

УДК 543.544.6

СИНТЕЗ МАТРИЦЫ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА ОСНОВЕ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

А.К. Боголищына, А.В. Пирогов, О.А. Шпигун

(кафедра аналитической химии; e-mail: boganna@mail.ru)

Проведен синтез монодисперсной матрицы на основе стирола и дивинилбензола со степенью поперечной сшивки 50%. В основе синтеза лежат метод зародышевой полимеризации, активация зародышей полистирола абсорбцией 2–10-кратного избытка стирола, добавление сшивающего реагента и полимеризация-сшивка. Полученная матрица является оптимальной для последующего модифицирования с получением катионо- и анионообменников.

Ионная хроматография (ИХ) является одним из лучших аналитических методов определения органических и неорганических катионов и анионов из-за экспрессности и высокой чувствительности анализа. Ионная хроматография сочетает в себе классический ионообменный метод с современным приборным оформлением и сорбентами высокой эффективности. Одним из направлений развития метода является разработка новых сорбентов.

Синтез полимерных сорбентов с заданными свойствами осуществляется, как правило, путем поликонденсации или полимеризации. В первом случае сорбент с функциональными группами и сетчатой структурой синтезируют на основе мономерных органических электролитов. Во втором случае группы вводятся уже в готовую полимерную матрицу. В настоящее время почти все ионообменники синтезируют методом полимеризации [1]. Одним из наиболее перспективных материалов для синтеза матрицы является сополимер стирола и дивинилбензола. Синтез таких матриц основан на реакции полимеризации стирола, в качестве сшивающего агента выступает дивинилбензол [2].

Существует несколько методов для получения сферических полимерных частиц. При суспензионной полимеризации [3] (с размером частиц от 100 до 1000 мкм) образуются полидисперсные частицы [4–9]. Для получения узкого распределения частиц по размеру (0,1–0,7 мкм) используют метод эмульсионной полимеризации [10, 11]. Этим методом невозможно получить частицы подходящего для ионной хроматографии размера, но он удобен для синтеза ионообменных полимерных латексов, используемых для приготовления сорбентов в ионной хроматографии. Метод дисперсионной полимеризации [12–17] дает наилучшие результаты при получении частиц размером 1–2 мкм, причем воспроизводимость метода и монодисперсность получаемых частиц позволяют

использовать их в качестве основы в синтезе сорбентов методом «зародышевой полимеризации».

Метод зародышевой полимеризации основан на том, что набухание полимерных частиц значительно ускоряется в присутствии небольшого количества низкомолекулярного полимерного соединения (олигомера). Частицы монодисперсного полистирольного латекса обрабатывают подходящим олигомером, а затем добавляют мономеры (например, стирол и дивинилбензол) и органический инициатор. Процесс полимеризации не начинают пока весь олигомер и мономеры не абсорбируются на исходных частицах. Данный метод позволяет получать однородные полимерные частицы размером от нескольких микрометров до сотен микрометров. Среди разновидностей методов зародышевой полимеризации отметим «метод активации путем многоступенчатого набухания» Югельстада [4, 11, 18].

Настоящая работа посвящена поиску с помощью метода Югельстада оптимальных условий синтеза матрицы сорбентов для ионообменной хроматографии на основе стирола и дивинилбензола с высокой степенью сшивки (50%).

Экспериментальная часть

Аппаратура и реагенты. В процессе синтеза использовали следующие приборы: термостатированную масляную баню «*Ikater 2*» (Германия); ультразвуковую ванну «*Sonorex RK 225*» (Германия); электронный микроскоп «*Reichter Biovar*» (Германия); фильтры «*Whatman*» (диаметр 9 см, размер пор 0,8 мкм; США).

Реактивы для синтеза полимерной матрицы: стирол (содержание основного вещества 99%), дивинилбензол (содержание основного вещества 80%), персульфат калия («ч.д.а.») (все реактивы фирмы «*Merck*», Германия); додецилсульфат натрия, 1-хлорододекан («ч.д.а.»), перекись бензоила («ч.д.а.»)

(все реактивы фирмы «Fluka», Германия); толуол, ацетон «ч.д.а.» («Baker»).

Результаты и их обсуждение

Синтез матрицы. В качестве основы для синтеза матрицы использовали методику, частично описанную в литературе [4, 11, 18]. В ходе третьей стадии эксперимента Югельстада протекал процесс роста исходных частиц, и целью его работы являлось получение частиц полистирола большего размера. Цель данного эксперимента состояла в получении сополимера стирола и дивинилбензола с высокой степенью поперечной сшивки. Таким образом, в данной работе на третьей стадии эксперимента был добавлен сшивающий реагент в количестве, необходимом для получения матрицы со степенью поперечной сшивки 50%. Процессы, происходящие на этой и последующей стадиях синтеза, привели к росту частиц полистирола и их сшивке с частицами дивинилбензола.

Синтез зародышей полистирола методом дисперсионной полимеризации (стадия 1). В реакторе растворяли 1,422 г хлорида натрия в 1220 мл дистиллированной воды и нагревали на масляной бане до 77°C при перемешивании. Найдено, что при температуре менее 75°C реакция не протекает; при температуре выше 80°C образуются частицы полистирола значительно меньшего размера. Затем в реакционную смесь добавляли водный раствор персульфата калия, приготовленный добавлением 0,3 г инициатора в нагретую до 75–80°C воду, и 100 мл стирола. Через 6–7 ч реакционную смесь охлаждали и фильтровали через тканевый фильтр для удаления больших агрегатов частиц. Размер полученных на данной стадии частиц полистирола составил $1,5 \pm 0,2$ мкм. Суспензия зародышей устойчива в течение 10–14 дней при постоянном перемешивании. В дальнейшем наблюдается расслаивание с образованием насыщенного (нижний) и обедненного (верхний) частицами слоев.

Активация зародышей полистирола (стадия 2). Смесь додецилсульфата натрия, дистиллированной воды и 1-хлорододекана перемешивали механической мешалкой, в результате чего образовалась эмульсия с размером капель $< 0,5$ мкм. Подготовленную эмульсию переливали в колбу емкостью 500 мл и добавляли 100 мл полученного на 1-й стадии раствора частиц полистирола (зародыши), перемешивали полученную смесь в течение нескольких часов. Это привело к набуханию и росту частиц полистирола. Размер частиц после стадии активации составил 2,0–2,5 мкм.

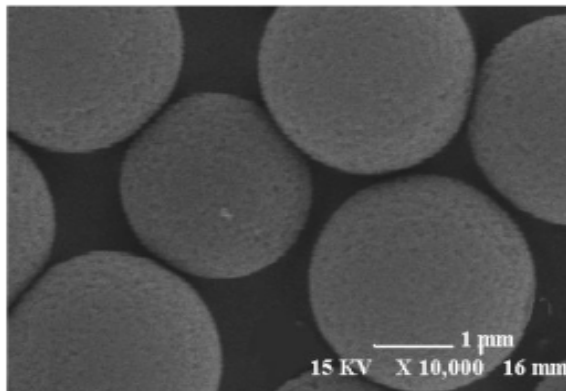
Рост частиц полистирола и добавление сшивающего реагента (стадия 3). В конической колбе емкостью 500 мл готовили смесь 55 мл стирола,

185 мл дивинилбензола (для получения матрицы со степенью сшивки 50%) и 240 мл толуола. После растворения в полученной смеси 1,2 г пероксида бензоила выливали органическую смесь тонкой струйкой при постоянном перемешивании в колбу с активированными зародышами полистирола. Толуол в данном случае выступает в роли порообразователя, а пероксид бензоила – в роли инициатора полимеризации. На данной стадии добавленные реагенты проникают в активированные частицы зародышей полистирола и способствуют росту полимерных частиц. Установлено (по данным электронной микроскопии), что по истечении первого часа протекания данного процесса размер частиц увеличивается до 3 мкм, а затем рост прекращается. Содержимое колбы переносят в делительную воронку и оставляют на ночь. В результате смесь разделяется на три слоя: 1) смесь толуола и мономера; 2) основная масса частиц полимера; 3) водный. Наличие водного слоя свидетельствует об образовании пористого продукта. Водный слой сливают через воронку, затем тщательно отделяют частицы полимера от слоя толуола.

Стадия полимеризации (4 стадия). Полученные частицы переносят в колбу-реактор и перемешивают при температуре 70°C в течение 30 ч. Готовый полимер отделяют от раствора фильтрованием, удаляют большие агрегаты, промывают метанолом, затем ацетоном и сушат при 70°C под вакуумом.

На первой стадии синтеза методом дисперсионной полимеризации были получены монодисперсные частицы полистирола размером 0,5–1,0 мкм. Исходные частицы стирола обрабатывали нерастворимым в воде соединением сравнительно низкой молекулярной массы (1-хлорододекан), затем добавляли другие мономеры, инициатор и стабилизатор (для образования эмульсии необходимого размера) и повышали температуру для начала процесса полимеризации. Количество добавляемого на первой стадии соединения регулировали так, чтобы оно полностью могло абсорбироваться на полимерных частицах. Активированные таким образом частицы способны абсорбировать от 100- до 1000-кратного избытка низкомолекулярных соединений, образуя стабильную эмульсию. Процесс полимеризации начинается после того, как все компоненты добавлены в реакционную смесь, что дает возможность синтеза частиц с заданными характеристиками [18]. Воспроизводимость данного метода и монодисперсность получаемых частиц позволили использовать их для дальнейшего модифицирования методом зародышевой полимеризации.

На второй стадии активировали зародыши полистирола абсорбцией 2–10-кратного избытка стирола с получением частиц размером 2,0–2,5 мкм. По окончании стадии активации добавляли сшивающий реагент. Толуол, добавляемый в реакционную систе-



Матрица на основе стирола и дивинилбензола (размер частиц $3,2 \pm 0,3$ мкм, степень сшивки 50%, площадь поверхности $200 \text{ м}^2/\text{г}$)

му, действует как пороформирующий реагент и играет очень важную роль в образовании структуры полимерных материалов. Растворитель, заметно отличающийся по параметрам растворимости от используемого мономера, приводит к образованию макропор, а использование растворителя со схожими свойствами ведет к образованию микропор [19, 20].

В ходе третьей стадии происходит рост исходных частиц и образование сополимера стирола и

дивинилбензола с высокой степенью поперечной сшивки. На заключительной четвертой стадии протекает процесс полимеризации-сшивки. Общее время синтеза составило 10 сут.

Метод зародышевой полимеризации успешно используется для воспроизводимого получения сорбентов с характеристиками, удовлетворяющими требованиям к сорбентам для хроматографии. Это один из немногих методов получения монодисперсных частиц с высокой степенью сшивки, сочетающий практически неограниченный выбор мономеров и растворителей, что позволяет варьировать химический состав и морфологию продуктов синтеза. В качестве материала для матрицы сорбентов был выбран сополимер стирола и дивинилбензола с высокой степенью сшивки (50%). Такой материал более стабилен к механическому и химическому воздействию и отсутствию процесса набухания в водных растворах.

В результате методом зародышевой полимеризации была получена монодисперсная матрица на основе стирола и дивинилбензола с размером частиц $3,2 \pm 0,3$ мкм, степенью сшивки 50% и площадью поверхности $200 \text{ м}^2/\text{г}$ (рисунок), которая является оптимальной для последующего модифицирования с получением катионо- и анионообменников.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айвазов Б.В. Введение в хроматографию. М., 1983.
2. Martin C., Ramirez L., Cuellar J. // Surf. Coat. Technol. 2003. **165**. P. 58.
3. Arshady R. // Colloid. Polym. Sci. 1992. **270**. P. 717.
4. Ugelstad J. // Makromol. Chem. 1978. **179**. P. 815.
5. Tinsel A. // Colloid. Polym. Sci. 2000. **278**. P. 1126.
6. Ogino K., Sato H., Tsuchiya K., Suzuki H., Moriguchi S. // J. Chromatogr. A. 1995. **699**. P. 59.
7. Rohr T., Knaus S., Sherrington D.S., Gruber H. // Acta Polym. 1999. **50**. P. 286.
8. Dawkins J.V., Stone T., Yeadon G. // Polymer. 1977. **18**. P. 23.
9. Okubo M., Wang Z., Ise E., Minami H. // Colloid. Polym. Sci. 2001. **279**. P. 976.
10. Tuncel A. // Polymer. 2000. **41**. P. 1257.
11. Ellingsen L., Aune O., Ugelstad J., Hansen S. // J. Chromatogr. 1990. **535**. P. 147.
12. Choi J., Kwak S.-Y., Kang S., Lee S.-S. et al. // Polym. Chem. 2002. **40**. P. 4368.
13. Thomson B., Rudin A., Lajoia G. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1995. **33**. P. 345.
14. Kim J.-W., Suh K.-D. // Colloid. Polym. Sci. 1998. **276**. P. 870.
15. Paine A.J., Deslandes Y., Gerroir P., Henrissat B. // J. Colloid. Intref. Sci. 1990. **138**. P. 170.
16. Okubo M., Ikegami K., Yamamoto Y. // Colloid. Polym. Sci. 1989. **267**. P. 193.
17. Hattori M., Sudol E.D., El-Aasser M.S. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. **50**. P. 2027.
18. Ugelstad J., Kaggerud K.H., Hansen F.K., Berge A. // Macromol. Chem. 1979. **180**. P. 737.
19. Fussler R., Schafer H., Seubert A. // Anal. Bioanal. Chem. 2002. **372**. P. 705.
20. Kim J.-W., Ryu J.-H., Suh K.-D. // Colloid. Polym. Sci. 2001. **279**. P. 146.

Поступила в редакцию 01.09.05

SYNTHESIS OF STYRENE-DIVINYLBENZENE SORBENT MATRIX FOR ION CHROMATOGRAPHY

A.K. Bogolitsyna, A.V. Pirogov, O.A. Shpigun

(Division of Analytical Chemistry)

Monodispersed styrene-divinylbenzene particles with crosslinking degree 50% were synthesized. Method is based on stages of polymerization, seed particles activation by absorption of 2-10 times styrene excess, adding of crosslinking agent and crosslinking polymerization. Synthesized matrix is optimal for further modifying with anion and cation exchanges producing.