворимые в органических жидкостях и обладающие высокими физико-механическими свойствами. Так в работе [152] ДМЭГ и 1,2-бис(метакрилоилтио)этан были использованы в качестве сшивающих агентов при получении оптических полимеров с $n_D = 1.56-1.59$, числом Аббе более 30 и светопропусканием не менее 90%. В качестве мономеров выступали серосодержащие метакрилаты. Большой прикладной потенциал современных исследований в области сетчатых полимеров и, в частности, полиэфиракрилатов (олигоэфиракрилатов) с целенаправленно варьируемой химической структурой используется при создании отверждаемых под действием УФ-света адгезивов, полимерных носителей для жидкокристаллических структур и люминофоров, а также материалов для асферических линз и волоконно-оптических покрытий [153].

Для многих практических применений важно иметь ассортимент полимеров с различными значениями показателя преломления и дисперсии.

Таким образом в настоящее время для практического использования требуется относительно простой и экономически целесообразный метод получения оптических элементов с заданными значениями показателя

преломления и дисперсии. При этом получаемые изделия должны обладать удовлетворительными физико-механическими свойствами. Вероятно, к решению этой проблемы можно приблизиться посредством использования композиций на основе моно- и диметакриловых мономеров определённого строения, отверждающихся в условиях фотоинициирования под действием видимого света.

1.7.3 Области применения оптических полимеров

В настоящее время при выборе и разработке оптических систем на первый план выдвигаются задачи упрощения оптической системы, а именно: уменьшение массы и габаритов, а также снижение стоимости изготовления оптических деталей и системы в целом. Полимерная оптика служит средством для решения этих задач, поскольку позволяет уменьшать массу, повышать ударопрочность, снижать трудоемкость сборки, улучшать конструкцию и надежность оптических приборов, особенно военного назначения. Из полимерных материалов можно в массовом масштабе изготавливать оптические детали со сложным профилем поверхности и монтажными выступами, которые трудно или невозможно изготовить из неорганического стекла [126].

Наиболее перспективно применение полимеров для массового изготовления оптических деталей, к оптическому качеству которых не предъявляется высоких требований [124]. Из полимеров изготавливают линзы, окуляры микроскопов, детали проекторов, коллиматоров, фото- и кинокамер, биноклей и т.д. Три четверти линз фотоаппаратов выпускают из органических стекол. При этом экономически весьма выгодно, чтобы в одной отливке сочетались несколько оптических и крепежных деталей, выполняющих различные функции. Этот принцип используется и в малоформатных фотокамерах, биноккулярных видоискателях, бифокальных очках и линзах, объединенных с призмами в сканирующих устройствах, учебных микроскопах и проекторах.

Полимеры применяются для получения крупногабаритных деталей – асферических линз диаметром 600, 900 и 1800 мм (которые дешевле стеклянных

соответственно в 4, 10 и более раз), используемых в прожекторах и конденсорных системах для узкопленочных проекторов и скоростных кинокамер. Пластмассовая оптика идет на изготовление параболических и эллиптических зеркал, а также наборных линз – так называемых линз Френеля, представляющих собой концентрическую систему колец различного профиля. Линзы Френеля - неотъемлемая часть всех проекторов и диапроекторов, видоискателей фотоаппаратов, осветителей приборов для измерения фотоупругости и других конденсорных устройств, дающих равномерное освещение больших поверхностей.

В ряде случаев полимерные материалы используются для изготовления растров, поскольку их толщина обычно невелика, и требования к материалу менее жестки, чем при изготовлении линз [154]. Достаточно широкое распространение получили полимерные растровые устройства, используемые в оптоэлектронике, полиграфической и текстильной промышленности, стереоскопической фотографии и скоростной киносъемке.

Одна из наиболее перспективных областей применения полимерной оптики - офтальмология, связанная с оптическими средствами коррекции зрения и защиты глаз. В настоящее время более 70% очковых линз на западном рынке изготавливается из пластмасс и их доля постоянно увеличивается. При этом на первый план выходят значения показателя преломления (не менее 1.56, большие значения предпочтительны) и число Аббе (30 и более). Кроме того, совокупность ценных свойств, присущих полимерам, делают их незаменимым материалом для изготовления контактных линз, корректирующих зрение [155, 156].

Интенсивное вытеснение классического оптического стекла полимерными оптическими материалами наблюдается в микрооптике. Полимерные микролинзы и решетки микролинз – это новые оптические элементы, совмещающие в многоэлементных матрицах высокие оптические параметры единичных микролинз и их микронные размеры с низкой ценой. Полимерные микрорельефные структуры являются основой современных технологий получения интегрально-оптических микросхем, элементов

микрооптоэлектромеханических и других систем. Они также применяются для связи оптических волноводов (волоконная оптика), в том числе разных размеров, что чрезвычайно важно для развития оптической связи.

Прозрачные термопласты находят широкое применение в изготовлении изделий светотехнического назначения. Светотехнические материалы используются для перераспределения светового потока источника с целью создания оптимальных условий освещения в промышленной (осветительной технике), а также бытовой светотехнике или наблюдения сигнальных знаков (в сигнальной технике) [157]. При изготовлении осветительных приборов применяются светопропускающие, светоотражающие и конструкционные полимерные материалы [158].

С целью предохранения полимерных оптических деталей от электризации и улучшения других поверхностных свойств используют антистатические, упрочняющие, просветляющие и отражающие покрытия.

ГЛАВА 2 Обсуждение результатов

2.1 Синтез и исследование характеристик пористых полимеров из диметакриловых олигомеров МДФ-2, ОКМ-2 и ТГМ-3

2.1.1 Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследований были выбраны олигоэфирметакрилаты МДФ-2, ОКМ-2 и ТГМ-3, структурные формулы которых приведены на Рисунке 19.

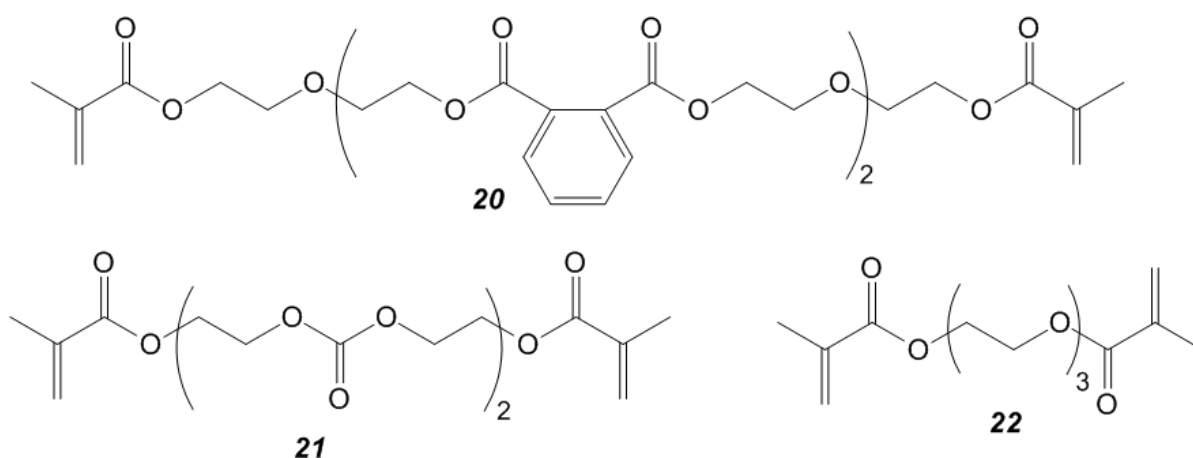


Рисунок 19. Структурные формулы использованных олигомеров: МДФ-2 (20), ОКМ-2 (21) и ТГМ-3 (22).

Выбор данных диметакриловых олигомеров обусловлен рядом причин. Высоковязкие ОКМ-2 и МДФ-2 относятся к числу наиболее реакционноспособных олигомеров, при отверждении которых образуется полимер с высокой химической устойчивостью. Полимеры на основе ТГМ-3 также нерастворимы, устойчивы к химическим воздействиям и при этом позволяют получать гибкие пористые монолиты. Это качество полимерам на основе ТГМ-3 придаёт природа олигомерного блока. Кроме того, МДФ-2, ОКМ-2 и ТГМ-3 являются промышленными продуктами, что делает возможным их коммерческое использование при синтезе макропористых полимерных монолитов. Влияние природы и концентрации порообразующих агентов исследовали на примере четырёх спиртов нормального строения: метанол, н-

бутанол, н-гексанол, н-октанол. При изменении длины алкильной группы в спирте должна изменяться их сольватирующая способность по отношению к формирующемуся сетчатому полимеру, что, в свою очередь, отразится на структуре и свойствах пористого монолита.

2.1.2 Формирование полимеров с открытыми связанными порами из ФПК на основе МДФ-2

На Рисунке 20 приведены АСМ-изображения поверхности полимеров, полученных из композиций на основе МДФ-2 и н-бутанола в качестве порообразующего агента при различном содержании спирта. Как видно из приведённых данных при содержании н-бутанола равном 5 мас.% поверхность полимера в целом однородна (Рисунок 20а). На ней имеются лишь отдельные неоднородности связанные, по-видимому, с дефектами на стекле формы. При увеличении содержания спирта до 25 мас.% структура поверхности полимера резко меняется (Рисунок 20б). Возникают глобулярные полимерные неоднородности со средним размером порядка 250 нм. С дальнейшим ростом концентрации н-бутанола до 30 (Рисунок 20в) и 50 мас.% (Рисунок 20г) размер полимерных неоднородностей в структуре монолита увеличивается до 400 и 700 нм, соответственно. Вместе с этим возрастают и размеры полостей (пор) между неоднородностями (Рисунок 20).

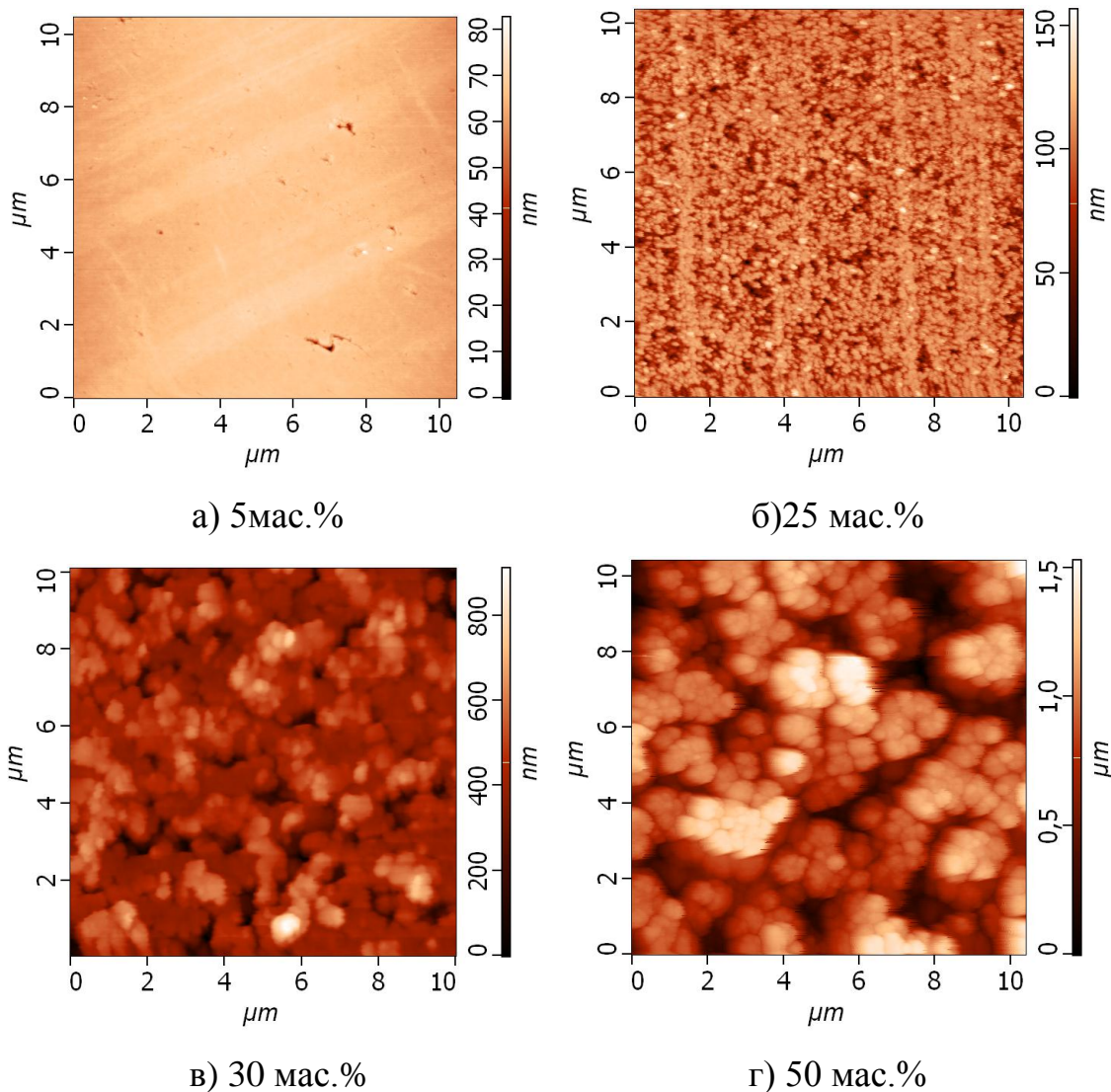


Рисунок 20. АСМ изображения поверхности полимера, синтезированного из ФПК на основании МДФ-2 с различным содержанием н-бутанола: а) 5 мас.%, б) 25 мас.%, в) 30 мас.%, г) 50 мас.%.

На Рисунке 21 приведены кривые изменения сорбционной способности полимеров по отношению к воде и бензолу в зависимости от содержания н-бутанола в ФПК.

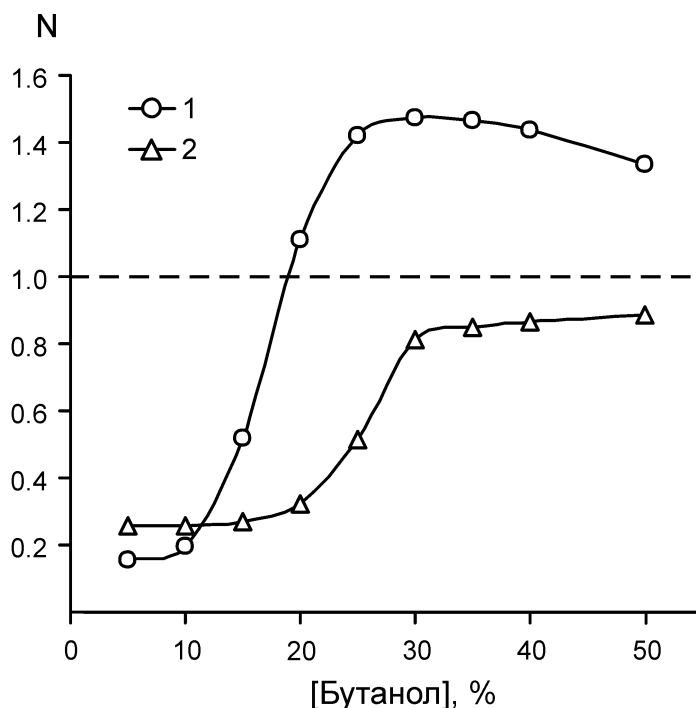


Рисунок 21. Зависимость отношения объема бензола (1) и воды (2), поглощенного полимером на основе МДФ-2, к предельному объему пор в образцах N от концентрации н-бутанола в ФПК.

Обе кривые носят S-образный характер. Полимеры, полученные при концентрации спирта 15 мас.%, мало сорбируют воду и бензол, а далее величины сорбции этих жидкостей резко увеличиваются и становятся максимальными при содержании н-бутанола 25 – 40 мас.%. Сопоставление данных по сорбции с результатами АСМ-исследований показывает следующее. Способность полимера к сорбции растворителей однозначно коррелирует с появлением неоднородностей в структуре полимера. Это говорит о том, что данные неоднородности соответствуют выходам пор на поверхность полимера.

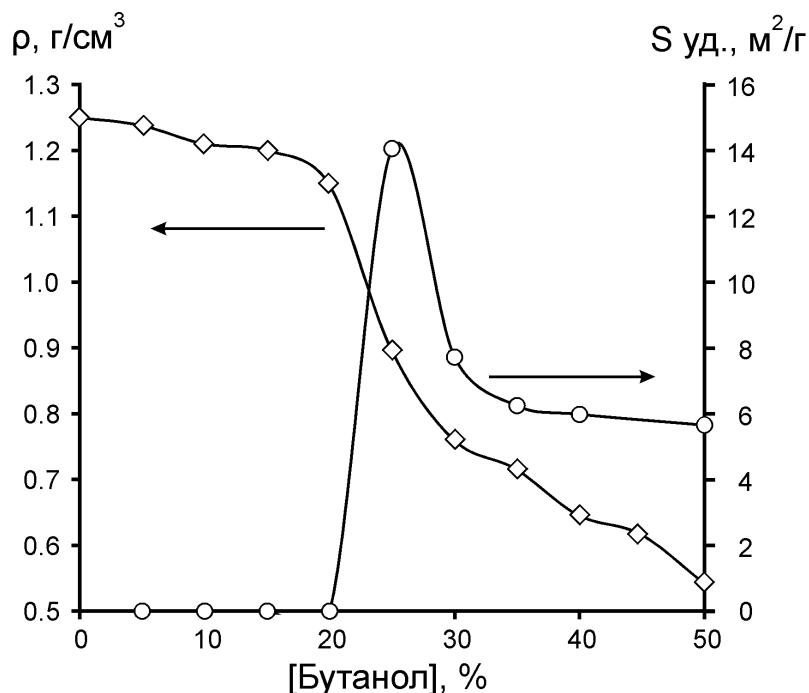


Рисунок 22. Зависимость площади удельной поверхности и плотности полимера на основе МДФ-2 от концентрации н-бутанола в ФПК.

Очевидно, что при формировании системы открытых пор величина плотности полимерного материала будет ниже, чем для непористого образца (~1.1-1.2 г/см³), а значения площадей удельных поверхностей будут больше нуля. На Рисунке 22 приведена зависимость плотности и площадей удельных поверхностей полимерных монолитов от содержания н-бутанола в ФПК. Кривая носит ступенчатый характер. До концентрации спирта равной 15 мас.% плотность полимера изменяется незначительно и далее монотонно уменьшается. Наличие участка, где ρ изменяется незначительно означает, что в этом диапазоне концентраций спирта в ФПК порообразование при полимеризации не происходит или поры являются закрытыми и НК не удаляется из объёма полимера. Уменьшение плотности полимера к точке 20 мас.% говорит о том, что в интервале концентраций спирта от 15 до 20 мас.% в полимере появляются открытые поры. Как следствие в этом же интервале начинается сорбция полимером воды, резко увеличивается сорбция бензола (Рисунок 21) и, начиная с 20 мас.% регистрируется площадь удельной поверхности пор (Рисунок 22). Совокупность приведённых данных говорит о

том, что фотополимеризация МДФ-2 с добавкой бутанола 20 масс.% и более приводит к образованию полимера с системой открытых связанных пор. Соответственно, об образовании таких пор в полимере можно говорить, используя один из приведённых методов, например, изучая сорбционную способность полимеров.

2.1.3 Пористые монолиты на основе композиций из МДФ-2 с различными спиртами нормального строения

Для исследования влияния природы порообразующих добавок на сорбционные свойства пористых полимеров на основе МДФ-2 были определены зависимости сорбции полимеров от концентрации метанола, н-бутанола (экспериментальные кривые приведены выше), н-гексанола и н-октанола. Из представленных данных видно, что для полимеров на основе МДФ-2 и метанола характер сорбционных кривых для воды и бензола схож (Рисунок 23). Зависимости имеют S-образную форму с резким увеличением значений N в интервале концентраций метанола от 20 до 40 мас.%. Полимерные монолиты, полученные при концентрации спирта до 10 мас.%, практически не впитывают воду и бензол. С увеличением концентрации до 30 мас.% сорбционные свойства растут и выходят на максимум при содержании спирта 40 мас.% и более. Предельная сорбция воды равна 1; в случае бензола предельная величина сорбции превышает единицу (1.36), что связано, по-видимому, с набуханием полимерной сетки в бензоле.

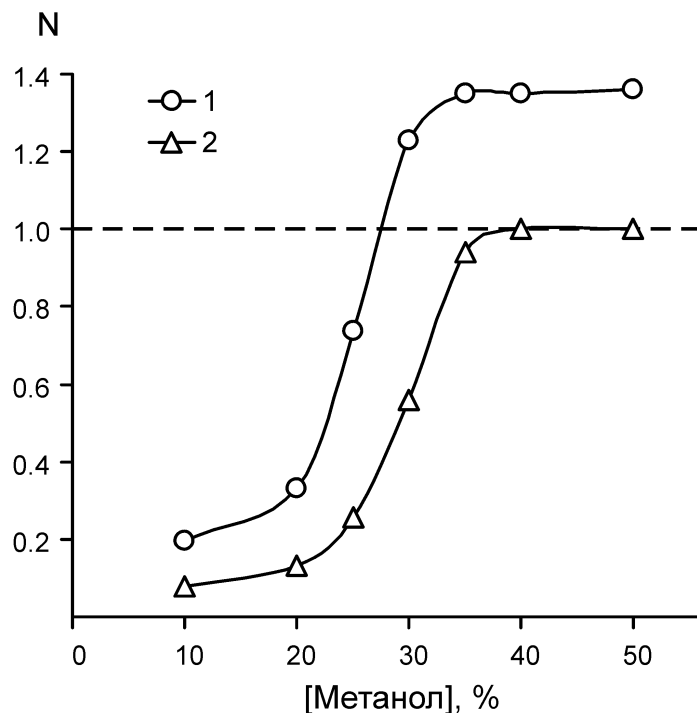


Рисунок 23. Зависимость отношения объема бензола (1) и воды (2), поглощенного полимером на основе МДФ-2, к предельному объему пор в образцах N от концентрации метанола в ФПК.

Более подробное рассмотрение кривых сорбции воды и бензола полимерами из МДФ-2 и бутанола (Рисунок 21) показывает, что по сравнению с метанолом резкое увеличение сорбционных свойств полимера происходит в меньшем интервале содержания спирта - от 15 до 30 мас.%. С увеличением концентрации н-бутанола сорбционные свойства растут, а при 30 мас.% спирта в ФПК величины N по бензолу и воде выходят на максимальные значения. Как и в случае с полимерами, полученными с добавками метанола, предельная сорбция воды около единицы (0.89); в случае бензола величина сорбции превышает единицу (1.34-1.48). Необходимо отметить, что величина сорбции полимерами бензола имеет максимум при содержании 30 мас.% н-бутанола в ФПК и далее незначительно падает с ростом концентрации порообразующего спирта в композиции. Это может быть связано с тем, что при увеличении содержания порообразующего агента происходит увеличение пористости образующегося полимера, то есть объёмная доля полимера в образце

уменьшается, и, соответственно, уменьшается и вклад набухания полимера в величину N .

При использовании в ФПК *n*-гексанола даже при 5%-ом (масс.) содержании спирта имеет место значительное порообразование, о чём свидетельствуют данные сорбции (Рисунок 24): $N(\text{бензол})=0.41$, $N(\text{вода})=0.23$. С увеличением концентрации порообразующего спирта происходит рост сорбционных свойств до максимальных значений $N(\text{бензол})=1.50$, $N(\text{вода})=0.71$ при содержании спирта равном 25 мас.%. Однако далее с ростом содержания спирта в ФПК кривые сорбции полимером и воды и бензола проходят через минимум (40 мас.%), после чего при содержании *n*-гексанола 50 мас.% и более сорбционные свойства полимера восстанавливаются. Такое поведение кривых отражает факт расслоения композиции ещё на стадии её приготовления. Практически полное расслоение наблюдается при содержании *n*-гексанола 40 мас.%. Облучение расслоившейся в форме композиции такого состава приводит к полимеризации нижней (олигомерной) части ФПК, а верхняя часть остается жидкой (преимущественно *n*-гексанол). В результате из такой композиции получается полимерный образец, практически не сорбирующий бензол и воду. При концентрациях спирта (50-60% масс.) наблюдается образование эмульсий, облучение которых приводит к формированию рыхлых пористых полимеров. Их сорбционные свойства вновь стремятся к максимальным величинам (~ 1.44 по бензолу и ~ 0.87 по воде).

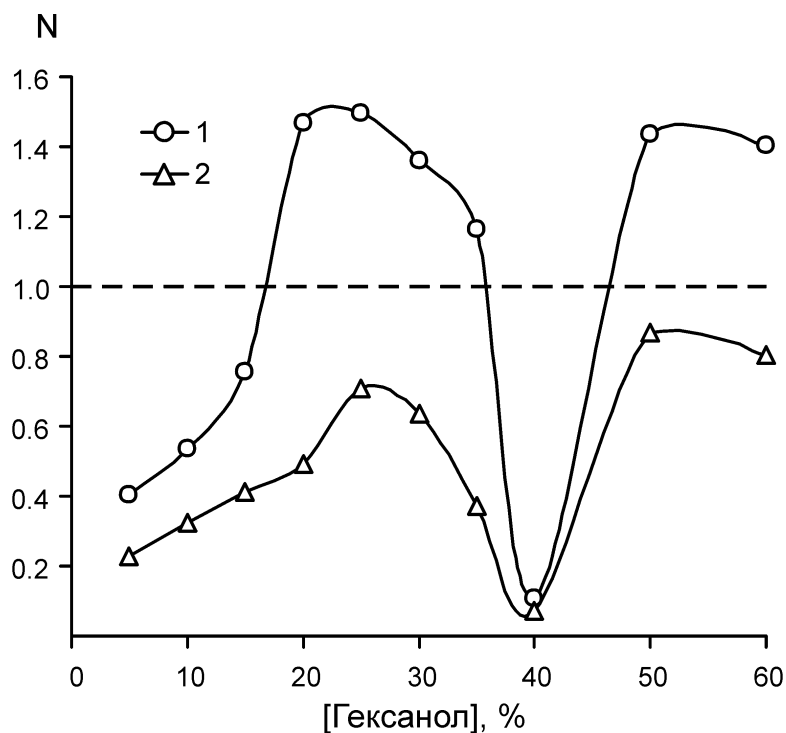


Рисунок 24. Зависимость отношения объема бензола (1) и воды (2), поглощенного полимером на основе МДФ-2, к предельному объему пор в образцах N от концентрации н-гексанола в ФПК.

Схожие зависимости сорбции бензола и воды наблюдаются и для полимеров, полученных с использованием н-октанола (Рисунок 25) с той лишь разницей, что провал на сорбционных кривых наблюдается в более широком концентрационном интервале спирта: от 25 до 40 мас.%. Как и в случае н-гексанола это связано с расслоением исходной ФПК при содержании н-октанола 25 – 40 мас.%. При 50 мас.% образуется эмульсия, полимеризация которой приводит к образованию рыхлого пористого полимера с крупными порами.

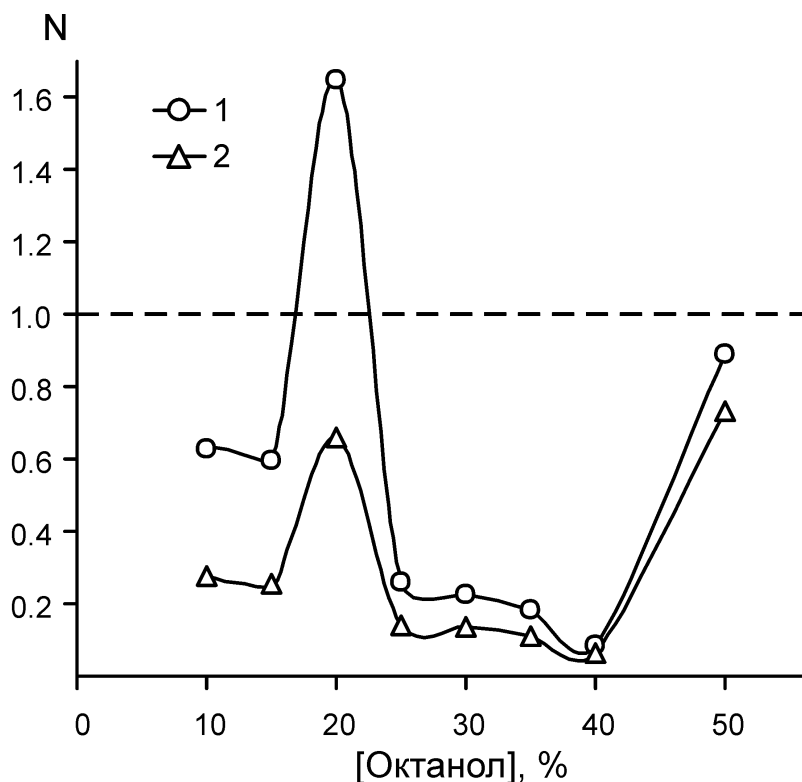


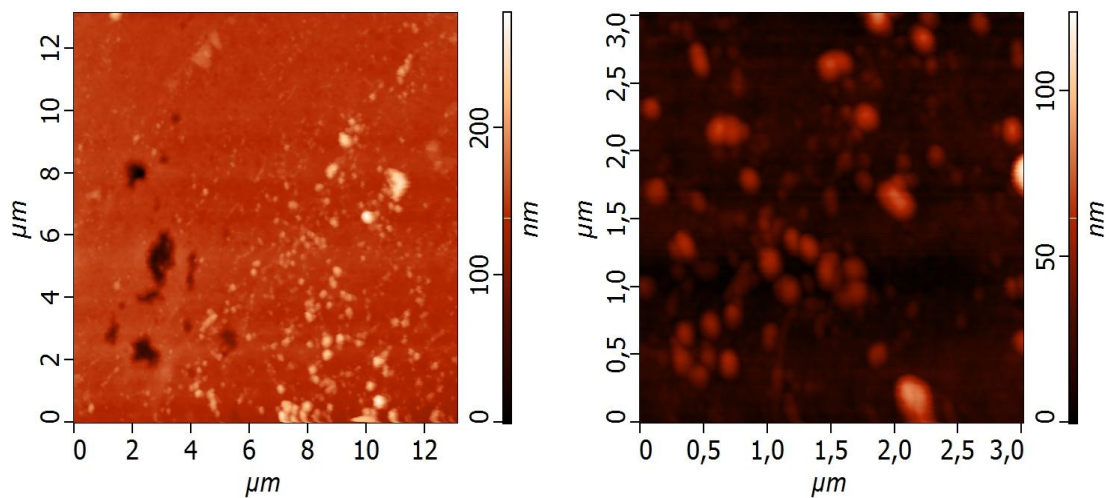
Рисунок 25. Зависимость отношения объема бензола (1) и воды (2), поглощенного полимером на основе МДФ-2, к предельному объему пор в образцах N от концентрации н-октанола в ФПК.

Для интерпретации полученных результатов используем понятие «термодинамическое качество растворителя». Можно полагать, что с ростом числа атомов углерода в порообразующем спирте термодинамическое качество растворителя для поли-МДФ-2 последовательно снижается и расслоение ФПК в ходе полимеризации происходит на все более ранних стадиях. Увеличение длины алкильной группы в спирте приводит к наблюдаемому экспериментально сдвигу сорбционных кривых. В некоторых композициях с добавками н-гексанола или н-октанола (при определённых их концентрациях) получается термодинамически нестабильная система и ФПК расслаивается до начала полимеризации. Кроме того, понижение термодинамического качества растворителя должно приводить к увеличению размеров полимерных неоднородностей (следовательно, и размеров пор) [85]. В свою очередь, увеличение размера пор вызывает и уменьшение величины удельной площади поверхности полимера. Для изучения влияния

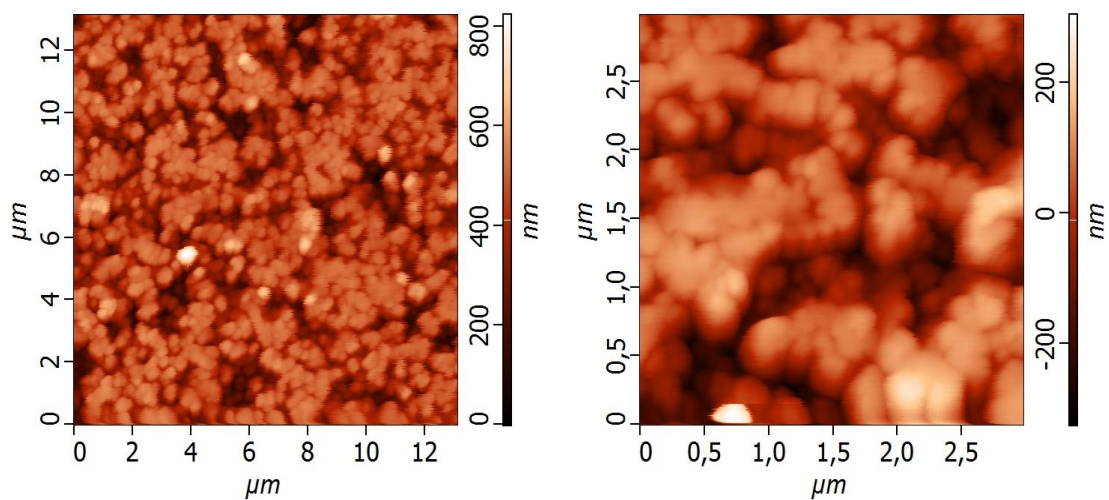
природы и концентрации добавок спиртов в ФПК на формирование пор в полимерах методом АСМ была изучена морфология полученных образцов, а также методом БЭТ определены их удельные площади поверхностей.

2.1.3.1 АСМ-исследования

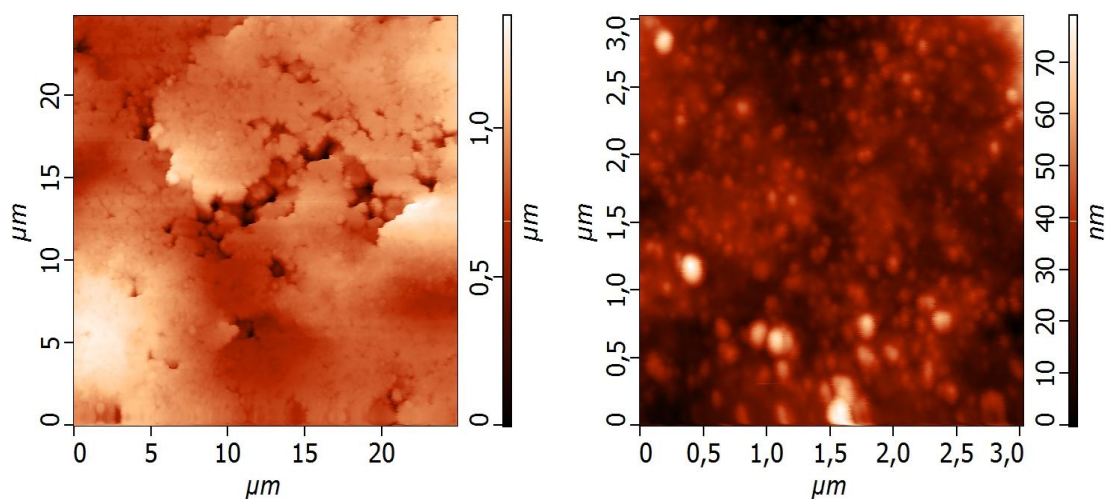
Полимерные образцы, полученные из ФПК на основании МДФ-2 в присутствии менее 20 мас.% метилового спирта представляют собой прозрачные стекла, на поверхности которых по данным АСМ имеются единичные неоднородности (полости) со средним размером порядка 0.1 мкм с высотой рельефа до 0.15 нм (Рисунок 26а). При концентрации метанола 20 мас.% размер полимерных неоднородностей (D) увеличивается до 0.15 мкм. При концентрации метанола 30 мас.% и более образуется непрозрачный материал, что свидетельствует о микрофазовом разделении полимеризата с образованием микрообъемов (пор) размером более 0.3 мкм, заполненных метанолом. Поскольку поли-МДФ-2 и метанол имеют различные показатели преломления (1.54 и 1.3288, соответственно), то на возникающих микронеоднородностях эффективно рассеивается свет. На поверхности полимера, полученного при содержании метанола в ФПК 30 мас.%, наблюдается пористая структура с величиной D до 0.25 мкм и высотой рельефа в сотни нанометров (Рисунок 26б). С ростом содержания метанола в исходной ФПК до 40 и 50 мас.% значение D увеличивается и составляет ~0.45 мкм (Рисунок 26в) и ~0.7 мкм, соответственно.



а) 10%



б) 30%

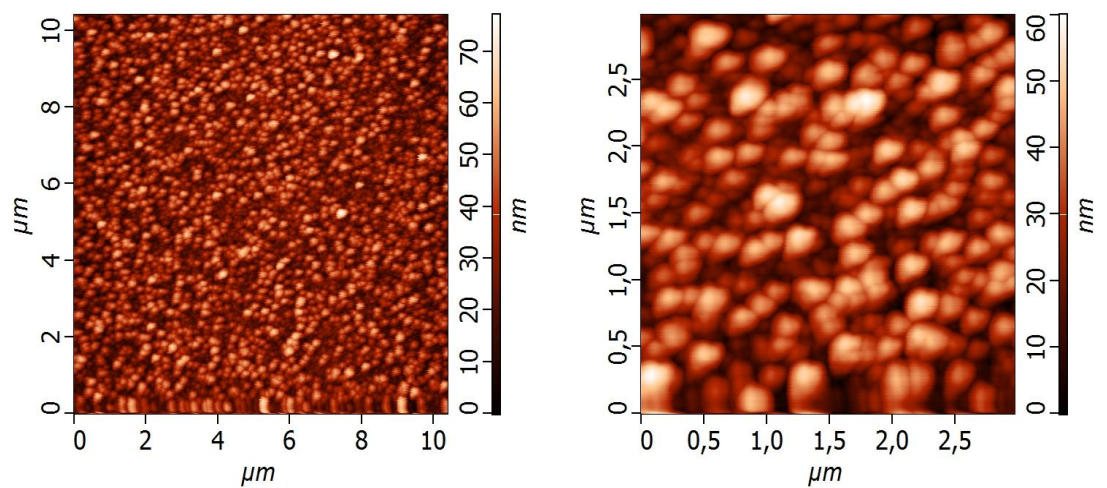


в) 40%

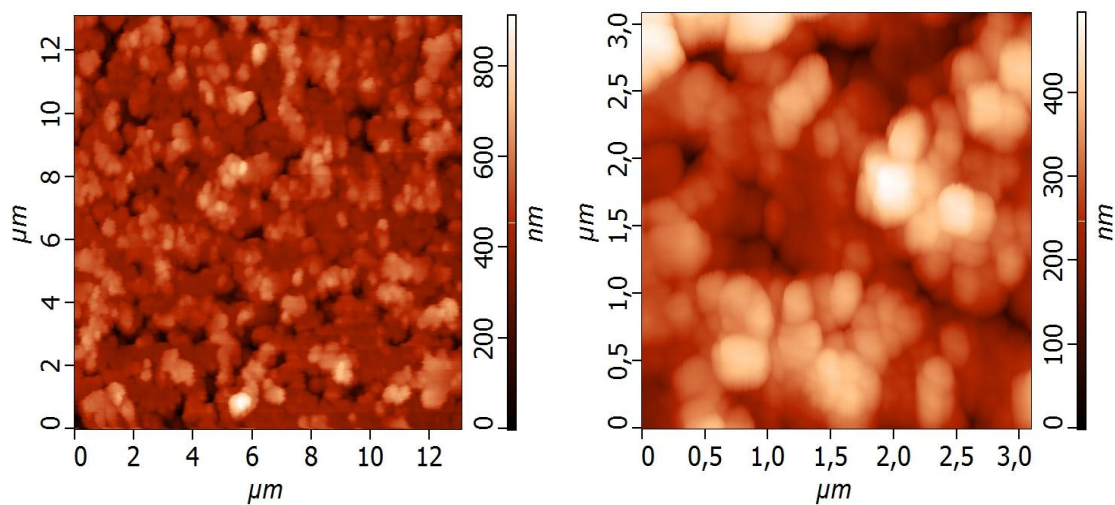
Рисунок 26. АСМ изображения поверхности полимера, синтезированного из ФПК на основании МДФ-2 с различным содержанием метанола: а) 10 мас.%, б) 30 мас.%, в) 40 мас.%.

Полимерные образцы, полученные в присутствии н-бутанола, при концентрации добавки менее 20 мас.% представляют собой (как и в случае метанола) прозрачные стекла, на поверхности которых имеются неоднородности с величиной D порядка 0.1 мкм и высотой рельефа до 70 нм (Рисунок 27а). При концентрации н-бутанола 20 мас.% образуется непрозрачный пористый полимер со значениями D до 0.25 мкм. Полимер, полученный при содержании метанола в ФПК 30 мас.%, имеет пористую структуру с величиной D до 0.4 мкм и высотой рельефа в несколько сотен нанометров (Рисунок 27б). Дальнейшее увеличение содержания н-бутанола в исходной ФПК до 40 и 50 мас.% приводит к росту значений D до ~0.65 мкм (Рисунок 27в) и ~0.75 мкм, соответственно.

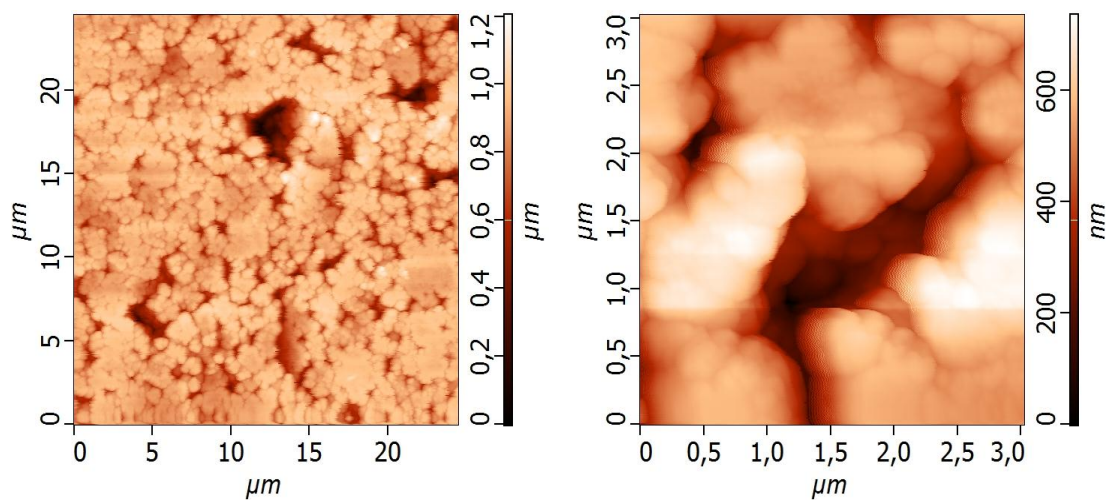
Как и в случае полимеров, полученных в присутствии н-бутанола облучение ФПК, содержащих менее 20 мас.% н-гексанола, приводит к формированию прозрачных стекол, на поверхности которых имеются неоднородности с величиной D порядка 0.1 мкм и высотой рельефа до 40 нм (Рисунок 28а). При концентрации н-гексилового спирта 20 мас.% образуется непрозрачный пористый полимер со значением D ~0.85 мкм (Рисунок 28б), что значительно больше, чем у полимеров, полученных с тем же количеством добавки метанола или н-бутанола. Увеличение содержания добавки н-гексанола в ФПК до 40 и 50% масс. приводит к росту величин D до ~1.2 (Рисунок 28в) и 1.35 мкм, соответственно.



а) 10%

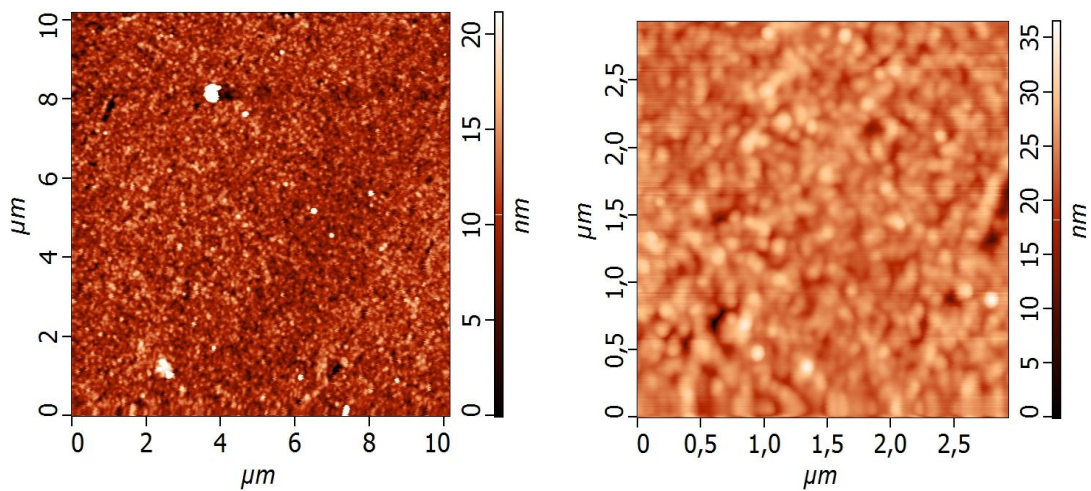


б) 30%

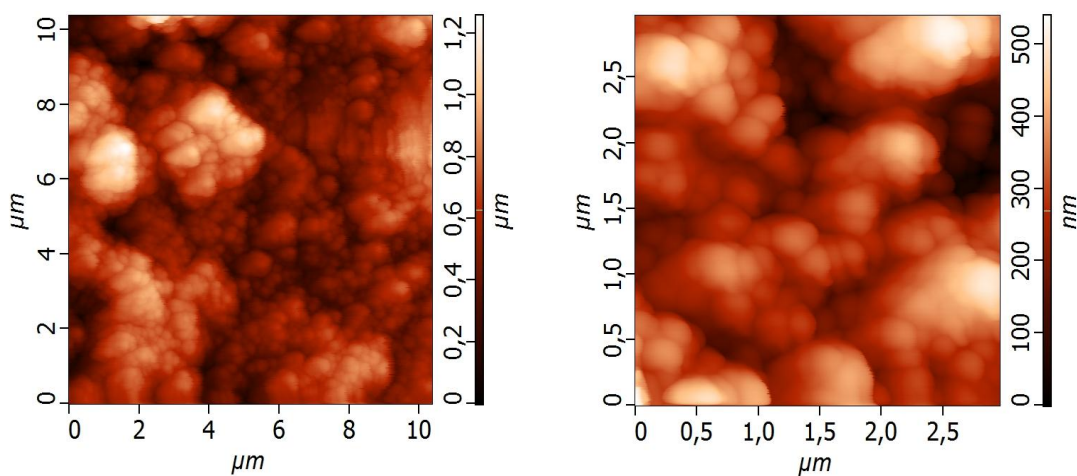


в) 40%

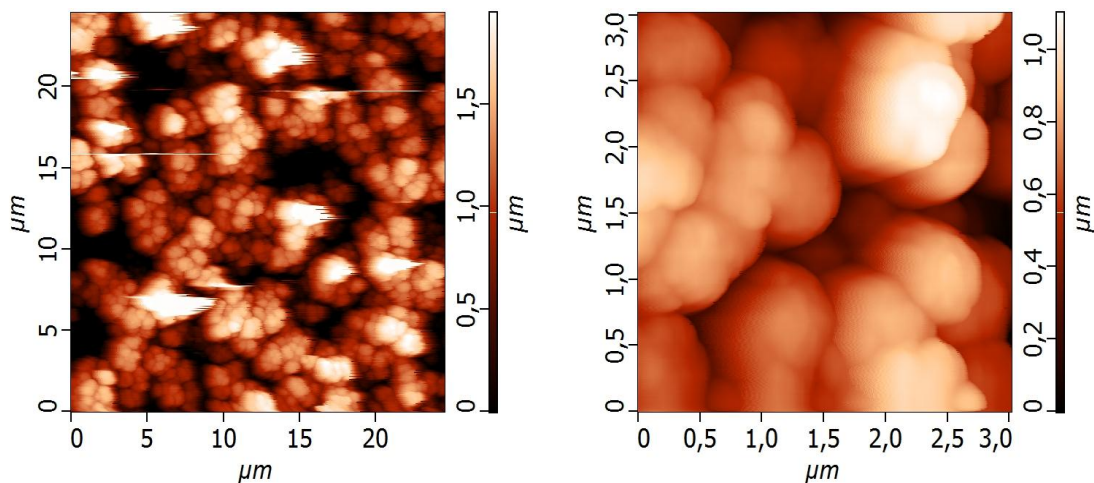
Рисунок 27. АСМ изображения поверхности полимера, синтезированного из ФПК на основании МДФ-2 с различным содержанием н-бутанола: а) 10 мас.%, б) 30 мас.%, в) 40 мас.%.



а) 10%



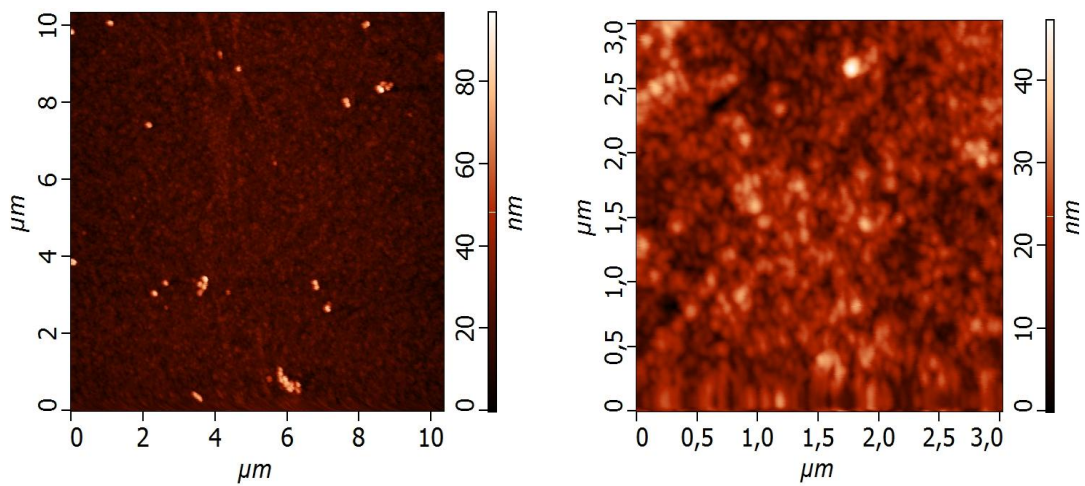
б) 20%



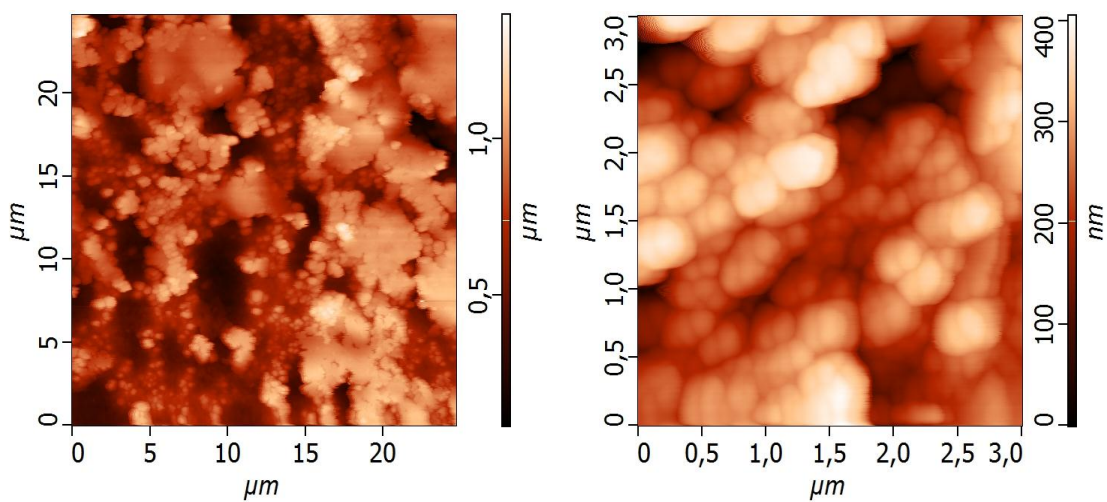
в) 50%

Рисунок 28. АСМ изображения поверхности полимера, синтезированного из ФПК на основании МДФ-2 с различным содержанием н-гексанола: а) 10 мас.%, б) 20 мас.%, в) 50 мас.%.

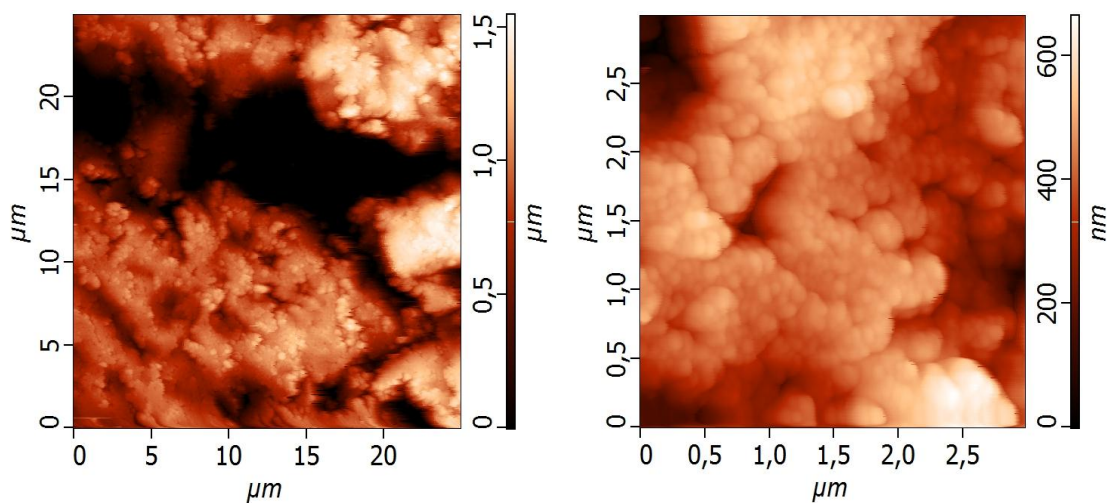
При исследовании полимеров, полученных с добавкой н-октанола, обнаружены структурные закономерности, аналогичные описанным выше полимерам. При содержании н-октанола в ФПК менее 20 мас.% образуются прозрачные стекла, на поверхности которых имеются неоднородности с величиной D порядка 0.15 мкм и высотой рельефа порядка 40 нм (Рисунок 29а). При концентрации н-октанола 20 мас.% образуется оптически неоднородный полимер со значением $D \sim 1.1$ мкм (Рисунок 29б). Увеличение концентрации добавки н-октанола до 40 мас.% приводит к образованию структуры полимера, близкой к монолитной с большими размерами пор и неоднородностями ~ 5 мкм (Рисунок 29в). Такие полимеры показали низкую сорбционную способность.



а) 10%



б) 20%



в) 40%

Рисунок 29. АСМ изображения поверхности полимера, синтезированного из ФПК на основании МДФ-2 с различным содержанием *n*-октилового спирта: а) 10 мас.%, б) 30 мас.%, в) 40 мас.%.

На Рисунке 30 представлены зависимости рассчитанных из данных АСМ характерных размеров неоднородностей (D) на поверхности полимеров от порообразующего спирта в ФПК.

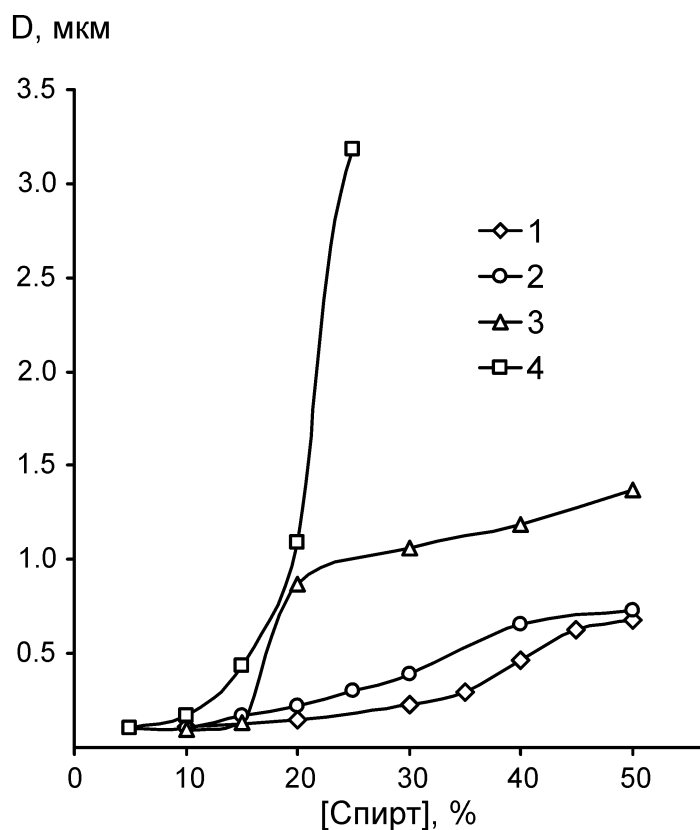


Рисунок 30. Изменение характерного размера неоднородностей (D) в полимерах, синтезированных на основе МДФ-2, от концентрации в ФПК спиртов: метанола (1), н-бутанола (2), н-гексанола (3), н-октанола (4).

Видно, что наименьший размер неоднородностей ($0.1 < D < 0.65$ мкм) характерен для полимеров, полученных с добавкой метанола. Использование в композиции н-бутанола вместо метанола приводит к небольшому росту размеров неоднородностей – до 0.75 мкм. При переходе к полимерам, полученным в присутствии н-гексанола, начиная от 15 мас.% наблюдается значительный рост размеров неоднородностей. Так, в интервале концентраций н-гексанола 20 – 50 мас.% значения D увеличиваются от 0.85 до 1.35 мкм (в том же интервале размер неоднородностей пористых полимеров, полученных с добавкой

метанола или бутанола не превышает 0.75 мкм). Наиболее резкое возрастание размера неоднородностей при увеличении содержания порообразующего растворителя наблюдается для полимеров, полученных в присутствии н-октанола. При содержании этого спирта в ФПК всего 20 мас.% формируются полимеры с величинами $D \sim 1.1$ мкм. Дальнейшее увеличение содержания н-октанола в ФПК приводит к её расслоению, укрупнению размера неоднородностей и образованию структуры, близкой к монолитной.

2.1.3.2 Определение удельной площади поверхности

Поровые характеристики полученных материалов были исследованы методом БЭТ. На Рисунке 31 в графическом виде представлены зависимости значений удельных площадей поверхности пористых полимеров на основе МДФ-2 от массовой доли порообразующего растворителя в ФПК.

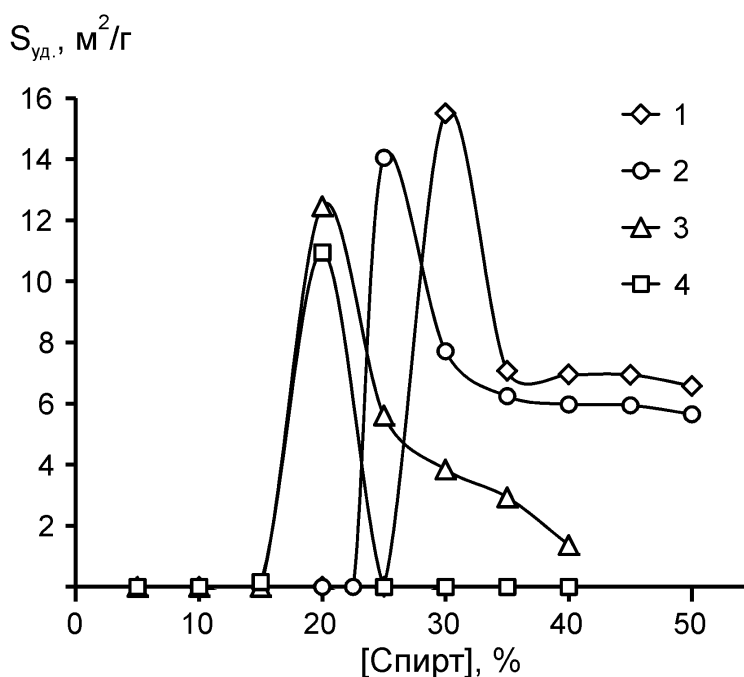


Рисунок 31. Зависимость удельной площади поверхности пористых полимеров на основе МДФ-2 от концентрации в ФПК порообразующих спиртов: метанол (1), н-бутанол (2), н-гексанол (3), н-октанол (4).

Согласно результатам анализа величины удельных площадей поверхности полимеров становятся отличными от нуля при различном содержании

порообразующих растворителей в ФПК: для метанола – выше 30 мас.%, для н-бутанола – не менее 25 мас.%, для н-гексанола и н-октанола – выше 20 мас.%. Кроме того все зависимости $S_{уд.}$ от массовой доли порообразующего растворителя в ФПК имеют экстремальный характер с максимумами в интервале содержания спирта от 20 до 30 мас.%. При увеличении числа атомов углерода в спирте, происходит последовательное уменьшение максимального значения $S_{уд.}$ от 15.5 м²/г (метанол) до 10.95 м²/г (н-октанол), а также смещение указанных максимумов в область более низких концентраций порообразующего растворителя (Рисунок 31). В целом интересно отметить факт, что для нисходящих ветвей кривых на Рисунке 31 справедлива закономерность $S_{уд.}(\text{MeOH}) > S_{уд.}(\text{n-BuOH}) > S_{уд.}(\text{n-HexOH}) > S_{уд.}(\text{n-OctOH})$.

2.1.3.3 Взаимосвязь параметра растворимости и пористой структуры конечного полимера

Известно, что среди множества факторов, позволяющих управлять формируемой структурой пористого полимера, наиболее значимыми являются природа и концентрация порообразующего растворителя и мономера/олигомера [66, 85, 159], а также температура проведения процесса полимеризации [66, 160]. Эти факторы определяют термодинамическую устойчивость полимеризуемой системы, от которой, в свою очередь, сильно зависит скорость фазового разделения. Также известно [86], что повышение термодинамического качества растворителя (высокое сродство полимера и растворителя), входящего в композицию, приводит к уменьшению среднего размера пор, что связано с увеличением времени, по достижении которого ходе полимеризации происходит разделение фаз. В противоположность этому, понижение термодинамического качества растворителя в полимеризующейся системе приводит к разделению фаз на более ранних этапах. В этом случае образующаяся новая фаза (гель) за счет лучшей термодинамической совместимости полимера с мономером (по сравнению с термодинамически «плохим» порообразующим растворителем) набухает за счет избирательного проникновения мономера в растущие зародыши полимера (гель). Такой ход

полимеризации приводит к увеличению размеров полимерных неоднородностей и, как следствие, к смещению распределения пор по размеру из области мезопор в область макропор.

В то же время, площадь удельной поверхности связана с размером пор (размером микронеоднородностей) в пористом полимере. Увеличение площади удельной поверхности является результатом уменьшения размера пор (за счет уменьшения размеров микронеоднородностей), полученных во время фазового разделения. Очевидно, что это связано с увеличением термодинамического сродства порообразующего растворителя к образующемуся полимеру.

Для объяснения результатов исследования морфологии, сорбционных свойств и величин удельных площадей поверхности нами, по примеру аналогичных работ [85] по сшитым полимерам, был использован подход, основанный на оценке термодинамического сродства формирующегося полимера и порообразующего растворителя с применением параметров растворимости Гильдебранда (δ) для исследуемых полимеров и растворителей. Согласно этому подходу чем меньше абсолютное значение разности параметров растворимости Гильдебранда $\Delta\delta$ для полимера и порообразующего растворителя, то есть чем ближе значения параметров растворимости веществ, тем больше их термодинамическое сродство. Для предсказания растворимости полимера в том или ином органическом растворителе (жидкости) часто оказывается достаточным совпадение параметров растворимости полимера (в нашем случае $\delta_{\text{п-МДФ-2}}$) и органической жидкости (δ_{solv}) с точностью до ± 1.5 (кал/см³)^{0.5} [80], или ~ 3 МПа^{1/2}. Если расхождение превышает эту величину, то растворимости, как правило, не наблюдается. Таким образом, если в нашем случае $\Delta\delta = |\delta_{\text{п-МДФ-2}} - \delta_{\text{solv}}| > 3$ МПа^{1/2}, то растворения полимера не должно происходить. Необходимо отметить, что растворение полимера (поли-МДФ-2) не будет происходить даже в том случае, если $\Delta\delta < 3$ МПа^{1/2}, поскольку полученный полимер является сетчатым. Однако величину $\Delta\delta$ можно использовать для качественного объяснения свойств полученных пористых полимеров, что продемонстрировано в работах [85]. Отмечается, что для формирования макропористых полимерных продуктов необходимо, чтобы

разность параметров растворимости полимеров (или мономеров, если неизвестна величина δ полимера) и порообразующих растворителей существенно отличалась от нуля (около $3 \text{ МПа}^{1/2}$), т.е. имело место образование термодинамически неоднородной среды. В противном случае, разделение фаз будет происходить на поздних этапах синтеза с образованием непористых полимеров [86].

Табличные значения δ_{solv} взяты из [76]. Оценка величин δ для полимеров (особенно сетчатых) является более трудной задачей. Для её решения нами был использован расчетный метод [78, 79, 80, 81]. Для поли-МДФ-2 значение величины параметра растворимости Гильдебранда ($\delta_{\text{п-МДФ-2}}$), полученное по данному методу, составило $26.28 \text{ МПа}^{1/2}$. Кроме того, был использован экспериментальный метод, описанный в литературе [81, 82, 83]. Метод предполагает проведение измерений равновесной степени набухания полимеров (α) в широком ряду растворителей с известными величинами δ . Затем строят зависимость α от величины δ жидкостей, в которых проводились измерения. Эта зависимость имеет экстремальный характер. За параметр растворимости полимера принимают то значение δ , которое соответствует максимуму полученной кривой. С помощью этого метода были найдены значения δ для слабо сшитого сополимера моно- и диметакрилата этиленгликоля авторами [84]. Мы использовали такой подход с целью определения величины δ сетчатого поли-МДФ-2. Для этого образцы полимера известной массы помещали в растворители различной природы, а именно: н-октанол ($20.87 \text{ МПа}^{1/2}$), н-гексанол ($21.04 \text{ МПа}^{1/2}$), циклогексанол ($22.40 \text{ МПа}^{1/2}$), н-бутанол ($23.20 \text{ МПа}^{1/2}$), ацетонитрил ($24.40 \text{ МПа}^{1/2}$), N,N-диметилформамид ($24.86 \text{ МПа}^{1/2}$), дипропиленгликоль ($26.40 \text{ МПа}^{1/2}$) этанол ($26.52 \text{ МПа}^{1/2}$), диметилсульфоксид ($26.68 \text{ МПа}^{1/2}$), метанол ($29.40 \text{ МПа}^{1/2}$), 1,4-бутандиол ($31.31 \text{ МПа}^{1/2}$), этиленгликоль ($32.95 \text{ МПа}^{1/2}$). Следует подчеркнуть, что в описываемом эксперименте речь идет о степени набухания как о макроскопически измеряемом параметре. Степень набухания полимера определяли по формуле: $\alpha = (m - m_0) / m_0$, где m_0 и m – массы полимера до и после набухания. Результат

эксперимента приведен на Рисунке 32 в виде зависимости α от величины δ жидкостей различной природы.

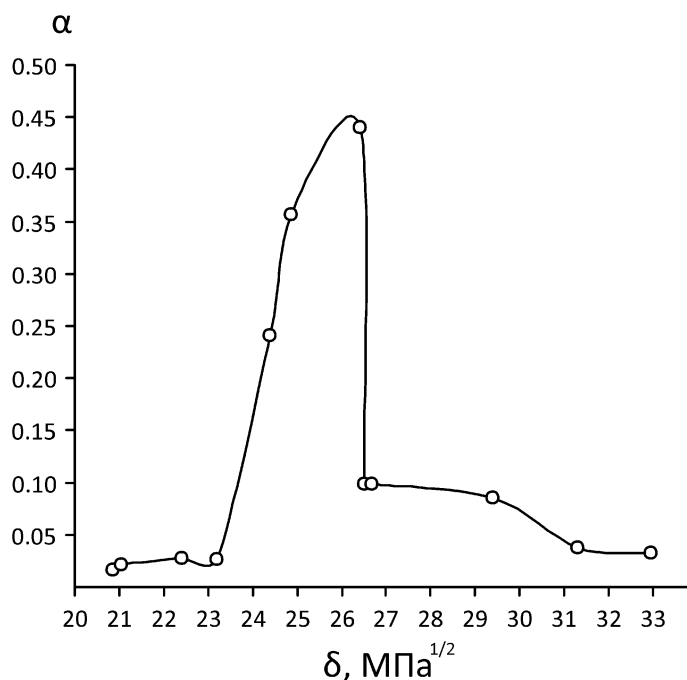


Рисунок 32. Зависимость степени набухания поли-МДФ-2 (α) от величины δ жидкостей различной природы.

Из графика (Рисунок 32) видно, что максимум набухания поли-МДФ-2 находится в области $\delta \approx 26 \text{ МПа}^{1/2}$, что совпадает с результатами теоретических расчетов величины $\delta_{\text{п-МДФ-2}}$. Соответственно, далее для поли-МДФ-2 принимали расчётную величину $\delta_{\text{п-МДФ-2}} = 26,3 \text{ МПа}^{1/2}$.

Полученные значения параметров Гильденбранда для полимера ($\delta_{\text{п-МДФ-2}}$) и использованных порообразующих растворителей (δ_{solv}), а также модуль их разности приведены в Таблице 3.

Таблица 3. Некоторые свойства порообразующих агентов, а также пористых полимеров, полученных с их добавками при 25 °С.

Порообразующий агент	δ_{solv} , МПа ^{1/2}	$\Delta\delta= \delta_{\text{П-МДФ-2}} - \delta_{\text{solv}} $, МПа ^{1/2}	V_{solv} , мл/моль	$S_{\text{уд.}}$, м ² /г
метанол	29.4	3.10	40.6	15.50
н-бутанол	23.1	3.20	92.0	14.05
н-гексанол	21.0	5.26	124.9	12.46
н-октанол	20.1	6.19	157.7	10.95

Величины $S_{\text{уд.}}$ для пористых полимеров, полученных из ФПК на основе метанола ($\Delta\delta=3.1$ МПа^{1/2}), достигают значений 15.5 м²/г. Использование н-бутанола незначительно увеличивает параметр $\Delta\delta$ до 3.2 МПа^{1/2}, что дает достаточно близкую, но все же меньшую величину $S_{\text{уд.}}$, которая не превышает 14.05 м²/г. Применение н-гексанола приводит к ощутимому росту $\Delta\delta$ – до 5.26 МПа^{1/2} и снижению величин $S_{\text{уд.}}$ 12.46 м²/г. Для композиций с добавкой н-октанола имеем максимальную для всех изученных порообразующих спиртов величину $\Delta\delta = 6.19$ МПа^{1/2}. Такая величина $\Delta\delta$ зачастую свидетельствует о сильной несовместимости компонентов композиции [85], что мы и наблюдали в большинстве случаев экспериментально, фиксируя расслоения ФПК ещё на стадии её приготовления при содержании н-октанола более 20% масс. Из данных Таблицы 3 видно, что $\Delta\delta$ всегда больше 3 МПа^{1/2}. Это значит, что даже если бы образовывался линейный, а не сетчатый полимер, то он бы не растворился, поскольку был бы термодинамически несовместим со всеми представленными растворителями. В то же время при увеличении числа атомов углерода в алкильном радикале спирта наблюдается рост величины $\Delta\delta$, что, в свою очередь, ведет к уменьшению термодинамического сродства полимера и растворителя. Следовательно, при увеличении длины алкильного заместителя разделение фаз происходит при меньших конверсиях МДФ-2, размер пор и

неоднородностей увеличивается, а величины удельных площадей поверхности уменьшаются. Эти тенденции нами наблюдаются экспериментально.

2.1.4 Пористые монолиты на основе композиций из ОКМ-2 с различными спиртами нормального строения

Как и в случае с использованием в ФПК олигомера МДФ-2, отверждение композиций на основе ОКМ-2 в присутствии порообразующих агентов также приводит к формированию пористых полимерных монолитов. Это было продемонстрировано ранее [54] на примере добавок метанола и динонилфталата. Однако систематического исследования влияния сольватирующей способности порообразующего агента на структуру пористых монолитов из ОКМ-2 проведено не было. В данном разделе обсуждаются свойства пористых монолитов, полученных из ОКМ-2 в присутствии н-бутанола, н-гексанола и н-октанола, и проводится их сравнение с образцами, полученными ранее с добавкой метанола.

2.1.4.1 Сорбционные свойства

Изменение сорбционных свойств пористых полимеров на основе ОКМ-2 с ростом концентрации порообразующих агентов показано на Рисунках 33-36. Отметим, что для полимеров, полученных с метанолом и бутанолом кривые сорбции имеют S-образную форму, которая характерна и для полимеров на основе МДФ-2 с теми же порообразующими агентами (раздел 2.1.3). Из графика (Рисунок 33) видно, что полимерные монолиты, полученные при концентрации метанола до 20 мас.%, мало впитывают воду и бензол. Необходимо отметить, что в данном концентрационном интервале сорбция воды больше, чем бензола. По-видимому, это связано с тем, что полимерная матрица содержит значительное количество метанола, который обладает большим сродством к воде, чем к бензолу. Резкое увеличение сорбционной способности происходит в интервале содержания спирта 20-40%. Сорбция воды приближается к 1 (то есть практически все поры заполнены водой), а сорбция по бензолу становится больше, чем по воде превышает 1. Это

свидетельствует о специфическом взаимодействии бензола и полимера, происходит набухание последнего. Значения сорбций близкие к 1 свидетельствуют о том, что образуются пористые монолиты у которых практически все поры открыты. При концентрациях более 40 мас.% кривые выходят на плато.

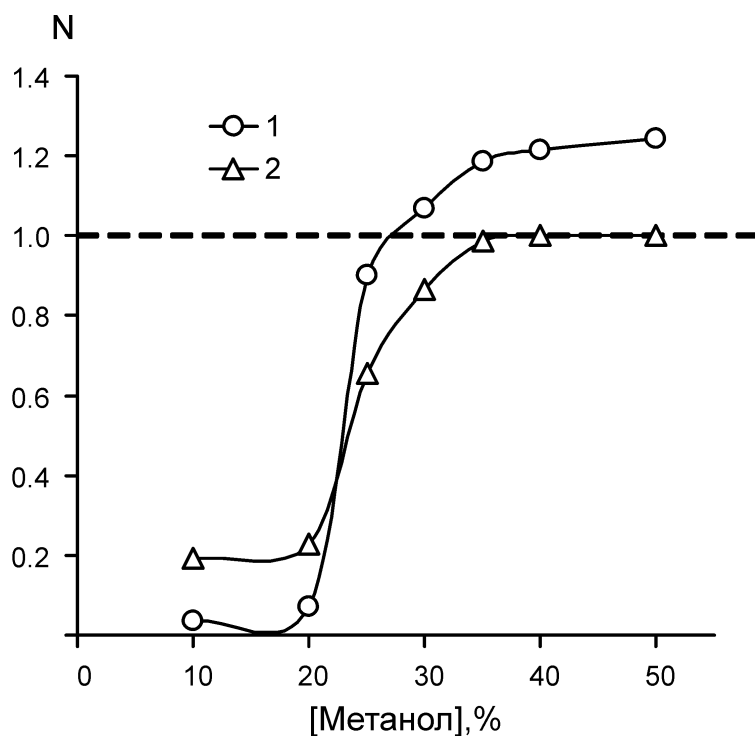


Рисунок 33. Зависимость отношения объема бензола (1) и воды (2), поглощенного полимером на основе ОКМ-2, к предельному объему пор в образцах N от концентрации метанола в ФПК. [54]

Аналогичные закономерности наблюдаются при использовании в качестве порообразующего агента н-бутанола (Рисунок 34).

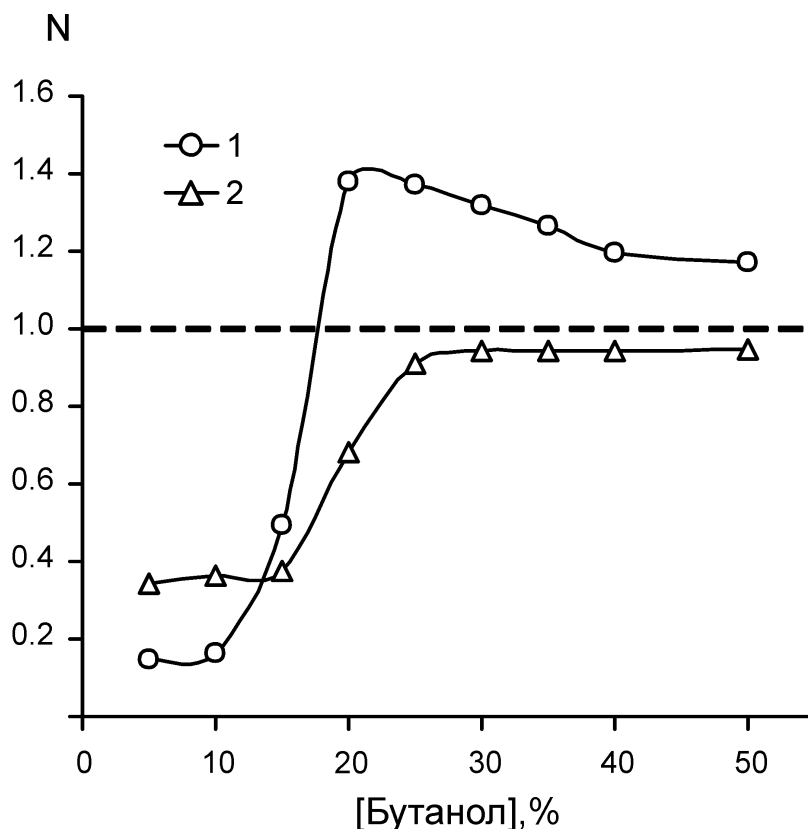


Рисунок 34. Зависимость отношения объема бензола (1) и воды (2), поглощенного полимером на основе ОКМ-2, к предельному объему пор в образцах N от концентрации н-бутанола в ФПК.

При содержании добавки не более 15 мас.% образуются полимеры, слабо сорбирующие воду и бензол. При указанных концентрациях, и в случае использования метанола, сорбция воды больше, чем бензола. Однако резкое увеличение сорбционных свойств происходит в меньшем, по сравнению с метанолом, интервале содержания добавки - 15-25 мас.%. Увеличение концентрации н-бутанола в ФПК приводит к росту сорбционных свойств у образующихся полимерных монолитов. При 25 мас.% добавки спирта сорбционные свойства выходят на максимум. Вероятная причина снижения сорбции бензола изложена в разделе 2.1.3 для полимеров из МДФ-2 с н-бутанолом.

Совершенно иная картина наблюдается при введении добавок н-гексанола (Рисунок 35) и н-октанола (Рисунок 36).

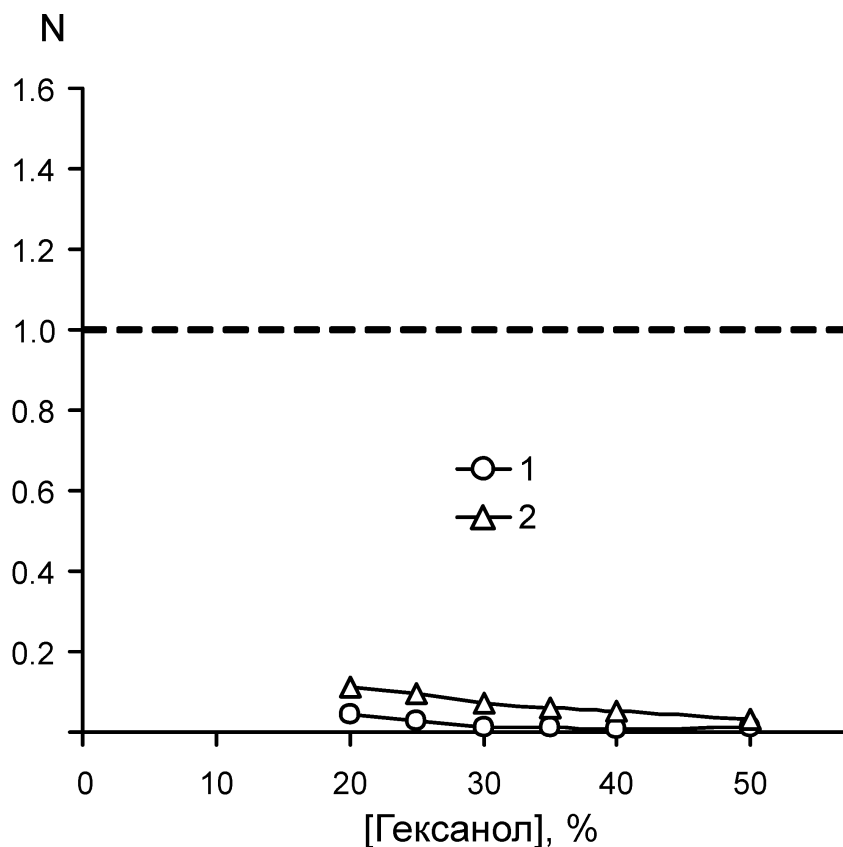


Рисунок 35. Зависимость отношения объема бензола (1) и воды (2), поглощенного полимером на основе ОКМ-2, к предельному объему пор в образцах N от концентрации н-гексанола в ФПК.

Расслоения композиций, как это происходило в некоторых случаях при использовании МДФ-2 с н-гексаноном и н-октаноном, при использовании этих спиртов с ОКМ-2 не наблюдалось. Однако облучение этих композиций приводило к образованию прочных монолитов кремового цвета. Возможно, большая часть использованных порообразующих агентов оставалась удерживаемой полимерной матрицей. В пользу этого предположения говорят крайне низкие величины сорбции как воды, так и бензола, а также величины удельных площадей поверхности (Рисунок 37, раздел 2.1.4.3), стремящиеся к нулю.

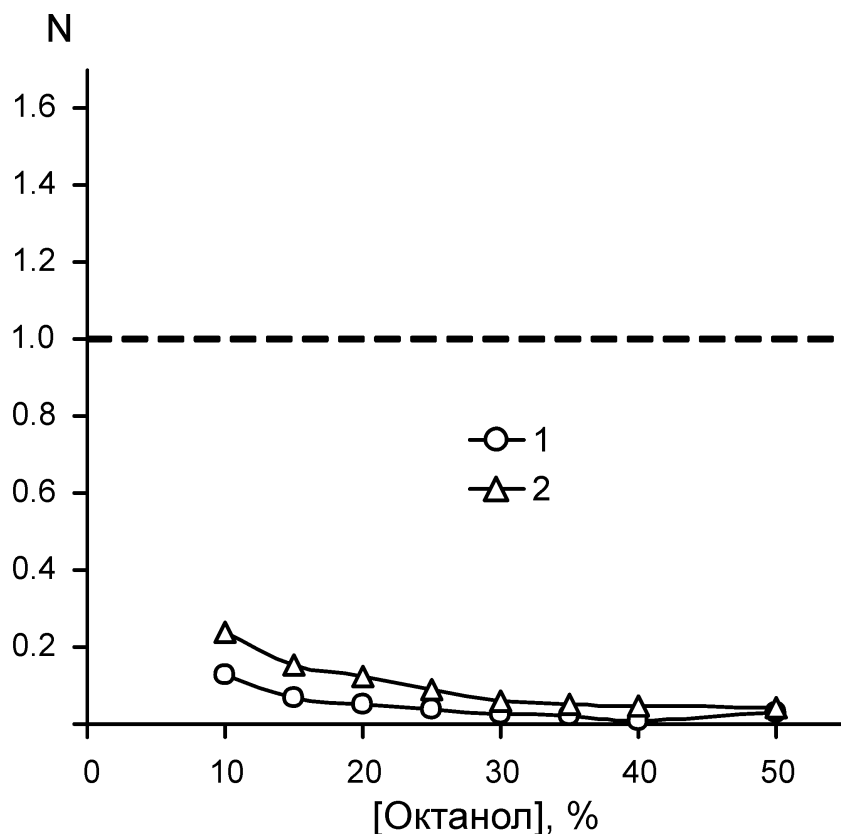


Рисунок 36. Зависимость отношения объема бензола (1) и воды (2), поглощенного полимером на основе ОКМ-2, к предельному объему пор в образцах N от концентрации н-октанола в ФПК.

Таким образом, в качестве эффективных порообразующих агентов для композиций на основе ОКМ-2 можно использовать лишь метанол и н-бутанол.

2.1.4.2 Влияние природы и концентрации порообразующих спиртов на размер полимерных неоднородностей в пористом монолите

На Рисунке 37 представлены зависимости рассчитанных из данных АСМ характерных размеров неоднородностей (D) на поверхности полимеров от порообразующего спирта в ФПК.

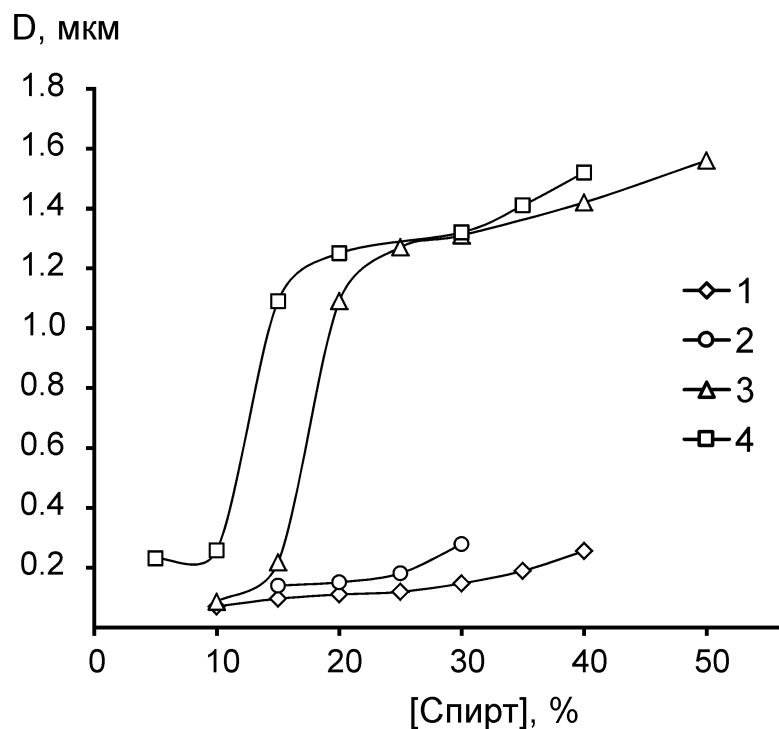


Рисунок 37. Изменение характерного размера неоднородностей (D) в полимерах, синтезированных на основе ОКМ-2, от концентрации в ФПК спиртов: метанола (1), н-бутанола (2), н-гексанола (3), н-октанола (4).

Видно, что при увеличении длины алкильного заместителя в спирте и повышении его концентрации происходит рост размеров полимерных неоднородностей. Для метанола и бутанола рост размеров неоднородностей с увеличением концентрации спирта довольно плавный – в интервале от 80 до 250 нм. Особенно резко величина D возрастает при переходе от н-бутанола к н-гексанолу и далее к н-октанолу. Вероятная причина описанных закономерностей такая же, как и в случае полимеров из МДФ-2. По-видимому, с увеличением числа атомов углерода в порообразующем спирте его сольватирующая способность по отношению к образующемуся полимеру значительно снижается, особенно для н-гексанола и н-октанола. При этом непрореагировавшие олигомеры в полимеризующейся системе стремятся находится не в растворе с порообразующим спиртом, а проникают внутрь полимера. Это приводит к протеканию процесса полимеризации не в жидкой

фазе, а в полимерных ядрах, которые становятся всё больше за счёт проникновения олигомеров из раствора.

2.1.4.3 Определение удельной площади поверхности

Зависимости значений удельных площадей поверхности пористых полимеров на основе ОКМ-2 от массовой доли порообразующего агента в ФПК представлены в графическом виде на Рисунке 38.

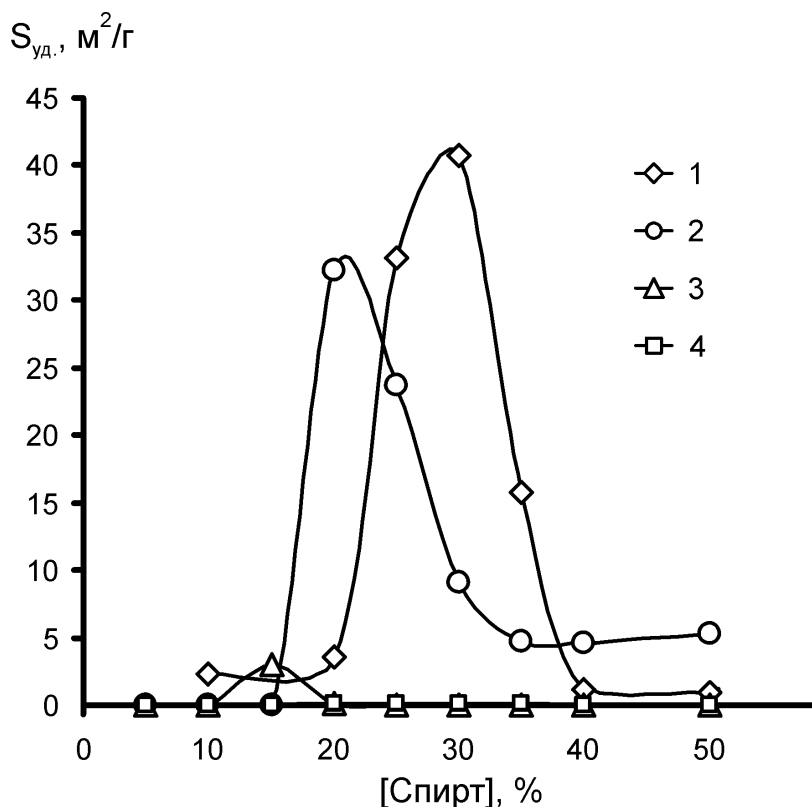


Рисунок 38. Зависимость удельной площади поверхности пористых полимеров на основе ОКМ-2 от концентрации в ФПК порообразующих спиртов: метанол (1), н-бутанол (2), н-гексанол (3), н-октанол (4).

Из графика видно, что зависимости удельных площадей поверхности полимеров от массовой доли порообразующего растворителя в ФПК имеют экстремальный характер с максимумами в интервале содержания спирта от 15 до 30 мас.%. Увеличение числа атомов углерода в спирте влечёт снижение максимального значения $S_{уд.}$ от 40,75 m^2/g (метанол) до 0,2 m^2/g (н-октанол), а также смещение указанных максимумов в область более низких концентраций порообразующего агента (Рисунок 38). В целом интересно отметить, что

описанные закономерности похожи на наблюдаемые зависимости $S_{уд}$ от природы и концентрации спирта для полимеров из МДФ-2. Однако в данном случае наблюдаются более высокие величины удельных площадей поверхности.

Таким образом, для получения пористых полимерных монолитов с развитой системой «открытых» пор из ФПК на основе ОКМ-2 число порообразующих агентов спиртового ряда оказалось ещё меньше, чем для композиций с МДФ-2 – действительно рабочими оказались только метанол и н-бутанол. Исходя из величин удельных площадей поверхностей, которые для образцов из ОКМ-2 с метанолом и н-бутанолом оказались больше, чем у аналогичных по составу полимеров из МДФ-2, можно заключить следующее. При полимеризации композиций ОКМ-2 – метанол и ОКМ-2 – н-бутанол наблюдается оптимальная для порообразования сольватирующая способность спиртов. Использование добавок н-гексанола и н-октанола приводит к реализации такого состояния, когда компоненты композиции ещё не расслаиваются (как это иногда наблюдалось для ФПК из МДФ-2), но полимеризация таких ФПК приводит к формированию полимерных монолитов с «закрытыми» порами, содержащими порообразующий агент. Очевидно, что такие поры недоступны для анализа ни методом сорбции растворителей, ни методом высокотемпературной десорбции азота.

2.1.5 Некоторые пористые монолиты на основе ТГМ-3

Интерес к на ФПК основе ТГМ-3 вызван, в первую очередь, возможностью получения на их основе гибких пористых полимерных монолитов. Серия экспериментов по фотополимеризации композиций из ТГМ-3 с метанолом в различных концентрациях оказалась неудачной – синтезировать пористые полимеры не удалось. С использованием н-бутанола была получена серия пористых полимерных монолитов. Изменение сорбционных свойств синтезированных образцов в зависимости от концентрации спирта представлена на Рисунке 39.

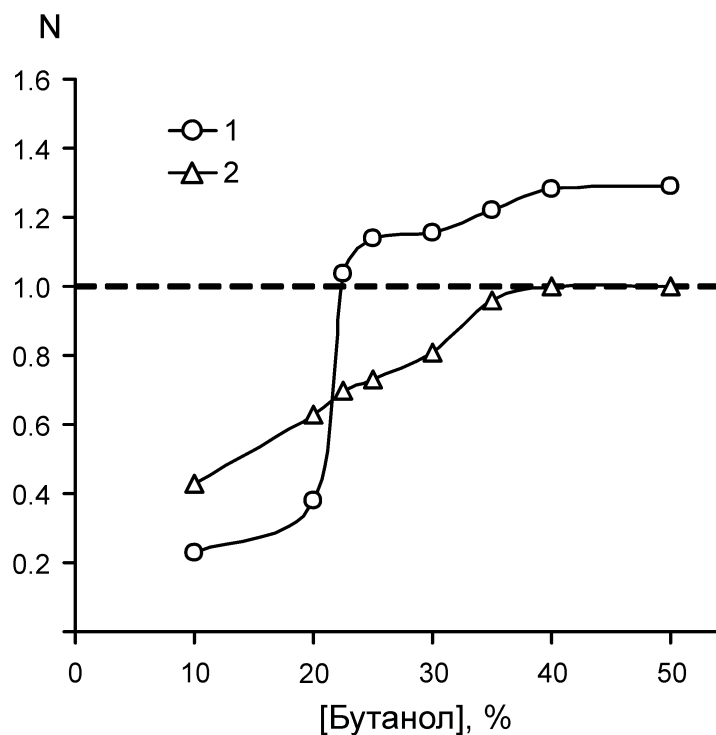


Рисунок 39. Зависимость отношения объема бензола (1) и воды (2), поглощенного полимером на основе ТГМ-3, к предельному объему пор в образцах N от концентрации н-бутанола в ФПК.

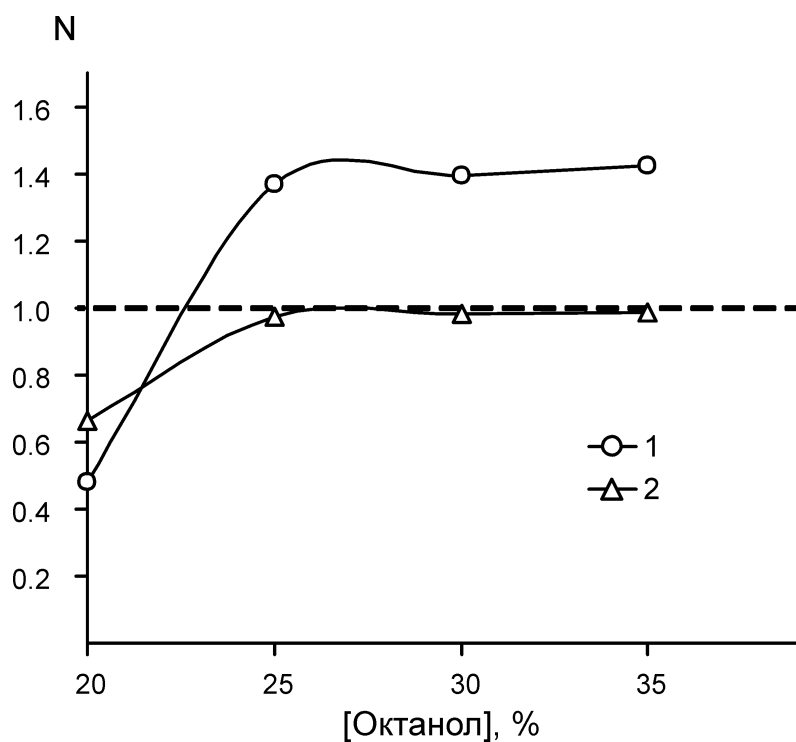


Рисунок 40. Зависимость отношения объема бензола (1) и воды (2), поглощенного полимером на основе ТГМ-3, к предельному объему пор в образцах N от концентрации н-октанола в ФПК.

При содержании н-бутанола менее 22.5 мас.% сорбция воды больше, чем сорбция бензола. Увеличение концентрации спирта от 10 до 35 мас.% приводит к пористым полимерным монолитам, сорбция воды которыми возрастает с 0.45 до 1 практически линейно и далее выходит на плато. Сорбция бензола резко возрастает от 0.4 до 1.1 при содержании н-бутанола от 20 до 22.5 мас.% и далее незначительно возрастает, что свидетельствует о набухании полимера в данном растворителе.

Кроме того, была синтезирована серия пористых монолитов из ТГМ-3 с добавкой н-октанола. Сорбционные кривые для полученных полимеров представлены на Рисунке 40. При содержании спирта 20 – 35 мас.% образуются пористые полимеры с системой «открытых» пор. Необходимо отметить, что из композиций н-октанола с ОКМ-2 или МДФ-2 получить такие полимеры невозможно.

На Рисунке 41 приведено сравнение величин удельных площадей поверхности для двух серий полимеров: ТГМ-3 – н-бутанол (кривая 1) и ТГМ-3 – н-октанол (кривая 2). Видно, что для полимеров, полученных с добавкой н-бутанола, зависимость $S_{уд.}$ от концентрации спирта носит экстремальный характер с максимумом при 35 мас.%. Из ФПК такого состава синтезирован пористый полимерный монолит с $S_{уд.} = 68.7 \text{ м}^2/\text{г}$ – максимальное значение среди всех нами полученных полимеров. Полимерные образцы, содержащие 25, 30 и 35 мас.% н-октанола показали достаточно большие величины площадей удельных поверхностей – 27.3, 33.3 и 56.5 $\text{м}^2/\text{г}$, соответственно. Это ещё раз подтверждает, что правильный подбор компонентов полимеризующейся композиции и их концентрации очень важен для успешного получения пористых структур с заданной морфологией и свойствами.

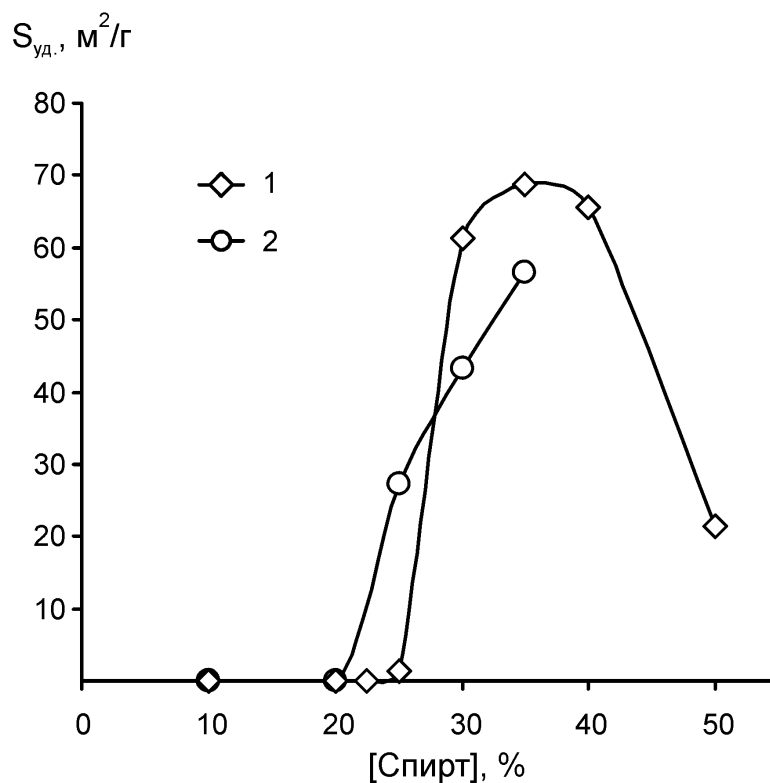


Рисунок 41. Зависимость удельной площади поверхности пористых полимеров на основе ТГМ-3 от концентрации в ФПК порообразующих спиртов: н-бутанол (1), н-октанол (2).

2.2 Макропористые полимерные монолиты с гидрофобными свойствами поверхности пор

Как следует из приведённых выше результатов (раздел 2.1), пористые полимеры, полученные на основе двухкомпонентных ФПК из диметакрилового олигомера с добавкой порообразующего компонента (растворителя), не обладают селективной сорбцией по отношению к воде или органическим средам. Исходя из этого мы предположили, что фотополимеризация трёхкомпонентной ФПК из ОЭА, порообразующего агента и гидрофобного мономера, реакционная способность которого ниже, чем у ОЭА, приведет к образованию полимерного монолита, поверхность пор которого будет функционализирована гидрофобными группами. При облучении трёхкомпонентной композиции (ОЭА – гидрофобная добавка – порообразующий агент), представляющей собой истинный раствор, на начальных стадиях будет происходить полимеризация наиболее

реакционноспособного компонента (ОЭА) с образованием трёхмерного сетчатого полимера, который ограниченно совместим или несовместим с остальными компонентами системы. Вследствие этого будет наблюдаться микрофазовое расслоение полимеризата и формирование в полимеризующейся матрице пор, заполненных вытесненной гидрофобной добавкой (с меньшей реакционной способностью по сравнению с ОЭА) с порообразующим агентом. Дальнейшее облучение будет стимулировать привитую сополимеризацию гидрофобного мономера с пористой полимерной матрицей на границе раздела фаз внутри поры. Таким образом, в одну стадию может быть получен полимерный монолит с гидрофобными группами на поверхности пор.

Известно, что полимеры, имеющие в своём составе алкильные или в различной степени фторированные алкильные фрагменты обладают выраженной гидрофобностью. Нами было исследовано влияние добавок трёх фторсодержащих мономеров акрилового ряда (1,1-дигидро-3,3,3-трифторэтил-2-фторакрилат, 1,1,3-дигидротетрафторпропил-2-фторакрилат, 1,1,5-тригидрооктафтораамилакрилат), а также пяти алкил(мет)акрилатов (метилакрилат, бутилакрилат, гексилакрилат, изодецилакрилат, изодецилметакрилат), структурные формулы которых приведены на Рисунке 42.

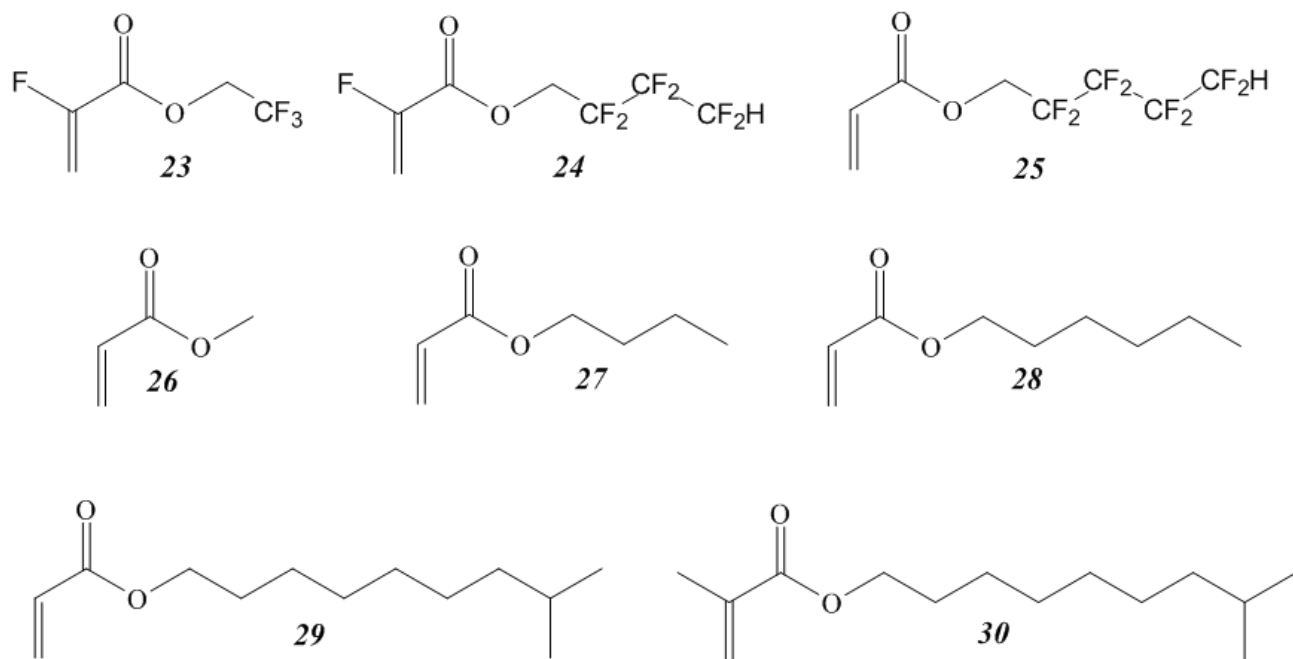


Рисунок 42. Структурные формулы гидрофобных мономеров: **(23)** 1,1-дигидро-3,3,3-трифторэтил-2-фторакрилат (Ф-23); **(24)** 1,1,3-дигидротетрафторпропил-2-фторакрилат (ФН-1); **(25)** 1,1,5-тригидрооктафторамилакрилат (АН-2); **(26)** метилакрилат (МА); **(27)** бутилакрилат (БА); **(28)** гексилакрилат (ГА); **(29)** изодецилакрилат (*изо*-ДА); **(30)** изодецилметакрилат (*изо*-ДМА).

2.2.1 Полимеры из композиций, содержащих фторакрилаты

Облучение композиций на основе указанных гидрофобных мономеров приводит к их полимеризации. Согласно литературным данным [161] в подавляющем большинстве случаев (мет)акриловые мономеры в реакциях полимеризации менее реакционноспособны, чем высоковязкие олигомеры (например, ОКМ-2 или МДФ-2). В качестве порообразующего агента выступал метанол, поскольку он обладает самой высокой сольватирующей способностью по отношению к компонентам ФПК. Это позволяет варьировать природу и концентрацию компонентов ФПК в широких пределах, оставаясь в рамках истинного раствора. Содержание метанола во всех ФПК было постоянным и составляло 40 мас.%. Концентрация добавки гидрофобных мономеров варьировалась от 2 до 15 мас.%. Сорбционную способность полученных пористых монолитов оценивали относительно воды и бензола. Установлено, что использование в качестве гидрофобных добавок α -фторзамещенных акрилатов

(Ф-23, ФН-1) не приводит к получению гидрофобных пористых монолитов – в обоих случаях сорбция воды образцами находится на высоком (0.8 - 1) уровне и практически не изменяется с ростом концентрации добавки. Вероятно, это связано с отщеплением от указанных мономеров фтороводорода, вызванным взаимодействием α -фторзамещенных акрилатов с амином из иницирующей системы. Такие процессы приводят к потере данными мономерами реакционной способности [162].

При использовании мономера АН-2, не имеющего атома фтора в акрилатном фрагменте, образуются пористые полимерные монолиты с селективной сорбцией по отношению к воде и бензолу. На Рисунках 43 и 44 приведены кривые сорбции воды и бензола полимерами, содержащими АН-2, полученными из композиций на основе ОКМ-2 и МДФ-2, соответственно.

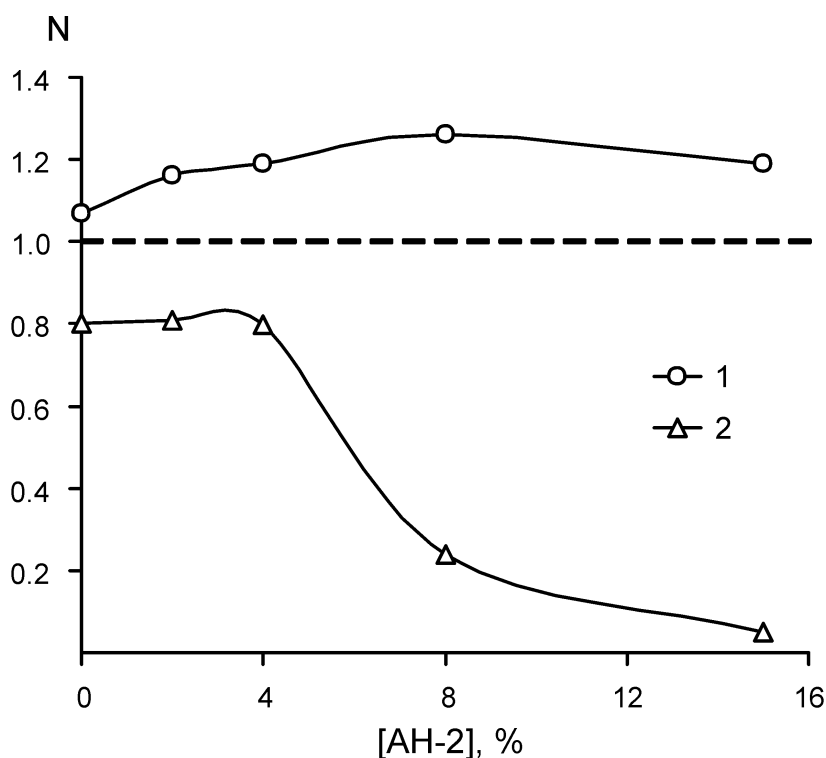


Рисунок 43. Изменение сорбции бензола и воды полимерами из ФПК состава ОКМ-2 - метанол (40 мас.%) в зависимости от величины добавки АН-2.

Видно (Рисунок 43), что для пористых полимеров на основе ОКМ-2 с увеличением содержания АН-2 сорбция полимером бензола практически не меняется, находясь на уровне 1.1 – 1.2. В то время, как зависимость для сорбции

воды носит ступенчатый характер. Добавка менее 4% АН-2 не влияет на величину N для воды, а далее значение N падает до 0.05 при содержании АН-2 равном 15%.

Для пористых полимеров на основе МДФ-2 (Рисунок 44) результат по сорбции в целом аналогичен полимерам на основе ОКМ-2, но имеет свои отличия. Сорбция бензола увеличивается от 0.85 до 1.4 с ростом содержания в композиции АН-2. Сорбция воды уменьшается с 0.5 до 0.08. Изменение сорбции воды также ступенчатое, но минимальная сорбция достигается уже при содержании АН-2 равном 8 мас.%. Таким образом, для полимеров на основе МДФ-2 при содержании АН-2 равном 8 мас.% сорбция воды в 17 раз меньше, чем сорбция бензола.

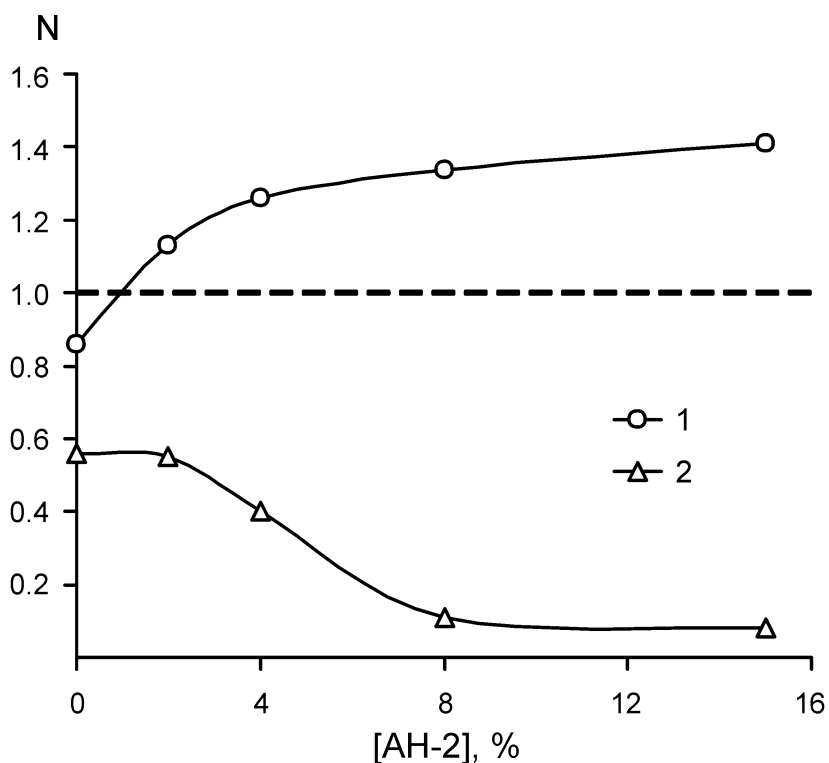


Рисунок 44. Изменение сорбции бензола и воды полимерами из ФПК состава МДФ-2 - метанол (40 мас.%) в зависимости от величины добавки АН-2.

2.2.2 Полимеры из композиций, содержащих алкил(мет)акрилаты

Для изучения возможности и эффективности функционализации поверхности пор при использовании алкил(мет)акрилатов было синтезировано пять серий пористых полимерных монолитов из композиции ОКМ-2 – метанол

(40 мас.%) с добавками метилакрилата (МА), бутилакрилата (БА), гексилакрилата (ГА), изодецилакрилата (*изо*-ДА) и изодецилметакрилата (*изо*-ДМА). Последний мономер был взят для сравнения эффективности акриловых и метакриловых добавок при получении гидрофобных пористых полимерных монолитов.

Исследование сорбционных свойств полученных пористых полимеров показало следующее. Пористые полимеры, полученные с 2 и 4 мас.% добавкой МА, во всех растворителях демонстрируют такую же сорбционную способность, что и полимеры без добавки (Рисунок 45).

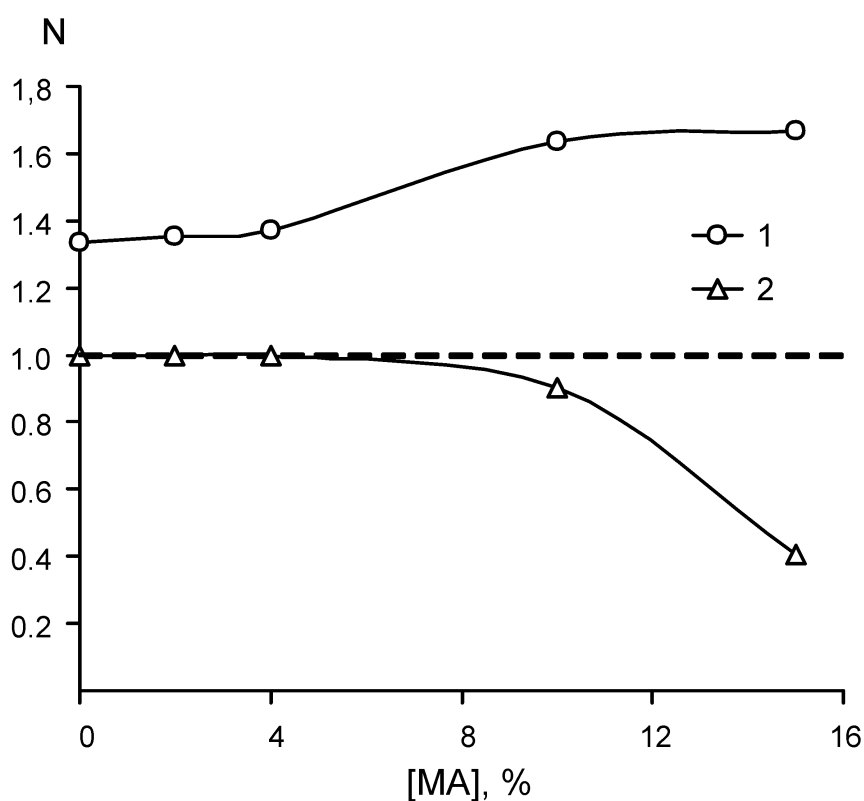


Рисунок 45. Изменение сорбции бензола (1) и воды (2) полимерами из ФПК состава ОКМ-2 - метанол (40 мас.%) в зависимости от величины добавки МА.

Увеличение концентрации МА в ФПК до 10 и 15 мас.% приводит к снижению сорбции полимерами воды до 0,90 и 0,41, соответственно, а сорбция органических жидкостей незначительно возрастает. При содержании МА равном 15 мас.% сорбция полимером воды всего в 3 раз меньше, чем сорбция

бензола, что говорит об очень низкой селективности сорбции. Аналогичные закономерности наблюдаются для серии полимеров, полученных с добавкой БА. Сорбция пористых полимеров, синтезированных с 2 и 4 мас.% БА, практически совпадает с сорбционными свойствами полимера, полученного без добавки (Рисунок 46). Увеличение концентрации добавки БА до 10 и 15 мас.% приводит к заметному снижению сорбции воды – до 0.72 и 0.11, соответственно. Для полимера, полученного с 15 мас.% БА отношение сорбции бензола к сорбции воды равно 16. Этот результат практически совпадает с величиной, полученной для добавок АН-2. Учитывая, что в мономере АН-2 имеется пять атомов углерода алкильной группы, а в БА только четыре, можно предположить, что введение атомов фтора не способствует получению более гидрофобных пористых полимеров, а ключевым является число атомов углерода в алкильной группе.

Главным фактором определяющим гидрофобизацию исследованных пористых полимеров является не наличие атомов фтора, а число атомов углерода в алкильной группе.

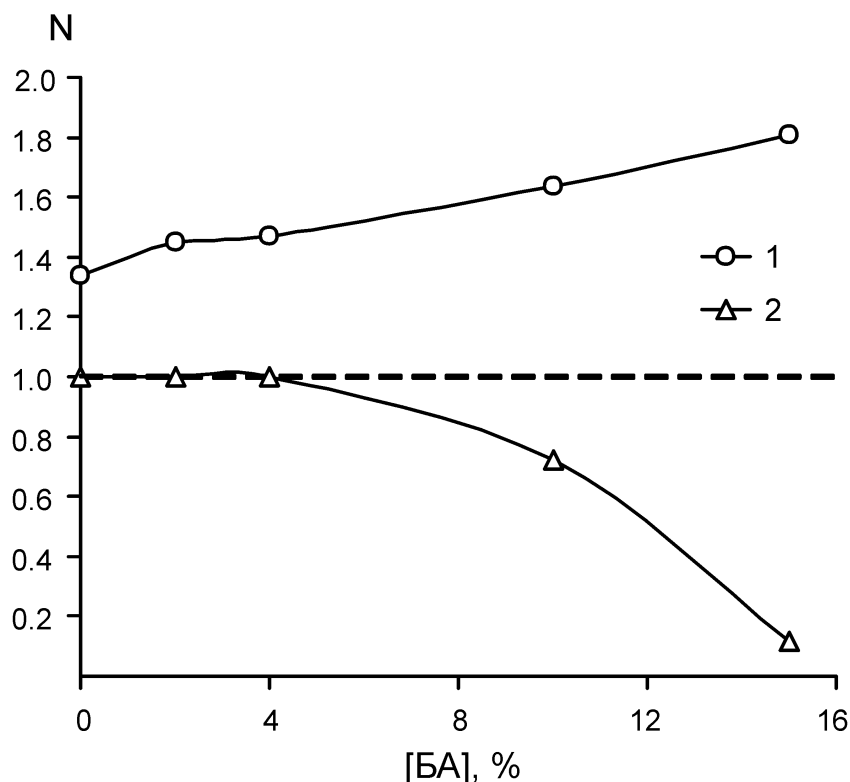


Рисунок 46. Изменение сорбции бензола (1) и воды (2) полимерами из ФПК состава ОКМ-2 - метанол (40 мас.%) в зависимости от величины добавки БА.

Для пористых полимеров, полученных с добавкой ГА, характерным является проявление гидрофобных свойств уже при 4 мас.% введённого акрилата (Рисунок 47), отношение сорбции бензола к сорбции воды равно 7.5. Дальнейшее увеличение концентрации ГА в ФПК незначительно снижает сорбцию воды пористыми полимерами. При содержании ГА 15 мас.% сорбция полимером воды в 44 раза меньше, чем сорбция бензола.

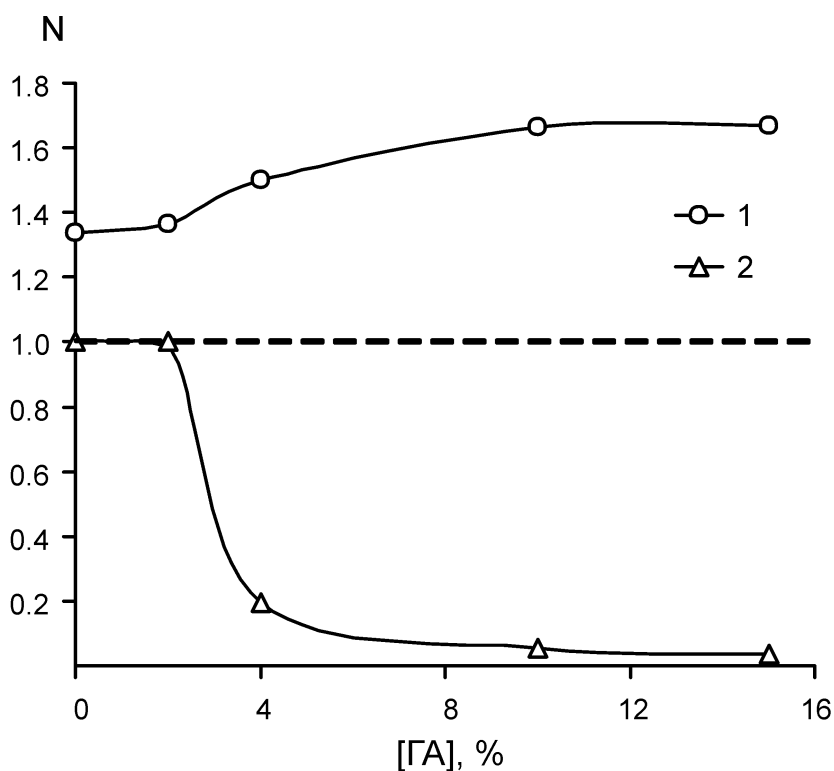


Рисунок 47. Изменение сорбции бензола (1) и воды (2) полимерами из ФПК состава ОКМ-2 - метанол (40 мас.%) в зависимости от величины добавки ГА.

Ещё более резкое изменение сорбционных свойств с ростом содержания в ФПК добавки наблюдается для серии полимеров, полученных с *изо*-ДА. Введение всего 2 мас.% этого акрилата приводит к существенному снижению сорбции воды пористым полимером (Рисунок 48). Далее с ростом концентрации *изо*-ДА сорбция воды снижается и становится постоянной при содержании акрилата 10 и 15 мас.%, а отношение сорбции бензола к сорбции воды равно 31 и 36, соответственно.

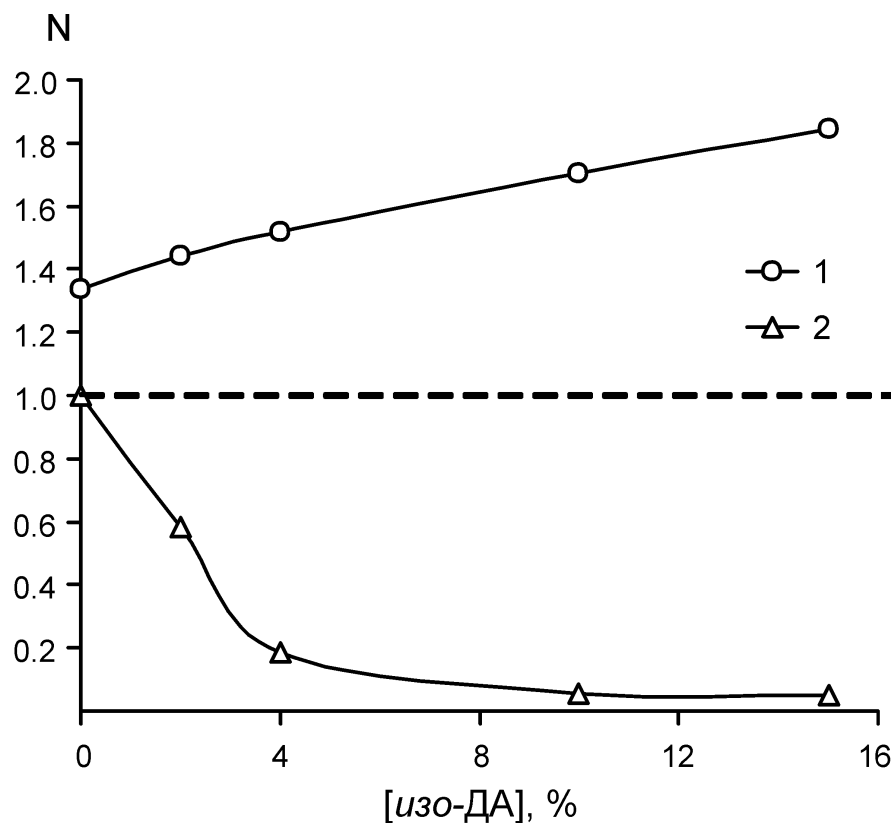


Рисунок 48. Изменение сорбции бензола (1) и воды (2) полимерами из ФПК состава ОКМ-2 - метанол (40 мас.%) в зависимости от величины добавки *изо-ДА*.

Известно, что в большинстве случаев в реакциях полимеризации акрилаты активнее, чем соответствующие метакрилаты. Это означает, что при одностадийном синтезе гидрофобных пористых полимерных монолитов предпочтительнее должно быть использование метакрилатов. Для сравнения сорбционных свойств дополнительно к пористым полимерам, полученным в присутствии *изо-ДА*, была синтезирована серия пористых образцов с добавкой соответствующего метакрилата - *изо-ДМА*. Из графика (Рисунок 49) видно, что при введении всего 2 мас.% *изо-ДМА* получается более гидрофобный полимер, чем при введении 4 мас.% *изо-ДА* (величины сорбции воды полимерами равны 0.1 и 0.19, соответственно). В целом при использовании *изо-ДМА* образуются пористые монолиты, для которых во всём интервале концентраций добавки сорбционные кривые по воде лежат ниже, а по бензолу – выше, чем для образцов, синтезированных с добавкой *изо-ДА*.

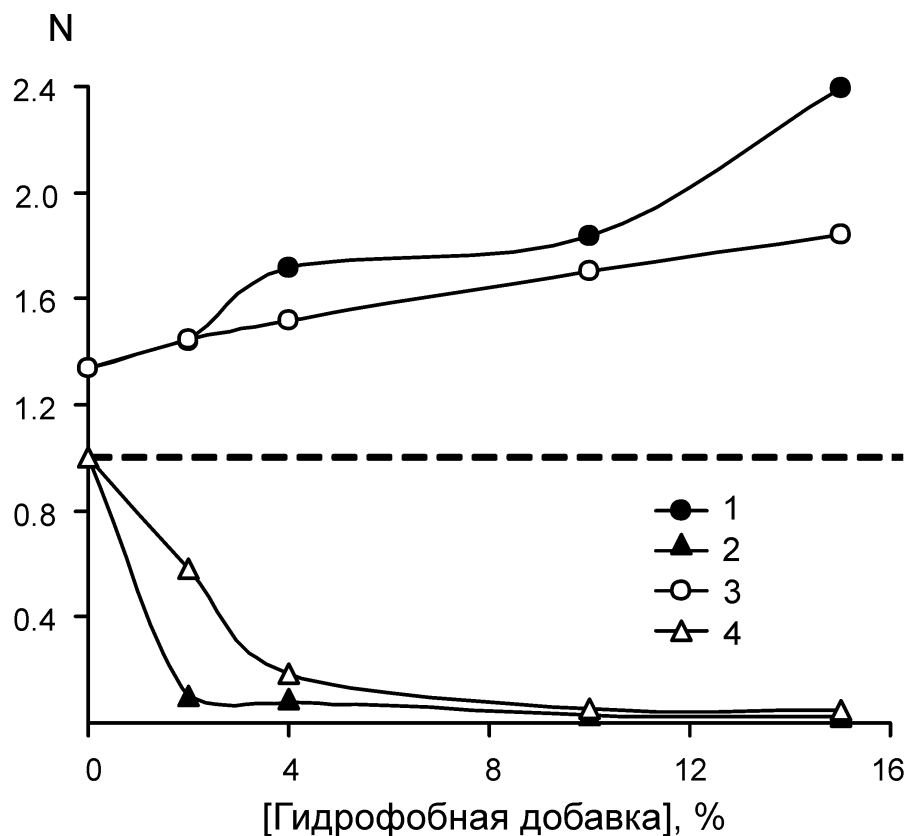


Рисунок 49. Изменение сорбции бензола (кружки) и воды (треугольники) полимерами из ФПК состава ОКМ-2 - метанол (40 мас.%) в зависимости от величины добавки: *изо*-ДМА (заполненные точки), *изо*-ДА (пустые точки).

На гидрофобные свойства получаемых монолитов может оказывать влияние природа сшивающего агента – олигомера. Все описанные выше образцы синтезированы на основе ОКМ-2. Для оценки влияния природы олигомера была получена серия гидрофобных пористых полимерных монолитов на основе МДФ-2 с добавкой *изо*-ДМА как наиболее эффективного гидрофобного мономера. Сорбционные свойства синтезированных образцов представлены на графике (Рисунок 50). Видно, что изменение сорбционных свойств происходит практически идентично. Исключение составляет лишь концентрация 2 мас.% добавки – сорбция воды образцами из МДФ-2 выше, чем для полимеров из ОКМ-2 в 3 раза. То есть при значительных (10-15 мас.%) концентрациях *изо*-ДМА для получения гидрофобных пористых монолитов практически с одинаковой эффективностью можно использовать как ОКМ-2, так и МДФ-2.

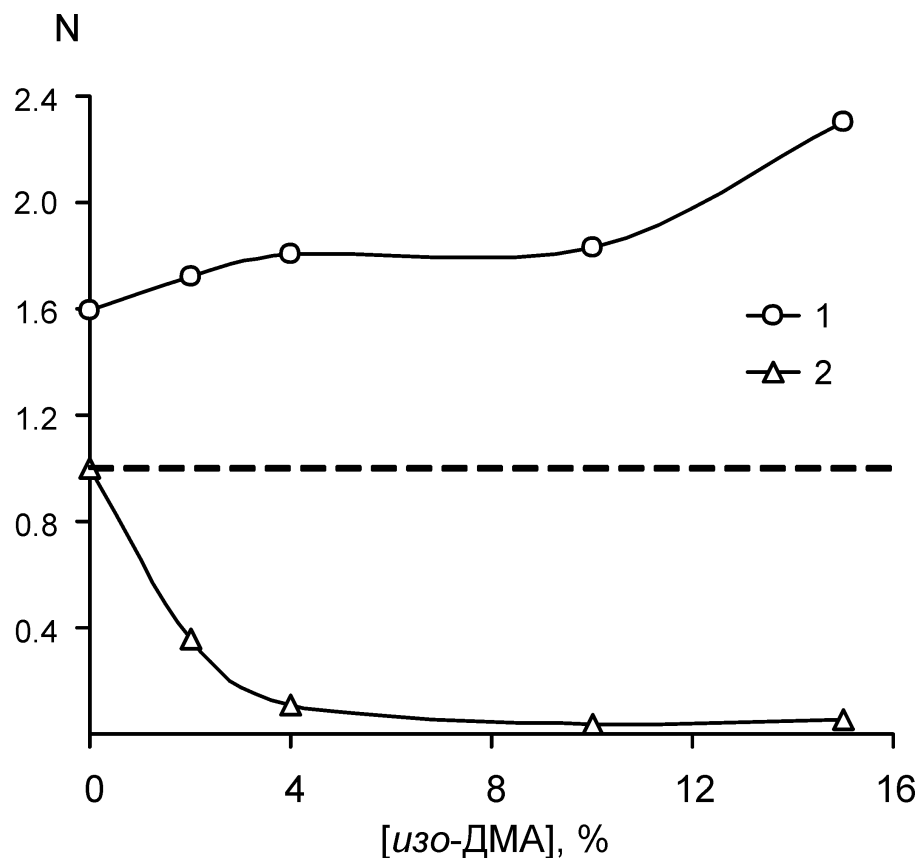


Рисунок 50. Изменение сорбции бензола (1) и воды (2) полимерами из ФПК состава МДФ-2 - метанол (40 мас.%) в зависимости от величины добавки *изо*-ДМА.

Таким образом при использовании фторсодержащих мономеров гидрофобные пористые монолиты удалось получить только при использовании АН-2, эффект от которого оказался небольшим по сравнению с добавками *изо*-ДА и *изо*-ДМА в аналогичных концентрациях. Добавка всех алкил(мет)акрилатов приводит к формированию гидрофобных пористых полимерных монолитов. Для линейных алкилакрилатов видно, что при переходе от МА к БА и особенно к ГА количество добавки для придания поверхности пор гидрофобных свойств резко уменьшается. Ещё более сильный эффект наблюдается при использовании разветвленного алкилакрилата *изо*-ДА. Однако наиболее гидрофобный пористый монолит удалось получить с использованием *изо*-ДМА.

2.3 Апробация разработанных гидрофобных пористых материалов для создания фильтрующих элементов для очистки органических жидкостей от воды

2.3.1 Фильтрующие водоотделяющие элементы на основе гидрофобных пористых полимерных монолитов

Наличие селективной сорбции пористых полимеров по отношению к водным и органическим средам делает возможным получение на их основе полимерных материалов для сепарации водно-органических смесей. Гидрофобные пористые полимерные монолиты были изготовлены в одну стадию из ФПК, содержащих добавку изодецилметакрилата. Было получено два вида монолитов – на основе ОКМ-2 и на основе МДФ-2. Из указанных полимеров были получены водоотделяющие фильтрующие элементы, которые испытывали с использованием модельных смесей вода – бензол и вода – дизельное топливо («Лукойл»). Несмотря на то, что гидрофобные свойства полимеров на основе ОКМ-2 и МДФ-2 при 10 мас.% *изо*-ДМА практически одинаковы, на практике фильтрующие элементы на основе ОКМ-2 оказались более хрупкими, чем из МДФ-2. Поэтому в последующих экспериментах для получения гидрофобных фильтрующих элементов использовали только композиции на основе МДФ-2. Было синтезировано и исследовано два типа фильтрующих элементов: 1) пористый полимерный фильтр без усиления; 2) пористый полимерный фильтр с усилением за счет эластичной сетки, вполимеризованной в образец. На Рисунке 51 приведена фотография пористого полимерного материала на основе МДФ-2 после изготовления, а на Рисунке 52 - микрофотография скола полимера.



Рисунок 51. Фотография гидрофобного пористого полимера на основе МДФ-2 после изготовления.

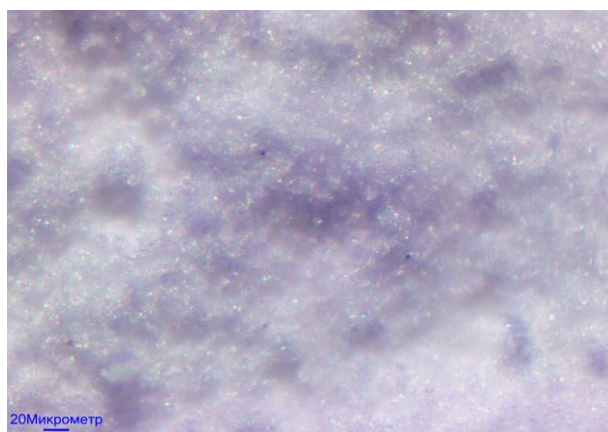


Рисунок 52. Микрофотография скола гидрофобного пористого полимерного материала.

Видно, что полимер представляет собой конгломерат неоднородностей размером до 5 мкм. Параллельно оптическим исследованиям методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопах “НТ-МДТ” Smena-A и Solver P47 был проведён анализ поверхности армированных и неармированных полимерных образцов. Анализ показал, что морфология армированного пористого полимера (Рисунок 53б) практически идентична полимеру, полученному в отсутствие сетки (Рисунок 53а). В обоих случаях размер пор составляет около 5 – 10 мкм.

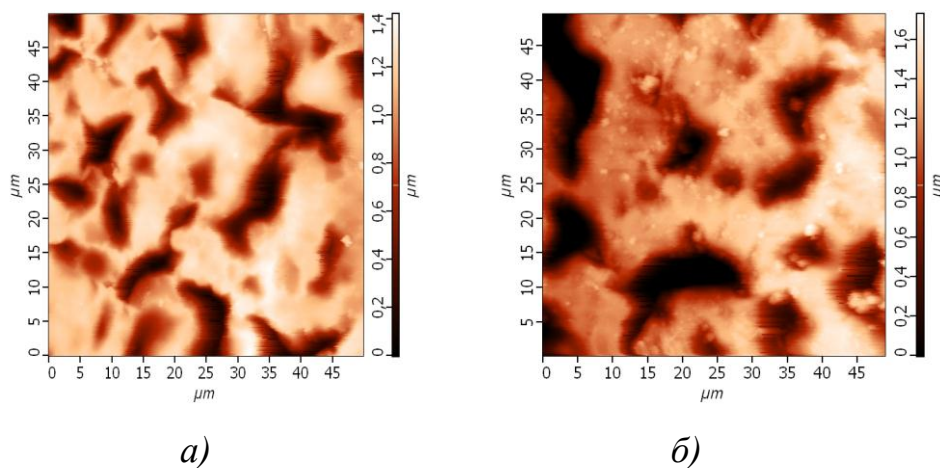


Рисунок 53. АСМ-изображения поверхности скола полимерного материала: а) без сетки, б) армированного сеткой.

Оценку хрупкости гидрофобных пористых полимерных материалов и их поведения под действием ударных напряжений проводили исходя из величин ударной вязкости (a_n) образцов, которые определяли по методу Шарпи (ГОСТ 4647-80). Для этого было изготовлено 10 полимерных образцов (10x2x40 мм), которые подвергли испытаниям на маятниковом копре 8320КМ-0.4. В результате эксперимента было установлено, что ударная вязкость неармированного гидрофобного пористого полимерного материала составляет $a_n=1.23$ кДж/м². Для монолитного полимера такого же состава $a_n=4.0$ кДж/м². Определение величины a_n для армированных образцов не представляется возможным ввиду ограничений используемого метода. Таким образом, ударная вязкость неармированного материала в 3 раза ниже, чем у монолитного полимера такого же состава.

Из полученных образцов пористого полимера были изготовлены фильтрующие элементы водоотделяющего фильтра диаметром 40 мм и толщиной 1.5 мм, фотография которых приведена на Рисунке 54.



Рисунок 54. Фотография фильтрующих элементов водоотделяющего фильтра.

2.3.2 Опытная установка для фильтрации водно-органических смесей

С целью проведения систематических экспериментов была разработана и изготовлена опытная установка для фильтрации водно-органических смесей под давлением до 2.5 атм., схема которой приведена на Рисунке 55.

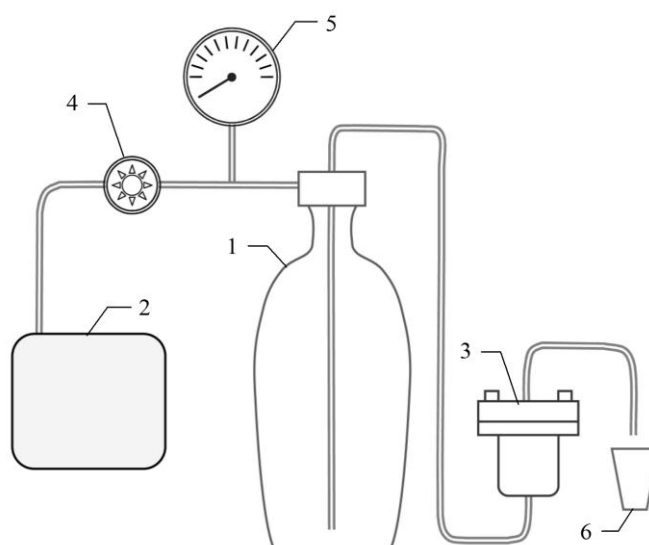


Рисунок 55. Схема опытной установки фильтрации. Обозначения: 1) ёмкость для фильтруемой смеси; 2) компрессор; 3) узел фильтрации; 4) дроссельный вентиль; 5) образцовый манометр; 6) приёмник.

Принцип работы установки заключается в следующем. Воздух из компрессора 2 под давлением, регулируемым вентилем 4 и регистрируемым

манометром 5 подаётся в ёмкость 1 для фильтруемой смеси, устроенной по типу сифона, из которой смесь поступает в узел фильтрации 3 и далее в приёмник 6.

На Рисунке 56 приведена схема узла фильтрации водно-органической смеси. Он представляет собой герметичный цилиндр, в который помещен фильтрующий элемент.

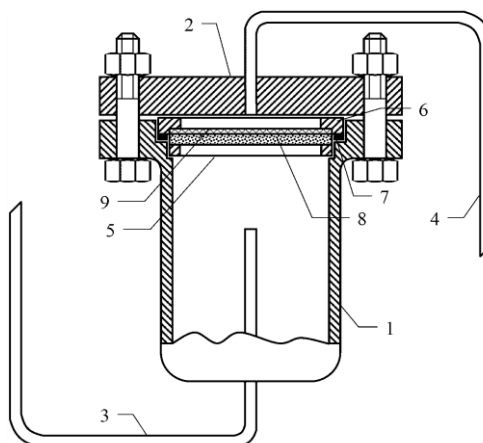


Рисунок 56. Узел фильтрации водно-органической смеси. Обозначения: 1) нижняя камера; 2) верхняя камера; 3) подающая трубка; 4) трубка для фильтрата; 5, 6) тефлоновые уплотнения; 7) резиновое уплотнение; 8) фильтрующий элемент; 9) металлическая сетка.

Фильтруемая смесь подаётся в нижнюю камеру узла и после её заполнения проходит через фильтрующий элемент. Не прошедшая сквозь элемент вода скапливается внизу камеры. Отфильтрованная часть топлива из верхней камеры поступает в приёмник, из которого отбирается для анализа. Фотография изготовленной опытной установки приведена на Рисунке 57.



Рисунок 57. Фотография установки для фильтрации водно-органических смесей.

2.3.3 Результаты экспериментов по фильтрации смесей вода – бензол и вода – дизельное топливо

На опытной установке были проведены исследования по разделению водно-бензольных смесей и по очистке от воды дизельного топлива (производитель «Лукойл»). Водно-бензольную смесь готовили насыщением бензола водой и далее фильтровали при давлении $P = 0.25$ атм. Скорость прохождения смеси через фильтр составила $6.2 \text{ мл}/(\text{ч} \cdot \text{см}^2)$. Хроматографически зарегистрировано, что содержание воды в смеси после фильтрации уменьшается с 0.2% до 0.02% , то есть содержание воды в водно-бензольной смеси уменьшается в 10 раз.

Для исследований по очистке дизельного топлива от воды смесь для очистки готовили насыщением дизельного топлива водой с последующим отстаиванием и декантацией органического слоя. Полученную смесь пропускали через водоотделяющий фильтр при различных давлениях (P) в интервале от 0.25 до 2.5 атм. Зависимость скорости прохождения дизельного

топлива от давления в системе приведена на Рисунок 58.

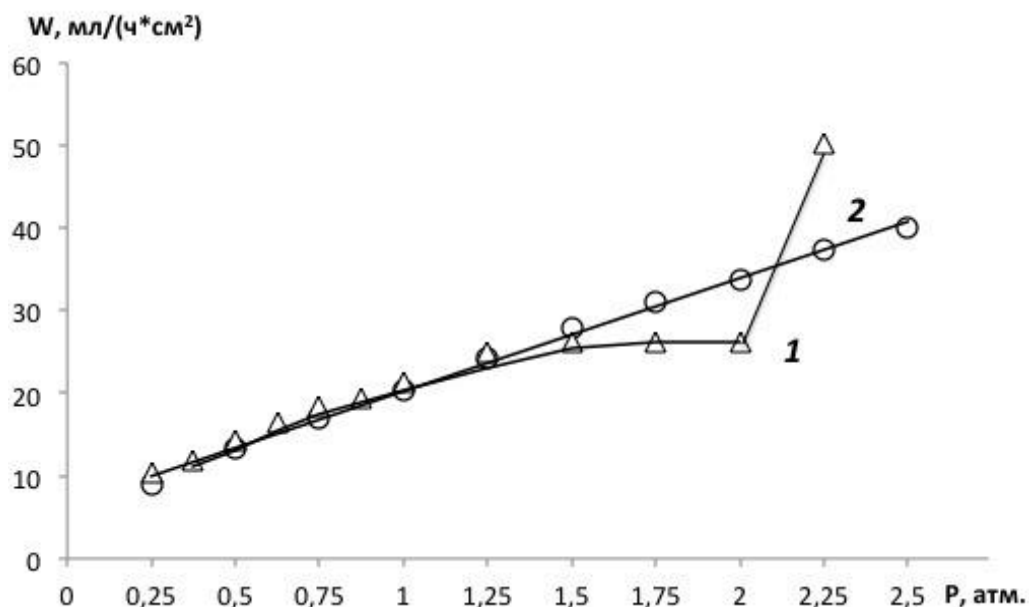
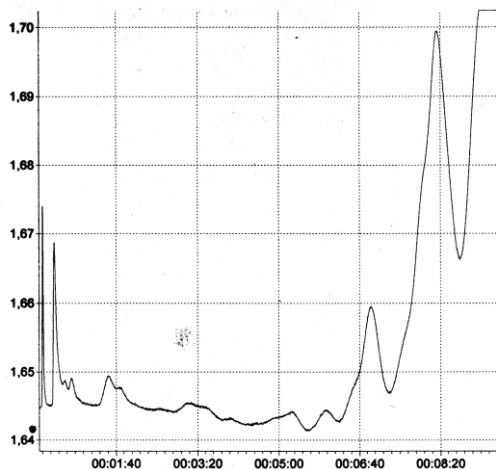
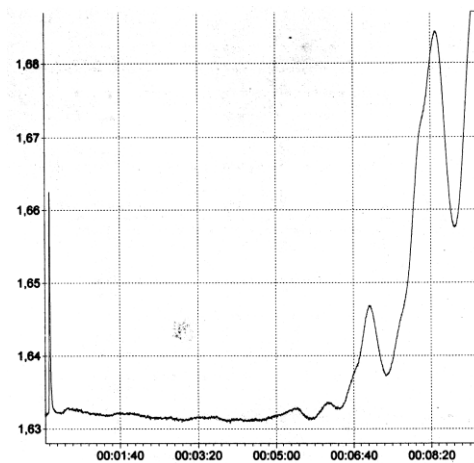


Рисунок 58. Зависимости скорости прохождения дизельного топлива от давления в системе: неармированный фильтрующий элемент (1); армированный фильтрующий элемент (2).

Кривая 1 (Рисунок 58) является линейной в интервале $0,25 < P < 1,25$ атм. Увеличение давления более 1,25 атм. не приводит к росту производительности, а при 2 атм. происходит разрушение фильтрующего элемента, что проявляется в резком ускорении прохождения смеси через систему. Разрушения элемента можно избежать при армировании полимера фильтрующего элемента металлической стеклой (Рисунок 58, кривая 2). Видно, что при использовании армированного фильтрующего элемента рост производительности фильтра происходит линейно с увеличением давления в системе вплоть до $P=2,5$ атм. (максимально возможное давление в установке). Максимальная скорость фильтрации дизельного топлива через армированный фильтрующий элемент составила $40 \text{ мл}/(\text{ч}\cdot\text{см}^2)$. Хроматограммы дизельного топлива до и после прохождения смесью водоотделяющего фильтра приведены на Рисунке 59.



а)



б)

Рисунок 59. Хроматограммы дизельного топлива до (1) и после (2) прохождения смесью водоотделяющего фильтра.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования армированных фильтрующих элементов для очистки водно-органических смесей, в том числе моторных топлив, при давлениях до 2.5 атм.

2.4 Синтез и свойства высокопреломляющих оптических полимеров, содержащих ароматические фрагменты

В предыдущих главах было показано, что при отверждении композиций на основе диметакриловых олигомеров МДФ-2, ОКМ-2 и ТГМ-3 с добавками не менее 15-20% порообразующих агентов (спиртов) происходит формирование пористых непрозрачных полимерных монолитов. С другой стороны, как уже было отмечено в литературном обзоре, из композиций на основе указанных олигомеров с добавками мономеров, например, арил(мет)акрилатов, могут быть получены оптические полимеры с высоким показателем преломления. Поэтому следующая часть работы была посвящена синтезу и исследованию некоторых свойств высокопреломляющих полимеров, полученных с использованием добавок нафтил(мет)акрилатов.

2.4.1 Кинетические особенности фотополимеризации нафтил(мет)акрилатов в массе

Очевидно, что для повышения показателя преломления полимерного стекла в состав исходной композиции должны входить соединения, содержащие в своей структуре ароматические фрагменты. Наиболее предпочтительно, чтобы такими соединениями были мономеры. В качестве объектов исследования нами были выбраны нафтил(мет)акрилаты: α -нафтилметакрилат (α -НМА), β -нафтилметакрилат (β -НМА), α -бром- β -нафтилметакрилат (α -Br- β -НМА), α -нафтилакрилат (α -НА), β -нафтилакрилат (β -НА), α -бром- β -нафтилакрилат (α -Br- β -НА). Структурные формулы указанных соединений приведены на Рисунке 60.

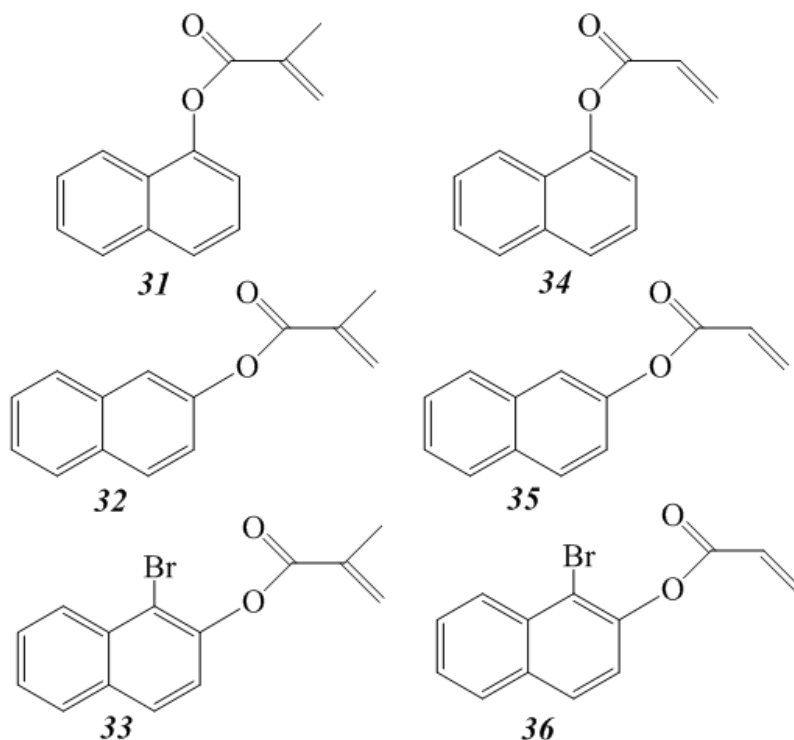


Рисунок 60. Структурные формулы высокопреломляющих мономеров: α -нафтилметакрилат (**31**), β -нафтилметакрилат (**32**), α -бром- β -нафтилметакрилат (**33**), α -нафтилакрилат (**34**), β -нафтилакрилат (**35**), α -бром- β -нафтилакрилат (**36**).

Выбор данных мономеров был продиктован, в первую очередь, наличием в их составе нафталинового ядра, что потенциально должно приводить к повышению показателя преломления полимера. Кроме того, наличие атома галогена (брома) также должно увеличивать рефракцию конечного полимера.

Все мономеры были с высокими выходами синтезированы по стандартной методике [163]. Для выбора оптимального, с точки зрения реакционной способности, мономера была исследована кинетика фотополимеризации нафтил(мет)акрилатов в расплавах в условиях фотоинициирования под действием УФ и видимого света [164]. Предварительное изучение ФПК методом ДСК при температурах на 5 - 7 °С выше температур плавления используемых в каждой из композиций мономеров показало, что в отсутствие фотоинициирования самопроизвольная полимеризация нафтил(мет)акрилатов не идет.

2.4.1.1 Фотополимеризация под действием ультрафиолета

Результаты изучения кинетики фотополимеризации мономеров в массе под действием ультрафиолетового излучения представлены на Рисунке 61 и в Таблице 4.

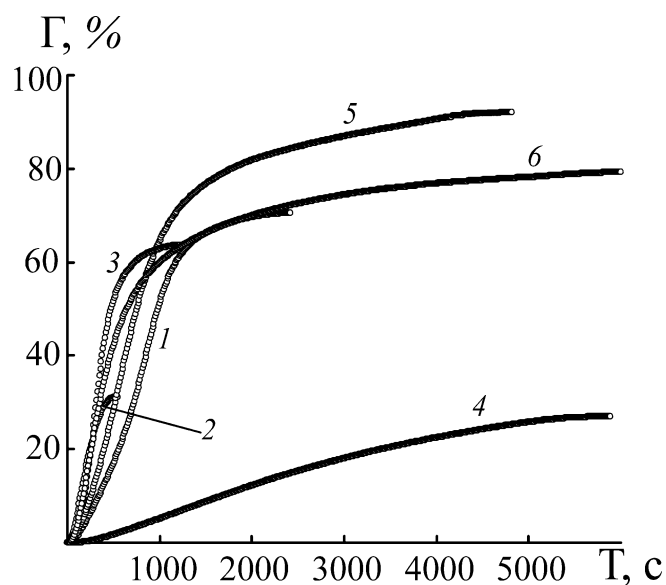


Рисунок 61. Кинетические кривые фотополимеризации: (1) - α-НМА, (2) - β-НМА, (3) - α-Br-β-НМА, (4) - α-НА, (5) - β-НА, (6) - α-Br-β-НА. Фотоинициатор диметоксифенилацетофенон; [ДМФА] = 0.1 мас.%, ультрафиолет.

Таблица 4. Кинетические параметры и предельные конверсии фотополимеризации нафтил(мет)акрилатов под действием ультрафиолетового излучения в присутствии 0.1 масс.% диметоксифенилацетофенона.

Мономер	$T_{пл.}, ^\circ C$	$\tau_{инд.}, c$	$W_0 \times 10^4, c^{-1}$	$W_{макс.} \times 10^4, c^{-1}$	$\Gamma_{пред.}, \%$
α -НМА	40-42	90	3.42	8.20	70
		135*	0.96*	1.26*	60*
α -НА	36-37	220	0.62	0.76	30
β -НМА	64-66	50	10.14	10.88	30
		220*	2.64*	5.54*	45*
β -НА	40-41	100	5.52	9.00	90
α -Br- β - НМА	61-62	40	8.44	17.92	65
		110*	3.44*	5.89*	50*
α -Br- β -НА	58-60	70	9.24	11.83	80

* фотополимеризация в отсутствии инициатора.

Как видно из Рисунка 61 и данных, приведённых в Таблице 4, метакрилаты более реакционноспособны, по сравнению с акрилатами. Кроме того, акрилаты и метакрилаты на основе β -нафтола активнее соответствующих производных α -нафтола. Так, значение W_0 для β -НМА в 3 раза больше, чем для α -НМА; для соответствующих акрилатов величины W_0 различаются в 9 раз. Это различие наблюдается и при сравнении α -НМА и α -НА с α -Br- β -НМА и α -Br- β -НА. В целом наибольшей реакционной способностью обладает α -Br- β -НМА, а наименее активен α -НА.

Таким образом, исходя из реакционной способности и величин предельных конверсий, полученных при фотополимеризации под действием ультрафиолета, можно сделать вывод, что наиболее подходящими для получения высокопреломляющих полимеров являются α -Br- β -НМА, α -Br- β -НА, β -НА и α -НМА.

2.4.1.2 Фотополимеризация под действием видимого излучения

Для исключения побочных процессов распада мономера под действием УФ-излучения и выявления причин, ответственных за различие в реакционной способности нафтил(мет)акрилатов, нами была изучена их полимеризация под действием видимого света с использованием в качестве фотоинициатора 9,10-фенантренхинона. Кинетические кривые фотополимеризации мономеров, значения периодов индукции, начальных и максимальных скоростей реакции и предельных конверсий мономеров приведены на Рисунке 62 и в Таблице 5.

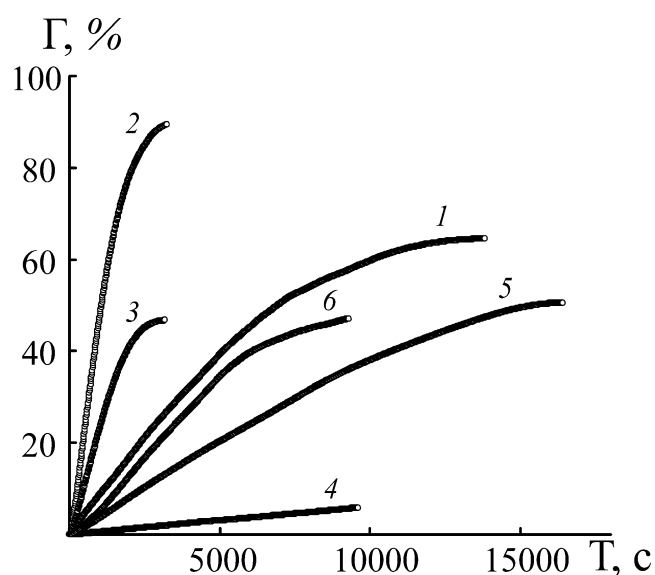


Рисунок 62. Кинетические кривые фотополимеризации: (1) - α -НМА, (2) - β -НМА, (3) - α -Br- β -НМА, (4) - α -НА, (5) - β -НА, (6) - α -Br- β -НА. Фотоинициатор 9,10-фенантренхинон; [PQ]= 0,2 масс.%, видимый свет, I=40 кЛк.

Таблица 5. Кинетические параметры и предельные конверсии полимеризации нафтил(мет)акрилатов под действием видимого света в присутствии 0.2 масс.% 9,10-фенантренхинона.

Мономер	$T_{пл.}, ^\circ C$	$\tau_{инд.}, c$	$W_0 \times 10^4, c^{-1}$	$W_{макс.} \times 10^4, c^{-1}$	$\Gamma_{пред.}, \%$
α -НМА	40-42	80	1.05	1.23	65
α -НА	36-37	160	0.06	0.11	5
β -НМА	64-66	65	5.21	5.32	90
β -НА	40-41	140	0.41	0.48	50
α -Br- β - НМА	61-62	75	2.47	2.50	50
α -Br- β -НА	58-60	125	0.62	0.87	50

Сопоставление результатов исследования полимеризации нафтил(мет)акрилатов под действием УФ- и видимого излучения показывает, что в целом наблюдаются одни и те же закономерности изменения реакционной способности мономеров в зависимости от их природы. Как и при УФ-инициировании, под действием видимого света (мет)акрилаты на основе β -нафтола активнее α -нафтил(мет)акрилатов. Максимальная скорость фотополимеризации β -НМА в 2 раза больше, чем для α -Br- β -НМА и в 4 раза больше, чем для α -НМА. Предельные конверсии полимеризации акрилатов β -нафтола под действием ультрафиолетового излучения самые высокие для изученного ряда мономеров (~80-90%), а под действием видимого света наибольшая конверсия наблюдается при полимеризации α - и β -нафтилметакрилатов (~65-90%). Также метакрилаты более реакционноспособны, чем акрилаты и это различие становится более выраженным. Отношение начальных скоростей фотополимеризации α -НМА и α -НА при переходе от УФ-инициирования к видимому свету увеличивается с 5.5 до 17; для β -НМА и β -НА оно меняется от 2 до 13; для α -Br- β -НМА и α -Br- β -НА – от 0.9 до 4.

В целом, с учётом реакционной способности мономеров и величин их предельных конверсий, полученных в условиях фотополимеризации под действием видимого света, можно выделить три наиболее подходящих мономера для получения высокопреломляющих полимеров: β -НМА, α -Br- β -НМА, α -НМА. На практике для синтеза оптических полимеров кроме высокой реакционной способности и конверсии требуется хорошая совместимость компонентов ФПК, а также, если мономер кристаллический (как в нашем случае), минимальная температура плавления. С учетом этих требований для получения высокопреломляющих полимеров были выбраны два мономера. Первый – α -НМА, характеризующийся высокой реакционной способностью и предельной конверсией, относительно низкой температурой плавления и хорошей сочетаемостью с ОЭА. Второй – довольно тугоплавкий мономер, относительно других (мет)акрилатов – α -Br- β -НМА, который вкуче с высокими реакционной способностью и предельной конверсией имеет в своей структуре атом брома, способствующий повышению показателя преломления конечного полимера.

2.4.2 Высокопреломляющие полимеры на основе нафтилметакрилатов

За основу ФПК для синтеза высокопреломляющих полимеров были взяты олигомеры ОКМ-2, МДФ-2 и диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ). В качестве модифицирующих добавок были использованы α -НМА, α -Br- β -НМА, а также β -тионафтилметакрилат (β -ТНМА) (Рисунок 63).

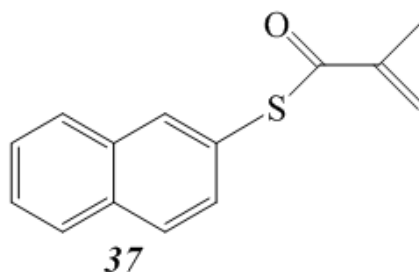


Рисунок 63. Структурная формула β -тионафтилметакрилата (37).

Было изготовлено несколько серий образцов полимеров с различным содержанием нафтил(мет)акрилатов в ФПК и исследованы зависимости физико-

механических и оптических свойств полимера от состава ФПК. Величины n_D и значения коэффициентов светопропускания на разных длинах волн в сравнении со стеклом из полиметилметакрилата (ПММА) приведены в Таблице 6.

Таблица 6. Сравнительные характеристики оптических стекол на основе нафтилметакрилатов и ПММА.

Состав ФПК	n_D	$T_{расч.}, \%$	$T(\lambda), \%$						
			$\lambda=400$	$\lambda=450$	$\lambda=500$	$\lambda=550$	$\lambda=600$	$\lambda=650$	$\lambda=700$
α -НМА	1.639	88.2	67.8	79.2	85.0	85.5	86.6	87.1	87.4
α -НМА, α -Br- β -НМА	1.647	88.0	75.9	78	85	85.9	86.7	87.6	87.6
α -НМА, β -ТНМА	1.667	87.5	24.5	62.4	77.9	80.6	81.4	82.3	82.9
ПММА	1.502	92.0	88.6	89.2	89.8	90.0	90.4	90.6	90.7

Все коэффициенты светопропускания при $\lambda=600$ нм, найденные экспериментально (Таблица 6), можно сравнить с максимально возможными коэффициентами светопропускания ($T_{расч.}$), вычисленными по уравнению 1:

$$T_{расч.}(\%) = \left(1 - 2 \times \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2\right) \times 100$$

Графически это выражение проиллюстрировано на Рисунке 64.

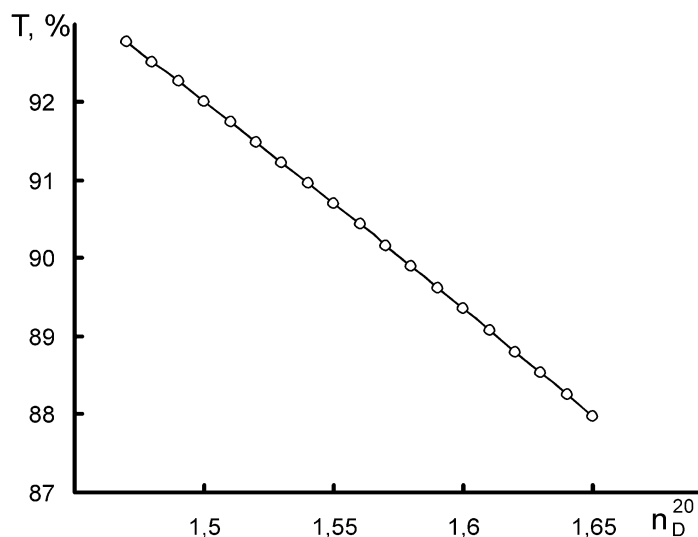


Рисунок 64. Расчетная зависимость коэффициента светопропускания от показателя преломления полимера.

Из Таблицы 6 видно, что все образцы полимеров обладают меньшими по сравнению с предельно возможными коэффициентами светопропускания. Особенно это заметно в случае образца, содержащего β -ТНМА. Введение в ФПК этого мономера приводит к повышению n_D до максимально полученного нами 1.667. Однако из-за очень низкого коэффициента светопропускания (особенной в «синей» области спектра) его практическое использование не представляется возможным. Образец на основе α -НМА и α -Br- β -НМА обладает показателем преломления 1.647 и коэффициентами светопропускания, близкими к теоретическому, что по совокупности свойств делает его лучшим для получения высокопреломляющих полимеров из композиций на основе нафтилметакрилатов.

Для полимерных оптических элементов важной характеристикой является устойчивость к механическим воздействиям. Для серий α -НМА – МДФ-2 и α -НМА – ОКМ-2 были получены зависимости микротвердости от массового содержания α -НМА в ФПК (Рисунок 65).

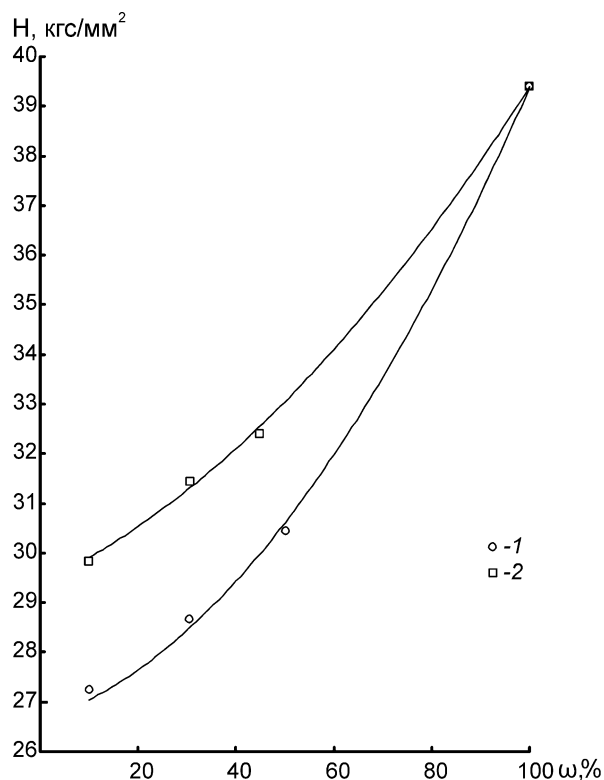


Рисунок 65. Зависимость микротвердости Н от массовой доли α-НМА в ФПК: 1 - α-НМА – ОКМ-2, 2 - α-НМА – МДФ-2.

Эти зависимости не линейны для обеих серий образцов. Максимальной микротвердостью обладает полимер из чистого α-НМА. По мере уменьшения доли нафтилметакрилата в ФПК величина Н образующихся полимеров последовательно снижается. Полимеры, содержащие МДФ-2, обладают большей твердостью, чем содержащие ОКМ-2, хотя в целом отличия не столь значительны.

Кроме физико-механических свойств исследована зависимость между компонентным составом исходной композиции и показателем преломления образующегося полимера. Для этого были изготовлены образцы полимерного стекла из ФПК на основе МДФ-2, ОКМ-2, ТГМ-3, ДМЭГ, а также α-НМА. Количественное выражение содержания ароматических фрагментов (а) в ФПК может быть рассчитано по формуле:

$$a = \frac{MM (Ar)}{MM (мономера)} \times \omega(мономера)$$

где MM (Ar) – суммарная масса арильных (фенильных, нафтильных) фрагментов в мономере, MM (мономера) – молекулярная масса мономера, ω –

(мономера) – массовая доля данного мономера в ФПК. На Рисунке 66 приведены зависимости показателей преломления полимеров от доли ароматических фрагментов в ФПК.

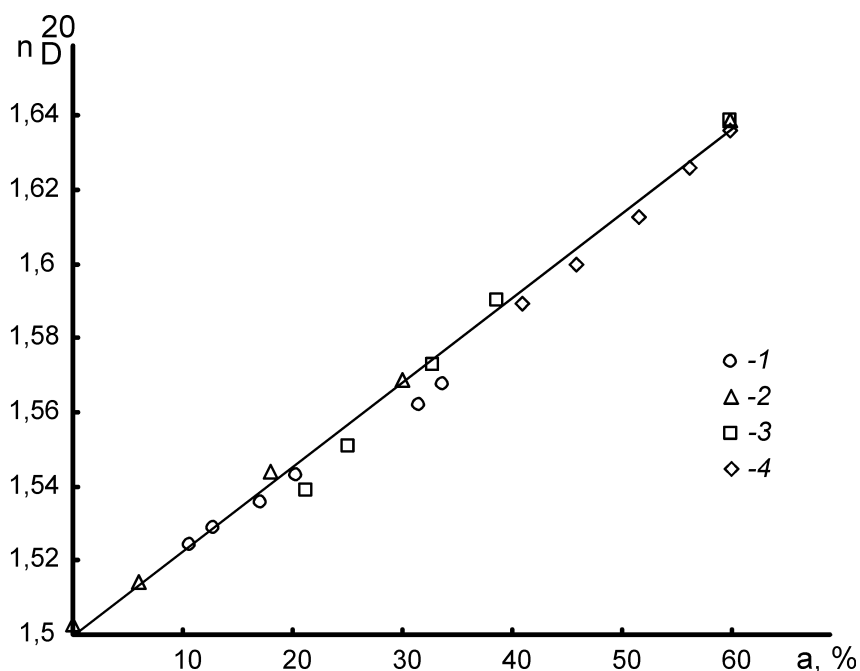


Рисунок 66. Обобщенная зависимость показателя преломления полимера от доли ароматических фрагментов (a) в ФПК на основе: 1 – МДФ-2 – различные ОЭА, 2 – α -НМА – ОКМ-2, 3 – α -НМА – МДФ-2, 4 – α -НМА – различные ОЭА.

Видно, что для каждой серии образцов справедлива своя линейная зависимость, но, в целом, обобщенная прямая может успешно использоваться для предсказания примерного значения показателя преломления. В то же время, аналогичные зависимости в пределах серии ФПК из одних и тех же мономеров позволяют просто прогнозировать свойства полимера исходя из состава композиции.

ГЛАВА 3. Экспериментальная часть

3.1 Материалы

Олигоэфиракрилаты α -метакрилоил- ω -метакрилоил-диэтиленгликольокси-олиг(диэтиленгликольфталат) (МДФ-2) (ФГУП НИИ Полимеров, Россия), α,ω -бис-(метакрилоилоксиэтилен-оксикарбонилокси)этиленоксиэтилен (ОКМ-2) (ООО «Репер-НН», Россия), диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ) (ФГУП НИИ Полимеров, Россия), диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3) (ООО «Репер-НН», Россия) очищали от ингибитора по стандартной методике [64]. Чистоту всех олигомеров (не менее 95%) определяли методом ЯМР-спектроскопии.

Коммерчески доступные реагенты («Sigma Aldrich», «Реахим» и др.) использовали без предварительной очистки. Растворители и порообразующие агенты готовили к использованию с применением стандартных методик очистки [165, 166].

Функционализирующие гидрофобные мономеры – метилакрилат, бутилакрилат, гексилакрилат, изодецилакрилат, изодецилметакрилат использовали без дополнительной очистки. Фторсодержащие гидрофобные мономеры – 1,1-дигидро-3,3,3-трифторэтил-2-фторакрилат (Ф-23), 1,1,3-дигидротетрафторпропил-2-фторакрилат (ФН-1), 1,1,5-тригидрооктафторамилакрилат (АН-2) (ФГУП НИИ Полимеров, Россия) очищали по стандартной методике [162].

Инициаторы: для полимеризации под действием ультрафиолета использовали 2,2-диметоксифенилацетофенон (ООО «Репер-НН», Россия). Для полимеризации под действием видимого света применяли: 1) иницирующую систему, включающую 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон (светочувствительный компонент) и N,N-диметилэтаноламин (восстанавливающий агент) для синтеза пористых полимеров; 2) 9,10-фенантренхинон (Sigma-Aldrich, Германия) для изучения кинетики фотополимеризации нафтил(мет)акрилатов.

3.2 Методы

3.2.1 Получение пористых полимерных монолитов

Методика синтеза пористых полимерных монолитов описана в работе [54], где условия получения образцов были оптимизированы для композиции ОКМ-2 с метанолом и динонилфталатом. Аналогично этой методике полимерные монолиты получали следующим образом. Готовили ФПК растворением фотоинициатора в растворах олигомеров (МДФ-2, ОКМ-2, ТГМ-3) и их смесях с порообразующим агентом (метанол, н-бутанол, н-гексанол, н-октанол) без доступа света при небольшом нагревании. Концентрации спиртов меняли от 5 до 60 мас.%. При синтезе пористых полимерных монолитов с функционализированной поверхностью пор к смеси олигомера и порообразующего агента добавляли от 2 до 15 мас.% (фтор)алкил(мет)акрилата. Все навески олигомеров, мономеров и порообразующих агентов брали в массовых процентах. В качестве фотоинициаторов использовали смесь 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона 0.05 мас.% с N,N-диметилэтаноломином 1.0 мас.%. Полученную ФПК помещали в полость формы, образованной двумя силикатными стеклами с демпфирующей прокладкой между ними толщиной 1.5 мм и облучали рассеянным светом лампы видимого света с фокусирующим устройством (проектор Benq MP622c) с интенсивностью на поверхности стеклянного реактора 50 кЛк. Интенсивность светового потока определяли с помощью комбинированного (Люксметр + УФ-радиометр) прибора «ТКА-ПКМ 06» (Россия). Схематически процесс представлен на Рисунке 67.

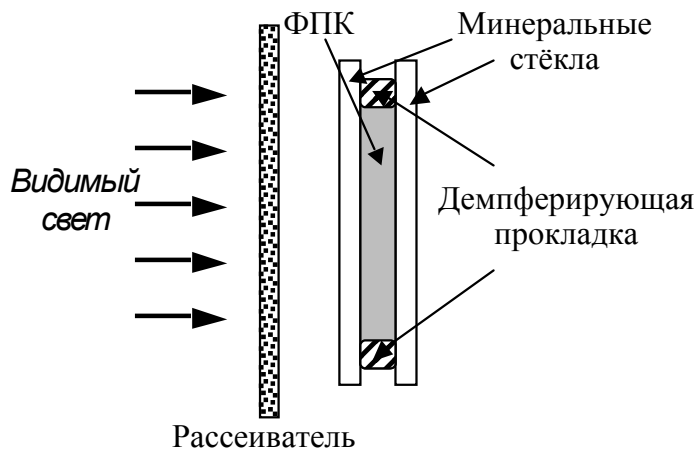
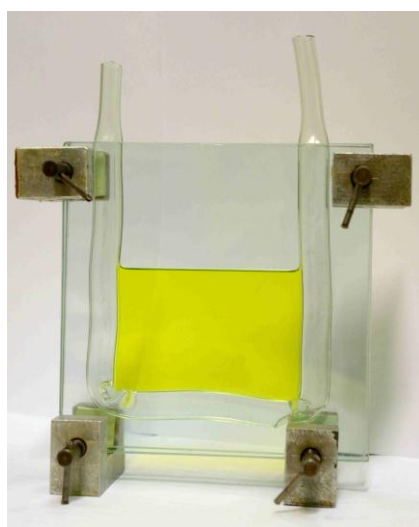
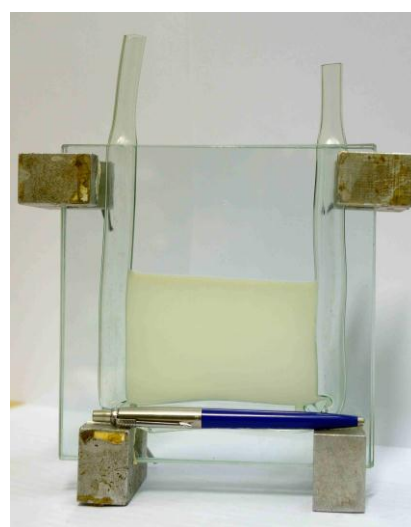


Рисунок 67. Схема полимеризации ФПК при изготовлении пористого материала.

На Рисунке 68 приведены фотографии формы с композицией до и после облучения.



a)



б)

Рисунок 68. Фотографии формы с композицией до (*a*) и после облучения (*б*).

Время фотополимеризации 60 минут. Затем раскрывали форму и вынимали образец. Непрореагировавшие вещества и порообразующий агент удаляли из готового полимерного монолита вымыванием изопропиловым спиртом в аппарате Сокслета, а далее при пониженном давлении и нагревании до 60°C высушивали конечные образцы. Фотография готового пористого полимера приведена на Рисунке 69.



Рисунок 69. Фотография образца пористого полимера.

3.2.2 Исследование морфологии пористых полимеров

Полученные пористые полимерные монолиты анализировали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопах Smena-A и Solver P47 (НТ-МДТ, Россия). Сканирование проводили в полуконтактном режиме. Образцы анализировали в широком диапазоне пространственных масштабов (от десятков нанометров до десятков микрометров). Среднестатистический размер неоднородностей полимерных монолитов определяли из автокорреляционной функции пространственного распределения рельефа, полученного методом АСМ, как характерный масштаб автокорреляции [54]. Характерный размер пор определяли методом многократных локальных измерений различных участков полимерного материала. Поверхность пористых полимеров также исследовали с помощью оптического микроскопа D870T (Levenhuk, Китай).

3.2.3 Исследование сорбционных свойств

Сорбционную способность пористых полимеров по отношению к дистиллированной воде и бензолу определяли гравиметрически. Методика заключалась в следующем. Пористые полимерные образцы известной массы ($m_{\text{пол. 0}}$) выдерживали в сорбируемой жидкости до достижения постоянства массы ($m_{\text{пол.}}$). Сорбционную способность N вычисляли как отношение объема сорбированной жидкости ($V_{\text{сорб.}}$) к объему пор в полимере ($V_{\text{пор}}$):

$$N = V_{\text{сорб.}} / V_{\text{пор}} = ((m_{\text{пол.}} - m_{\text{пол. 0}}) / \rho_{\text{сорб.}}) / ((\omega_{\text{п. аг.}} * m_{\text{пол. 0}}) / (\rho_{\text{п. аг.}} * (1 - \omega_{\text{п. аг.}}))),$$

где $\rho_{\text{сорб.}}$ и $\rho_{\text{п.аг.}}$ – плотности сорбируемой жидкости и порообразующего агента, соответственно в ФПК, $\omega_{\text{п.аг.}}$ – массовая доля порообразующего агента в ФПК. За объем пор в полимере принимали объем порообразующего агента, введенного в ФПК до начала полимеризации.

Плотность пористых материалов определяли гравиметрически.

3.2.4 Определение удельных площадей поверхности

Определение удельной поверхности полимерных пленок проводили методом тепловой десорбции азота на хроматографе Цвет 500, оснащенном катарометром, с использованием специально изготовленной ячейки из нержавеющей стали. Методика проведения эксперимента описана в [167]. Скорость газа-носителя (гелий) не менялась и составляла 30 мл/мин. Скорость подачи азота составляла 2, 5, 8 мл/мин. Температура испарителя 20°C, детектора 50°C. Ячейка представляла собой стальную капсулу разъемную по резьбе и снабженную тефлоновой прокладкой, для предотвращения течи газовой смеси гелий - азот. К обеим частям капсулы (т.е. сверху и снизу) были припаяны стальные трубки 0,3 см в диаметре. Обработка данных, поступающих с детектора, проводилась с помощью программы Цвет-Аналитик v 1.03. Работоспособность такой системы подтверждена серией экспериментов на примере навесок образцов Силохрома С-80 с известной удельной поверхностью 80 м²/г.

В ячейку помещались пористые полимеры размером примерно 1x1,5см и массой от 0.5 до 1.0 г. Для каждого образца по результатам нескольких экспериментов, проведенных при различных относительных давлениях азота в азотно-гелиевой смеси (p/p_s), строили изотермы десорбции азота (Рисунок 70). Из полученных изотерм находили объем мономолекулярного слоя азота (V_m), который переводили в площадь этого слоя. Удельную поверхность пористого полимера ($S_{\text{уд.}}$) находили делением полученной площади на массу исследуемого образца.

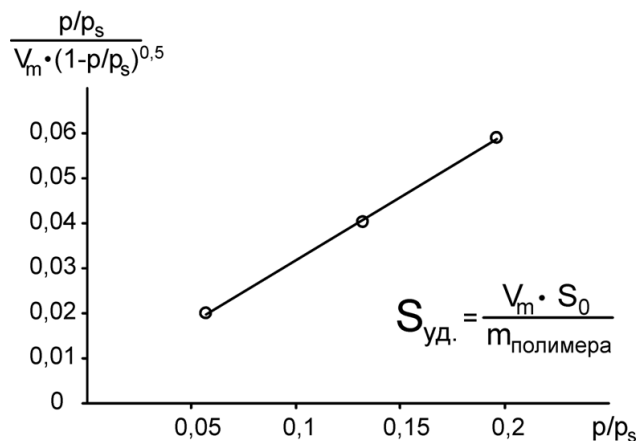


Рисунок 70. Изотерма десорбции азота с поверхности пористого полимерного материала.

3.2.5 Эксперименты по разделению водно-органических смесей

Исследование характеристик фильтрующих элементов, полученных на основе гидрофобных пористых полимерных монолитов, проводили на изготовленной нами установке, схема и устройство которой представлены в разделе 2.4.2. В качестве разделяемых жидкостей брали смеси воды с бензолом и дизельным топливом. Определение содержания воды в органической части до и после очистки проводили методом газовой хроматографии. Условия анализа: колонка стальная насадочная 100x0,3 см Полисорб-1; газ-носитель гелий 30мл/мин; температура термостатов инжектора и детектора 280 °С; температура термостата колонок 120 °С; программирование температур с 2 мин от 120 до 200 со скоростью 10 °С/мин; длительность анализа 60 мин; величина вводимой пробы 5 мкл. Количественную обработку хроматограмм проводили по площадям пиков с применением компьютерной программы «Цвет-Аналитик v 1,03». Расчет количественного содержания воды в образце проводили методом процентной нормализации по площади.

3.2.6 Синтез мономеров

α -Нафтилметакрилат (31) получали по методике [163]. α -Нафтол в количестве 0.2 моль (28.8г.) растворили в 100 мл сухого диэтилового эфира и добавили 0.2 моль (27.9 мл.) триэтиламина. Затем при перемешивании

прикапывали 0.2 моль (19.4 мл) хлорангидрида метакриловой кислоты, полученного по методике [165]. Прибавили 40 мл. гексана для лучшего отделения осадка солянокислого триэтиламина, реакционную смесь прогрели на водяной бане при температуре 45-50 °С в течение 60 мин. при умеренной конденсации эфира. Осадок солянокислого триэтиламина отделили фильтрованием. Из фильтрата удалили растворитель при пониженном давлении, и полученное твердое вещество очищали методом колоночной хроматографии, используя в качестве адсорбентов последовательно силикагель и окись алюминия, а в качестве элюента - гексан. Выделено 36.1 г. (85 % от теоретического) белых кристаллов с $T_{пл.}=40-42$ °С (из гексана). ИК – спектр (KBr) $\nu/\text{см}^{-1}$: 1728 (C=O); 1634 (C=C); 1224 (C-O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J, Гц): 2.18 (с, 3H, CH_3); 5.87 (м, 1H, $\text{H}_{\text{транс}}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3))$); 6.54 (с, 1H, $\text{H}_{\text{цис}}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3))$); 7.29 (т, 1H, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.51 (м, 3H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.77 (с, 1H, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.89 (м, 2H, $\text{H}_{\text{аром}}$). Найдено, %: C 79.24; H 5.67. Вычислено, %: C 79.21; H 5.71. $T_{пл.}=40-42$ °С (из гексана).

α -Нафтилакрилат (34) получили аналогично (31) по методике [163] из 0.05 моль (7.2 г.) α -нафтола, 5.1 г. (0.05 моль) триэтиламина и 5.3 г. (0.05 моль) хлорангидрида метакриловой кислоты. Получено 9.9 г. (83 % от теоретического) белых кристаллов с $T_{пл.}=36-37$ °С (из гексана). ИК – спектр (KBr) $\nu/\text{см}^{-1}$: 1744 (C=O); 1634 (C=C); 1224 (C-O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/ Гц): 6.00 (д.д., 1H, *цис*-CH, $J=10.3$, $J=0.8$); 6.30 (д.д., 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $J=10.3$, $J=17.3$); 6.64 (д.д., 1H, *транс*-CH, $J=17.1$, $J=0.8$); 7.18-7.34 (м., 4H, PhH) . Найдено, %: C 78.95; H 5.10. Вычислено, %: C 78.77; H 5.10.

β -Нафтилметакрилат (32) получили аналогично (31) по методике [163] из 0.1 моль (14.4 г.) β -нафтола, 10.1 г. (0.1 моль) триэтиламина и 10.5 г. (0.1 моль) хлорангидрида метакриловой кислоты. Получено 18.1 г. (85 % от теоретического) белых кристаллов с $T_{пл.}=64-66$ °С. ИК – спектр (KBr) $\nu/\text{см}^{-1}$: 1728 (C=O); 1638 (C=C); 1207 (C-O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J, Гц): 2.10 (с, 3H, CH_3); 5.79-5.80 (т, 1H, $\text{H}_{\text{транс}}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3))$); 6.41 (с, 1H, $\text{H}_{\text{цис}}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3))$); 7.24-7.29 (м, 1H, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.46-7.51 (м, 2H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.59-7.60 (д, 1H,

$H_{\text{аром}}$, $J=2.14$); 7.83-7.89 (м, 3H, $H_{\text{аром}}$). Найдено, %: C 79.11; H 5.62. Вычислено, %: C 79.22; H 5.71.

β -Нафтилакрилат (35) получили аналогично (31) по методике [163] из 0.15 моль (21.6 г.) β -нафтола, 15.2 г. (0.15 моль) триэтиламина и 15.7 г. (0.15 моль) хлорангидрида метакриловой кислоты. Получено 25.9 г. (87 %) белых кристаллов с $T_{\text{пл.}}=40-41$ °C. Вычислено, %: C 78.77; H 5.10. Найдено, %: C 78.95; H 5.10. ИК-спектр (KBr) $\nu/\text{см}^{-1}$: 1736 (C=O); 1630 (C=C); 1210 (C-O). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J, Гц): 6.05 (д д, 1H, $H_{\text{транс}}(\underline{\text{CH}}_2=\text{CH})$, $J=1.6$, $J=10.29$); 6.39 (д д, 1H, H ($\text{CH}_2=\underline{\text{CH}}$), $J=10.28$, $J=17.25$); 6.68 (д д, 1H, $H_{\text{цис}}(\underline{\text{CH}}_2=\text{CH})$); 7.26-7.32 (д д, 1H, $H_{\text{аром}}$); 7.43-7.55 (м, 2H, $H_{\text{аром}}$).

α -Бром- β -Нафтилметакрилат (33) получили аналогично (31) по методике [163] из 15.0г. (0.067 моль) α -бром- β -нафтола, 6.8 г. (0.067 моль) триэтиламина и 7,0 (0.067 моль) хлорангидрида метакриловой кислоты. Получено 18.1 г. (85 %) белых кристаллов с $T_{\text{пл.}}=61-62$ °C. ИК – спектр (KBr) $\nu/\text{см}^{-1}$: 1730 (C=O); 1635 (C=C); 1224 (C-O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J, Гц): 2.15 (с, 3H, CH_3); 5.85 (с, 1H, $H_{\text{транс}}(\underline{\text{CH}}_2=\text{C}(\text{CH}_3))$); 6.51 (с, 1H, $H_{\text{цис}}(\underline{\text{CH}}_2=\text{C}(\text{CH}_3))$); 7.30 (т, 1H, $H_{\text{аром}}$, $J=7.79$); 7.58 (м, 2H, $H_{\text{аром}}$), 7.85 (д, 2H, $H_{\text{аром}}$, $J=8.87$); 8.27 (д, 1H, $H_{\text{аром}}$, $J=8.35$). Найдено, %: C 57.90, H 3,88, Br 27.16. Вычислено, %: C 57.75, H 3.81, Br 27.44.

α -Бром- β -Нафтилметакрилат (36) получили аналогично (31) по методике [163] из 9.4 г (0.042 моль) α -бром- β -нафтола, 7.1 мл (0.05 моль) триэтиламина и 4.0 мл (0.05 моль) хлорангидрида метакриловой кислоты. Получено 9.6 г (83 %) белых кристаллов с $T_{\text{пл.}}=58-60$ °C (из гексана). ИК – спектр (KBr) $\nu/\text{см}^{-1}$: 1743 (C=O); 1635 (C=C); 1220 (C-O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/ Гц): 6.00 (д.д.,1H, *цис*-CH, $J=10.3$, $J=0.8$); 6.30 (д.д.,1H, $\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$, $J=10.3$, $J=17.3$); 6.64 (д.д.,1H, *транс*-CH, $J=17.1$, $J=0.8$); 7.18-7.34 (м., 4H, PhH). Найдено, %: C 56.34; H 3.28; Br 28.84. Вычислено, %: C 56.28; H 3.21; Br 28.96.

3.2.7 Идентификация синтезированных мономеров

ИК спектры снимали на спектрометре с Фурье-преобразователем *Specord M-80*. Спектры ЯМР - на спектрометре *Bruker Avance DPX-200*. ДСК исследования нафтил(мет)акрилатов проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix ("Netzsch"). Образцы исследовали в атмосфере аргона (скорость подачи аргона 20 мл/мин с линейным нагревом 5 град/мин) в интервале 20–250°C.

3.2.8 Исследование кинетики фотополимеризации (мет)акрилатов под действием ультрафиолетового излучения и видимого света

Кинетику фотополимеризации расплавов мономеров исследовали термографическим методом [168]. Источник ультрафиолетового излучения – ртутная лампа среднего давления ДРТ-220; энергетическая плотность излучения, определённая на поверхности стеклянного реактора, составляла 0.75 мВт/см². Источник видимого света – лампа КГМ 24-250 с тепловым фильтром и фокусирующим устройством; интенсивность светового потока на поверхности реактора 40 кЛк. Фотополимеризующиеся композиции готовили растворением фотоинициатора (диметоксифенилацетофенона 0.1 мас. % в случае полимеризации ультрафиолетовым излучением, или 9,10-фенантренхинона 0.2 мас. % в случае полимеризации под действием видимого света) в расплавах мономеров, нагретых на 5-7 °С выше их температуры плавления (α -НМА при 47 °С, α -НА при 44 °С, β -НМА при 72 °С, β -НА при 48 °С, α -Br- β -НМА при 68 °С и α -Br- β -НА 66 °С). Готовую композицию заливали в нагретые до той же температуры стеклянные ампулы с внешним диаметром 4.5 мм (толщина стенки 0.5 мм), которые дегазировали и запаивали под вакуумом. Предварительное изучение ФПК методом ДСК при температурах на 5 - 7 °С выше температур плавления используемых в каждой из композиций мономеров показало, что в отсутствие фотоинициирования самопроизвольная полимеризация нафтил(мет)акрилатов не идет. По термографическим кривым, полученным в процессе фотополимеризации, рассчитывали степень превращения мономеров и строили кинетические кривые

полимеризации. При расчетах использовали теоретическое значение теплоты полимеризации 56 кДж/моль для метакрилатов и 86 кДж/моль для акрилатов [55]. В качестве эталонного образца использовали ампулу с заполимеризовавшейся композицией соответствующего состава. Периоды индукции, начальные и максимальные скорости полимеризации находили из кривых зависимости конверсии (Γ) от времени (T) (Рисунок 71).

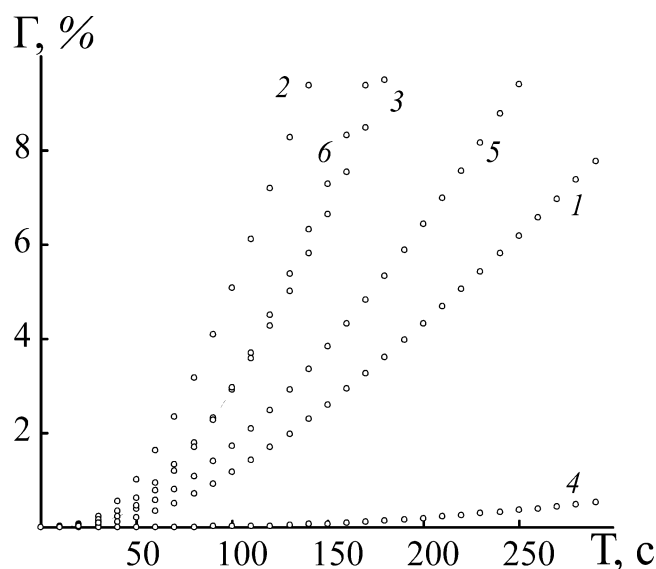


Рисунок 71. Начальные участки кинетических кривых фотополимеризации: (1) - α -НМА, (2) - β -НМА, (3) - α -Br- β -НМА, (4) - α -НА, (5) - β -НА, (6) - α -Br- β -НА. Фотоинициатор диметоксифенилацетофенон; [ДМФА] = 0.1 масс.%, ультрафиолет.

Период индукции определяли по пересечению прямой, проведенной через экспериментальные точки зависимости Γ - T при конверсиях 2-10%, с осью абсцисс, начальную скорость полимеризации – как тангенс угла наклона этой прямой, а максимальную – как максимально возможный тангенс угла наклона на участках кинетической кривой.

3.2.9 Получение оптических полимеров

Методика получения оптических полимеров аналогична той, что была описана в разделе 3.2.1 для получения пористых полимеров. Готовили ФПК растворением фотоинициатора в растворах олигомеров (МДФ-2, ОКМ-2, ТГМ-

3), или их смесях с нафтил(мет)акрилатами, или в расплавах чистых нафтил(мет)акрилатов при небольшом нагревании. Концентрации мономерных добавок менялись в широких пределах. Все навески олигомеров и мономеров брали в массовых процентах. В качестве фотоинициатора использовали диметоксифенилацетофенон 0.1 мас.%. Полученную ФПК помещали в полость формы, образованной двумя силикатными стеклами с демпфирующей прокладкой между ними толщиной 1.5 мм, нагревали до температуры, необходимой для поддержания полимеризующейся смеси в жидком гомогенном состоянии, и облучали рассеянным ультрафиолетом. В качестве источника ультрафиолета использовали ртутную лампу среднего давления ДРТ-240 (70 В, 240 Вт, Россия), характеризующуюся линейным спектром испускания (основные полосы 185, 254, 365, 405, 436, 546, 578 нм). Энергетическая плотность излучения, определённая на поверхности стеклянного реактора с помощью прибора «ТКА-ПКМ 06» (Россия), составляла 0.75 мВт/см². В зависимости от природы компонентов ФПК время облучения варьировали от 5 до 30 минут. Далее образец вынимали из формы и анализировали.

3.2.10 Исследование физико-механических и оптических свойств полимеров

Значения микротвердости полимеров определяли на микротвердомере ПМТ-3 (ЛОМО, СССР) по формуле $H=1854 \cdot P/c^2$ (кг/мм²), где P - нагрузка в граммах, c - диагональ отпечатка в микронах. Образец испытывали в течение трех минут под нагрузкой 200 грамм. Измерения проводили не менее трех раз с каждой стороны и брали среднее значение.

Электронные спектры пропускания и поглощения снимали на спектрофотометре СФ-56 (ЛОМО, Россия).

Показатель преломления определяли рефрактометрическим методом на рефрактометре Аббе NAR-4T (ATAGO, Япония).

Выводы

1. Установлено, что фотополимеризация композиций на основе МДФ-2, ОКМ-2 и ТГМ-3 с добавкой 20 масс.% и более метанола, н-бутанола, н-гексанола и н-октанола приводит к образованию полимерных монолитов с открытыми связанными порами. С увеличением длины алкильного радикала в спирте происходит рост размеров неоднородностей в полимере от сотен до тысяч нанометров и уменьшение максимальных величин удельных площадей поверхности. При этом предел сорбционных свойств полимеров достигается при меньшем содержании порообразователя – 40 масс.% для метанола и 20 масс.% для октанола.
2. Экспериментально методом набухания и расчетом по методу Аскадского определён параметр растворимости поли-МДФ-2, который равен $26.3 \text{ МПа}^{1/2}$. Показано, что поровые характеристики полимеров определяются абсолютными величинами разности параметров растворимости $|\Delta\delta|$ поли-МДФ-2 и порообразующих спиртов.
3. Впервые методом фотополимеризации композиций с добавками фторакрилата АН-2 и алкил(мет)акрилатов в одну стадию получены пористые полимерные монолиты с гидрофобными свойствами поверхности пор. Установлено, что наиболее эффективна добавка изодецилметакрилата.
4. На основе композиции МДФ-2 – метанол – алкилметакрилат синтезирован водоотделяющий фильтрующий элемент. Разработана и изготовлена установка фильтрации. Установлено, что использование фильтрующего элемента снижает содержание воды в дизельном топливе с 0.3% до 0.04%.
5. Установлено, что при фотополимеризации под действием УФ и видимого света α -, β - и α -Br- β -нафтилметакрилаты активнее соответствующих акрилатов. При этом, β -нафтил(мет)акрилаты более реакционноспособны в сравнении с α -нафтил(мет)акрилатами. С использованием α -нафтилметакрилата и α -Br- β -нафтилметакрилата получены оптические полимеры с показателем преломления 1.647 и близким к теоретическому светопропусканием.

Список сокращений и обозначений

ОЭА – олигоэфиракрилаты

МДФ-2 – α -метакрилоил- ω -метакрилоил-диэтиленгликольокси-олиг-
(диэтиленгликольфталат)

ОКМ-2 – α, ω -бис-(метакрилоилоксиэтилен-оксикарбонилокси)-
этиленоксиэтилен

ТГМ-3 – диметакрилат триэтиленгликоля

ДМЭГ – диметакрилат этиленгликоля

α -НМА – α -нафтилметакрилат

α -НА – α -нафтилакрилат

β -НМА – β -нафтилметакрилат

β -НА – β -нафтилакрилат

α -Вг- β -НМА – α -бром- β -нафтилметакрилат

α -Вг- β -НА – α -бром- β -нафтилакрилат

β -ТНМА – β -тионафтилметакрилат

ФП – фотополимеризация

Ф-23 – 1,1-дигидро-3,3,3-трифторэтил-2-фторакрилат

ФН-1 – 1,1,3-дигидротетрафторпропил-2-фторакрилат

АН-2 – 1,1,5-тригидрооктафторамилакрилат

МА – метилакрилат

БА – бутилакрилат

ГА – гексилакрилат

изо-ДА – изодецилакрилат

изо-ДМА – изодецилметакрилат

Список литературы

1. Sing, K. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity / K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska // *Pure Appl. Chem.* – 1985. – V. 57. – P. 603–619.
2. Du, J. pH-Responsive Vesicles Based on a Hydrolytically Self-Cross-Linkable Copolymer / J. Du, S. P. Armes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 12800–12801.
3. Chen, Z. Responsive Micellar Films of Amphiphilic Block Copolymer Micelles: Control on Micelle Opening and Closing / Z. Chen, C. He, F. Li,; L. Tong, X. Liao, Y. Wang // *Langmuir.* – 2010. – V. 26. – P. 8869–8874.
4. Li, B. Synthesis of uniform microporous polymer nanoparticles and their applications for hydrogen storage / B. Li, X. Huang, L. Liang, B. Tan // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – P. 7444–7450.
5. Jiang, J. X. Microporous Poly(tri(4-ethynylphenyl)amine) Networks: Synthesis, Properties, and Atomistic Simulation / J. X. Jiang, A. Trewin, F. Su, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper // *Macromolecules.* – 2009. – V. 42. – P. 2658–2666.
6. El-Kaderi, H. M. Designed Synthesis of 3D Covalent Organic Frameworks / H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi // *Science.* – 2007. – V. 316. – P. 268–272.
7. Beiler, B. Poly(2-hydroxyethyl acrylate-co-ethyleneglycol dimethacrylate) monoliths synthesized by radiation polymerization in a mold / B. Beiler, A. Vincze, F. Svec, A. Safrany // *Polymer.* – 2007. – V. 48. – P. 3033–3040.
8. Olson, D. A. Templating Nanoporous Polymers with Ordered Block Copolymers / D. A. Olson, L. Chen, M. A. Hillmyer // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 869–890.
9. Svec, F. Porous polymer monoliths: Amazingly wide variety of techniques enabling their preparation / F. Svec // *J. Chromatogr. A.* – 2010. – V. 1217. – P. 902–924.

10. Ghanem, B. S. Polymers of Intrinsic Microporosity Derived from Bis(phenazyl) Monomers / B. S. Ghanem, N. B. McKeown, P. M. Budd, D. Fritsch // *Macromolecules*. – 2008. – V. 41. – P. 1640–1646.
11. Budd, P. M. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic nanoporous materials / P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tat-tershall // *Chem. Commun.* – 2004. – P. 230–231.
12. Kubin, M. Gel permeation chromatography on porous poly(ethylene glycol methacrylate) / M. Kubin, P. Spacek, R. Chromecek // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1967. – V. 32. – P. 3881–3887.
13. Svec, F. Kinetic control of pore formation in macroporous polymers. Formation of “molded” porous materials with high flow characteristics for separations or catalysis / F. Svec, J.M.J. Frechet // *Chem. Mater.* – 1995. – V. 7. – P. 707–715.
14. Brooks, B.W. Basic aspects and recent developments in suspension polymerization / B.W. Brooks // *Macromol. Symp.* – 1990. – V.35–36. – P. 121–140.
15. Hjertén, S. High-performance liquid chromatography on continuous polymer beds / S. Hjertén, J.L. Liao, R. Zhang // *J. Chromatogr.* – 1989. – V. 473. – P. 273–275.
16. Tennikova, T.B. High-performance membrane chromatography. A novel method of protein separation / T.B. Tennikova, F. Svec, B.G. Belenkii // *J. Liq. Chromatogr.* – 1990. – V. 13. – P. 63–70
17. Svec, F. Monolithic materials: preparation, properties and applications / F. Svec, J. M. Frechet; Eds F. Svec, T.B. Tennikova, Z. Deyl – Amsterdam: Elsevier. – 2003. – V. 67. – P. 19–51.
18. Viklund, C. Molded macroporous poly(glycidyl methacrylate-co-trimethylolpropane trimethacrylate) materials with fine controlled porous properties: preparation of monoliths using photoinitiated polymerization / C. Viklund, E. Ponten, B. Glad, K. Irgum, P. Horsted, F. Svec // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9. – P. 463–471.

19. Khimich, G. N. Synthesis and Pore Structure of Monolithic Polymeric Sorbents / G. N. Khimich, E. N. Rakhmatullina, M. Yu. Slabospitskaya, T. B. Tennikova // *Rus. J. Appl. Chem.* – 2005. – V. 78. – P. 623 – 628.
20. Gu, B. Polymer monoliths with low hydrophobicity for strong cation-exchange capillary liquid chromatography of peptides and proteins / B. Gu, Y. Li, M.L. Lee // *Anal. Chem.* – 2007. – V. 79. – P. 5848–5855.
21. Lee, D. Photopolymerized monolithic capillary columns for rapid micro high-performance liquid chromatographic separation of proteins / D. Lee, F. Svec, J. M. J. Frechet // *J. Chromatogr. A.* – 2004. – V. 1051. – P. 53–60.
22. Yu, C. Monolithic Porous Polymer for On-Chip Solid-Phase Extraction and Preconcentration Prepared by Photoinitiated in Situ Polymerization within a Microfluidic Device / C. Yu, M. H. Davey, F. Svec, J. M. J. Frechet // *Anal. Chem.* – 2001. – V. 73. – P. 5088–5096.
23. Yu, C. Towards stationary phases for chromatography on a microchip: Molded porous polymer monoliths prepared in capillaries by photoinitiated *in situ* polymerization as separation media for electrochromatography / C. Yu, F. Svec, J. M. J. Frechet // *Electrophoresis.* – 2000. – V. 21. – P. 120–127.
24. Grasselli, M. From microspheres to monoliths: Synthesis of porous supports with tailored properties by radiation polymerization / M. Grasselli, E. Smolko, P. Hargittai, A. Safrany // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* – 2001. – V. 185. – P. 254–261.
25. Safrany, A. Control of pore formation in macroporous polymers synthesized by single-step γ -radiation-initiated polymerization and cross-linking / A. Safrany, B. Beiler, K. Laszlo, F. Svec // *Polymer.* – 2005. – V. 46. – P. 2862–2871.
26. Lissant, K.J. *Emulsions and Emulsion Technology. Part 1* / K.J. Lissant. – New York: Marcel Dekker Inc., 1974. – 456 p.
27. Small, P.W. Design and application of a new rigid support for high efficiency continuous-flow peptide synthesis / P.W. Small, D.C. Sherrington // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1989. – V. 21. – P. 1589–1591.

28. Hainey, P. Synthesis and ultrastructural studies, of styrene-divinylbenzene polyhipe polymers / P. Hainey, I.M. Huxham, B. Rowatt, D.C. Sherington, L. Tetley // *Macromolecules*. – 1991. – V. 24. – P. 117–121.
29. Barbetta, A. High internal phase emulsions (HIPEs) containing divinylbenzene and 4-vinylbenzyl chloride and the morphology of the resulting PolyHIPE materials / A. Barbetta, N. R. Cameron, S. J. Cooper // *Chem. Commun.* – 2000. – P. 221–222.
30. Moglia, R.S. Injectable PolyHIPEs as High-Porosity Bone Grafts / R.S. Moglia, J.L. Holm, N.A. Sears, C.J. Wilson, D.M. Harrison, E. Cosgriff-Hernandez // *Biomacromolecules*. – 2011. – V. 12. – P. 3621–3628.
31. Brown, J.F. PolyHIPE supports in batch and flow-through suzuki cross-coupling reactions / J.F. Brown, P. Krajnc, N.R. Cameron // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2005. – V. 44. – P. 8565 – 8572.
32. Plieva, F.M. Characterization of supermacroporous monolithic polyacrylamide based matrices designed for chromatography of bioparticles / F.M. Plieva, I.N. Savina, S. Deraz, J. Andersson, I.Y. Galaev, B. Mattiasson // *J. Chromatogr. B* – 2004. – V. 807. – P. 129–137.
33. Plieva, F.M. Macroporous gels prepared at subzero temperatures as novel materials for chromatography of particulate-containing fluids and cell culture applications / F.M. Plieva, I.Y. Galaev, B. Mattiasson // *J. Sep. Sci.* – 2007. – V. 30. – P. 1657–1671.
34. Plieva, F.M. Immobilization of hog pancreas lipase in macroporous poly(vinylalcohol)- cryogel carrier for the biocatalysis in water-poor media / F.M. Plieva, K.A. Kochetkov, I. Singh, V.S. Parmar, Y. Belokon, V.I. Lozinsky // *Biotechnol. Lett.* – 2000. – V. 22. – P. 551–554.
35. Plieva, F.M. Pore structure of macroporous monolithic cryogels prepared from poly(vinyl alcohol) / F.M. Plieva, M. Karlsson, M.R. Aguilar, D. Gomez, S. Mikhalovsky, I.Y. Galaev, B. Mattiasson // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. – V. 100. – P. 1057–1066.
36. Yao, K. Characterization of a novel continuous supermacroporous monolithic cryogel embedded with nanoparticles for protein chromatography / K. Yao, J.

- Yun, S. Shen, L. Wang, X. He, X. Yu. // *J. Chromatogr. A.* – 2006. – V. 1109. – P.103–110.
37. Galaev, I.Y. Effect of matrix elasticity on affinity binding and release of bioparticles. Elution of bound cells by temperature-induced shrinkage of the smart macroporous hydrogel / I.Y. Galaev, M.B. Dainiak, F. Plieva, B. Mattiasson // *Langmuir.* – 2007. – V. 23. – P. 35–40.
 38. Kumar, A. Affinity fractionation of lymphocytes using a monolithic cryogel / A. Kumar, F.M. Plieva, I.Y. Galaev, B. Mattiasson // *J. Immunol. Methods.* – 2003. – V. 283. – P. 185–194.
 39. Petrov, P. UV-assisted synthesis of super-macroporous polymer hydrogels / P. Petrov, E. Petrova, C.B. Tsvetanov. // *Polymer.* – 2009. – V. 50. – P.1118–1123.
 40. Sun, X. Urea–formaldehyde resin monolith as a new packing material for affinity chromatography / X. Sun, Z. Chai // *J. Chromatogr. A.* – V. 943. – P. 209–218.
 41. Tsujioka, N. A new preparation method for well-controlled 3D skeletal epoxy resin-based polymer monoliths / N. Tsujioka, N. Hira, S. Aoki, N. Tanaka, K. Hosoya // *Macromolecules.* – 2005. – V. 38. – P. 9901–9903.
 42. Li, J. Porous epoxy monolith prepared via chemically induced phase separation / J. Li, Z. Du, H. Li, C. Zhang // *Polymer.* – 2009. – V. 50. – P. 1526–1532.
 43. Ziegler, K. Aluminium-organische Synthese im Bereich olefinischer Kohlenwasserstoffe / K. Ziegler // *Angew. Chem.* – 1952. – V. 64. – P. 323–329.
 44. Natta, G. Stereospecific polymerization of olefins / G. Natta, P. Pino, E. Mantica, F. Danusso, G. Mazzanti, M. Peraldo // *Chim. Ind.* – 1956. – V. 38. – P. 124–127.
 45. Sinner, F. A new class of continuous polymer supports prepared by ring-opening metathesis polymerization: a straightforward route to functionalized monoliths / F. Sinner, M.R. Buchmeiser // *Macromolecules.* – 2000. – V. 33. – P. 5777–5786.
 46. Sinner, F. Ring-opening metathesis polymerization: access to a new class of functionaled, monolithic stationary phases for liquid chromatography / F. Sinner, M.R. Buchmeiser // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – V. 39. – P. 1433–1436.

47. Schlemmer, B. Poly(cyclooctene)-based monolithic columns for capillary high performance liquid chromatography prepared via ring-opening metathesis polymerization / B. Schlemmer, C. Gatschelhofer, T.R. Pieber, F.M. Sinner, M.R. Buchmeiser // *J. Chromatogr. A.* – 2006. – V. 1132. – P. 124–131.
48. Bandari, R. Tailored Ring-Opening Metathesis Polymerization Derived Monolithic Media Prepared from Cyclooctene-Based Monomers and Cross-Linkers / R. Bandari, A. Prager-Duschke, C. Kuhnel, U. Decker, B., M.R. Buchmeiser // *Macromolecules.* – 2006. – V. 39. – P. 5222–5229.
49. Scheibitz, B. Schrock Catalyst Triggered, Ring-Opening Metathesis Polymerization Based Synthesis of Functional Monolithic Materials / B. Scheibitz, A. Prager, M.R. Buchmeiser // *Macromolecules.* – 2009. – V. 42. – P. 3493–3499.
50. Mai, N.A. Thermally induced dissolution/precipitation – a simple approach for the preparation of macroporous monoliths from linear aliphatic polyamides / N.A. Mai, A. Nordborg, A. Shchukarev, K. Irgum // *J. Sep. Sci.* – 2009. – V. 32. – P. 2619–2628.
51. Mai, N.A. Sizeable macroporous monolithic polyamide entities prepared in closed molds by thermally mediated dissolution and phase segregation / N.A. Mai, N.T. Duc, K. Irgum // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 6244–6247.
52. Никитин, Л.Н. Формирование пористости в полимерах с помощью сверхкритического диоксида углерода / Л.Н. Никитин, А.Ю. Николаев, Э.Е. Саид-Галиев, А.И. Гамзазаде, А.Р. Хохлов // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика.* – 2006. – Т. 1. – № 1. – С. 77–87.
53. Залепугин, Д.Ю. Получение пористых полимерных материалов с использованием диоксида углерода в сверхкритическом состоянии / Д.Ю. Залепугин, Н.А. Тилькунова, В.Л. Королев, Е.Н. Глухан, В.С. Мишин // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика.* – 2006. – Т. 1 – № 2. – С. 36–48.
54. Батенькин, М.А. Формирование неоднородных полимерных структур в процессе фотоотверждения олигоэфиракрилатов в присутствии неполимеризационноспособного компонента / М.А. Батенькин, А.Н. Конев,

- С.Н. Менсов, С.А. Чесноков // Высокомолек. соедин. А. – 2011. – Т. 53. – № 7. – С. 1033–1043.
55. Andrzejewska, E. The role of oxygen in camphorquinone-initiated photopolymerization / E. Andrzejewska, L. Linden, J.F. Rabek // Macromol. Chem. Phys. – 1998. – V. 199. – P. 441–449.
56. Chesnokov, S.A. Photopolymerization of poly(ethylene glycol) dimethacrylates: the influence of Ionic Liquids on the formulation and the properties of the resultant polymer materials / S.A. Chesnokov, M.Yu. Zakharina, A.S. Shaplov, E.I. Losinskaya, I.A. Malyskina, G.A. Abakumov, F. Vidal, Y.S. Vygodskii. // J. of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2010. – V. 48. – № 11. P. 2388–2409.
57. Чесноков, С.А. Влияние природы *o*-бензохинона на иницирование радикальной фотополимеризации системой *o*-бензохинон – третичный амин / С.А. Чесноков, В.К. Черкасов, Г.А. Абакумов, О.Н. Мамышева, Ю.В. Чечет, В.И. Неводчиков // Изв. АН. Сер. хим. – 2001. – Т. 50. – №12. – С. 2258–2263.
58. Чесноков, С.А. Фотовосстановление *o*-бензохинонов в присутствии пара-замещенных *N,N*-диметиланилинов / С.А. Чесноков, В.К. Черкасов, Ю.В. Чечет, В.И. Неводчиков, Г.А. Абакумов, О.Н. Мамышева // Изв. АН. Сер. хим. – 2000. – Т. 49. – № 9. – С. 1515-1520.
59. Крюков, А.И. Фотоперенос электрона и его прикладные аспекты / А.И. Крюков, В.П. Шерстюк, И.И. Дилунгю – Киев: Наукова думка. – 1982. – 240 с.
60. Чесноков, С.А. Механизм фотопереноса водорода при фотовосстановлении карбонилсодержащих соединений / С.А. Чесноков, М.П. Шурыгина, Г.А. Абакумов // Химия Высоких энергий. – 2011. – Т. 45. – № 4. – С. 319–331.
61. Шурыгина, М.П. Продукты фотовосстановления *o*-бензохинонов в присутствии *N,N*-диметиланилинов / М.П. Шурыгина, Ю.А. Курский, С.А. Чесноков, Н.О. Дружков, Г.К. Фукин, Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов // Изв. РАН, Сер. хим. – 2006. – Т. 55. – № 9. – С. 1528–1536.

62. Туманский, Б.А. Исследования реакции диспропорционирования замещенных 2-гидроксифенольных радикалов / Б.А. Туманский, А.И. Прокофьев, Н.Н. Бубнов, С.П. Солодовников, А.А. Жодак // Изв. АН. Сер. хим. – 1983. – Т. 2. – С. 268–273.
63. Грищенко, В.К. Жидкие фотополимеризующиеся композиции / В. К. Грищенко, А. Ф. Маслюк, С. С. Гудзераю – Киев: Наукова думка. – 1985. – 208 с.
64. Берлин, А.А. Полиэфиракрилаты / А.А. Берлин, Т.Я. Кефели, Г.В. Королев – М.: Наука. – 1967. – 372 с.
65. Xie, S. Preparation of porous hydrophilic monoliths: Effect of the polymerization conditions on the porous properties of poly (acrylamide-co-N,N'-methylenebisacrylamide) monolithic rods / S. Xie, F. Svec, J.M.J. Frechet // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. –1997. – V. 35. – P. 1013–1021.
66. Viklund, C. Monolithic, “molded”, porous materials with high flow characteristics for separations, catalysis, or solid-phase chemistry. Control of Porous Properties during Polymerization / C. Viklund, F. Svec, J. M. J. Fréchet // Chem. Mater. – 1996. – V.8. – № 3. – P. 744–750.
67. Svec, F. Temperature, a simple and efficient tool for control of pore-size distribution in macroporous polymers / F. Svec, J.M.J. Frechet // Macromolecules. – 1995. – V. 28. – P. 7580–7582.
68. Seidl, J. Makroporose Styrol-Divinylbenzol-Copolymere und ihre Verwendung in der Chromatographic und zur Darstellung von Ionenaustauschern / J. Seidl, J. Malinsky, K. Dusek, W. Heitz // Adv. Polym. Sci. – 1967. – V. 5. – P. 113–213.
69. Guyot, A. Design and properties of polymers as materials for fine chemistry / A. Guyot, M. Bartholin // Prog. Polym. Sci. – 1982. – V. 8. – № 3. – P. 277–331.
70. Du, K-F. Fabrication of high-permeability and high-capacity monolith for protein chromatography / K-F. Du, D. Yang, Y. Sun // J. Chromatogr. A. – 2007. – V. 1163. – P. 212- 218.
71. Steinhart, M. Nanotubes by template wetting: a modular assembly system / M. Steinhart, R.B. Wehrspohn, U. Gösele, J.H. Wendorff // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – V.43. – № 11. – P.1334–1344.

72. Fu, G. Preparation of Cross-Linked Polystyrene Hollow Nanospheres via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerizations / G. Fu, Z. Shang, L. Hong, E. Kang, K. Neoh // *Macromolecules*. – 2005. – V.38. – № 18. – P. 7867–7871.
73. Pu, Y.C. Water-dissolvable sodium sulfate nanowires as a versatile template for the fabrication of polyelectrolyte- and metal-based nanotubes / Y.C. Pu, J.R. Hwu, W.C. Su, D.B. Shieh, Y. Tzeng, C.S. Yeh // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – № 35. – P. 11606–11611.
74. Gardon, J.L. Encyclopedia of polymer science and technology / J.L. Gardon, H. F. Eds, N.G. Mark, N.M. Gaylord // *Bikales* – New York: Interscience. – 1965. – V. 3. – P. 833–842.
75. Hansen, C. Hansen solubility parameters: a user's handbook. - 2nd ed. / edited by C. Hansen – CRC Press. – 2007. – 519 c.
76. Brandrup, J. Polymer Handbook, 4th ed / J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, A. Abe, D.R. Bloch – New York: Wiley-Interscience. – 1999. – Chapter VII. – P. 688.
77. Mark, J. E. Physical Properties of Polymers Handbook. Second Edition / edited by J.E. Mark – Amsterdam: Springer. – 2007. – 1038 p.
78. Askadskii, A.A. Influence of Chemical Structure on the Properties of Polymers / A. A. Askadskii // *Pure Appl. Chem.* – 1976. – V.46. – № 1. – P. 19–27.
79. Askadskii, A.A. The assessment of the cohesive energy density between low molecular weight liquids and polymers / A.A. Askadskii, L.K. Kolmakova, A.A. Tager, G.L. Slonimskii, V.V. Korshak // *Polymer Science U.S.S.R.* – 1977. – V.19. – № 5. – P. 1159–1169.
80. Askadskii, A.A. The chemical structure and physical properties of polymers / A.A. Askadskii, Yu.I. Matveev. – Moscow: Khimiya. – 1983. – P. 248.
81. Аскадский, А.А. Компьютерное материаловедение полимеров: в 2 т. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень / А.А. Аскадский, В.И. Кондращенко. – М.: Научный мир. – 1999. – 544 с.
82. van Krevelen, D.W. Properties of polymers. 4th / D.W. van Krevelen, K. te Nijenhuis. – Amsterdam: Elsevier. – 2009. – 989 p.

83. Golender, B.A. Study of the physicochemical properties of multicomponent polymeric systems based on cellulose acetates / B.A. Golender, P.P. Larin, S.A. Tashmukhamedov // *Polymer Science U.S.S.R.* – V.18. – № 6. – 1976. – P. 1522–1529.
84. Okay, O. Synthesis and formation mechanism of porous 2-hydroxyethyl methacrylate– ethyleneglycoldimethacrylate copolymer beads / O. Okay, C. Gurun // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1992. – V. 46. – P. 401–410.
85. Sinitsyna, E.S. Hydrophilic methacrylate monoliths as platforms for protein microarray / E.S. Sinitsyna, E.G. Vlakh, M.Yu. Rober, T.B. Tennikova // *Polymer.* – 2011. – V.52. – P. 2132–2140.
86. Okay, O. Macroporous copolymer networks / O. Okay // *Prog. Polym. Sci.* – 2000. – V.25. – P. 711–779.
87. Svec, F. Organic polymer monoliths as stationary phases for capillary HPLC / F. Svec // *J. Sep. Sci.* – 2004. – V. 27. – P. 1419–1430.
88. Merhar, M. Methacrylate monoliths prepared from various hydrophobic and hydrophilic monomers – Structural and chromatographic characteristics / M. Merhar, A. Podgornik, M. Barut, M. Zigon, A. Strancar // *J. Sep. Sci.* – 2003. – V. 26. – P. 322–330.
89. Courtois, J. Novel monolithic materials using poly(ethyleneglycol) as porogen for protein separation / J. Courtois, E. Bystrom, K. Irgum // *Polymer.* – 2006. – V. 47. – P. 2603–2611.
90. Xu, Z. Different alkyl dimethacrylate mediated stearyl methacrylate monoliths for improving separation efficiency of typical alkylbenzenes and proteins / Z. Xu, L. Yang, Q. Wang // *J. Chromatogr. A.* – 2009. – V.1216. – №15. – P. 3098–3106.
91. Okanda, F.M. Affinity monolithic capillary columns for glycomics/proteomics: 1. Polymethacrylate monoliths with immobilized lectins for glycoprotein separation by affinity capillary electrochromatography and affinity nano-liquid chromatography in either a single column or columns coupled in series / F.M. Okanda, Z. El Rassi // *Electrophoresis.* – 2006. – V. 27. – № 5–6. – P. 1020–1030.

92. Hemström, P. Polymer-based monolithic microcolumns for hydrophobic interaction chromatography of proteins / P. Hemström, A. Nordborg, K. Irgum, F. Svec, J. M. J. Fréchet // *J. Sep. Sci.* – 2006. – V. 29. – P.25–32.
93. Pooley, S.A. Hydrogels from 2-(dimethylamino)ethyl acrylate with 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid: synthesis, characterization, and water-sorption properties / S.A. Pooley, B.L. Rivas, A.L. Carcamo, G.C. Pizarro // *Polym. Bull.* – 2009. – V. 62. – P. 469–485.
94. Cooper, A.I. Synthesis of molded monolithic porous polymers using supercritical carbon dioxide as the porogenic solvent / A.I. Cooper, A.B. Holmes // *Adv. Matter.* – 1999. – V. 11. – P. 1270–1274.
95. Stanek, L.G. Synthesis and characterization of copolymer containing N,N-dimethylacrylamide and 2-vinyl-4,4'-dimethylazlactone / L.G. Stanek, S.M. Heilmann, W.B. Gleason // *Polym. Bull.* – 2005. – V.55. – P. 393–402.
96. Du, N. Polymers of Intrinsic Microporosity Containing Trifluoromethyl and Phenylsulfone Groups as Materials for Membrane Gas Separation / N. Du, G. P. Robertson, J. Song, I. Pinnau, S. Thomas, M. D. Guiver // *Macromolecules.* – 2008. – V. 41. – №24. – P. 9656–9662.
97. Yuan, S. Nanoporous polymers containing stereocontorted cores for hydrogen storage / S. Yuan, S. Kirklín, B. Dorney, D. J. Liu, L. Yu // *Macromolecules.* – 2009. – V. 42. – №5. – P. 1554–1559.
98. Li, G. Monodisperse temperature-responsive hollow polymer microspheres: synthesis, characterization and biological application / G. Li, X Yang, B. Wang, J. Wang, X. Yang // *Polymer.* – 2008. – V. 49. – №16. – P. 3436–3443.
99. Yang, X. Synthesis of pH-sensitive hollow polymer microspheres and their application as drug carriers / X. Yang, L. Chen, B. Huang, F. Bai, X. Yang // *Polymer.* – 2009. – V. 50. – №15. – P. 3556–3563.
100. Puiko, I. Ultra-high surface area functional porous polymers by emulsion templating and hypercrosslinking: efficient nucleophilic catalyst support / I. Pulko, J. Wall, P. Krajnc, N. R. Cameron // *Chem. – Eur. J.* – 2010. – V. 16. – P. 2350–2354.

101. Pierre, J.C. Covalent Enzyme Immobilization onto Photopolymerized Highly Porous Monoliths / J. C. Pierre, Thies, A. Dureault, N. R. Cameron, J. C. M. van Hest, N. Carette, T. Michon, R. Weberskirch // *Adv. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 1822
102. Silverstein, M. S. PolyHIPE: IPNs, hybrids, nanoscale porosity, silica monoliths and ICP-based sensors / M. S. Silverstein, H. Tai, A. Sergienko, Y. Lumelsky, S. Pavlovsky // *Polymer.* – 2005. – V. 46. – P. 6682–6694.
103. Zhang, F. A Facile Aqueous Route to Synthesize Highly Ordered Mesoporous Polymers and Carbon Frameworks with Ia3d Bicontinuous Cubic Structure / F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, C. Yu, B. Tu, D. Zhao // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 13508–13509.
104. Kimmins , S. D. Functional Porous Polymers by Emulsion Templating: Recent Advances / S. D. Kimmins, N. R. Cameron // *Adv. Funct. Mater.* – 2011. – V. 21. – P. 211–225.
105. Zhang, Y. Inverted-Colloidal-Crystal Hydrogel Matrices as Three-Dimensional Cell Scaffolds / Y. Zhang, S. Wang, M. Eghtedari, M. Motamedi, N.A. Kotov // *Adv. Funct. Mater.* – 2005. – V. 15. – P. 725–731.
106. Fu, G. D. Nanoporous Ultra-Low-Dielectric-Constant Fluoropolymer Films via Selective UV Decomposition of Poly(pentafluorostyrene)-block-Poly(methyl methacrylate) Copolymers Prepared Using Atom Transfer Radical Polymerization / G. D. Fu, Z. Yuan, E. T. Kang, K. G. Neoh, D. M. Lai, A. C. H. Huan // *Adv. Funct. Mater.* – 2005. – V. 15. – P. 315–322.
107. Jackson, E. A. Nanoporous membranes derived from block copolymers: from drug delivery to water filtration / E. A. Jackson, M. A. Hillmyer // *ACS Nano.* – 2010. – V. 4. – P. 3548–3553.
108. Wang, X. Inverse Colloidal Crystal Microfiltration Membranes / X. Wang, S. M. Husson, X. Qian, S. R. Wickramasinghe // *J. Membr. Sci.* -2010. – V. 365. – P. 302–310.
109. Phillip, W.A. Self-Assembled Block Copolymer Thin Films as Water Filtration Membranes / W. A. Phillip, B. O'Neill, M. Rodwogin, M. A. Hillmyer, E. L. Cussler // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2010. – V. 2. – P. 847–853.

110. Uehara, H. Size-Selective Diffusion in Nanoporous but Flexible Membranes for Glucose Sensors / H. Uehara, M. Kakiage, M. Sekiya, D. Sakuma, T. Yamonobe, N. Takano, A. Barraud, E. Meurville, P. Ryser // *ACS Nano*. – 2009. – V. 3. – P. 924–932.
111. Tseng, W. H. Helical Nanocomposites from Chiral Block Copolymer Templates / W. H. Tseng, C. K. Chen, Y. W. Chiang, R. M. Ho, S. Akasaka, H. Hasegawa // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 1356–1357.
112. Lo, K. H. In-Situ Formation of CdS Nanoarrays by Pore-Filling Nanoporous Templates from Degradable Block Copolymers / K. H. Lo, W. H. Tseng, R. M. Ho // *Macromolecules*. – 2007. – V. 40. – P. 2621–2624.
113. Li, X. One-Step Route to the Fabrication of Highly Porous Polyaniline Nanofiber Films by Using PS-*b*-PVP Diblock Copolymers as Templates / X. Li, S. Tian, Y. Ping, D. H. Kim, W. Knoll // *Langmuir*. – 2005. – V. 21. – P. 9393–9397.
114. Zschech, D. Ordered Arrays of $\langle 100 \rangle$ -Oriented Silicon Nanorods by CMOS-Compatible Block Copolymer Lithography / D. Zschech, D. H. Kim, A. P. Milenin, R. Scholz, R. Hillebrand, C. J. Hawker, T. P. Russell, M. Steinhart, U. Gösele // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7. – P. 1516–1520.
115. Bennett, R.D. Controlling the Morphology of Carbon Nanotube Films by Varying the Areal Density of Catalyst Nanoclusters Using Block-Copolymer Micellar Thin Films / R. D. Bennett, A. J. Hart, R. E. Cohen // *Adv. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 2274–2279.
116. Zhang, R. Preparation of macroporous monolith with three dimensional bicontinuous skeleton structure by atom transfer radical polymerization for HPLC / R. Zhang, L. Qi, P. Xin, G. Yang, Y. Chen // *Polymer*. – 2010. – V. 51. – P. 1703–1708.
117. Aoki, H. Poly(glycerin 1,3-dimethacrylate)-based monolith with a bicontinuous structure tailored as HPLC column by photoinitiated in situ radical polymerization via viscoelastic phase separation / H. Aoki, N. Tanaka, T. Kubo, K. Hosoya // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2008. – V. 46. – P. 4651–4673.

118. Kou, Y. Supercapacitive Energy Storage and Electric Power Supply Using an Aza-Fused π -Conjugated Microporous Framework / Y. Kou, Y. Xu, Z. Guo, D. Jiang // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2011. – V. 50. – P. 8753–8757.
119. Joo, W. Broadband Antireflection Coating Covering from Visible to Near Infrared Wavelengths by Using Multilayered Nanoporous Block Copolymer Films / W. Joo, H. J. Kim, J. K. Kim // *Langmuir*. – 2010. – V. 26. – P. 5110–5114.
120. Hemström, P. Polymer-based monolithic microcolumns for hydrophobic interaction chromatography of proteins / P. Hemström, A. Nordborg, K. Irgum, F. Svec, J. M. J. Frechet // *J. Sep. Sci.* – 2006. – V. 29. – P. 25 – 32.
121. Ueki, Y. Preparation of low flow-resistant methacrylate-based monolithic stationary phases of different hydrophobicity and the application to rapid reversed-phase liquid chromatographic separation of alkylbenzenes at high flow rate and elevated temperature / Y. Ueki, T. Umemura, Y. Iwashita, T. Odake, H. Haraguchi, K. Tsunoda // *J. Chromatogr. A.* – 2006. V. 1106. P. – 106–111.
122. Holdsvendova, P. Methacrylate monolithic columns for capillary liquid chromatography polymerized using ammonium peroxydisulfate as initiator / P. Holdsvendova, P. Coufal, J. Suchankova, E. Tesarova, Z. Bosakova // *J. Sep. Sci.* – 2003. – V. 26. – P. 1623–1628.
123. Гудимов, М.М. Органическое стекло / М.М. Гудимов, Б.В. Перов. – М.: Химия, 1981. - 216 с.
124. Шепурев, Э.И. Полимерные оптические материалы. / Э.И. Шепурев. – Л.: ЛДНТП, 1987. – 20 с.
125. Оссвальд, Т.А. Литье пластмасс под давлением / Т.А. Оссвальд. Л.-Ш. Тунг, П.Дж. Громанн; пер. с англ. под общ. ред. Э.Л. Калинчева. – СПб.: Профессия, 2006. – 712 с.
126. Торбин, И.Д. Применение прозрачных термопластов в оптической промышленности / И.Д. Торбин, Ю.Ф. Даминов // *Пласт. массы.* – 1977. – №3. – С. 61–63.
127. Марек, О. Акриловые полимеры / О. Марек, М. Томка; пер. с чешск. под ред. Г.А. Носаева. - М. - Л.: Химия, 1966. – 320 с.

128. Treushnikov, V.M. Single-stage processes of polymer products photochemical synthesis with optical accuracy / V.M. Treushnikov, S.A. Chesnokov // J. Photochem. Photobiol., A. – 2008. – V. 196. – P. 201–209.
129. Голев, Ю.В. Производство и применение деталей из полимерных материалов в оптико-механическом приборостроении / Ю.В. Голев. – М.: ЦНИИ информации, 1982. – 120 с.
130. Шепурев, Э.И. Полимерные оптические материалы и их применение / Э.И. Шепурев // Свойства и применение оптических и прозрачных полимеров: Мат. науч.-техн. конф. – Л, 1984. – С. 4–11.
131. Яворский, Б.М. Справочник по физике / Б.М. Яворский. А.А. Детлаф. – 3-е изд., испр. – М.: Наука, 1990. – 624 с.
132. Ландсберг, Г.С. Оптика / Г.С. Ландсберг. – М.: Наука, 1976. – 928 с.
133. Прохоров, А.М. Физика. Большой энциклопедический словарь / гл. ред. А.М. Прохоров. – 4-е изд. – М.: Большая российская энциклопедия, 1999. – 944 с.
134. Верещагин, А.Н. Поляризуемость молекул / А.Н. Верещагин. – М.: Наука, 1980. – 177 с.
135. Иоффе, Б.В. Рефрактометрические методы химии / Б.В. Иоффе. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1974. – 400 с.
136. Справочник технолога-оптика. / под ред. М.А. Окатова. – 2-е изд., перераб. и доп. – СПб: Политехника, 2004. – 679 с.
137. Шепурев, Э.И. Оптические свойства стеклообразных органических полимеров / Э.И. Шепурев // Оптико-механич. промышленность. – 1986. – №1. – С. 51–55.
138. Торбин, И.Д. Оптические детали из полимеров. / И.Д. Торбин, Ю.Ф. Даминов // Оптико-механич. промышленность. – 1974. – №10. – С. 72–79.
139. Nakamura, T. Enhanced Coupling of Light from Organic Electroluminescent Device Using Diffusive Particle Dispersed High Refractive Index Resin Substrate / T. Nakamura, H. Fujii, N. Juni, N. Tsutsumi // Optical Review. – 2006. – V. 13. – P. 104–110.

140. Mosley, D. W. High-performance encapsulants for ultra high-brightness LEDs / D. W. Mosley, K. Auld, D. Conner, J. Gregory, X. Q. Liu, A. Pedicini, D. Thorsen, M. Wills, G. Khanarian, E. S. Simon // *Light-Emitting Diodes: Research, Manufacturing, and Applications XII*. – 2008. V. 6910. doi: 10.1117/12.761724.
141. Krogman, K. C. Anti-reflective optical coatings incorporating nanoparticles / K. C. Krogman, T. Druffel, M. K. Sunkara // *Nanotechnology*. – 2005. – V. 16. – №7. – P. S338–S343.
142. Regolini, J. L. Passivation issues in active pixel CMOS image sensors / J. L. Regolini, D. Benoit, P. Morin // *Microelectron. Reliab.* – 2007. – V. 47. – №4–5. – P. 739–742.
143. Зуев, Б.М. Влияние химического строения аморфных полимеров на их показатель преломления / Б.М. Зуев, Б.И. Утэй, Е.В. Чистяков, Г.М. Винокурова, С.Г. Фаттахов // *Высокомолек. соед.* – Сер. А. – 1980. – Т. 22. – №7. – С. 1523–1528.
144. Häußler, M. Metallized hyperbranched polydiyne: a photonic material with a large refractive index tunability and a spin-coatable catalyst for facile fabrication of carbon nanotubes / M. Häußler, J.W.Y. Lam, A. Qin, K.K.C. Tse, M.K.S. Li, J. Liu, C.K.W. Jim, P. Gao, B.Z. Tang // *Chem. Commun.* – 2007. – P. 2584–2586.
145. Акимов, И.А. Нанокристаллы полупроводников в полимерной матрице – новые оптические среды / И.А. Акимов, И.Ю. Денисюк, А.М. Мешков // *Оптика и спектроскопия*. – 1992. – Т. 72. – Вып. 4. – С. 1026–1032.
146. Денисюк, И.Ю. Наноструктурирование – способ создания оптических и полупроводниковых сред / И.Ю. Денисюк, А.М. Мешков // *Оптический журн.* – 2001. – Т. 68. – №11. – С. 58–66.
147. Справочник по пластическим массам: в 2 т. Т. 2 / под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. – 2-е изд., пер. и доп. – М.: Химия, 1975. – 568 с.
148. Minns, R. A. Design and Synthesis of High Refractive Index Polymers / R. A. Minns, R. S. Gaudiana // *J.M.S.-Pure Appl. Chem.* – 1992. – V. 29. №1. – P. 19–30.

149. Рупышев, В.Г. Прозрачные полимерные материалы / В.Г. Рупышев, Е.И. Кривченко // Полимерные материалы (специализированный информационный бюллетень). – 2006. – №11–12. – С. 41–45.
150. Рупышев, В.Г. Сополимеры стирола с показателем преломления более 1,6 / В.Г. Рупышев, Э.И. Шепурев, Н.Б. Кариглазова // Пласт. массы. – 1983. – №1. – С. 58–59.
151. Справочник по химии полимеров / под ред. Ю.С. Липатова. – Киев: Наукова думка, 1971. – 536 с.
152. Matsuda, T. Optical Material of High Refractive Index Resin Composed of Sulfur-Containing Aliphatic and Alicyclic Methacrylates / T. Matsuda, Y. Funae, M. Yoshida, T. Yamamoto, T. Takaya // J. Appl. Polym. Sci. - 2000. – V. 76. – P. 45–49.
153. Королев, Г.В. Современные тенденции в развитии исследований микрогетерогенного механизма трехмерной радикальной полимеризации / Г.В. Королев // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – №3. – С. 222–243.
154. Сперанская, Т.А. Оптические свойства полимеров / Т.А. Сперанская, Л.И. Тарутина. – Л.: Химия, 1976. – 136 с.
155. Сошко, А.И. Полимерный материал для изготовления мягких контактных линз / А.И. Сошко, О.В. Суберляк // Пласт. массы. – 1980. – №3. – С. 59.
156. Щербакова, О.А. Контактные линзы российского производства на рынке С.-Петербурга / О.А. Щербакова // ВЕКО. – 1999. – №18. – С. 18–23.
157. Мельников, Ю.Ф. Светотехнические материалы / Ю.Ф. Мельников. – М.: Высшая школа, 1976. – 151 с.
158. Айзенберг, Ю.Б. Справочная книга по светотехнике / Ю.Б. Айзенберг. – М.: Знак, 2006. – 972 с.
159. Maksimova, E.F. Methacrylate-based monolithic layers for planar chromatography of polymers / E.F. Maksimova, E.G. Vlakh, T.B. Tennikova // J. Chromatogr. A. – 2011. – V. 1218. – P. 2425–2431.
160. Szumski, M. Effect of temperature during photopolymerization of capillary monolithic columns / M. Szumski, B. Buszewski // J. Sep. Sci. – 2009. – V. 32. – P. 2574 – 2581

161. Чесноков, С.А. Фотоиницирование полимеризации метакрилатов системой о-бензохинон – амин / С.А. Чесноков, В. К. Черкасов, Г. А. Абакумов, О. Н. Мамышева, М. Ю. Захарина, Н. Ю. Шушунова, Ю. В. Чечет, В. А. Куропатов. // Высокомолекул. соединения. Сер. Б. – 2014. – Т. 56. – № 1. – С.13–22.
162. Богуславская, Л.С. α -Фторакрилаты: Синтез, свойства, применение / Л.С. Богуславская, И.Ю. Пантелеева, Т.В. Морозова, А.В. Карташов, Н.Н. Чуваткин // Успехи химии. – 1990. – Т. 59. – №9. С. 1555–1575.
163. Labana, S.S. Photopolymerization / S.S. Labana // J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev. – 1974. – V. 11. – №2. – P. 299–319.
164. Chesnokov, S.A. The photopolymerization kinetics features of naphthyl(Meth) acrylates in melts / S.A. Chesnokov, R.S. Kovylin, O.N. Mamysheva, G.K. Fukin, V.K. Cherkasov, K.A. Lyssenko // J. Polym. Res. – 2014. – V. 21. – P. 441–456.
165. Вейганд-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии / Вейганд-Хильгетаг. – М.: Химия. – 1968. – 944 с.
166. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М: Мир, 1976. – 541 с.
167. Вяхирев, Д.А. Руководство по газовой хроматографии / Д.А. Вяхирев, А.Ф. Шушунова. – М.: Высш. шк., 1975. – 302 с.
168. Арулин, В.И. Термографический метод исследования кинетики полимеризации в условиях, близких к изотермическим / В.И. Арулин, Л.И. Ефимов, Н.А. Окладнов, А.Ф. Самарин // Тр. по хим. и хим. технологии. – 1970. – №2. – С. 161–166.

Благодарности

Выражаю благодарность моему научному руководителю

Черкасову Владимиру Кузьмичу.

Выражаю благодарности за помощь в проведении эксперимента сотрудникам
ИМХ РАН:

АСМ-микроскопия

Батенькин М.А.

Хроматографические методы

Куликова Т.И.

Изготовление опытной установки фильтрации **Чечет Ю.В.**

Элементный анализ

Чулкова Т.И.

ИК-спектроскопия

Кузнецова О.В.

Хамалетдинова Н.М.

ЯМР

Шавырин А. С.

Отдельная благодарность **Чеснокову Сергею Артуровичу и Мамышевой Ольге Николаевне** за плодотворное сотрудничество. А также сотрудникам лабораторий СРП и ФХМИ за моральную поддержку.