СВЕРХСШИТОМУ ПОЛИСТИРОЛУ ПОЛВЕКА: ОТ НЕТРИВИАЛЬНОЙ ИДЕИ ДО ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕАЛИЗАЦИИ

УДК 543.544-414;
543.544.152; 533.583.2
БАК 02.00.06

Цюрупа М.П., д.х.н., **Блинникова З.К.**, к.х.н., **Павлова Л.А.**, к.х.н., **Пастухов А.В.**, д.х.н.,
Даванков В.А., д.х.н., ИНЭОС РАН, davank@ineos.ac.ru

В 2019 году исполнилось 50 лет с момента создания сверхсшитого полистирола. В обзоре описываются принцип синтеза, необычная структура и уникальные свойства первого представителя этого нового класса полимерных материалов. Объяснены причины возникновения пористости в однофазной структуре полимера, его специфическая способность набухать в любых средах и необычно высокая подвижность сверхсшитой ажурной молекулярной сетки полимера. Даны примеры использования промышленных сверхсшитых сорбентов для извлечения органических веществ из водных сред, газового потока и почвы. Приведены сведения о применении новых высокоэффективных сверхсшитых гемосорбентов в лечении сепсиса.

ОТ ГЕЛЕВЫХ К МАКРОПОРИСТЫМ ПОЛИСТИРОЛЬНЫМ СЕТКАМ

Полистирол – один из старейших полимеров. Полученный еще в середине XIX века, он и по сей день широко используется в различных областях деятельности человека. Не только линейный полистирол, но и его трехмерные сополимеры с дивинилбензолом (ДВБ) снискали заслуженную популярность во всем мире. Впервые сополимеры, которые сегодня носят название сополимеров гелевой структуры, были получены в 1934 г. радикальной сополимеризацией мономеров в отсутствие инертного разбавителя [1]. Всего через 10 лет на основе гелевых сополимеров были синтезированы катиониты [2], а позднее – и аниониты различной основности [3]. Создание ионообменных смол явилось настоящим прорывом в решении проблемы деминерализации воды. Интерес к структуре и свойствам гелевых сополимеров и различных ионитов на их основе стремительно рос, расширялись и области их практического использования. При этом быстро выяснилось, что крупные органические ионы достаточно свободно диффундируют только в сильнонабухающие иониты с малым содержанием сшивающих ДВБ-мостиков в сетке. Объем таких смол сильно меняется при их регенерации кислотными, основными или солевыми растворами, хотя и восстанавливается вновь в чистой воде. Такое "дыхание" смол резко осложняет их использование в сорбционных колоннах и приводит к постепенному разрушению гранул ионита. Устранение этих недостатков неизбежно стало основной задачей развития данной отрасли науки и производства.

В 1964 г. Р.Э.Андерсон (R.E.Anderson) [4] обратил внимание на тот факт, что некоторые сильноосновные ани-

ониты обладают повышенной устойчивостью к наблюдаемому осмотическому шоку в процессе регенерации. Он связал это с побочной реакцией образования метиленовых мостиков между фенильными кольцами полистирольных цепей в процессе синтеза анионита на стадии хлорметилирования сополимера. Однако никаких попыток определить степень дополнительного сшивания набухшей в растворителе сетки сополимера принято не было. Смолы были названы изопористыми.

Чтобы улучшить проницаемость гелевых структур, Г.В.Самсонов с группой сотрудников синтезировали так называемые макросетчатые сополимеры стирола, используя в качестве сшивающих агентов диолефины (например, N,N'-алкилендиметакриламиды), линейные размеры которых намного превосходили размеры молекулы стандартного мостикообразователя дивинилбензола [5]. Гелевые макросетчатые иониты действительно отличались повышенной проницаемостью для антибиотиков, но, будучи нежесткими материалами, они, как и стандартные гелевые смолы, меняли свой объем в разных средах.

Значительным шагом вперед в деле получения устойчивых матриц для ионообменных смол стало создание сополимеров стирола с ДВБ макропористой структуры. Их сетка содержала повышенное количество ДВБ и отличалась наличием пронизывающих гранулу макропор. Эти материалы быстро приобрели популярность, поскольку иониты на их основе сочетали великолепную кинетику поглощения аналитов с постоянством объема слоя ионита в различных средах. Благодаря этим свойствам, макропористые сополимеры стали широко использоваться в качестве стационарной фазы в колон-

ках для газовой и жидкостной хроматографии, а ионообменные смолы на их основе – в промышленной водо-подготовке. Вместе с тем стало очевидным, что сорбция крупных органических молекул материалами макропористой структуры ограничена лишь поверхностью стенок пор, поэтому емкость поглощения таких анали-тов в ряде случаев оказалась недостаточной для реше-ния практических задач. Подробно синтез и свойства гелевых, изопористых, макропористых и макросетчатых сополимеров описаны в книге [6] и обзоре [7].

ПРИНЦИПИАЛЬНО ИНОЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

Внимательно проанализировав достоинства и недо-статки известных матриц для ионообменных смол, В.А.Даванков выдвинул принципиально новую идею их синтеза. Он предложил сшивать цепи полистирола в растворе длинными жесткими мостиками. В каче-стве сшивающих агентов были предложены бис-хлор-метильные производные ароматических углеводов, а также монохлордиметилэфир. Реакция послед-него с полистиролом протекает в две стадии в присутст-вии катализатора Фриделя–Крафтса: сначала в полисти-рол вводятся хлорметильные группы, которые на второй стадии связывают фенильные кольца метиленовой груп-пой. При этом образующийся сшивающий мостик между основными -С-С-цепями полимера включает в себя не только фрагмент сшивающего реагента, но еще и два фенильных кольца исходного полистирола, что автома-тически делает мостик и жестким, и достаточно длин-ным. Принципиально важно, чтобы трехмерная сетка образовывалась в присутствии большого количества хорошего растворителя, превращая исходный раствор полистирола в упругий гель.

Степень сшивки конечного продукта легко регули-ровать количеством введенного сшивающего реагента. Образующиеся жесткие и достаточно длинные мостики равномерно распределены по всему объему сетки, они

удерживают полимерные цепи на некотором расстоя-нии друг от друга как в набухшем, так и в сухом состоя-нии, обеспечивая способность конечной ажурной сетки сохранять свой объем.

На практике в качестве исходного полимера допол-нительному сшиванию подвергают набухшие в дихлорэ-тане гранулы сополимера стирола с малым количеством ДВБ, который необходим только для придания продукту удобной формы гранул.

Уже первые исследования показали перспектив-ность данного подхода к синтезу полимерных матриц, в первую очередь матриц для лигандообменной хрома-тографии [8]. В соответствии с принятой в те годы тер-минологией полимеры были названы "макросетчатыми изопористыми". В 1969 г. принцип их синтеза был защи-щен авторским свидетельством СССР [9] и 16 патентами в ведущих странах мира. Началось всестороннее иссле-дование структуры и свойств новых материалов. Скоро выяснилось, что, вопреки существовавшим в то время представлениям, увеличение степени сшивки этих поли-меров приводит к появлению постоянной пористости, а также неизвестных ранее свойств, например, способ-ности набухать в любых жидких и газообразных средах. Поэтому для полимеров потребовалось новое название. Так появился новый термин "сверхсшитый полистирол".

ПОРИСТОСТЬ ОДНОФАЗНОЙ СВЕРХСШИТОЙ ПОЛИСТИРОЛЬНОЙ СЕТКИ

Чтобы понять механизм возникновения нового, до этих пор неизвестного для полимеров типа пористости, целе-сообразно сначала рассмотреть основные принципы формирования ранее известных макропористых струк-тур сополимеров стирола с ДВБ. Очевидно, что для появ-ления свободных пространств в полимере исходная смесь мономеров стирола и ДВБ должна содержать уда-ляемый из продукта инертный разбавитель. В качестве такого разбавителя чаще всего используют алифатиче-ские углеводороды или спирты, которые смешиваются с мономерами, но не растворяют растущие полистироль-ные цепи. Благодаря этим свойствам, полимер выпадает из раствора в виде первичных микрогелей, и происхо-дит микрофазовое расслоение системы. Последующая агрегация и агломерация первичных зерен во все более и более крупные образования приводит к формированию текстуры конечного материала, очень похожей на цвет-ную капусту [10]. Разбавитель сосредотачивается между частицами полимерной фазы, и после его удаления в структуре конечного двухфазного материала остается свободное пространство – поры. Морфология полимера и размер пор зависят как от количества взятого разбави-теля, так и от его сродства к полистиролу. Эти факторы

Рис.1. Рассеяние рентгеновских лучей под большими углами сверхсшитой полистирольной сеткой (1) и гелевым сополимером-предшественником (2) [6]

определяют степень конверсии мономеров, при которой происходит микрофазовое расслоение системы.

Сверхсшитая сетка формируется иначе, без микрофазового распада системы. В этом случае исходным материалом служат длинные цепи полистирола, находящиеся в растворе или в сильно набухшем сополимере стирола с ДВБ, т.е. в системе, где разбавитель от начала и до конца реакции сшивания имеет высокое сродство к полимеру. Молекулы сшивающего агента находятся в том же растворе и, образуя многочисленные конформационно жесткие мостики, превращают исходный раствор в жесткий однородный прозрачный набухший гель.

Поскольку в исходном растворе или в исходном набухшем геле сольватированные цепи находятся в наиболее выгодных конформациях, именно они и фиксируются возникающими сшивками. Полимерная сетка в конечном набухшем геле находится в равновесии с сольватирующим ее растворителем. Однако при удалении растворителя из набухшего геля в жесткой сетке появляются и нарастают сильные напряжения (напряжения сжатия). В какой-то момент жесткость сетки останавливает ее сжатие, а вместо удаленного растворителя в структуре остается большой свободный объем. Сухой прозрачный однофазный материал характеризуется низкой плотностью упаковки полимерных цепей и наличием сильных внутренних напряжений. Огромный свободный объем сверхсшитой сетки ассоциируется с ее реальной постоянной пористостью, которая является пористостью нового типа.

Действительно, в противоположность молочно-белым гранулам гетерогенного (двухфазного) макропористого сополимера, гранулы сверхсшитого полистирола прозрачны как в сухом (рис.1), так и в набухшем состоянии. Рассеяние рентгеновских лучей под большими углами, безусловно, свидетельствует об однофазной структуре сверхсшитой сетки, несмотря на ее пористость с кажущейся удельной поверхностью 1000 м²/г. На дифрактограмме исходного гелевого сополимера стирола с 2% ДВБ имеются два гало, $d_1=4,35$ Å и $d_2=8,64$ Å, оба гало характерны для атактического полистирола и его сополимеров. Однако лишь одно широкое гало, $d_1=4,85$ Å, появляется на дифрактограмме пористого сверхсшитого полимера, полученного сшиванием исходного сополимера на 100%, когда каждые два фенильных кольца соединены метиленовой группой. Это указывает на исчезновение ближнего порядка в расположении фенильных колец полистирольных цепей, т.е. на исчезновение полистирольной фазы как таковой и превращение стандартного гелевого сополимера в принципиально иной сверхсшитый материал.

Определение параметров пористой структуры однофазного высокопористого материала с использованием существующих в настоящее время теоретических представлений – непростая задача, ведь в грануле сверхсшитого полистирола нет ни поверхности как границы раздела двух фаз, ни стенок пор. В сверхсшитом полистироле поры – это лишь пространство между рыхло упакованными полимерными цепями. Однако в такой сетке существует сильное некомпенсированное силовое поле взаимного притяжения фрагментов сетки (природа не любит пустоты), и поэтому сверхсшитые полимеры поглощают большое количество инертного газа даже при низкой температуре. Формальный расчет кажущейся внутренней удельной поверхности по теории Брунауэра–Эммета–Тейлора (БЭТ) показывает, что она находится в пределах 1000–1300 м²/г, что намного выше поверхности макропористых сополимеров. Объем пор составляет 0,3–0,7 см³/г в зависимости от условий синтеза. Многие методы были использованы для определения размера пор [6, 11], но большинство из них разработаны для сорбентов с абсолютно жесткой структурой, а сверхсшитая сетка подвижна. Анализ всех полученных данных позволяет полагать, что, условно говоря, диаметр пор составляет 15–30 Å.

УНИКАЛЬНОЕ НАБУХАНИЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

Сухая сверхсшитая сетка находится под значительным внутренним напряжением сжатия. Такая сетка при любой возможности стремится к тому объему, в котором

Рис.2. Микрофотографии гранулы сверхсшитого полистирола в обычном свете (а) и в поляризованном свете (б–е); а, б – сухая гранула; в – гранула, набухшая в воде; г – в метаноле; д – в гексане; е – в толуоле. Цифры над фотографиями показывают увеличение объема сухой гранулы при набухании [12]

она была образована и который характеризуется наименьшими отклонениями от равновесных конформаций циклов, составляющих сетку. Такую возможность представляет контакт сухой сетки с любой жидкой или газобразной средой, вне зависимости от ее термодинамического сродства к полистиролу-предшественнику. Иными словами, релаксация внутренних напряжений за счет увеличения объема сетки является дополнительной движущей силой набухания сверхсшитого полистирола.

Убедиться в реальном существовании внутренних напряжений в сверхсшитом полистироле можно, если воспользоваться поляризационно-оптическим методом [12]. На рис.2 представлены микрофотографии как сухой гранулы сверхсшитого полистирола, так и набухших в различных растворителях. Гранулы были получены 100% сшивкой 0,5 молями монохлордиметилового эфира, набухшего в дихлорэтано сополимера стирола с 0,5% ДВБ. Кажущаяся внутренняя удельная поверхность полимера составляет 1000 м²/г.

В обычном свете гранула пористого сверхсшитого полистирола прозрачна (рис.2а). Если же скрестить поляризатор и анализатор, то в сухой грануле появляется так называемый мальтийский крест, свидетельствующий о наличии в сухой грануле внутренних напряжений сжатия (рис.2б). В воде (рис.2в) гидрофобная сетка увеличивает свой объем в 1,25 раза, но в ней все еще сохраняется часть внутренних напряжений. В грануле, набухшей в метаноле, мальтийский крест отсутствует (рис.2г), следовательно, в ней нет ни напряжений сжатия, ни напряжений растяжения, и сетка находится в невозмущенном состоянии. Поэтому мы можем рассматривать метанол как θ -растворитель для сверхсшитого полистирола. В гексане сетка увеличивает свой объем в 1,72 раза, что чуть-чуть выше ее объемного набухания в метаноле (1,69), но этого превышения набу-

хания достаточно, чтобы в грануле появились первые признаки напряжений растяжения (рис.2д). В наибольшей степени сверхсшитая сетка набухает в толуоле, в грануле снова появляется выраженный мальтийский крест, хотя и несколько отличный от креста в сухой грануле (рис.2е).

СПОРНАЯ ПОЛОСА В ИК-СПЕКТРЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

В 1993 г. на мировом рынке появились сверхсшитые полистирольные сорбенты MN-серии под торговой маркой Hypersol Macronet. Производство сорбентов было организовано совместно с фирмой Purolite (Великобритания). М.Стрит (M.Streat) и соавт. [13, 14] изучали химическую структуру сорбентов MN-100, MN-150 и MN-200 и обнаружили в ИК-спектрах каждого из них интенсивную полосу 1705 см⁻¹. Такую же полосу наблюдали и в спектрах сверхсшитых полимеров, полученных в лабораторных условиях сшиванием, либо предварительно хлорметилированных сополимеров стирола с ДВБ, либо сополимеров винилбензилхлорида со стиролом и ДВБ [15–17]. Обычно эта полоса указывает на наличие в органических соединениях карбонильной (C=O) группы [18]. Поэтому многие исследователи дружно приписали эту полосу карбонильной группе, которая якобы появляется в спектре сверхсшитого полистирола из-за окислительных процессов в ходе формирования полимеров. Такое объяснение показалось нам маловероятным, и мы решили разобратся в причинах появления полосы 1700 см⁻¹, используя типичные реакции C=O-группы с различными химическими реагентами.

Набухший в воде сорбент со степенью сшивки 500% (каждое фенильное кольцо связано с пятью CH₂-группами с пространственными соседями) был обработан водным раствором гидроксиламина. Оказалось, что наблю-

Рис.3. ИК-спектры исходного сверхсшитого полимера со степенью сшивки 500% (а), этого же полимера, обработанного LiAlH_4 (б) и NaNH_2 в жидком NH_3 (в) [19]

даемое в растворе уменьшение концентрации NH_2OH обусловлено не его химической реакцией с искомой $\text{C}=\text{O}$ -группой, а неожиданно большой адсорбцией данного гидрофильного реагента на гидрофобном полимере [19]. Реакции исследуемого полимера с бисульфитом натрия, этилортоформиатом и алюмогидридом лития также не привели к исчезновению полосы 1700 см^{-1} (рис.3). Спектр изменился только после исчерпывающего восстановления ароматического полимера натрием в жидком аммиаке при -78°C : полоса 1700 см^{-1} исчезла, и появились две новые полосы 1670 см^{-1} и 1630 см^{-1} . Эти результаты позволили нам утверждать, что в структуре полимера нет карбонильных групп, а полоса 1700 см^{-1} вызвана затрудненными колебаниями $\text{C}-\text{C}$ -связей и валентных углов в сетке с очень высокой степенью взаимосвязанности составляющих ее фрагментов.

СВЕРХСШИТЫЙ ПОЛИСТИРОЛ – СТЕКЛО ИЛИ ЭЛАСТИК?

На рис.4 показаны термомеханические кривые сверхсшитого полистирола со степенью сшивки 100%, полученные приложением нагрузки от 10 г до 450 г на одну сферическую гранулу диаметром 0,7 мм [20]. Все кривые имеют S-образную форму, причем положение точки перегиба, соответствующей максимальной скорости деформации, сдвигается с увеличением нагрузки почти на 200°C в сторону низких температур. Для типично стеклообразного полимера такое смещение совершенно не характерно.

Рис.4. Влияние величины нагрузки на форму и положение термомеханических кривых сетки со степенью сшивки 100%; скорость нагревания $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ [20]

Максимальная деформация ΔD сверхсшитой сетки со 100% мостиков достигает 30% при температуре около 300°C . Столь большая величина соответствует высокоэластической деформации, а не деформации стеклообразного полимера. Однако на термомеханических кривых нет узкой температурной зоны резкого подъема деформации с выходом на типичное плато высокоэластичности. В то же время деформация гранулы обратима, что является одним из признаков высокоэластического состояния. Действительно, если гранулу нагреть, например, до 136°C под большой нагрузкой, охладить под этой нагрузкой до комнатной температуры и снова начать нагревать, то деформация продолжится только после достижения 136°C . Образец явно сохраняет информацию о первом цикле деформации, демонстрируя эффект увеличения своей механической прочности вдоль оси сжатия. Такой запас информации немыслим для образца с пластической деформацией. Остаточная неэластическая деформация и эффект памяти исчезают, если деформированной грануле дать набухнуть в ацетоне, убрать его водой и гранулу высушить. Изначальная сферическая форма гранулы и ее механические свойства при этом полностью восстанавливаются.

Для сшитых полимеров известно только два физических состояния: стеклообразное и высокоэластическое. Ни одно из них не отражает деформационное поведение сверхсшитого полистирола. Так в каком же физическом состоянии он находится?

ЧТО ЖЕ ТАКОЕ СВЕРХСШИТЫЙ ПОЛИСТИРОЛ?

Интенсивное сшивание сольватированных полистирольных цепей конформационно жесткими мостиками приводит к формированию однофазной ажурной жесткой сверхсшитой сетки со статистически равномерным распределением сшивок, обладающей уникальными свойствами. В первую очередь однофазный сверхсшитый полистирол характеризуется развитой пористостью нового типа и поразительной способностью набухать в любых жидких и газообразных средах. Имеются сведения, что даже поглощение молекул азота при комнатной температуре способно возмущать структуру сухой напряженной сверхсшитой сетки [21]. Весь комплекс свойств сверхсшитого полистирола, включая его нетривиальное деформационное поведение, позволяет утверждать, что мы имеем дело с принципиально новым высокопористым полимерным материалом.

В сверхсшитой сетке каждое фенильное кольцо полистирольных цепей связано одной или более метиленовыми группами с расположенными поблизости другими фенилами, принадлежащими другим цепям. Мы исключаем образование лестничных структур, когда две полимерные цепи связаны несколькими последовательными мостиками, поскольку в цепи атактического полистирола два соседних фенильных кольца повернуты на 120° относительно друг друга. Для описания структуры такой сетки бессмысленно привлекать такие понятия, как внутри- и межмолекулярные сшивки, длина цепи между соседними узлами сшивки и тому подобные общепринятые для сеток представления.

Основным структурным элементом сверхсшитой сетки служит неплоский пространственный цикл, образованный сшивающими мостиками и отрезками цепей между ними. Наименьший возможный напряженный цикл образован тремя парами соседних фенильных радикалов, принадлежащих трем полистирольным цепям и соединенных тремя метиленовыми группами (рис.5). Но даже такой цикл способен изменять свою конформацию. Каждый цикл конденсирован с большим числом соседних циклов и не может вести себя независимо от них. Однако кооперативная конформационная перегруппировка большого числа циклов делает возможным значительное изменение объема сетки при набухании. Более того, через каждый цикл проходят участки цепей, входящие в состав других циклов. Размер циклов, определяемый степенью сшивки, и степень взаимного зацепления циклов, определяемая концентрацией исходных полистирольных цепей, служат основными топологическими факто-

Рис.5. Компьютерное изображение наименьшего цикла сетки (а) и фрагмента 100% сверхсшитой сетки (б) [22]

рами, определяющими проницаемость и подвижность сверхсшитой сетки [23].

СВЕРХСШИТЫЙ ПОЛИСТИРОЛ КАК УНИКАЛЬНЫЙ СОРБЕНТ

В условиях ослабленных взаимодействий между полимерными цепями, разъединенными жесткими мостиками, начинают активно проявляться взаимодействия с любыми молекулами, оказывающимися в полостях рыхлой ажурной матрицы полимера. В силу этого сверхсшитый полистирол проявляет нетривиальную способность активно поглощать самые разнообразные по полярности органические соединения – все приоритетные фенолы, пестициды и гербициды, многочисленные лекарственные вещества, хлорированные ароматические и алифатические соединения, кислоты, амины и т.п. Важно, что адсорбционная способность этого нейтрального гидрофобного материала не ограничивается поглощением малополярных соединений. Поэтому сверхсшитые сорбенты широко используются в промышленном масштабе для осветления сахарного сиропа, удаления горечи из цитрусовых соков, извлечения кофеина из зеленых бобов кофе, обезвреживания стоков, тонкой очистки воды и в целом ряде других процессов. Подробную информацию об адсорбционных свойствах сверхсшитого полистирола можно найти в [6]. В настоящем обзоре мы остановимся только на некоторых, наиболее показательных примерах.

Извлечение хлороформа из промышленных сточных вод. Как только на рынке появились сверхсшитые сорбенты производства фирмы Purolite, один из химических заводов Испании стал использовать MN-200 для непрерывного извлечения хлороформа из сточных вод химического завода. Созданная установка непрерывно действовала на протяжении почти 10 лет, пока завод не прекратил использовать хлоро-

Рис.6. Схема пилотной установки для очистки хлористого водорода [25]

форм. Она состояла из трех колонн емкостью 10 м³ каждая, две из них поочередно работали для очистки сточных вод, а третья – для регенерации отработанного сорбента паром, который при охлаждении расслаивался на два слоя вода/хлороформ. Система позволяла вернуть в производство одну тонну хлороформа в неделю, что принесло заводу немалую дополнительную выгоду.

Очистка хлористого водорода с помощью сверхсшитого сорбента. Китай производит 600 000 т хлорбензола путем прямого хлорирования бензола, при этом выделяется 20 000 т хлористого водорода. Его можно поглощать водой, но образующаяся соляная кислота оказывается загрязненной примесями бензола и хлорбензола, уносимыми потоком газа. С.Лонг (C.Long) и сотр. [25] описали пилотную установку для очистки сухого хлористого водорода (рис.6): через колонну, заполненную 6 кг сверхсшитого полистирольного сорбента с удельной поверхностью 1020 м²/г, со скоростью 0,2 м/с пропускали поток HCl. Получающийся на выходе из установки чистый сухой хлористый водород, несомненно, будет востребован во многих отраслях промышленности. Сорбент устойчив даже в такой агрессивной среде. Емкость сорбента до проскока органики оказалась очень высокой и составила 280 мг/г. Регенерацию сорбента осуществляют паром с температурой 120°C.

Очистка почвы с помощью сверхсшитого полистирола. Фирма Purolite, производящая ионооб-

менные смолы различного назначения и нейтральные сорбенты, в том числе и сверхсшитый полистирол, много лет располагалась в Уэллсе (Великобритания). К началу нового века владельцы фирмы перевели производство в Китай и Румынию, а старый завод ликвидировали. Однако продать освободившуюся землю оказалось невозможным, так как она не отвечала санитарным нормам. Тогда по всей территории бывшего завода были проложены дренажные трубы, и землю стали обильно поливать водой. Вода, просачиваясь через почву, уносила все загрязнения в единый котлован, заполненный мешками с менее удачными партиями сверхсшитого полистирола. Через несколько дней земля была полностью очищена и продана, а мешки с сорбентом сожгли.

ВСЕГДА ЛИ НУЖНЫ ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ, ЧТОБЫ РАЗДЕЛЯТЬ ИОНЫ?

Уникальная микропористая структура сверхсшитого полистирола и его совместимость с водой позволили нам разработать принципиально новый хроматографический процесс – фронтальную эксклюзионную хроматографию ионов.

В эксклюзионной хроматографии молекулы или макромолекулы разделяются сообразно их размерам и способности мигрировать в пористые частицы стационарной фазы. Сорбатам с крупными молекулами доступны только крупные поры сорбента и межгранульное пространство. Поэтому они быстро переносятся подвижной фазой по колонке и покидают ее. Малым частицам доступны и межгранульное пространство, и все поры сорбента, большие и малые,

Рис.7. Кривые выхода и элюции CaCl_2 и HCl , полученные в отдельных экспериментах (а) и в совместном эксперименте (б) [26]

где нет поступательного движения жидкости. Попадая в результате диффузии в эти застойные зоны, малые молекулы отстают в своем движении от больших. Очевидно, что хроматографическое разделение составляющих электролитов ионов возможно, только если их размеры соизмеримы с размерами пор стационарной фазы и каналов между ними. Как оказалось, этому условию удовлетворяет промышленный нанопористый сверхсшитый сорбент гелевой структуры NanoNet 381 (NN-381).

Колонка емкостью 44 мл была заполнена гранулами набухшего в воде сорбента NN-381 и водой – подвижной фазой. Ее объем в колонке составлял 36 мл. Через колонку пропустили 3,5 н. раствор CaCl_2 , а затем вытеснили соль водой. Такой же эксперимент был проведен с 4,5 н. раствором соляной кислоты. Кривые выхода и элюции обоих электролитов, полученные в отдельных экспериментах, приведены на рис.7а. Важные выводы следуют из анализа кривых. Во-первых, CaCl_2 появляется на выходе с объемом 32,4 мл, что меньше объема проскока кислоты, 35,4 мл, и меньше объема подвижной фазы в колонке (36 л). Это значит, что ни HCl , ни CaCl_2 сорбентом не удерживаются. Во-вторых, очевидно, что нанопористый сорбент NN-381 каким-то образом заставляет соль CaCl_2 двигаться по колонке быстрее, чем движется кислота HCl . Если учесть, что последняя перемещается практически с той же скоростью, что и сама вода (объемы выхода фронтов 35,4 и 36,0 мл соответственно), то можно утверждать, что ионам H^+ и Cl^- доступны практически все поры данного сорбента. Радиус гидратированного иона Cl^- составляет 3,32 Å, тогда как двухзарядный ион Ca^{2+} гидратиру-

ется сильнее, вплоть до радиуса 4,12Å. Очевидно, иону кальция часть самых мелких пор сорбента оказывается недоступной, и поэтому соль имеет тенденцию двигаться по колонке быстрее кислоты. Значит, на этом ситовом эффекте может базироваться хроматографический процесс разделения двух электролитов, HCl и CaCl_2 .

Как видно из рис.7б, движение этих двух электролитов по колонке принципиально меняется, когда кислота и соль одновременно присутствуют в смешанном растворе. CaCl_2 выходит теперь с заметно меньшим объемом, 22,7 мл, а кислота – с большим объемом, 43 мл. Более того, мы наблюдаем беспрецедентное в хроматографии явление – каждый компонент выходит из колонки с увеличенной концентрацией. В максимуме концентрационной волны концентрация CaCl_2 возрастает в 1,2 раза, а HCl – в 1,5 раза по сравнению с исходными концентрациями.

В нашем примере система состоит из двух типов катионов, Ca^{2+} и H^+ , и одинаковых анионов Cl^- . Протон в водных растворах не имеет собственного размера, его заряд может быстро переноситься по цепочке водородных связей между молекулами воды и оказываться в той точке раствора, где он необходим для поддержания локальной электронейтральности системы. Поэтому разделение данной пары электролитов обусловлено поведением только самых крупных ионов каждого из них – кальция и хлора. В малых порах сорбента NN-381, заполненных водой, могут свободно находиться только анионы хлора, принадлежащие кислоте, потому что там могут располагаться и нейтрализующие их протоны. Тогда как в крупных порах (и в межгранульной жид-

кости) оказываются анионы хлора, принадлежащие как кислоте, так и соли. Однако системе термодинамически невыгодна ситуация, когда концентрации одного и того же общего для обоих электролитов аниона хлора сильно различаются между малыми и большими порами. Стремление к выравниванию концентраций хлорида, с одной стороны, вынуждает соляную кислоту дополнительно диффундировать в малые поры и там накапливаться, а с другой стороны, выталкивает хлористый кальций во все более крупные поры и межгранульную жидкость. Процесс этот продолжается до полного выравнивания концентрации общего аниона (а значит, и осмотического давления) во всей системе. Иными словами, этот самопроизвольный процесс приводит одновременно к увеличению концентрации кислоты в фазе сорбента и увеличению концентрации соли в межгранульной жидкости [27].

В эксклюзионной хроматографии вещества не удерживаются на стационарной фазе, поэтому перераспределение разделяемых компонентов происходит в объеме введенной пробы при ее движении вдоль колонки. Действительно, когда хлористый кальций, освободившись от кислоты, сосредотачивается в голове хроматографической зоны, ее отстающая часть сжимается, и концентрация соляной кислоты в ней также автоматически увеличивается. Это впервые описанное явление самоконцентрирования обоих разделяемых компонентов в эксклюзионной хроматографии тем ярче выражено, чем выше общая концентрация смеси и чем больше разница в концентрациях двух компонентов. Этот неожиданный для хроматографии эффект резко повышает производительность процесса и имеет потенциальную ценность для безреагентного разделения смесей электролитов в тех отраслях промышленности, которые имеют дело с концентрированными растворами электролитов. Разработанный метод пригоден для работы с любыми смесями кислот, солей и оснований [28].

Следует отметить, что понимание механизма ситового разделения компонентов позволяет предсказывать особую перспективность процесса для тех концентрированных систем, где электролит, составленный из крупных ионов, присутствует в больших концентрациях, а из малых – в низких. Полезным как для промышленных процессов, так и для аналитической химии может также оказаться утверждение, что в случае сложной смеси многих электролитов в головной фракции хроматографической зоны будет концентрироваться компонент, составленный самыми крупными катионом и анионом.

Подробно теория процесса эксклюзионной хроматографии ионов и примеры разделения практически важных смесей описаны в [29, 30].

СВЕРХСШИТЫЙ ПОЛИСТИРОЛ НА СТРАЖЕ ЗДОРОВЬЯ ЧЕЛОВЕКА

Гемосорбция – современный метод извлечения токсичных веществ из цельной крови пациента, осуществляемый путем прокачивания потока крови через патрон, заполненный сорбентом. Эта процедура показана не только для экстренного удаления из организма ядовитых химических веществ, но и для лечения многих хронических заболеваний: бронхиальной астмы, аллергии, острого панкреатита и др., когда обычная медикаментозная терапия бессильна. Гемосорбция особенно эффективна в случае общего заражения крови (сепсиса), представляющего прямую опасность для жизни пациента. Острые воспалительные процессы часто сопровождают травмы различной степени, ранения, ожоги, операционные вмешательства и связаны с неконтролируемым ростом концентрации в кровотоке белковых молекул – цитокинов (цитокиновая буря). Эти малые белковые молекулы резко увеличивают проницаемость кровяных капилляров, вызывая кровотечения, способствуют развитию целого каскада процессов, приводящих к почечной, печеночной и дыхательной недостаточности. Чрезвычайно токсичными продуктами являются эндотоксины (липополисахариды), которые представляют собой осколки клеточных оболочек бактерий и собственных убитых клеток организма. Наличие эндотоксинов в крови при сильном иммунном ответе часто приводит к септическому шоку и смерти. Только гемосорбция может удалить из крови как избыток цитокинов, так и крупных молекул липополисахаридов, и тем самым спасти больного.

В настоящее время для лечения острых воспалений и спасения жизни больных используются три типа сверхсшитых сорбентов: в США активно продвигается на международные рынки сверхсшитый полидивинилбензолный сорбент Cytosorb [31], в России ООО "Биотех-М" продает систему "Гемос-ДС", основным компонентом которой служит патрон со сверхсшитым полистиролом. Совместно с ООО "Перспективные медицинские технологии" создана колонка "Эфферон", уже одобренная Росздравнадзором для применения в больницах и клиниках, в которой поверхность сверхсшитого сорбента модифицирована селективным лигандом [32]. Эти сорбенты уже спасли жизни десяткам безнадежно больных пациентов.

Успех сверхсшитых гемосорбентов связан не только с их отличной и легко управляемой сорбционной активностью, но и уникальной гемосовместимостью, поскольку ажурная структура полимера предотвращает адсорбцию клеток крови и крупных белковых молекул на поверхности гранул. Контакт крови с полимером не вызывает активации системы свертывания крови и тромбообразова-

ния, не происходит гемолиза эритроцитов. Вместе с тем сорбенты великолепно извлекают из крови большинство цитокинов (типа TNF- α , TNF- β) и промоторов воспаления (от 40 до 80% интерлейкинов IL-4, IL-6, IL-8, IL-10). Более того, колонки "Эфферон" (рис.8) удаляют из крови до 80% липополисахаридов. Имеются данные, что сорбенты активно ингибируют рост патогенных грамположительных бактерий и даже грибов, которые могут появиться при общем заражении крови [33].

СВЕРХСШИТЫЙ ПОЛИСТИРОЛ – ПЕРВЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ НОВОГО КЛАССА ПОЛИМЕРОВ

За прошедшие десятилетия сверхсшитый полистирол завоевал большую популярность, многие фирмы производят его как для промышленных сорбционных процессов (Purolite, Dow Chemical, Mitsubishi), так и для аналитических целей (Merck, Germany; International Sorbent Technology, UK; Spark Holland, The Netherlands; Macherey Nagel, Germany). В научной литературе появилось много публикаций о новых сверхсшитых полимерах, таких как полидивинилбензол, полисульфон, полиарилаты, поликсилилен, полианилин, полипиррол, полиамиды, полиимиды и др. [6]. Специфической ионной полимеризацией 4-винилпиридина, протекающей при алкилировании циклического азота бифункциональным ксилилендихлоридом, синтезирован сверхсшитый гидрофильный анионообменный полимер [34]. К числу сверхсшитых полимерных структур следует отнести PIMs (polymers of intrinsic microporosity), а также металлоорганические и угле-

Рис.8. Гемосорбционная колонка "Эфферон" для лечения септических пациентов

родоорганические каркасные соединения [6]. Все эти полимеры, как и сверхсшитый полистирол, получены формированием жесткой ажурной сетки в среде сольватирующего растворителя и представляют собой высокопористые материалы. К сожалению, в основном активно изучаются только сорбционные свойства таких полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Staudinger H., Heuer W.** Über hochpolymere Verbindungen. 94. Mitteil.: Über ein unlösliches Polystyrol // Berichte Deutsch. Chem. Ges. 1934. Bd. 67. S. 1164–1172.
2. **D'Alelio G.F.** Ion exchangers // Patent USA 2366 007. 1944. Chem. Abst. 1945. V. 39. N 19. 4418.
3. **McBurney C.H.**, inventor. Resinous insoluble reaction products of tertiary amines with haloalkylated vinyl aromatic hydrocarbon copolymer. Patent US 2591573. 1952.
4. **Anderson R.E.** Contour map of anion exchange resin properties // Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. 1964. V. 2. P. 83–85.
5. **Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э.** Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. 333 с.
6. **Davankov V.A., Tsyurupa M.P.** Hypercrosslinked polymeric networks and adsorbing materials. Comprehensive Analytical Chemistry. New York: Elsevier, 2011. V. 56. 648 p.
7. **Samsonov G.V., El'kin G.E.** Sorption and Chromatography of Organic Ions // Ion Exchange and Solvent Extraction. New York: Marcel Dekker Inc., 1985. V. 9. P. 211–300.
8. **Даванков В.А., Золотарев Ю.А., Тевлин А.В.** Лигандообменная хроматография рацематов. VIII. Количественное расщепление рацематов аминокислот на полистирольной смоле с группировками L-оксипролина с целью анализа энантиомерного состава аминокислот // Биоорганическая химия. 1978. Т. 4. № 19. С. 1164–1169.
9. **Рогожин С.В., Даванков В.А., Цюрупа М.П.** Патент СССР № 299165, 1969. Pat.USA 3729457. Chem. Abstr. 1971. 75. 6841b.
10. **Gusev I., Huang X., Horvath C.** Capillary columns with in situ formed porous monolithic packing for micro high-performance liquid chromatography and capillary electrochromatography // J. Chromatogr. A. 1999. V. 855, N 1. P. 273–290.
11. **Tsyurupa M.P., Davankov V.A.** Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: State-of-the-art mini-review // Reactive & Functional Polymers 2006. V. 66. P. 768–779.

12. **Цюрупа М.П., Папков М.А., Даванков В.А.** Внутренние напряжения в сверхсшитом полистироле: исследование поляризационно-оптическим методом // Высокомолекулярные соединения, серия С. 2009. Т. 51. № 7. С. 1339–1345.
13. **Saha B., Streat M.** Adsorption of Trace Heavy Metals: Application of Surface Complexation Theory to a Macroporous Polymer and a Weakly Acidic Ion-Exchange Resin // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. N 23. P. 8671–8681.
14. **Streat M., Sweetland L.A.** Physical and adsorptive properties of Hypersol Macronet polymers // *Reactive & Functional Polymers.* 1997. V. 35. P. 99–109.
15. **Li A., Zhang Q., Zhang G., Chen J., Fei Z., Liu F.** Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by a water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent // *Chemosphere.* 2002. V. 47. P. 981–989.
16. **Huang J., Yan C., Huang K.** Removal of p-nitrophenol by a water-compatible hypercrosslinked resin functionalized with formaldehyde carbonyl groups and XAD-4 in aqueous solution: a comparative study // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 332. P. 60–64.
17. **Bratkowska D., Fontanals N., Borrull F., Cormack P.A.G., Sherrington D.C., Marce R.M.** Hydrophilic hypercrosslinked polymeric adsorbents for the solid-phase extraction of polar contaminants from water // *J. Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. P. 3238–3243.
18. **Наканиси К.** Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
19. **Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Davidovich Yu.A., Lyubimov S.E., Naumkin A.V., Davankov V.A.** On the nature of "functional groups" in non-functionalized hypercrosslinked polystyrenes // *Reactive & Functional Polymers.* 2012. V. 72. P. 973–982.
20. **Pastukhov A.V., Tsyurupa M.P., Davankov V.A.** Hypercrosslinked polystyrene: a polymer in non-classical physical state // *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.* 1999. V. 37. P. 2324–2333.
21. **Хирсанова И.Ф., Солдатов В.С., Марцинкевич Р.В., Цюрупа М.П., Даванков В.А.** Сорбционные свойства полистирольных гелей, структурированных п-ксилилендихлоридом // *Коллоидный журнал.* 1978. Т. 40. № 5. С. 1025–1030.
22. **Пастухов А.В.** Физико-химические свойства и структурная подвижность сверхсшитых полистиролов. Дисс. ... д-ра хим. наук. М., 2008. 390 с.
23. **Даванков В.А., Цюрупа М.П.** Сверхсшитые полистирольные сорбенты: структура, свойства, применение. Deutschland, Saarbrücken: Palmarium Academic Publishing, 2012. 69 с.
24. **Dale J.A., Nikitin N.V., Moore R., Opperman D., Crooks G., Naden D., Belstein E., Jenkins P.** // **Greig J.A.,** editor. Ion Exchange at the Millenium. Imperial College Press, 2000. P. 261–268.
25. **Long C., Li Q., Li Y., Liu Y., Li A., Zhang Q.** Adsorption characteristics of benzene-chlorobenzene vapour on hypercrosslinked polystyrene adsorbent and pilot-scale application study // *Chemical Engineering Journal.* 2010. V. 160. P. 723–728.
26. **Davankov V.A., Tsyurupa M.P.** Preparative frontal size-exclusion chromatography of mineral ions on neutral hypercrosslinked polystyrene // *J. Chromatogr. A.* 2005. V. 1087. P. 3–12.
27. **Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K.** Self-concentration effect in preparative SEC of mineral electrolytes using nanoporous neutral polymeric sorbents // *J. Sep. Sci.* 2009. V. 32. N 1. P. 64–73.
28. **Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Даванков В.А.** Эксклюзионная хроматография минеральных электролитов на нейтральном нанопористом сверхсшитом полистироле: механизм "задерживания" кислот, солей и оснований // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2013. Т. 13. № 5. С. 541–552.
29. **Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Davankov V.A.** Ion size exclusion chromatography on hypercrosslinked polystyrene sorbents as a green technology of separating mineral electrolytes // **Mohammad I.A.** *Green Chromatographic Techniques, Separation and Purification of Organic and Inorganic Analytes.* New York: Springer, 2014. P. 19–54.
30. **Davankov V.A., Blinnikova Z.K., Pavlova L.A., Tsyurupa M.P.** Principles and perspective applications of preparative ion size exclusion chromatography on neutral hypercrosslinked polystyrene sorbents // *INEOS OPEN.* 2019. V. 2. N 1. P. 19–24.
31. **CytoSorbents Corporation (CTSO-NASDAQ), Zacks Small-Cap Reseach, Zacks Investment Research.** P. 1–18, 2018, USA Chicago, scr.zacks.com. rside Plaza, t 7, 2018.
32. **Хорошилов С.Е., Никулин А.В., Бессонов И.В., Морозов А.С., Ярема И.В.** Эффективность и безопасность нового изделия для ЛПС-селективной гемосорбции (экспериментальное исследование) // *General Reanimatology.* 2018. V. 14. N 6. P. 51–60.
33. **Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Pavlova L.A.** Detoxication of blood and plasma by means of hypercrosslinked polymeric hemosorbents: State-of-the-Art // **Anisimova N.Yu.** *Immunological Pathogenesis of Sepsis and Use of Hemosorption for Treatment of Cancer Patients with Sepsis.* New York: Nova Publisher. 2006. P. 57–115.
34. **Павлова Л.А., Павлов М.В., Даванков В.А.** Первые представители сверхсшитых гидрофильных сеток: алкилирование и полимеризация 4-винилпиридина в ионной жидкости // *Доклады Академии наук.* 2006. Т. 406. № 2. С. 200–202.

16-й МОСКОВСКИЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ
ИННОВАЦИОННЫЙ ФОРУМ

ТОЧНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ – ОСНОВА КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ

2-4 июня 2020 г., Москва,
ВДНХ, павильон 75

16th MOSCOW INTERNATIONAL
INNOVATION FORUM

ACCURATE MEASUREMENTS – THE BASIS FOR QUALITY AND SAFETY

June 2-4, 2020, Moscow,
VDNH, Exhibition hall 75

ОРГАНИЗАТОРЫ:

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЕ РАЗДЕЛЫ ВЫСТАВКИ

METROLEXPO

МЕТРОЛОГИЯ, ИЗМЕРЕНИЯ И ИСПЫТАНИЯ

CONTROL&DIAGNOSTIC

КОНТРОЛЬ И ДИАГНОСТИКА

LABTEST

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

PROMAUTOMATIC

ПРОМЫШЛЕННАЯ АВТОМАТИЗАЦИЯ

RESMETERING

УЧЕТ ЭНЕРГОРЕСУРСОВ

WEIGHT SALON

ВЕСОВОЙ САЛОН

ФОРУМ 2019 г. (ЦИФРЫ И ФАКТЫ):

Участники – 256 компаний из 24 стран мира

Посетители – 4870 специалистов

Площадь экспозиции – 6500 м²

Приборы и оборудование – более 2000 ед.

Докладов и презентаций – 68 чел.

Участников съезда – 1100 чел.

ДИРЕКЦИЯ ФОРУМА

Тел./факс: +7 (495) 937-40-23

E-mail: metrol@expoprom.ru

Спешите забронировать стенд
www.metrol.expoprom.ru