

УДК 541.182.644+678.01:53

**ГИДРОФОБНЫЕ И ГИДРОФИЛЬНЫЕ ГЕЛИ РАЗЛИЧНОЙ
ПРОНИЦАЕМОСТИ, ПОЛУЧАЕМЫЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ
СТИРОЛА С *n*-ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ**

*Е. Б. Тростянская, С. Б. Макарова, Т. А. Антова,
И. Н. Мурашко*

С развитием гель-хроматографии органических веществ и ионообменной хроматографии органических ионов особое значение приобретают нерастворимые полимеры сетчатой структуры, проницаемые для молекул или ионов определенных размеров. На различии в степени проницаемости полимерного геля для молекул или ионов различных веществ, находящихся в растворе, или в скорости их диффузии в нем, основываются многочисленные процессы разделения сложных смесей [1, 2].

Степень проницаемости геля не является величиной постоянной, она изменяется с изменением степени набухания его, что в свою очередь определяется выбором среды. При этом набухаемость геля позволяет оценить лишь суммарный объем растворителя, находящегося в макромолекулярной сетке, часто называемой микропористостью сетчатого геля. При одних и тех же условиях набухания и часто при одинаковой степени набухания геля его проницаемость для органических веществ может быть различной, так как различной является строение сетки. Последнюю изменяют, варьируя число поперечных связей и длину поперечного мостика между цепями.

Величину «пор», возникающих при набухании геля, можно измерить по проницаемости его для молекул полистирола различного молекулярного веса (в случае гидрофобных гелей [3, 4]) или для белковых веществ, витаминов, антибиотиков и др. (в случае гидрофильных [5, 6]).

Исследована проницаемость гидрофильных гелей, полученных спиванием молекул целлюлозы, поливинилового спирта или крахмала эпихлоргидрином, присоединением ионогенных групп к различным сополимерам стирола, а также гидрофобных гелей, полученных вулканизацией каучука, сополимеризацией стирола с дивинилбензолом, метилметакрилата или стирола с этилен- или триэтиленгликольдиметакрилатом. Во всех перечисленных случаях, даже при высокой набухаемости геля, проницаемость его ограничивается обычно молекулами с молекулярным весом ~ 2000 , а в случае ионообменных гелей — 500. Исключением являются гидрофильные гели, получаемые спиванием эпихлоргидрином декстранов и известные под названием «сефадексов». Они могут быть проницаемы для молекул с молекулярным весом 200 000 [7]. По нашему мнению, столь высокая набухаемость сефадексов является следствием того, что продольные цепи их сеток очень коротки, поэтому даже при большом числе поперечных связей макромолекулярная сетка сефадекса имеет большое число разрывов, создающих при набухании его микропоры, размер которых на много больше размера микропор, возникающих при той же степени набухания регулярно построенного сетчатого полимера с длинными продольными цепями и редкими поперечными связями. К тому же в сетках из длинных продольных

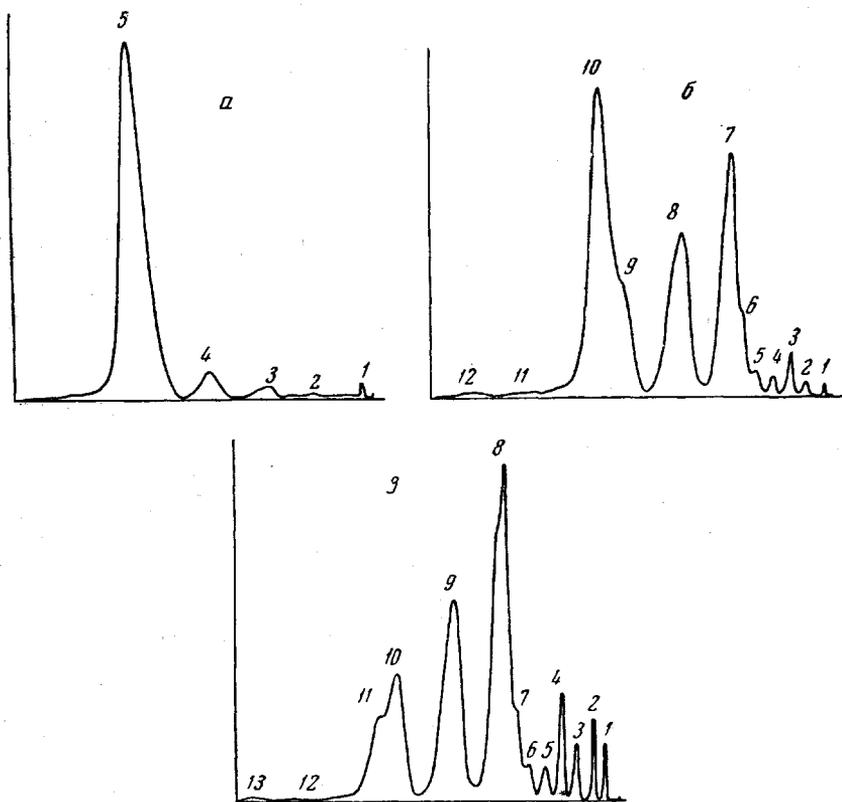


Рис. 1. Хроматограммы: а — *n*-дивинилбензола:

1 — толуол, 0,0364%; 2 — этилбензол, 0,1%; 3 — диэтилбензол, 1,125%; 4 — этилстирол, 1,64%; 5 — *n*-дивинилбензол, 97,1%;

б — технического дивинилбензола (образец № 1):

1 — бензол, 0,08%; 2 — толуол, 0,42%; 3 — этилбензол, 1,44%; 4 — стирол, 0,9%; 5 — α -метилстирол, 1,51%; 6 — винилтолуол, 5,5%; 7 — диэтилбензол, 17,2%; 8 — этилстирол, 17,2%; 9 — *m*-дивинилбензол, 16,4%; 10 — *n*-дивинилбензол, 36,4%; 11 и 12 — прочие, 2,1%;

в — технического дивинилбензола (образец № 2):

1 — этилтолуол, 0,39%; 2 — бензол, 1,12%; 3 — толуол, 1,35%; 4 — этилбензол, 3,37%; 5 — стирол, 1,69%; 6 — α -метилстирол, 2,32%; 7 — винилтолуол, 6,42%; 8 — диэтилбензол, 28,5%; 9 — этилстирол, 22,94%; 10 — *m*-дивинилбензол, 18,31%; 11 — *n*-дивинилбензол, 13,28%; 12 и 13 — прочие, 2,07%

цепей имеется большое количество узлов, создающих дополнительные препятствия для диффузии крупных молекул. В сетках, созданных из коротких цепей, образование узлов мало вероятно.

Подтверждением такой точки зрения служат синтетические гели, в том числе и гели, содержащие ионогенные группы, полученные нами сшиванием полимеров, синтезированных в присутствии телогенов, или сополимеризацией моноолефинов с небольшим количеством диолефина в присутствии телогена. Применительно к реакции сополимеризации, приводящей к образованию сетчатых структур, влияние телогенов не исследовалось. По-видимому, телоген принимает участие в реакции сополимеризации, обрывая рост продольных цепей и превращая сополимер в совокупность коротких цепей, соединенных между собой звеньями диолефина. Чем выше содержание телогена в исходной смеси и выше степень набухания геля в нем, тем короче должны быть продольные цепи, больше разрывов в макромолекулярной сетке и меньше узлов в ней.

Объектом исследования возможности изменения микропористости геля

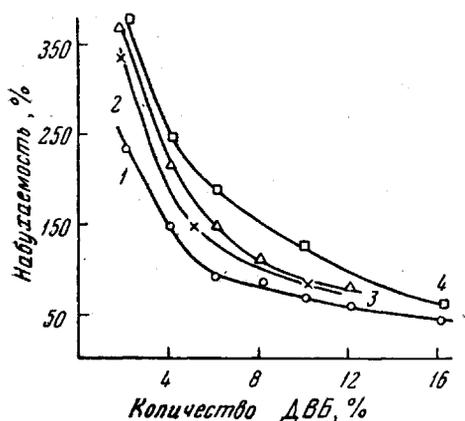


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость степени набухания в дихлорэтане сополимеров стирола с ДВБ от количества и качества сшивающего агента в исходной смеси мономеров:

1 — сополимер стирола с *n*-ДВБ, 2 — сополимер стирола с *n*-ДВБ, полученный в присутствии диэтилбензола, 3 — сополимер стирола с ДВБ (образец № 1), 4 — сополимер стирола с ДВБ (образец № 2)

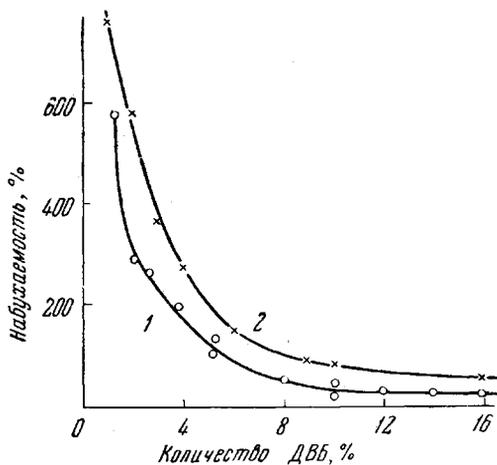


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость степени набухания сульфосополимера стирола и ДВБ в воде от количества и качества ДВБ:

1 — сульфосополимер стирола с *n*-ДВБ, 2 — сульфосополимер стирола с техническим ДВБ

сополимеризацией в присутствии телогена мы избрали сополимер стирола и дивинилбензола. Сополимер стирола и технического дивинилбензола используют для разделения гидрофобных систем и в производстве ионообменных полимеров. Однако его малая степень проницаемости для крупных молекул или ионов органических веществ и плохая воспроизводимость структуры макромолекулярной сетки являются существенным препятствием для гель-ионообменной хроматографии.

В работе [8], опубликованной нами ранее совместно с Тевлиной и Наумовой, было показано, что набухание сополимеров стирола и технического дивинилбензола можно повысить, добавляя в смесь исходных веществ

Характеристика сополимеров стирола и ДВБ, полученных в присутствии CCl_4

Содержание <i>n</i> -ДВБ в исходной смеси мономеров, %	Количество CCl_4 , % от смеси мономеров	Содержание хлора в сополимере, %	Число звеньев стирола в цепи	Набухание сополимера в дихлорэтане, %
10	0	0	—	70
10	20	0,51—0,62	255	100
10	40	1,02—1,04	137	120
16	0	0	—	40
16	20	0,42—0,47	314	60
16	40	0,53—0,55	260	110
16	60	0,70—0,85	177	150
16	80	1,1—1,19	120	170

CCl_4 или этилбензол. Приписав это явление телогенирующему влиянию введенных веществ, мы не имели возможности доказать его с должной убедительностью.

Созданная методика * извлечения *n*-дивинилбензола (*n*-ДВБ) из технического продукта представила возможность исследовать свойства сопо-

* Извлечение *n*-дивинилбензола осуществлялось по методике В. Д. Енальева, Э. П. Гедрякова и Г. В. Смоляковой.

лимера стирола и *n*-ДВБ и с большей тщательностью установить влияние телогенов на процесс сополимеризации. Примененный нами *n*-ДВБ содержал 97,0% *para*-изомера. Исследование состава производили хроматографическим способом* (рис. 1, а); его т. пл. 30°, n_D^{40} 1,5828. Для сопоставления использованы образцы технического ДВБ: образец № 1 (состав указан на рис. 1, б) и образец № 2 (состав указан на рис. 1, в).

n-ДВБ легко полимеризуется при хранении, особенно при температуре выше 30° и действии света. Суспензионная полимеризация *n*-ДВБ в при-

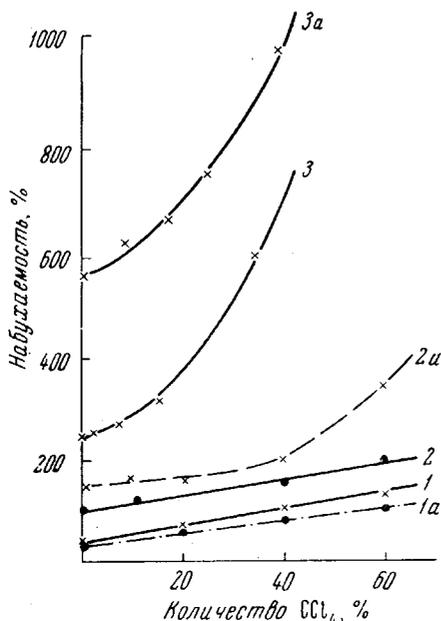


Рис. 4. Зависимость степени набухания сополимеров и сульфосополимеров от количества CCl_4 , введенного в реакцию.

Набухание в дихлорэтано сополимеров стирола с *n*-дивинилбензолом: 1, 2, 3 — сополимеры с 10, 5 и 2% *n*-дивинилбензола соответственно. Набухание в воде сульфосополимеров стирола с *n*-дивинилбензолом: 1а, 2а, 3а — сульфосополимеры с 10, 5 и 2% *n*-дивинилбензола соответственно

другим, хотя и полученным по той же рецептуре (рис. 2, 3). На тех же рисунках приведены результаты определения набухаемости сополимеров стирола и *n*-ДВБ, полученных в присутствии диэтилбензола, вводимого в исходную смесь в количестве, равном по весу *n*-ДВБ. Они указывают на несомненное влияние диэтилбензола на структуру сополимера.

В сульфированном сополимере абсолютная величина набухания становится выше и еще разительней отклонения в набухании сополимеров, полученных с *n*-ДВБ и с техническим продуктом (рис. 3). Сульфирование проводили серной кислотой при 70—80° с предварительным набуханием сополимера в дихлорэтано в течение времени, необходимого для достижения во всех образцах кислотного числа, равного 5,0—5,4 мг-экв/г (считая на абсолютно сухой сополимер):

в присутствии 1% динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 60° проходит за 40 мин. Коэффициент набухания** в дихлорэтано — 1,1, плотность 1,03 г/см³. Сульфированием при 80° серной кислотой полимера, предварительно выдержанного в дихлорэтано, получен катионит с кислотным числом 1,14 мг-экв/г, и коэффициентом набухания в воде 1,08.

Сополимеризацию стирола с *n*-ДВБ проводили суспензионным способом в присутствии 1% ДАК [9]. Скорость сополимеризации возросла втрое по сравнению с сополимеризацией стирола с техническим ДВБ при тех же условиях. Сферические гранулы сополимера тщательно промыли диоксаном, затем метанолом и сушили в вакууме. Результаты показывают, что по мере повышения концентрации алкилбензолов в техническом ДВБ возрастает набухание сополимеров в дихлорэтано (рис. 2), что особенно заметно при малом количестве поперечных связей в макромолекулярной сетке, и наглядно иллюстрируют причину невоспроизводимости гель- или ионообменной хроматографии при замене одного сополимера или ионита на его основе

* Хроматографическое исследование образцов ДВБ производилось в ИОХ АН СССР под руководством Г. М. Марукян.

** Здесь и далее набухание определяли измерением объема гранул микроскопическим способом при увеличении в 45 раз, каждый раз на 30 гранулах. Разброс показателей не превышал ±3%. Полученные результаты были использованы для расчета плотности.

Для получения телогенированных сополимеров была проведена также сополимеризация стирола и *n*-ДВБ в присутствии CCl_4 . После тщательной промывки гранул сополимера диоксаном от избытка CCl_4 и сушки их до постоянного веса в пробе сополимера микроанализом определяли содержание хлора. Остальное количество сополимера вновь промывали и повторным микроанализом подтверждали его состав. В таблице приведены данные о двух типах сополимеров, полученных при различном содержании

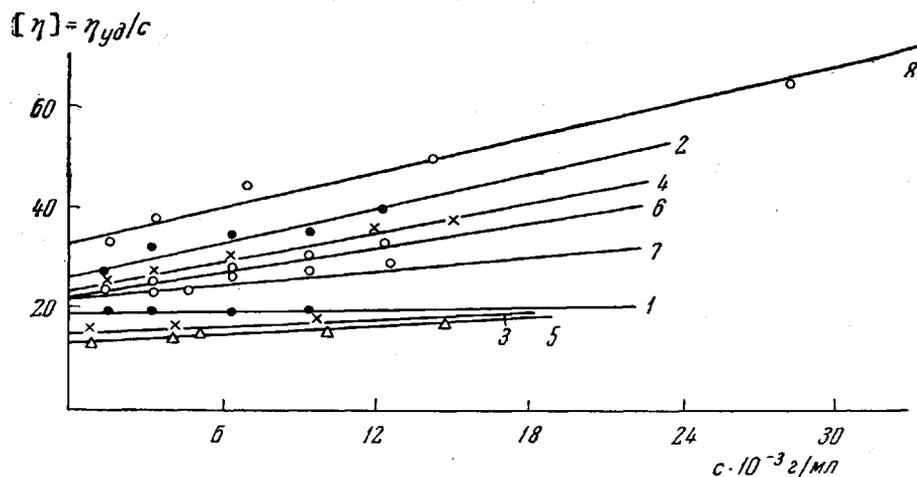


Рис. 5. Характеристическая вязкость полистирола в дихлорэтаноле, извлеченного из гранул сополимеров:

1, 3, 5 — сополимеры стирола с 2, 5 и 10% *n*-дивинилбензола, соответственно; 2, 4, 6 — те же сополимеры, полученные в присутствии 40% телогена; 7, 8 — сополимеры стирола с 2% дивинилбензола, полученные в присутствии 20 и 60% телогена соответственно

CCl_4 в смеси мономеров. Хлор найден во всех сополимерах и тем в большем количестве, чем выше содержание CCl_4 в исходной смеси.

Столь же закономерно возрастает и набухаемость сополимера, подтверждая участие CCl_4 в передаче цепи (рис. 4). По содержанию хлора в сополимере можно определить и среднюю длину продольных цепей макромолекулярной сетки между разрывами в ней.

Интересные данные получены и при определении плотности. Плотность сополимера стирола с *n*-ДВБ, содержание которого изменялось в интервале от 1 до 15%, составляет 1,028—1,04 г/см³. Такая же величина плотности характерна и для полидивинилбензола (1,03 г/см³). Образцы аналогичных сополимеров и полидивинилбензола, но полученных в присутствии CCl_4 (20, 40 и 60% от веса мономеров), после полного удаления последнего имеют плотность 1,18—1,20 г/см³. Заметное повышение плотности телогенированных образцов еще раз указывает на присутствие хлора в составе сополимера.

Для определения степени проницаемости гелей мы применили статический метод сорбции, выдерживая 20 г сополимера в 200 мл 0,3%-ного раствора полистирола. После удаления раствора из гранул дихлорэтаноле извлекали адсорбированный полистирол. Его концентрацию оценивали по изменению рефракции раствора, а молекулярный вес — по вязкости раствора (рис. 5).

Сополимер стирола с 2% *n*-ДВБ в дихлорэтаноле проницаем для полистирола среднего молекулярного веса ~32000. Тот же сополимер, но полученный в присутствии 60% телогена, становится проницаемым для фракции полистирола, средний молекулярный вес которого равен 68 000.

Выводы

1. Сополимеры сетчатой структуры с короткими продольными цепями отличаются повышенной проницаемостью и поэтому особенно пригодны в гель- и ионообменной хроматографии органических веществ с крупными молекулами или ионами.

2. Сополимеризацией олефинов с диолефинами, в частности сополимеризацией стирола с *n*-дивинилбензолом в присутствии телогена получены гели различной и воспроизводимой проницаемости.

3. Невоспроизводимость структуры гидрофобных гелей и ионитов, полученных сополимеризацией стирола и технического дивинилбензола, является следствием телогенирования этой реакции алкилбензолами, присутствующими в техническом продукте.

Институт химических реактивов
и особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию
11 I 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Determan, *Angew. Chem.*, **76**, 635, 1964.
2. Г. В. Самсонов, *Ионный обмен и его применение*, Изд. АН СССР, 1959, стр. 223.
3. J. C. Moore, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 835, 1964.
4. H. Determan, G. Lüben, T. Wieland, *Makromolek. Chem.*, **73**, 168, 1964.
5. B. Coctis-Jones, *Nature*, **191**, 272, 1961.
6. P. Andrews, *Nature*, **196**, 36, 1962.
7. J. Porath, P. Flodin, *Nature*, **183**, 1657, 1959.
8. Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина, Ф. А. Наумова, *Высокомолек. соед.*, **5**, 1240, 1963.
9. R. Wiley, J. Allen, S. Chang, K. Musselman, T. Venkatechalam, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1776, 1964.

HYDROPHOBIC AND HYDROPHYLIC GELS OF DIFFERENT PERMEABILITY PREPARED BY COPOLYMERIZATION OF STYRENE WITH *n*-DIVINYLBENZENE

E. B. Trostyanskaya, S. B. Makarova, T. A. Aptova, I. N. Murashko

Summary

At the development of gel- and ionexchange chromatography of organic compounds unsoluble polymers with enhanced permeability of macromolecular networks acquire the particular importance. The highly permeable gels were obtained at creating the polymer structure consisted of the rarely situated crosslinks between short main chains. This structure was achieved by the crosslinking of the polymers prepared in the presence of telogens and also by copolymerization of olephine with little amount of diolephine in the presence of telogen. By means of copolymerization of styrene with different amounts of *n*-divinylbenzene the hydrophobic gels and ionites with reproducible structure but limited permeability were obtained. By means of styrene and divinylbenzene copolymerization in presence of telogens the hydrophobic gels and ionites with reproducible structure suitable for gel- and ionexchange chromatography of organic compounds with big molecules or ions were synthesized.