

Макропористые монолитные материалы: синтез, свойства, применение

Т.И.Изаак, О.В.Водянкина

Томский государственный университет, Химический факультет
634050 Томск, просп. Ленина, 36, факс (3822) 52–9895

Проанализированы теоретические и практические аспекты синтеза органических и неорганических макропористых монолитных систем, строение которых обусловлено фазовым расслоением в процессе полимеризации или поликонденсации. Рассмотрены формирование иерархических структур на основе таких систем, модифицирование поверхности пор активными компонентами и применение макропористых монолитных материалов. Библиография — 115 ссылок.

Оглавление

I. Введение	80
II. Полимерные макропористые монолиты	81
III. Оксидные макропористые монолиты	83
IV. Монолиты с иерархической пористостью	86
V. Модифицирование поверхности монолита активными компонентами	87

I. Введение

Существуют разные классификации пористых систем по размерам пор. Удобная классификация, основанная на явлении капиллярной конденсации, была предложена Дубининым;¹ в несколько измененном виде она официально принята и рекомендована ИЮПАК.² Согласно этой классификации, поры, в которых происходит (и может быть измерена) капиллярная конденсация, названы мезопорами. Все поры большего размера относятся к макропорам, а меньшего — к микропорам. Фактически к макропористым относят губчатые и корпускулярные системы с размером пор, превышающим 50 нм. Микропоры имеют размеры < 2 нм, мезопоры — в интервале от 2 до 50 нм.

При обсуждении мембранного переноса вещества используют иную классификацию: к микропористым относят мембраны с диаметром пор < 500 нм, к макропористым — > 500 нм. Такое разделение обусловлено механизмом переноса молекул: если диаметр пор много меньше длины свободного пробега молекул, реализуется кнудсеновское

течение, когда вероятность столкновения молекул друг с другом меньше вероятности их столкновения со стенкой поры и отражения от нее. В макропорах перенос происходит посредством вязкого течения субстанции.

Таким образом, нижняя граница размеров макропор обусловлена областью применения пористых систем (адсорбция, фильтрация, катализ), а верхняя не определена вовсе. Макропористые материалы включают керамические и металлические блоки, полученные спеканием порошков, высокопористые ячеистые материалы, продукты самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, размер пор в которых может составлять 100 мкм и более. Области применения материалов, содержащих открытые поры большого размера, — фильтрация жидкостей и газов, каталитические процессы, протекающие во внешнениффузионной области, т.е. процессы, в которых величина поверхности стенок пор не имеет большого значения. Следует отметить, что многие из перечисленных материалов являются монолитными (производятся и используются в виде единого блока).

Монолитный дизайн улучшает функциональные свойства материала, существенно упрощает контроль структурных параметров и обеспечивает легкость замены отработанных блоков. Высокая проницаемость (по отношению к газам и жидкостям) монолитных материалов, содержащих макропоры, привлекает к ним внимание в областях, в которых традиционно используются насыпные или компактированные микро- и мезопористые материалы, обладающие высокой удельной поверхностью, — в хроматографии, ионном обмене, катализе, для создания датчиков. Предполагается, что макропоры должны играть роль транспортных каналов для реагирующих, разделяемых или детектируемых веществ, а процессы сорбции или химические реакции протекают на стенках пор. При этом особенно важны проницаемость,

Т.И.Изаак. Кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета ТГУ.
Телефон: (3822) 42–0783, e-mail: taina@mail.tomsknet.ru
О.В.Водянкина. Доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии того же факультета.
Телефон: (3822) 42–0780, e-mail: vodyankina_o@mail.ru
Область научных интересов авторов: физическая и коллоидная химия, границы раздела, адсорбция, хроматография, гетерогенный катализ, направленный синтез функциональных материалов.

Дата поступления 29 сентября 2008 г.

пористость и величина удельной поверхности материала. Спеченные блоки, состоящие из достаточно плотно упакованных частиц, обладают низкой пористостью, поэтому компромисс между проницаемостью и величиной удельной поверхности здесь не может быть достигнут. Однако использование таких блоков в микрореакторах³ демонстрирует существенные преимущества монолитного дизайна.

Высокой проницаемостью и достаточно большой удельной поверхностью обладают материалы, структура которых формируется в процессе микрофазового расслоения при полимеризации или поликонденсации. Существенным преимуществом таких материалов является высокая пористость, которая может достигать 80% и более. Исторически первыми материалами подобного типа были ионообменные смолы, создание которых относится к середине XX в. Их внутренняя структура представляет собой беспорядочно упакованные агломераты, разделенные непрерывными каналами. Размер сферических частиц ионита составляет несколько микрометров, диаметр пор — 10–120 нм. По сравнению с гелевыми ионообменниками они отличаются большими скоростями обмена, более высокой сорбционной способностью, незначительным изменением объема при изменении ионной силы раствора. Данные материалы являются блочными, но не монолитными, поскольку готовятся в виде отдельных гранул. В последнее время появилось большое количество публикаций, посвященных синтезу полимерных макропористых монолитов, которые используются в различных областях хроматографии.⁴ Сформулированы основные теоретические положения и разработаны методики, позволяющие изменять и контролировать их структуру в широких пределах. Однако низкие химическая стойкость и термостойкость полимеров несколько сужают диапазон их применения.

Повышенной термостойкостью отличаются макропористые оксидные материалы, получаемые золь–гель-методом.⁵ Процессы микрофазового расслоения в таких системах интенсивно исследуются в последние 15 лет. Получены определенные практические результаты: варьируя состав реакционной смеси, можно формировать как губчатые, так и корпускулярные оксидные блоки большого размера, содержащие макропоры размером от 0.05 до 100 мкм. Синтезированы монолитные материалы на основе оксидов кремния, алюминия, циркония и титана, стойкие к воздействию водяных паров и высоких температур.

Следует отметить, что процессы фазового расслоения в полимеризующихся системах и в системах, претерпевающих переход золь–гель, чрезвычайно чувствительны к незначительному изменению условий синтеза, что зачастую приводит к невоспроизводимости результатов и широкому распределению пор по размерам. Таких недостатков лишен темплатный синтез макропористых систем. Образование золь-геля с последующим формированием геля в данном случае происходит в свободном поровом пространстве темплата. В качестве темплатов могут использоваться полимерные микросферы,⁶ природные материалы⁷ и даже микрокристаллы льда.⁸ Материалы, синтезированные с использованием темплатов, обладают высокоупорядоченной структурой, что приводит к появлению новых свойств и расширяет область их применения.

Для использования в катализе и хроматографии монолитные материалы должны, помимо высокой пористости и проницаемости, обладать большой удельной поверхностью. Это достигается структурированием стенок пор на мезо- и микроуровне. Такие материалы называют материалами с иерархической пористостью. Макропористые материалы с

микро- и мезопористыми стенками получают при добавлении поверхностно-активных веществ в золь–гель-систему.

Для практического использования монолитных пористых материалов необходимо придавать их внутренней поверхности определенные функциональные свойства. Так, для различных областей хроматографии модифицирование проводят посредством прививки к исходной поверхности разнообразных функциональных групп. Использование монолитов в качестве катализаторов требует нанесения на стенки пор активного компонента, преимущественно в наноформе. Традиционные пропиточные методики и методы осаждения здесь неприменимы, так как с их помощью невозможно обеспечить равномерное распределение частиц в объеме блока большого размера. Введение частиц активного компонента в состав смеси на начальном этапе полимеризации также нецелесообразно, так как они могут быть капсулированы полимером или оксидом либо могут утратить свою активность при термообработке (отжиге) монолита. Значительный успех может быть достигнут, если формирование активного компонента проводится в объеме раствора, заполняющего поры.

II. Полимерные макропористые монолиты

В 50–60-х гг. XX в. с использованием новой методики полимеризации были получены гранулированные полимерные сорбенты, имеющие в высушенном состоянии открытую пористую структуру.^{9,10} Новизна методики заключалась в том, что свободнорадикальная сополимеризация двух мономеров винилового ряда проводилась в присутствии инертного вещества, которое растворялось в их смеси, но не являлось растворителем для образующегося сополимера. При этом один из мономеров был моно-, а другой бифункциональным, что приводило к формированию в процессе полимеризации трехмерной сетчатой структуры. Инертный растворитель играл роль порообразующего агента. После его удаления промывкой или отгонкой с водяным паром в полимерном материале формировалась система взаимопроникающих пор, которая сохранялась в высушенном состоянии. Полимеризация проводилась в эмульсии, поэтому полученный материал представлял собой отдельные гранулы размером от 0.1 до 1.5 мм.

Наиболее широко и полно исследованы процессы сополимеризации стирола с дивинилбензолом (ДВБ),^{10,11} в дальнейшем список мономеров был существенно расширен. Получены макропористые полимеры на основе акриламида (АА), метакриловой, акриловой и малеиновой кислот, метилметакрилата, акрилонитрила и их ароматических производных, а также гидроксиэтилметакрилата и глицидилметакрилата (ГМА). В качестве сшивающего агента, т.е. бифункционального мономера, помимо ДВБ использовали в основном диметакрилаты и диакриламиды, а в качестве порообразователей — такие растворители, как толуол, циклогексанол, ДМФА, ДМСО, в чистом виде или в смеси с водой и метанолом.¹² В настоящее время макропористые сетчатые полимеры применяются как материал для изготовления ионообменных смол и как селективные сорбенты;¹³ широкий ряд таких материалов производится промышленностью.

Процессам формирования пористой структуры в полимерных макропористых материалах посвящено большое количество публикаций, в том числе несколько обзоров.^{12,14–16} Установлено, что пористая структура полимера, сохраняющаяся в высушенном материале, получается в результате фазового расслоения, начинающегося на опреде-

ленной стадии полимеризации. В процессе расслоения образуются две фазы, состоящие из высоко- и низкомолекулярных компонентов.

Механизм фазового расслоения в сшитых полимерных системах до конца не ясен. Высказано предположение,¹² что формирование пористой структуры происходит в результате макро- или микросинерезиса. В случае макросинерезиса на начальной стадии полимеризации в системе происходит образование геля, в трехмерную сетку которого включены низкомолекулярные компоненты. Затем по мере увеличения плотности сшивки, при достижении критической точки происходит коллапс геля с образованием микрогеля, частицы которого распределены в дисперсионной среде, содержащей порообразователь и смесь непрореагировавших мономеров. Продолжающаяся полимеризация приводит к локальному сращиванию частиц микрогеля посредством концевых винильных групп и радикальных центров, расположенных на их поверхности. Данный процесс сопровождается значительной объемной усадкой образца. На конечной стадии синтеза происходит формирование гетерогенного геля, который состоит из двух пространственно-непрерывных фаз: полимера и порообразователя. Удаление последнего создает взаимопроницающие поры различных размеров.

При определенных условиях по достижении системой критической точки может наблюдаться явление микросинерезиса, когда фазовое расслоение заканчивается формированием дисперсии жидкой фазы в среде геля. В отличие от макросинерезиса, объем геля при этом не изменяется, но наблюдается его помутнение вследствие рассеяния света на отдельных каплях жидкости. Дальнейшая полимеризация и сшивка закрепляют двухфазную структуру. По окончании микросинерезиса и удаления порообразователя формируются полимеры, содержащие сферические поры в фазе геля.

Относительная вероятность микро- и макросинерезиса зависит главным образом от содержания сшивающего агента. Макросинерезис характерен для систем, формирующихся при высокой концентрации бифункционального мономера и обладающих высокой плотностью сшивки. Релаксация полимерных молекул в сильносшитой системе затруднена, поэтому гель разрушается. При низком содержании сшивающего агента сетка релаксирует целиком и фазовое расслоение происходит в форме микросинерезиса.

Фазовое расслоение в системе может начаться и до прохождения ею точки начала гелеобразования, что часто наблюдается при использовании в качестве порообразователей высокомолекулярных или длинноцепных соединений. В этом случае в объеме обедненной полимером фазы формируется дисперсия фазы, обогащенной полимером. Дальнейшая полимеризация приводит к образованию отдельных полимерных глобул, при последующем срастании которых возникает непрерывная фаза сетчатого полимера корпускулярного строения. Если количество порообразователя в системе выше определенного значения, выделившаяся полимерная фаза может остаться дисперсной даже после полного превращения мономеров. Данный механизм назван¹² χ -индуцированным синерезисом (χ — параметр взаимодействия между полимером и растворителем), однако авторы работ^{17,18} высказали предположение, что фазовое расслоение такого типа происходит по механизму спинодального распада (см. следующий раздел). В любом случае за формирование пор в системе ответственна несовместимость между сегментами полимерной сетки и молекулами порообразователя.

Суммарная величина пористости конечного продукта, которую выражают в процентах или объемных долях, зависит от объема порообразователя, добавленного в систему, и от степени набухания полимерного материала, а размер пор определяется многими факторами: механизмом фазового расслоения, плотностью сшивки и, главным образом, величиной термодинамического сродства порообразователя к полимеру. В системах, полученных в присутствии термодинамически «плохого» растворителя, образуются поры большего размера. Следует отметить, что сформированный полимер неоднороден по составу вследствие различной реакционной способности сомономеров.

Методы получения макропористых полимерных монолитов начали развиваться^{19,20} в связи с интенсивным развитием хроматографических методов разделения. Известно, что эффективность хроматографического разделения на набивных колонках лимитируется подвижностью или диффузией сорбатов в застойных зонах стационарной фазы — тупиковых порах и узких межчастичных пространствах. В монолитных пористых материалах, имеющих губчатую структуру (систему взаимопроницающих пор сферической формы), застойные зоны отсутствуют, поэтому перспективность их использования в качестве стационарных фаз была предсказана задолго до их появления.²¹ Что касается материалов корпускулярного строения, содержащиеся в них макропоры приводят к увеличению проницаемости и уменьшению гидродинамического сопротивления, что позволяет существенно снизить рабочее давление. При этом высокая эффективность разделения сохраняется при больших скоростях потока. Применению монолитных стационарных фаз в процессах хроматографического разделения посвящено большое количество статей и несколько современных обзоров.^{4,22–27} Монолитные колонки на основе полиметакрилата, полистирола и полиакриламида уже выпускаются фирмами BIA Separations, Bio-Rad, Dionex, LC Packings. Колонки имеют дисковую и цилиндрическую форму, размер пор составляет 1–3 мкм.

Методика получения монолитных полимерных образцов отличается от соответствующей методики для гранулированных сорбентов тем, что нет необходимости получения эмульсии полимеризующихся компонентов. Мономеры и порообразователь смешиваются, и проводится полимеризация в блоке. Механизмы фазового расслоения аналогичны таковым при полимеризации в эмульсии, и общие закономерности сохраняются. Первые успешные работы были связаны с синтезом пористых монолитов на основе сополимеров стирола с ДВБ,^{28–30} затем список мономеров был существенно расширен.

Однако не решенной до сих пор проблемой остается низкая воспроизводимость параметров пористой структуры по объему монолита. Реакция полимеризации экзотермическая, и затрудненный отвод тепла, характерный для блоков большого размера, создает зоны локального перегрева ближе к центру блока, что вызывает расширение распределения пор по размерам. Показано,³¹ что решающую роль в воспроизводимости пористой структуры монолита играет тщательный контроль кинетики процессов полимеризации и фазового разделения.

Исследовано³² влияние состава полимеризующейся смеси, вида порообразователя и температуры на параметры пористой структуры сополимера ГМА и этиленгликольдиметакрилата (ЭГДМА), полученного в присутствии циклогексанола, додекан-1-ола и карбоната натрия. Показано, что увеличение количества циклогексанола от 40 до 80% приво-

дит к увеличению размера пор от 115 до 875 нм, пористости от 35 до 87% и сокращению удельной поверхности с 26 до $2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Повышение температуры полимеризации от 55 до 70°C приводит к уменьшению размера пор в 2 раза, снижению пористости и увеличению удельной поверхности от 7 до $24 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Поэтому тщательный контроль температуры является основной задачей при синтезе монолитных пористых полимерных материалов.

Предложен³³ оригинальный способ синтеза пористого полиакриламида. Полимеризация смеси, содержащей акриламид, N,N' -метиленбис(акриламид) и аллилглицидиловый эфир, начиналась после ее ступенчатого охлаждения сначала до 6°C , затем до -12°C . Контроль температуры осуществляли с помощью зонда, погруженного в полимеризующуюся смесь. Образующиеся микрокристаллы льда играли роль своеобразного темплата.

Криогели, полученные при пониженных температурах, содержат взаимопроникающие сферические поры размером 1–100 мкм (рис. 1), являются механически прочными и эластичными.^{34–36} Колонки на основе монолитных криогелей были испытаны в процессах разделения биомолекул, биообъектов (клеток, бактерий, компонентов крови), иммобилизации бактериофагов и показали высокую эффективность. Эластичность криогелей позволяет изменять параметры их пористой структуры путем одноосного сжатия вплоть до 50% от первоначальной длины, что приводит к уменьшению размера пустот и, как результат, уменьшению числа фракций и увеличению в них концентрации элюируемого компонента.

Описан³⁷ способ синтеза полимерного монолитного материала, фазовое расслоение в котором проходит в форме микросинерезиса. Способ заключается в радикальной сополимеризации метилметакрилата с метакрилатом калия в присутствии порообразователя — полиэтиленгликоля. Вымывание последнего приводит к формированию системы сферических пор размером около 0.5 мкм, локализованных в гелевой фазе и заполненных растворителем (рис. 2). Сополимер не содержит химических сшивок, сетка геля сформирована межмолекулярными зацеплениями и системой водородных связей.³⁸ Присутствие в составе полимера карбоксильных групп придает ему ионообменные свойства. Структура полимеров подобного типа, содержащих заполненные водой поры в полиэлектролитном геле, получила название «швейцарского сыра». Математическое моделирование процессов сорбции солей такими гелями показало, что вследствие доннановского эффекта концентрация солей в

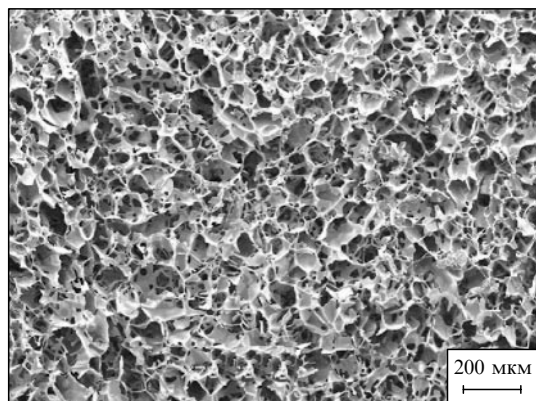


Рис. 1. Микрофотография акриламидного криогеля.³³

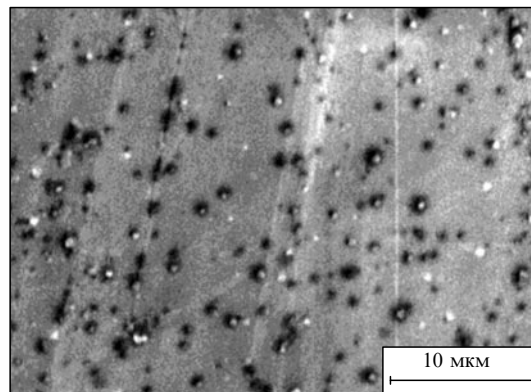


Рис. 2. Микрофотография поверхности пористого полимера, имеющего структуру типа «швейцарский сыр».³⁷

порах оказывается значительно выше их концентрации в фазе геля; причем степень адсорбции возрастает с увеличением размера и концентрации пор. Подобные материалы подходят для использования в качестве микрореакторов в нанотехнологии.³⁹

III. Оксидные макропористые монолиты

По сравнению с полимерами неорганические оксидные материалы обладают более высокими прочностью, термической стабильностью и химической стойкостью, что существенно расширяет область их применения. Высокочистые и однородные оксидные материалы могут быть получены с помощью золь–гель-синтеза, позволяющего управлять структурой продуктов на всех стадиях процесса; данная технология постоянно развивается и совершенствуется.^{40–43} Золь–гель-процессы протекают в водных растворах солей и в спиртовых растворах алкоксидов металлов. При использовании алкоксидов конечный материал получается более чистым и однородным и не содержит ионов щелочных металлов.

Золь–гель-переход в системе вызывается двумя параллельно протекающими реакциями: гидролизом и поликонденсацией. В результате гидролиза алкоксисиланов происходит замена алкоксидной группы на гидроксильную. Гидролиз ускоряется и завершается при использовании катализаторов; в качестве последних применяют минеральные кислоты, водный раствор аммиака, уксусную кислоту, амины, фториды щелочных металлов, алкоксиды титана и ванадия. Минеральные кислоты являются более эффективными катализаторами процесса гидролиза, чем основания.^{40–43}

В процессе поликонденсации образуются связи $\text{M}—\text{O}—\text{M}$ (M — металл) и побочные продукты — вода или спирт. Поликонденсация приводит к росту металлоксидных олигомеров, которые в конечном итоге формируют гелевую сетку. После сушки и термообработки геля можно получить аморфные и кристаллические оксидные материалы в виде пленок, волокон или порошков, что является еще одним преимуществом данного способа синтеза. Особенностью золь–гель-метода является формирование на стадии образования геля нанопор, заполненных жидкостью. Поэтому объемные образцы гелей при сушке растрескиваются под действием сил капиллярного давления, и для получения монолитных блоков необходимо проводить эту операцию в сверхкритических условиях. При этом получают нано-

пористые материалы, называемые аэрогелями, величина пористости которых может достигать 90%.

Идея использования золь–гель-технологии для получения макропористых оксидных материалов родилась в начале 90-х гг. XX в. Первые публикации группы японских исследователей^{5, 44} были посвящены синтезу макропористого диоксида кремния. Проблемы, возникшие при последующих попытках синтеза макропористых монолитов на основе оксидов циркония и титана, были связаны с тем, что реакции гидролиза и поликонденсации изопропоксидов титана и циркония протекают с высокими скоростями; в результате процесс формирования геля заканчивается очень быстро, и фазовый распад в системе проходит по механизму зародышеобразования и роста, что приводит к получению дисперсий оксидов. В настоящее время разработаны методики синтеза макропористых блочных материалов на основе оксидов титана, алюминия и циркония,^{45, 46} в которых используются *n*-пропоксиды перечисленных металлов; для этих соединений процессы гелеобразования при высоких значениях pH занимают несколько часов.

Последовательные стадии синтеза макропористых монолитов и процессы, происходящие на каждой из стадий, можно рассмотреть на примере алкоксидов кремния.⁴⁷ Наиболее часто используемыми кремнийсодержащими предшественниками являются тетраметоксисилан (ТМОС) и тетраэтоксисилан (ТЭОС); первое соединение более реакционно-способно. Гидролиз алкоксидов проводится в присутствии растворителя (как правило, воды), катализатора и добавок, таких как растворимые в воде полимеры. Алкоксисоединения кремния нерастворимы в воде, поэтому на начальной стадии смешения раствор может быть мутным, но по мере выделения спиртов в процессе гидролиза становится прозрачным. Так как выделившееся в процессе гидролиза тепло значительно влияет на конечную морфологию геля, гидролиз обычно проводится в ледяной ванне. Реакция поликонденсации, протекающая параллельно гидролизу, приводит к образованию силоксановых олигомеров, в составе которых помимо групп $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ содержится некоторое количество негидролизированных групп $\equiv\text{Si}-\text{OR}$, а также группы $\equiv\text{Si}-\text{OH}$.

После получения гомогенного раствора образец помещают в герметичный сосуд, в котором происходит образование и созревание геля при температуре от 40 до 80°C. Открытопористая структура формируется при прохождении фазового расслоения в системе, содержащей алкоксидные олигомеры, растворитель и порообразователь, которым в большинстве случаев служит водорастворимый полимер.

Для синтеза монолитных макропористых образцов требуется, чтобы система, сформировавшаяся в результате фазового разделения, содержала две пространственно-непрерывные фазы: гель и порообразователь. Именно в этом случае после удаления последнего возможно образование открытых макропор, пронизывающих весь объем монолита. Поэтому исследование процессов фазового разделения в ходе золь–гель-синтеза является особенно актуальной задачей. Изменение свободной энергии бинарной системы, содержащей по крайней мере один вид полимерных молекул, может быть описано уравнением Флори–Хаггинса:

$$\Delta G = RT \left(\frac{\Phi_1}{P_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{P_2} \ln \Phi_2 + \chi_{12} \Phi_1 \Phi_2 \right),$$

где Φ_i и P_i ($i = 1, 2$) — соответственно объемная доля и степень полимеризации каждого компонента, χ_{12} — пара-

метр взаимодействия между компонентами. Первые два слагаемых в скобках выражают энтропийный вклад в величину свободной энергии, а последнее — вклад энтальпии. С уменьшением абсолютной величины отрицательной энтропийной составляющей система дестабилизируется, т.е. увеличение степени полимеризации любого из компонентов делает смесь менее совместимой. Величина энтальпийной составляющей также зависит от молекулярной массы неорганического полимера, так как в результате поликонденсации уменьшается количество гидроксильных групп, эффективно взаимодействующих с молекулами воды или порообразователя. Другими словами, исходный однофазный раствор, содержащий полимеризующийся компонент, становится менее стабильным с увеличением молекулярной массы последнего, что в результате приводит к микрофазовому расслоению.

В работе⁴⁷ процесс поликонденсации, приводящий к уменьшению подвижности молекул мономеров при образовании между ними химических связей, определен как «химическое замерзание» по аналогии с процессами, происходящими при понижении температуры в химически не реагирующих системах. Данное обстоятельство позволяет использовать по отношению к золь–гель-системам классический термодинамический подход, развитый Гиббсом и используемый для изучения микрофазового разделения в отверждающихся полимер-олигомерных системах.¹⁸

На концентрационной зависимости свободной энергии $G(\Phi)$ имеются точки перегиба, в которых меняется знак второй производной. В случае $\partial^2 G / \partial \Phi^2 > 0$ диффузионные потоки компонентов направлены в сторону уменьшения флуктуаций состава, тогда как при $\partial^2 G / \partial \Phi^2 < 0$ происходит обращение потоков диффузии (или возникает так называемая «восходящая диффузия»). Интенсивность флуктуаций усиливается, система как однофазная становится нестабильной и должна самопроизвольно распадаться на области равновесного состава. Область нестабильности однофазной системы ограничена на фазовой диаграмме кривой, называемой спинопалью (рис. 3). С «внешней» стороны к спинопалью примыкает область метастабильных состояний, ограниченная бинопалью, на которой первая производная $\partial G / \partial \Phi$ имеет нулевое значение. По оси ординат отложена величина, эквивалентная температуре и обратная молекулярной массе силоксановых олигомеров.



Рис. 3. Фазовая диаграмма гелеобразующей системы.⁴⁷ 1 — спинопаль, 2 — бинопаль.⁴⁷

В области между бинодалью и спинодалью диффузионные потоки компонентов в системе направлены в сторону уменьшения флуктуаций состава. При этом наличие энергетически невыгодного эффекта образования поверхности раздела фаз приводит к тому, что система оказывается нестабильной только по отношению к флуктуациям, размеры которых больше критической величины, а сами флуктуации по составу близки к новой фазе. Такие флуктуации называются критическими зародышами. Образовавшиеся критические зародыши увеличиваются в размере, и разделение фаз осуществляется по механизму нуклеации и роста. Золь–гель-системы, фазовый распад в которых осуществляется по такому механизму, являются дисперсными по одному из компонентов, что делает невозможным получение на их основе макропористых блоков и монолитов.

Вблизи критической точки двухфазного равновесия область метастабильных состояний сужается, стягиваясь в точку. Это обстоятельство создает благоприятные предпосылки для достижения неустойчивых состояний системы с использованием околокритического перехода через бинодаль и спинодаль, который на рис. 3 изображен стрелкой. Оказавшись в неустойчивом состоянии, система быстро теряет пространственную однородность и, релаксируя, приобретает особую, модулированную структуру. Под спинодальным распадом понимают развитие вследствие термодинамической неустойчивости непрерывной неоднородной структуры, подобной изображенной на рис. 4.⁴⁷ Спинодальный распад происходит в области высоких концентраций обоих компонентов. Признаком разделения фаз по спинодальному механизму служит появление дифракционных максимумов на кривых малоуглового рентгеновского рассеяния. Поперечный размер отдельных доменов на начальной стадии спинодального распада зависит от скорости перехода системы в нестабильное состояние и не превышает 100 нм. Впоследствии неоднородности могут укрупняться, не теряя пространственной непрерывности и достигая размера 1 мкм и более, либо распадаться на отдельные образования. Исследования кинетики спинодального распада, начатые Каном и Хиллардом,⁴⁸ дают возможность проследить во времени процесс возникновения, обогащения, а в отдельных случаях и коалесценции микрообластей определенной структуры.

Спинодальный распад в системе, содержащей силоксановые олигомеры, приводит к формированию двух пространственно-непрерывных фаз, одна из которых обогащена олигомерами, а другая — обеднена ими. Параллельно фазо-

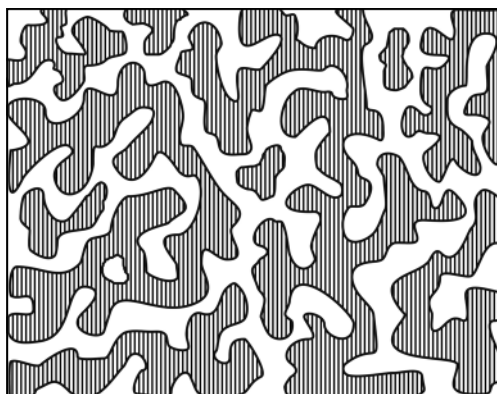


Рис. 4. Вид структуры, сформировавшейся по механизму спинодального распада.⁴⁷

вому разделению в системе происходит образование гелевых сшивок, приводящее к уменьшению подвижности компонентов, что позволяет зафиксировать биконтинуальную структуру и обеспечивает возможность получения на ее основе открытопористых монолитных материалов. Окончательная морфология образца определяется кинетикой коалесценции микрообластей, сформировавшихся в процессе спинодального распада, и кинетикой золь–гель-перехода. Контроль структурных параметров пористых монолитов в процессе синтеза осуществляется с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния, сканирующей электронной микроскопии и лазерной сканирующей конфокальной микроскопии.^{49–51}

Созревание геля происходит в герметичном сосуде при температуре гелеобразования. В процессе созревания реакции гидролиза и поликонденсации, протекающие в геле медленнее, продолжают, что приводит к появлению дополнительных сшивок в сетке геля. Время, необходимое для созревания геля, обычно в несколько раз больше, чем время гелеобразования, а признаком его окончания являются усадка образца и выделение растворителя из объема (синерезис). Для получения пор с узким распределением по размерам влажный гель должен быть хорошо созревшим до начала процесса замены растворителя.

Следующей стадией формирования макропористых блоков является замена растворителя, которая проводится, когда гель уже созрел, но еще находится во влажном состоянии. Сущность этого процесса заключается в погружении геля в растворитель, отличающийся от добавленного в процессе синтеза (его называют внешним). В качестве внешнего растворителя часто используют водный раствор аммиака, так как щелочная среда способствует ускорению реакции поликонденсации, увеличению прочности и модифицированию мезо- и микропористой структуры геля. Изменение структуры геля при воздействии внешнего растворителя, в котором аморфный диоксид кремния имеет существенную растворимость, управляется процессом растворения–пересадки фрактальной поверхности гелевой сетки. Поэтому увеличение pH внешнего растворителя — наиболее приемлемый способ увеличения среднего размера пор при сохранении неизменной ширины распределения пор по размерам.⁵²

Вместо замены растворителя на водный аммиак иногда используется гидротермальная обработка — введение мочевины на начальной стадии золь–гель-синтеза с последующим (после созревания) нагревом образцов до температуры выше 80°C, при которой мочевина разлагается с выделением аммиака. В процессе гидротермальной обработки при повышенной температуре и высоких значениях pH происходят перенос вещества и зарастивание мест контакта частиц геля, что делает структуру более прочной и позволяет избежать растрескивания образцов при сушке в обычных условиях.

Сушка влажных образцов геля осуществляется в печи с циркуляцией воздуха, при этом медленно испаряются летучие компоненты. Необходимая температура варьируется от 40 до 80°C в зависимости от используемого растворителя. Для получения монолитных объемных образцов сушка является критическим этапом. Уравнение Юнга–Лапласа выражает зависимость величины капиллярного давления (P) в цилиндрической поре от поверхностного натяжения (γ) на границе раздела жидкость–пар, угла смачивания (θ) и радиуса поры (r):

$$P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}.$$

В малых порах величина капиллярного давления высока, поэтому сушка нанопористых гелей проводится в сверхкритических условиях, когда отсутствует граница раздела жидкость–пар. Капиллярное давление в макропорах намного меньше, и при медленном испарении растворителя макропористые гели выдерживают сушку в обычных условиях. Следует отметить, что нарушение целостности образца в процессе сушки обусловлено не столько наличием капиллярного давления, сколько возникновением градиента давления, и с увеличением линейных размеров геля риск растрескивания существенно увеличивается. Высокомолекулярные порообразователи, остающиеся в порах даже после процедуры замены растворителя, обеспечивают некоторую дополнительную эластичность геля и способствуют сохранению его целостности. Линейная усадка образцов в процессе созревания и сушки составляет 50–70%. Размер пор при этом уменьшается пропорционально.

Завершающей стадией приготовления монолитов является термообработка, которая обеспечивает разложение органических компонентов. Нагрев образца до температуры $\leq 1000^\circ\text{C}$ и его охлаждение осуществляются со скоростью ≤ 100 град $\cdot$ ч $^{-1}$. В процессе термообработки помимо удаления органических компонентов происходит окончательное модифицирование структуры. Нагрев образцов до температуры 600°C вызывает коллапс нанопор и уменьшение доли мезопор.⁵³ При нагревании выше 1000°C мезопоры исчезают и получаются пористые стекла.

Для золь–гель-технологии, в отличие от технологии получения макропористых полимеров, не существует общих закономерностей, описывающих, как концентрация того или иного компонента и условия синтеза влияют на конечную структуру геля. Поскольку гидролиз и поликонденсация вызываются кислотнo-основными взаимодействиями в системе, порообразователь не является в полном смысле слова инертным веществом: он может обмениваться ионами с раствором, что характерно, например, для полистирол-сульфоната натрия или полиакриловой кислоты, а также адсорбироваться на поверхности силоксановых олигомеров, как полиэтиленоксид (ПЭО), либо подвергаться гидролизу, как формамид. Поэтому на концентрационных зависимостях размера макропор появляются максимумы, связанные с изменением структурных характеристик монолита, образованием сферических частиц в макропорах и т.д. К настоящему времени наиболее исследованы системы, в которых порообразователем служит ПЭО с молекулярной массой (ММ) 10 000–100 000. Показано,⁵⁴ что для ПЭО с ММ = 35 000 увеличение молярного отношения ПЭО:Si в системе от 0.5 до 0.7 приводит к уменьшению размера пор от 10 до 0.2 мкм. Увеличение ММ полимера приводит к уменьшению размера пор.

Макропористые монолиты, синтезированные золь–гель-методом, имеют бимодальное распределение пор по размерам и содержат макропоры размером 1–5 мкм и мезопоры размером ~ 10 нм. Их суммарная пористость может составлять 70%. Хроматографические колонки в виде цилиндрических монолитов на основе макропористого диоксида кремния, полученного по методике Наканиши и Сога,^{5,44} в оболочке из термоусадочного полимера выпускаются фирмой Merck под торговой маркой Chromolith.^{55–57}

IV. Монолиты с иерархической пористостью

Улучшенные транспортные свойства макропористых монолитов обусловлены наличием в их объеме пор большого

размера. Вместе с тем для их практического использования необходима большая удельная поверхность, так как именно на поверхности происходят адсорбция и десорбция, а также химические превращения реагентов. Одним из путей увеличения удельной поверхности макропористых монолитных материалов является модифицирование текстуры — создание мезопор на поверхности и в объеме оксидного скелета. Материалы, имеющие бимодальное распределение пор по размерам, иначе называют материалами с иерархической пористостью.⁵⁸ Нижний уровень представлен мезопорами, верхний — макропорами. Величина удельной поверхности таких материалов может достигать $300 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и более.

Как уже говорилось выше, гелевая сетка оксидных олигомеров, полученных золь–гель-методом, содержит нанопоры, заполненные растворителем. Одним из методов текстурного модифицирования является выдержка созревших гелей в щелочной среде при повышенной температуре. При этом участки скелета с малой положительной кривизной растворяются с последующим осаждением оксида на участках с малой отрицательной кривизной. В результате переноса материала нанопоры размером 1–2 нм преобразуются в мезопоры размером до 15 нм. Процессы формирования мезопор в оксидных материалах не затрагивают макропоры, пока растворение оксидного скелета не станет настолько значительным, что приведет к деформации всего монолитного материала. Очевидно, что модифицирование текстуры полимерных монолитных материалов таким способом невозможно, так как атомы в молекулах полимеров связаны прочными ковалентными связями. Мезопоры, появившиеся в результате текстурного модифицирования, имеют достаточно узкое распределение по размерам, но не являются упорядоченными.

Создание мезопористых материалов, обладающих регулярной структурой, было осуществлено в 90-х гг. XX в., когда сотрудниками фирмы Mobile были получены первые упорядоченные мезопористые материалы МСМ-41, МСМ-48, МСМ-50.^{59, 60} Синтез таких материалов осуществляется золь–гель-методом в присутствии мицеллярных растворов ПАВ. Несколько позже появились публикации, посвященные синтезу макропористых монолитных материалов, содержащих регулярные мезопоры.⁶¹ В качестве порообразователей были использованы неионогенные ПАВ. Совмещение формирования макропористой структуры с супрамолекулярным темплатированием и осаждением оказалось возможным, так как оба процесса включают стадию, напоминающую индуцированное полимеризацией фазовое расслоение.⁶²

Описанный⁶¹ способ синтеза иерархических монолитных материалов заключался в использовании в качестве порообразователей нонилфениловых эфиров полиоксиэтиленов, содержащих от 10 до 70 гидрофильных оксиэтиленовых звеньев. Показано, что при использовании ПАВ с длинными оксиэтиленовыми цепями иерархическая структура, упорядоченная на мезоуровне, формируется в узком диапазоне концентраций трехкомпонентной системы, содержащей порообразователь, воду и ТМОС. В других областях фазовой диаграммы образовывались исключительно мезопористые материалы, дисперсии геля и системы, распавшиеся на две макрофазы. Поверхностно-активные вещества с длинными гидрофильными цепями сильно адсорбируются на поверхности диоксида кремния даже при низкой концентрации. После адсорбции первого монослоя на ставшую гидрофобной поверхность адсорбируется новый слой, снова делая ее гидрофильной. Таким образом, наблюдается инверсия

гидрофобности. Молекулы ПАВ с короткими цепями слабо адсорбируются на поверхности SiO_2 , инверсия гидрофобности не наблюдается, поэтому монолиты с иерархической структурой могут быть синтезированы в широком диапазоне концентраций исходных компонентов. Установлены следующие закономерности: 1) с увеличением числа оксиэтиленовых звеньев ПАВ фракция микропор в материале увеличивается; 2) чем раньше прошло фазовое расслоение относительно гелеобразования, тем больше оказывается размер макропор. Стадия замены растворителя на 1 М HNO_3 либо 1 М NH_4OH проводилась после созревания геля; обработка азотной кислотой приводила к снижению суммарного объема микропор, выдерживание в среде аммиака — к полному их исчезновению.

Авторы работы⁶³ в качестве порообразователя использовали триблоксополимеры Плурионик P123 и F127. Оксидные скелеты синтезированных в их присутствии макропористых монолитов включали упорядоченные мезопоры различной формы. Введение бромид цетилтриметиламмония в систему, содержащую ТЭОС и ПЭО, позволило получить макропористые монолиты, стенки которых структурированы по типу MCM-41.⁶⁴

V. Модифицирование поверхности монолита активными компонентами

Широкая область применения монолитных пористых материалов обуславливает необходимость модифицирования их поверхности различными функциональными группами и активными центрами с целью придания ей заданных свойств. Иногда модифицирование поверхности монолита можно провести путем введения в исходную смесь компонентов, содержащих определенные функциональные группы. Однако если речь идет о полимерах, различие в реакционной способности функционализированных мономеров с другими мономерами, содержащимися в смеси, может привести к тому, что в процессе полимеризации они окажутся недоступными, т.е. инкапсулированными внутри скелетной части блока.¹² Поэтому в большинстве случаев модифицирование проводят путем прививки соединений, содержащих определенные группы, к поверхности готовых монолитов. Модифицированные таким образом гранулированные сорбенты давно и широко используются в хроматографии и для создания датчиков. Технологии их получения, заключающиеся в фиксации прививаемого соединения с помощью якорных групп, находящихся на поверхности и образующих химическую связь с функциональной группой,⁶⁵ могут быть перенесены на монолитные материалы.

Вследствие гидрофобности поверхности немодифицированных полимерных монолитов они могут с успехом использоваться для обращенно-фазовой хроматографии, но даже в этом случае прививка C_{18} -групп на поверхность монолита, приготовленного сополимеризацией ГМА и ЭГДМА, приводит к улучшению эффективности разделения белков.⁶⁶ Модифицирование полимерных монолитов может быть осуществлено через эпокси-,⁶⁷ хлорметильные⁶⁸ или азлактонные⁶⁹ группы. Еще одна широко используемая методика заключается в прививке с раскрытием эпоксидного цикла ГМА, выступающего в качестве одного из сомономеров. Таким образом были получены стационарные фазы для ионной, рН-градиентной и аффинной хроматографии. Прививка аминогрупп на поверхность монолита поли(ГМА/ДВБ) была осуществлена посредством раскрытия эпоксидного цикла реакцией с диэтиламином.⁷⁰

К поверхности того же монолита последовательной обработкой диэтиламином и диэтилсульфатом были привиты четвертичные аммониевые группы, придавшие ему свойства сильного анионообменника.⁷¹ Слабые катионообменники получены на основе монолита поли(ГМА/ЭГДМА) последовательной обработкой диэтиламином и монохлоруксусной кислотой.⁷²

Описана⁷³ методика получения универсального модифицированного монолита, на поверхность которого можно с легкостью прививать различные функциональные группы для специфических применений. Превращение боковых 2,3-эпоксипропильных групп сомономера ГМА с ЭГДМА в 2-меркапто-2-гидроксипропильные проводилось путем нуклеофильного замещения с участием гидросульфида натрия в качестве нуклеофильного реагента. Реакционно-способные тиольные группы на поверхности монолита в дальнейшем могут быть использованы в качестве якоря для присоединения других лигандов посредством разнообразных химических реакций, таких как радикальное присоединение, прививочная полимеризация, нуклеофильное замещение.

Фотополимеризация также может служить способом функционализации поверхности. Так, в работе⁷⁴ бензофенон использован в качестве инициатора для присоединения 2-акриламида-2-метилпропан-1-сульфоновой кислоты и 2-винил-4,4-диметилазлактона к поверхности поли(бутилметакрилата/ЭГДМА) под воздействием УФ-излучения.

Коммерчески доступные монолиты на основе диоксида кремния, полученные гидролизом и поликонденсацией ТМОС и ТЭОС, не содержат на поверхности функциональных групп, за исключением силанольных. В достаточно большом числе работ описаны способы их модифицирования на стадии синтеза путем введения разнообразных замещенных алкоксидов кремния в реакционную смесь, так как для оксидных материалов, по сравнению с полимерными, вероятность инкапсуляции функциональных групп намного меньше. Наиболее часто встречаются работы, посвященные способам создания гибридных материалов, содержащих связи кремний–углерод. В реакционную смесь вводят органозамещенные силаны, такие как октадецилтриметоксисилан,⁷⁵ фенилтриэтоксисилан, октилтриэтоксисилан,^{76,77} метилтриметоксисилан,⁷⁸ придающие поверхности гидрофобные свойства. Слабые анионообменные свойства поверхности оксидных монолитов придают такие соединения, как 3-аминопропилтриэтоксисилан⁷⁹ и другие аminosиланы. Иногда вводимые в реакционную смесь органозамещенные силаны содержат якорные группы, необходимые для проведения последующей функционализации поверхности монолита. Например, метакриловые якорные группы вводятся соконденсацией с алкоксисиланами *N*-(3-триэтоксисилипропил)метакриламида^{80,81} или 3-метакрилоксипропилтриэтоксисилана.⁸² В процессе последующей функционализации с помощью этих групп осуществляется прививка к поверхности монолита полиакриламида,⁸⁰ полиакриловой кислоты⁸¹ и полиметилметакрилата.⁸² Монолитные колонки, функционализированные таким образом, были применены для разделения полярных соединений, белков, нуклеиновых кислот, использовались как катионо- и анионообменники.

Силанольные группы, находящиеся на поверхности монолита, сами могут выполнять роль якоря. Через них осуществляется прививка к поверхности монолитов октадецилдиметил-*N,N*-диэтиламиносилана^{83–85} для получения так называемых ODS-монолитов (octadecyl-silica monoliths), широко используемых в обращенно-фазовой хроматографии.⁸⁶ Более подробно различные способы модифицирова-

ния монолитов диоксида кремния для использования в различных областях хроматографии описаны в обзоре²².

Следует отметить, что равномерность распределения модификатора в набивных колонках обеспечивается интенсивным перемешиванием суспензии носителя при его нанесении, быстрым введением реактивов в раствор, а также статистическим распределением гранул в колонке. При модифицировании монолитного материала перемешивание отсутствует, и реагенты проникают в поры монолита в течение достаточно длительного времени, что может привести к возникновению градиента концентрации модификатора по длине монолитного блока. Однако такие монолитные материалы могут успешно использоваться в градиентной хроматографии.⁸⁷

Применение пористых монолитов в каталитических реакторах требует нанесения активного компонента-катализатора на стенки макропор. Имобилизация координационных соединений переходных металлов на поверхности твердофазных носителей позволяет получить гетерогенные металлокомплексные катализаторы (ГМК), активные в каталитических превращениях органических и неорганических соединений разных классов. К настоящему времени число публикаций, посвященных синтезу и применению ГМК на основе гранулированных носителей, составляет несколько тысяч. Следует ожидать, что полученные результаты будут использованы для синтеза и исследования свойств ГМК на основе монолитных систем. Действительно, в работе⁸⁸ показана возможность использования пористого блока на основе сополимера ГМА с ЭГДМА в капиллярном проточном микрореакторе. Длина монолита с порами размером 1 мкм составляла 20 см, диаметр — 250 мкм. По завершении синтеза монолита проводилось закрепление на его поверхности комплекса палладия с фенантролином. Полученные капилляры были испытаны в реакции Сузуки – Мияра (альдольной конденсации) и показали высокий выход продуктов, а также хорошую стабильность.

Состоящие из отдельных гранул нанесенные металлические катализаторы, активные компоненты которых представляют собой кластеры и наночастицы металлов и сплавов, широко используются в разнообразных химических процессах. Нанесение активного компонента в виде наноразмерных частиц на поверхность оксидных носителей (а также карбидов и нитридов металлов, пористых углеродных материалов и др.) позволяет существенно повысить реакционную способность активных центров поверхности по сравнению с поликристаллическими системами благодаря скачкообразному изменению свойств материала при уменьшении размеров частиц до нанометрового диапазона.

Что касается монолитных каталитических систем (монолитных реакторов), первые удачные попытки создания коммерческих образцов нанесенных катализаторов такого типа, обладающих высокой газопроницаемостью, для нейтрализаторов выхлопов автотранспорта относятся к началу 70-х гг. XX в.⁸⁹ С тех пор устойчиво растет интерес к использованию монолитных катализаторов в экологическом катализе: в процессах разложения озона; окисления монооксида углерода и углеводородов, содержащихся в выхлопах автотранспорта; селективного восстановления оксидов азота; разложения летучих органических примесей, содержащихся в промышленных выбросах химических предприятий, коммунальных систем и т.п. Можно перечислить ряд развивающихся каталитических технологий, использующих монолитные

реакторы, в их числе генерирование водорода в топливных элементах, паровой риформинг углеводородов, селективное окисление монооксида углерода при низких температурах, окисление аммиака в оксиды азота, синтез Фишера – Тропша и др. В литературе⁹⁰ приводятся описания различных типов монолитов, применяемых в каталитических процессах: наиболее часто используются системы с диаметром каналов от 1 до 5 мм, однако рассматривается⁹¹ также возможность использования монолитных реакторов с ультратонкими каналами (до 20 мкм). Оксидные монолитные материалы, пористая структура которых формируется в процессе синтеза как результат фазового расслоения, имеют высокий потенциал для использования в разнообразных каталитических процессах, а задача нанесения на стенки макропор каталитически активных компонентов в виде мелкодисперсной фазы является достаточно актуальной.

Технологии нанесения наноразмерных частиц модификатора на внешнюю поверхность гранулированных носителей различной природы многочисленны и достаточно глубоко исследованы. Некоторые из них могут быть перенесены на монолитные системы практически без изменений. Так, методика, предложенная для имобилизации наночастиц золота на поверхности тонких пленок,⁹² микросфер⁹³ и мезопористых гранул диоксида кремния⁹⁴ может быть использована для нанесения данных наночастиц на поверхность пор монолитных материалов. Методика включает⁹⁵ стадию функционализации поверхности диоксида кремния аминогруппами путем обработки последней аminosиланами, синтез наночастиц золота в водном растворе по классическому цитратному методу⁹⁶ и введение цитратного золя золота в среду, содержащую функционализированный оксид. При этом кулоновские силы обеспечивают необратимую адсорбцию отрицательно заряженных наночастиц золота на положительно заряженной аминированной поверхности. Вариант данной методики заключается в восстановлении золото-хлороводородной кислоты цитрат-ионами непосредственно в среде, содержащей микросферы диоксида кремния с функционализированной поверхностью,⁹⁷ что позволяет увеличить равномерность и степень покрытия поверхности носителя наночастицами золота.⁹³

Последняя методика отличается тем, что формирование наноразмерных частиц металла происходит *in situ*, т.е. непосредственно в присутствии носителя. Классические методики подобного типа, иначе называемые «пропиточными», заключаются в пропитке гранулированного носителя растворами солей металлов, сушке и последующем восстановлении (преимущественно в потоке водорода). Для них характерны эффекты перераспределения активного компонента на стадиях сушки и термической обработки.^{98,99} Очевидно, что выбор монолитного материала в качестве носителя усугубляет данные эффекты. Препятствовать перераспределению ионов металла в объеме блока могло бы их сорбционное закрепление на стенках пор с последующим восстановлением. Однако при попытке использования таких технологических приемов для синтеза монолитных макропористых нанокмозитов также возникает проблема равномерного распределения наночастиц в объеме пористого пространства. Сушка монолитного блока занимает достаточно продолжительное время, в течение которого закрепленные ионы могут десорбироваться и перераспределиться.

Стадия сушки монолита может быть исключена, как это происходит при использовании метода нанесения осажде-

нием (deposition – precipitation).¹⁰⁰ Согласно этой методике, реакции осаждения и восстановления проводятся в растворе при интенсивном перемешивании, при этом ионы металла и осадителя (восстановителя) последовательно вводят в раствор. Однако при проведении реакции внутри пор достаточно объемного монолита невозможно быстрое последовательное введение в них реагирующих компонентов. Ионы металла, введенные в поровое пространство, создают диффузионный поток по направлению к фронту реакции при попытке введения в систему восстановителя. Результатом подобных процессов является обогащение активным компонентом слоев монолита, близких к поверхности, и, соответственно, практически полное его отсутствие в центре блока. Таким образом, процессы формирования мелкодисперсных частиц новой фазы в объеме макропор монолитного материала затруднены рядом факторов. Поэтому работы в данной области немногочисленны, исследования находятся на начальном этапе, однако первые положительные результаты уже получены.

Описана^{101, 102} методика, позволяющая сформировать наночастицы серебра в порах аэрогеля диоксида кремния путем поэтапного введения в пористую систему ионов серебра и восстановителя (водорода). Принципиальная новизна предложенного авторами подхода заключается в проведении реакции восстановления в тонкой пленке расплава фосфата серебра, которая образуется на поверхности пор в результате его высокой адгезии к поверхности монолита, содержащей большое количество силанольных групп. Ионы серебра в пленке равномерно распределены по объему монолита, а быстрый ввод газообразного восстановителя в высокопроницаемую систему не позволяет им перераспределиться в процессе восстановления. Образующиеся при прокаливании композитного образца полифосфаты являются эффективным стабилизатором для сформировавшихся внутри блока наночастиц серебра, размер которых не превышает 10 нм.

Монолитные образцы, полученные по данной методике, были раздроблены на отдельные гранулы и испытаны в реакции парциального окисления этиленгликоля, показав эффективность, превышающую таковую для массивного поликристаллического серебра.¹⁰¹

В настоящее время разработан ряд подходов, которые позволяют обеспечить равномерное распределение наночастиц металлов, синтезируемых в растворе, который заполняет поры монолитного материала. Общий принцип, сформулированный в работе¹⁰³, состоит в разделении во времени процесса введения реагирующих компонентов в поры и процесса восстановления ионов металлов. Описана¹⁰⁴ методика формирования наноразмерных частиц платины внутри макропор блочного акрилового полимера, имеющего структуру типа «швейцарский сыр». Синтез осуществляли следующим образом: на первой стадии ионы платины вводили в поры монолитного блока путем сорбции из водного раствора. На последующей стадии вводили восстановитель — гидразингидрат — при пониженной температуре из толуольного раствора. Подобная методика позволяла исключить миграцию ионов платины по направлению к фронту восстановления, приводящую к неравномерному распределению наночастиц металла в объеме полимера. Затем образец быстро нагревали до температуры 70°C. Полученные наноконкомпозиты характеризовались равномерным распределением частиц металла, сосредоточенных в основном внутри пор и отсутствующих в фазе геля. В процессе исследования их

структуры был обнаружен неожиданный результат: несмотря на отсутствие в системе компонента, препятствующего агрегации сформировавшихся в макропорах наночастиц платины, их размер не превышал 5 нм.

Механизмы формирования наночастиц металлов в нанопорах,¹⁰⁵ эмульсиях¹⁰⁶ и обратных мицеллах¹⁰⁷ (т.е. в нанореакторах, где размер сформировавшейся частицы естественным образом ограничивается размером реактора или запасом вещества в нем¹⁰⁸) подробно исследованы и описаны.^{109–111} Образование новой фазы всегда начинается с появления зародышей нанометрового размера. Очевидно, что в макропорах стабилизация наночастиц возможна в том случае, если, зародившись гомогенно внутри поры, они немедленно закрепляются на ее стенках и не участвуют в процессах агрегации. Подобный же эффект может быть достигнут при реализации гетерогенного механизма зародышеобразования, когда частица изначально закреплена на стенке поры. При этом определенную роль играет количество присутствующих на стенках пор функциональных групп, которые способны взаимодействовать с ионами металлов и адсорбироваться на поверхности растущих частиц. В работе¹⁰⁴ описан синтез макропористых акриловых полимеров, содержащих различное количество доступных карбоксильных групп. Обнаружено, что при уменьшении концентрации карбоксильных групп от 0.8 до 0.45 ммоль · г⁻¹ сополимера размер частиц платины, сформировавшихся в порах приблизительно одинакового размера, увеличивается от 5 до 50 нм. При этом большие частицы, очевидно, являются агрегатами (рис. 5). Количество функциональных групп на поверхности поры может оказывать влияние не только на процессы агрегации заро-

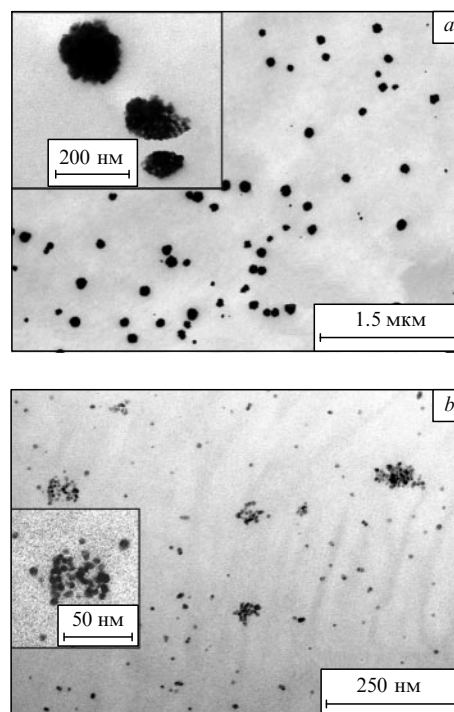


Рис. 5. Микрофотографии пористого геля, наполненного наночастицами платины. Содержание карбоксильных групп 0.45 (a) и 0.8 ммоль · г⁻¹ сополимера (b).¹⁰⁴

дившихся в ней частиц, но и на число зародышей критического размера, образовавшихся при появлении новой фазы в порах.¹¹¹

Еще один подход, позволяющий получить монолитные материалы с равномерно распределенными в объеме наночастицами металлов, заключается в одновременном введении соли металла и восстановителя в поры. Предложено¹¹² заполнять поры полимерной матрицы раствором, содержащим ионы никеля и восстановитель — диоксид тиомочевин (ДОТМ). В определенном диапазоне концентраций такие растворы стабильны в течение длительного времени, и при 20°C восстановление ионов никеля происходит только в объеме полимерной матрицы. Данный факт, а также дислокация частиц никеля исключительно на поверхности пор говорят о гетерогенном механизме зародышеобразования. Размер наночастиц никеля, локализованных на поверхности пор, не превышал 20 нм. Аналогичный подход, связанный с использованием стабильных растворов нитрата серебра и различных восстановителей, использован для синтеза макропористых монолитов диоксида кремния, содержащих наночастицы серебра.¹¹³

В работе¹¹⁴ показана возможность формирования наночастиц никеля на внутренних стенках микрореактора в микроканалах диаметром 2 мкм. Восстановление ионов никеля происходило в магнитном поле под воздействием γ -излучения, размер частиц никеля составил 40–100 нм. Использование γ -излучения удобно для формирования оксидных и полимерных нанокомпозитов, так как оно незначительно поглощается материалом монолита и равномерно воздействует на весь объект. Для блоков небольшой толщины эффективно использовать и УФ-излучение в тех случаях, когда речь идет о восстановлении фоточувствительных соединений. Показано,³⁷ что воздействие УФ-излучения на пористый полиакрилатный монолит, содержащий ионы серебра, вызывает не только формирование наночастиц серебра в порах, но и частичную деструкцию полимера. Дальнейшая термическая обработка серебро-полиакрилатных пористых нанокомпозитов приводит к полному разложению полимера с формированием сферических агломератов серебра размером ~100 нм, образующих единый блок. Морфология последнего определяется структурными параметрами полимерной матрицы, играющей роль темплата.¹¹⁵

Следует отметить, что исследование механизмов формирования новой фазы в макропорах может обеспечить междисциплинарный подход к исследованию процессов биоминерализации.

* * *

Структурные параметры и функциональные свойства макропористых монолитных материалов, полученных посредством полимеризации и поликонденсации, могут регулироваться в широком диапазоне. Область их применения, изначально ограниченная лишь хроматографией, постоянно расширяется. Можно ожидать, что монолитные колонки, каталитические реакторы, сенсоры получат широкое распространение и частично заменят соответствующие гранулированные материалы. Поэтому исследования способов их получения, модифицирования текстуры и методов функционализации поверхности чрезвычайно актуальны.

Обзор подготовлен при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ № МД-968.2007.3

Литература

1. М.М.Дубинин. В кн. *Основные проблемы теории физической адсорбции*. Наука, Москва, 1970. С. 251
2. K.S.W.Sing, D.H.Everett, R.A.W.Haul, L.Moscou, R.A.Pierotti, J.Rouquerol, T.Siemieniewska. *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985)
3. W.Ehrfeld, V.Hessel, H.Löwe. *Microreactors. New Technology for Modern Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 2000
4. A.Jungbauer, R.Hahn. *J. Chromatogr., A*, **1184**, 62 (2008)
5. K.Nakanishi, N.Soga. *J. Non-Cryst. Solids*, **139**, 1 (1992)
6. O.D.Velev, T.A.Jede, R.F.Lobo, A.M.Lenhoff. *Nature (London)*, **389**, 447 (1997)
7. W.Yue, R.J.Park, A.N.Kulak, F.C.Meldrum. *J. Cryst. Growth*, **294**, 69 (2006)
8. H.Nishihara, S.R.Mukai, D.Yamashita, H.Tamon. *Chem. Mater.*, **17**, 683 (2005)
9. K.Dušek. *Collect. Czech. Proc. Chem. Soc.*, **27**, 2841 (1963)
10. J.R.Millar, D.G.Smith, W.E.Marr, T.R.E.Kressman. *J. Chem. Soc.*, 218 (1963)
11. J.R.Millar, D.G.Smith, T.R.E.Kressman. *J. Chem. Soc.*, 304 (1965)
12. O.Okay. *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 711 (2000)
13. Е.Е.Ергожин. *Высокопроницаемые иониты*. Наука КазССР, Алма-Ата, 1979
14. J.Seidl, J.Malinský, K.Dušek, W.Heitz. In *Advances in Polymer Science. Vol. 5*. Springer, Berlin; Heidelberg, 1967. P. 113
15. K.Dušek. In *Developments in Polymerization. Vol. 3*. (Ed. R.N.Haward). Applied Science, London, 1982. P. 143
16. A.Guyot, M.Bartholin. *Prog. Polym. Sci.*, **8**, 277 (1982)
17. Ю.С.Липатов, В.В.Шилов. *Успехи химии*, **53**, 1197 (1984)
18. Б.А.Розенберг. *Рос. хим. журн.*, **45** (5–6), 23 (2001)
19. D.L.Mould, R.L.M.Synge. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **77**, 964 (1952)
20. M.Kubin, P.Spacek, R.Chromeczek. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **32**, 3881 (1967)
21. J.H.Knox. *Anal. Chem.*, **38**, 253 (1966)
22. R.Wu, L.Hu, F.Wang, M.Ye, H.Zou. *J. Chromatogr., A*, **1184**, 369 (2008)
23. G.Guiochon. *J. Chromatogr., A*, **1168**, 101 (2007)
24. N.W.Smith, Z.Jiang. *J. Chromatogr., A*, **1184**, 416 (2008)
25. O.Núñez, K.Nakanishi, N.Tanaka. *J. Chromatogr., A*, **1191**, 231 (2008)
26. Б.Г.Беленький. *Биорг. химия*, **32**, 360 (2006)
27. А.Ю.Канатьева, А.А.Курганов, Е.Н.Викторова, А.А.Королев. *Успехи химии*, **77**, 393 (2008)
28. Q.C.Wang, F.Švec, J.M.J.Frèchet. *Anal. Chem.*, **65**, 2243 (1993)
29. M.Petro, F.Švec, I.Gitsov, J.M.J.Frèchet. *Anal. Chem.*, **68**, 315 (1996)
30. S.Xie, F.Švec, J.M.J.Frèchet. *Chem. Mater.*, **10**, 4072 (1998)
31. E.C.Peters, F.Švec, J.M.J.Frèchet. *Chem. Mater.*, **9**, 1898 (1997)
32. M.K.Danquah, G.M.Forde. *Chem. Eng. J.*, **140**, 593 (2008)
33. F.M.Plíeva, E.D.Seta, I.Yu.Galaev, B.Mattiasson. *Sep. Purif. Technol.*, (2008); doi:10.1016/j.seppur. 2008.03.026
34. F.M.Plíeva, J.Andersson, I.Yu.Galaev, B.Mattiasson. *J. Sep. Sci.*, **27**, 828 (2004)
35. F.Plíeva, X.Huiting, I.Yu.Galaev, B.Bergensstahl, B.Mattiasson. *J. Mater. Chem.*, **16**, 4065 (2006)
36. F.M.Plíeva, M.Karlsson, M.-R.Aguilar, D.Gomez, S.Mikhalovsky, I.Yu.Galaev. *Soft Matter*, **1**, 303 (2005)
37. Т.И.Изаак, О.В.Бабкина, А.Н.Саланов, Н.Е.Стручева, Г.М.Мокроусов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **45**, 939 (2003)
38. Т.И.Изаак, Г.В.Лямина, Г.М.Мокроусов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **47**, 2050 (2005)
39. V.V.Vasilevskaya, A.R.Khokhlov. *Macromol. Theory Simul.*, **11**, 623 (2002)

40. C.J.Brinker, G.W.Scherer. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, New York, 1990
41. Н.А.Шабанова, В.В.Попов, П.Д.Саркисов. *Химия и технология нанодисперсных оксидов*. Академкнига, Москва, 2007
42. Н.А.Шабанова, П.Д.Саркисов. *Основы золь-гель-технологии нанодисперсного кремнезема*. Академкнига, Москва, 2004
43. Г.Д.Семченко. *Золь-гель-процесс в керамической технологии*. БИ, Харьков, 1997
44. K.Nakanishi, N.Soga. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2518 (1991)
45. J.Konishi, K.Fujita, K.Nakanishi, K.Hirao. *Chem. Mater.*, **18**, 6069 (2006)
46. Y.Tokudome, K.Fujita, K.Nakanishi, K.Miura, K.Hirao. *Chem. Mater.*, **19**, 3393 (2007)
47. K.Nakanishi. *J. Porous Mater.*, **4**, 67 (1997)
48. J.W.Cahn, J.E.Hilliard. *J. Chem. Phys.*, **28**, 258 (1958)
49. H.Jinnai, K.Nakanishi, Y.Nishikawa, J.Jamanaka, T.Hashimoto. *Langmuir*, **17**, 619 (2001)
50. K.Kanamori, K.Nakanishi, K.Hirao, H.Jinnai. *Langmuir*, **19**, 5581 (2003)
51. H.Saito, K.Kanamori, K.Nakanishi, K.Hirao, Y.Nishikawa, H.Jinnai. *Colloids Surf., A*, **300**, 245 (2007)
52. C.J.Brinker, G.W.Scherer. In *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glass and Composites*. (Eds L.L.Hench, D.R.Ulrich). Wiley, New York, 1984. P. 43
53. R.Takahashi, K.Nakanishi, N.Soga. *J. Non-Cryst. Solids.*, **189**, 66 (1995)
54. K.Nakanishi, N.Soga. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 587 (1997)
55. K.Cabrera, D.Lubda, H.Eggenweiler, H.Minakuchi, K.Nakanishi. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **23**, 93 (2000)
56. K.Cabrera. *J. Sep. Sci.*, **27**, 843 (2004)
57. D.Lubda, K.Cabrera, K.Nakanishi, H.Minakuchi. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **23**, 185 (2002)
58. Z.Y.Yuan, B.L.Su. *J. Mater. Chem.*, **16**, 663 (2006)
59. C.T.Kresge, M.E.Leonowicz, W.J.Roth, J.C.Vartuli, J.S.Beck. *Nature (London)*, **359**, 710 (1992)
60. J.S.Beck, J.C.Vartuli, W.J.Roth, M.E.Leonowicz, C.T.Kresge, K.D.Schmitt, C.T.W.Chu, D.H.Olson, E.W.Sheppard. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992)
61. K.Nakanishi, T.Nagakane, N.Soga. *J. Porous Mater.*, **5**, 103 (1998)
62. K.Nakanishi, N.Tanaka. *Acc. Chem. Res.*, **40**, 863 (2007)
63. K.Nakanishi, T.Amatani, S.Yano, T.Kodaira. *Chem. Mater.*, **20**, 1108 (2008)
64. J.Babin, J.Iapichella, B.Lefèvre, C.Biolley, J.-P.Bellat, F.Fajula, A.Galarneau. *New J. Chem.*, **31**, 1907 (2007)
65. Г.В.Лисичкин, А.Ю.Фадеев, А.А.Сердан, П.Н.Нестеренко, П.Г.Мингалева, Д.Б.Фурман. *Химия привитых поверхностных соединений*. Физматлит, Москва, 2003
66. Y.Li, J.Zhang, R.Xiang, Y.Yang, C.Horváth. *J. Sep. Sci.*, **27**, 1467 (2004)
67. Q.Luo, H.Zou, X.Xiao, Z.Guo, L.Kong, X.Mao. *J. Chromatogr., A*, **926**, 255 (2001)
68. I.Gusev, X.Huang, C.Horváth. *J. Chromatogr., A*, **855**, 273 (1999)
69. S.Xie, F.Švec, J.M.J.Fréchet. *Biotechnol. Bioeng.*, **62**, 30 (1999)
70. C.P.Bisjak, R.Bakry, C.W.Huck, G.K.Bonn. *Chromatographia*, **62**, S31 (2005)
71. W.Wieder, C.P.Bisjak, C.W.Huck, R.Bakry, G.K.Bonn. *J. Sep. Sci.*, **29**, 2478 (2006)
72. Y.Wei, X.Huang, R.Liu, Y.Shen, X.Geng. *J. Sep. Sci.*, **29**, 5 (2006)
73. B.Preinerstorfer, W.Bicker, W.Lindner, M.Lämmerhofer. *J. Chromatogr., A*, **1044**, 187 (2004)
74. T.Rohr, E.F.Hilder, J.J.Donovan, F.Švec, J.M.J.Fréchet. *Macromolecules*, **36**, 1677 (2003)
75. J.D.Hayes, A.Malik. *Anal. Chem.*, **72**, 4090 (2000)
76. L.Yan, Q.Zhang, W.Zhang, Y.Feng, L.Zhang, T.Li, Y.Zhang. *Electrophoresis*, **26**, 2935 (2005)
77. L.Yan, Q.Zhang, J.Zhang, Lin.Zhang, T.Li, Y.Feng, Lih.Zhang, W.Zhang, Y.Zhang. *J. Chromatogr., A*, **1046**, 255 (2004)
78. K.Kanamori, H.Yonezawa, K.Nakanishi, K.Hirao, H.Jinnai. *J. Sep. Sci.*, **27**, 874 (2004)
79. G.Ding, Z.Da, R.Yuan, J.J.Bao. *Electrophoresis*, **27**, 3363 (2006)
80. T.Ikegami, H.Fujita, K.Horie, K.Hosoya, N.Tanaka. *Anal. Bioanal. Chem.*, **386**, 578 (2006)
81. T.Ikegami, K.Horie, J.Jaafar, K.Hosoya, N.Tanaka. *J. Biochem. Biophys. Methods*, **70**, 31 (2007)
82. T.Ikegami, J.Ichimarui, W.Kajiwar, N.Nagasawa, K.Hosoya, N.Tanaka. *Anal. Sci.*, **23**, 109 (2007)
83. N.Ishizuka, H.Kobayashi, H.Minakuchi, K.Nakanishi, K.Hirao, K.Hosoya, T.Ikegami, N.Tanaka. *J. Chromatogr., A*, **960**, 85 (2002)
84. M.Motokawa, H.Kobayashi, N.Ishizuka, H.Minakuchi, K.Nakanishi, H.Jinnai, K.Hosoya, T.Ikegami, N.Tanaka. *J. Chromatogr., A*, **961**, 53 (2002)
85. N.Tanaka, H.Nagayama, K.Kobayashi, T.Ikegami, K.Hosoya, N.Ishizuka, H.Minakuchi, K.Nakanishi, K.Cabrera, D.Lubda. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **23**, 111 (2000)
86. T.Hara, H.Kobayashi, T.Ikegami, K.Nakanishi, N.Tanaka. *Anal. Chem.*, **78**, 7632 (2006)
87. C.Yang, G.Zhu, L.Zhang, W.Zhang, Y.Zhang. *Electrophoresis*, **25**, 1729 (2004)
88. K.F.Bolton, A.J.Canty, J.A.Deverell, R.M.Guijt, E.F.Hilder, T.Rodemann, J.A.Smith. *Tetrahedron Lett.*, **47**, 9321 (2006)
89. R.M.Heck, S.Gulati, R.J.Farrauto. *Chem. Eng. J.*, **82**, 149 (2001)
90. V.Tomašić, F.Jović. *Appl. Catal. A*, **311**, 112 (2006)
91. T.A.Nijhuis, A.E.W.Beers, T.Vergunst, I.Hoek, F.Kapteijn, J.A.Moulijn. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **43**, 345 (2001)
92. E.A.M.Brouwer, E.S.Kooij, M.Hakbijl, H.Wormeester, B.Poelsema. *Colloids Surf., A*, **267**, 133 (2005)
93. L.Zhang, Y.-G.Feng, L.-Y.Wang, J.-Y.Zhang, M.Chen, D.-J.Qian. *Mater. Res. Bull.*, **42**, 1457 (2007)
94. T.Joseph, K.V.Kumar, A.V.Ramaswamy, S.B.Halligudi. *Catal. Commun.*, **8**, 629 (2007)
95. S.L.Westcott, S.J.Oldenburg, T.R.Lee, N.J.Halas. *Langmuir*, **14**, 5396 (1998)
96. J.Turkevich, P.C.Stevenson, J.Hillier. *Discuss. Faraday Soc.*, **11**, 55 (1951)
97. W.Wang, C.Ruan, B.Gu. *Anal. Chim. Acta*, **567**, 121 (2006)
98. В.А.Дзисько. *Основы методов приготовления катализаторов*. Наука, Новосибирск, 1983
99. В.Б.Фенелонов. *Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов*. Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2002
100. Н.А.Пахомов, Р.А.Буянов. *Кинетика и катализ*, **46**, 711 (2005)
101. Т.И.Изаак, О.В.Бабкина, И.Н.Лапин, Е.В.Леонова, О.В.Магаев, А.В.Данилов, А.С.Князев, В.А.Светличный, О.В.Водянкина, Г.М.Мокроусов, Н.Е.Богданчикова. *Нанотехника*, (4), 34 (2006)
102. Заявка 115848 РФ (2007); положительное решение о выдаче патента от 25.04.2008
103. О.В.Бабкина. Дис. канд. хим. наук. ТГУ, Томск, 2005
104. Т.И.Изаак, О.В.Бабкина, Т.Н.Дребущак, Г.М.Мокроусов. *Журн. прикл. химии*, **76**, 1853 (2003)
105. А.Л.Волынский, Е.С.Трофимчук, Н.И.Никонорова, Н.Ф.Бакеев. *Журн. общ. химии*, **72**, 575 (2002)
106. I.Capek. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **110**, 49 (2004)
107. V.Uskoković, M.Drofenik. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **133**, 23 (2007)
108. И.П.Судздалев. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. Комкнига, Москва, 2006
109. Л.М.Бронштейн, С.Н.Сидоров, П.М.Валецкий. *Успехи химии*, **73**, 542 (2004)

110. Ю.Д.Третьяков, А.В.Лукашин, А.А.Елисеев. *Успехи химии*, **73**, 974 (2004)
111. А.Д.Помогайло, А.С.Розенберг, И.Е.Уфлянд. *Наночастицы металлов в полимерах*. Химия, Москва, 2000
112. Т.И.Изаак, О.В.Бабкина, Г.В.Лямина, В.А.Светличный. *Журн. физ. химии*, **82**, 2341 (2008)
113. Т.И.Izaak, E.V.Leonova, V.A.Svetlichnyi. In *Abstracts of the III International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics*. Moscow, 2008. P. 104
114. Z.Chang, G.Liu, Z.Zhang. *Radiat. Phys. Chem.*, **69**, 445 (2004)
115. Т.И.Изаак, О.В.Бабкина, Г.М.Мокроусов. *Журн. техн. физики*, **75** (5), 140 (2005)

MONOLITHIC MACROPOROUS MATERIALS: SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATION

T.I.Izaak, O.V.Vodyankina

Department of Chemistry, Tomsk State University

36, Prosp. Lenina, 634050 Tomsk, Russian Federation, Fax +7(3822)52–9895

Theoretical and practical aspects of the synthesis of organic and inorganic monolithic macroporous systems whose structures are determined by the phase separation during polymerisation or polycondensation are analysed. The formation of hierarchical structures based on these systems, the modification of the pore surface by active components and the use of monolithic macroporous materials are considered. Bibliography — 115 references.

Received 29th September 2008